

การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบโพลิเมอร์แบบวง
ด้วยวิธีการดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงของพอลิคาร์บอเนต

3



นายสมเจตน์ พาเจริญ
นางสาวอุบลทิพย์ ราวีทิพย์

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน... 43906
วัน, เดือน, ปี 18 ต.ค. 2545

.b.....
.i.....

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Study of the Synthesis of Cyclic Oligomers
by Cyclo-depolymerisation from Polycarbonate**



**A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Bachelor of Science
Department of Chemistry
Faculty of Science
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang**

2001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบโพลิโกเมอร์แบบวง
ด้วยวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิคาร์บอเนต

โดย

นายสมเจตน์ พาเจริญ
นางสาวอุบลทิพย์ ราวิทิพย์

ภาควิชา

เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.ภัทราวุธ มนต์วิเศษ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้นำโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

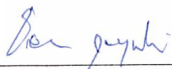
หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการสอบโครงการ




(ผศ.ดร.ตะวัน สุนน้อย)

ประธานกรรมการ



(ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์)

กรรมการ



(ดร.ภัทราวุธ มนต์วิเศษ)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ โอลิโกเมอร์แบบวงด้วยวิธีการดีพอลิเมอไรส์แบบปิดวงของพอลิคาร์บอนेट	
นักศึกษา	นายสมเจตน์ พาเจริญ	
	นางสาวอุบลทิพย์ ราวิทิพย์	
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2544	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ภัทธาวิช	มนต์วิเศษ

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ โอลิโกเมอร์แบบวงด้วยวิธีการดีพอลิเมอไรส์แบบปิดวงของพอลิคาร์บอนेट โดยเลือกใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูง ในตัวทำละลายออกซิโคโนโลโรเบนซีน ด้วยอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของพอลิเมอร์ต่อปริมาตรของตัวทำละลาย และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน ผลจากการทดลองพบว่า เพอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง 94-99 เปอร์เซ็นต์ และจากการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชัน โครมาโทกราฟี (GPC) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีน้ำหนักโมเลกุลลดลงอยู่ในช่วง 2800 ถึง 4900 และมีค่าจุดหลอมเหลว (T_m) อยู่ในช่วง 153 – 222 °C แต่เมื่อทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโตรสโคปี (NMR) พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีหมู่ปลายเหลืออยู่โดยในเทคนิค FTIR จะพบหมู่ไฮดรอกซีปรากฏอยู่ และในเทคนิค NMR จะพบโปรตรอนของวงเบนซีนที่หมู่ปลาย ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรส์ที่เกิดขึ้นได้ผลิตภัณฑ์เป็น โอลิโกเมอร์เชิงเส้นและบิสฟีนอล เอ

Special Project Title	Study of the Synthesis of Cyclic Oligomers by Cyclo-depolymerisation from Polycarbonate
Student	Mr. Somjate Pacharoen Miss.Ubontip raveetip
Department	Chemistry
Academic Year	2001
Special Project Advisor	Dr.Pathavuth Monvisade

Abstract

This project concerned with the study of the attempt to synthesis cyclic oligomer of Polycarbonate by Cyclo-depolymerisation choosing dibutyltin oxide as a catalyst under high dilution of *o*-dichlorobenzene with varying of the ratios of polymer to solvent and reaction times. The products were achieved in yield of 94-99% The characterisation of molecular of weight by Gel Permeation Chromatography (GPC) gave range of 2800 to 4900 and the products has melting temperature (T_m) of 153–222 °C. Unfortunately, the characterisation for Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) showed the signals of end groups i.e., strong and broad peak of hydroxy group in FTIR spectra and the protons signals of benzene ring at the end groups in NMR spectra. It could be deduced that depolymerisation reaction has taken place yielded of linear oligomers and bisphenol A.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย ทางผู้จัดทำโครงการพิเศษจึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ดร.ภัทรารุช มนต์วิเศษ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในระหว่างการดำเนินโครงการพิเศษ

ขอขอบพระคุณ คุณสุภัทร บานเย็น คุณกัญญา มงคลโกชนัน และเจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ช่วยอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษ

อนึ่งยังมีบุคคลอีกหลายท่านนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว ผู้จัดทำโครงการพิเศษขอกราบขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

สมเจตน์ พาเจริญ
อุบลทิพย์ ราวีทิพย์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของ โครงการงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขตของ โครงการงานวิจัย	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจาก โครงการงานวิจัย	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	3
2.1 พอลิคาร์บอนเนต	3
2.2 ปฏิกิริยาการปิดวง	4
2.3 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง	5
2.4 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูง	6
2.5 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม	7
2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง	8
2.7 การตรวจวิเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยเทคนิคต่างๆ	9
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	9
บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน	16
3.1 แผนงานการศึกษา	16
3.2 แผนการดำเนินงาน	16
3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	16
3.4 อุปกรณ์และเครื่องมือ	17
3.5 วิธีการทดลอง	18
1. การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม	19
3. การเลือกอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อ ตัวทำละลายที่เหมาะสม	19
4. การเลือกระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม	20
5. การสกัดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP	21
บทที่ 4 ผลการทดลอง	22
4.1 การดีพอลิเมอร์แบบปีควง	22
4.1.1 การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม	22
4.2.2 การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม	22
4.1.3 การเลือกอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อ ตัวทำละลายที่เหมาะสม	24
4.1.4 การเลือกระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม	25
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	35
5.1 การดีพอลิเมอร์แบบปีควง	35
5.2 ข้อเสนอแนะ	36
เอกสารอ้างอิง	37
ภาคผนวก ก อินฟราเรดสเปกตรัม	38
ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม	44
ภาคผนวก ค เจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี	53

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงการสังเคราะห์พอลิคาร์บอนेटด้วยปฏิกิริยาควบแน่น ระหว่าง Biphenol A กับ Phosgene	3
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่	4
(i) Intramolecular cyclisation	
(ii) Intermolecular condensation	
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลสองชนิด	4
(i) Intermolecular condensation	
(ii) Intramolecular cyclisation	
(iii) วงขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้น	
รูปที่ 2.4 แสดงการเกิดสารประกอบประเภทวง (Cyclics) ด้วยวิธีการ Cyclo-depolymerisation	5
รูปที่ 2.5 วงที่มีขนาดต่างๆที่ได้จากการดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอสเทอร์	6
รูปที่ 2.6 Acyloin Condensation	6
รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาการปิดวงแบบเนื้อผสมผ่านพอลิเมอร์ ที่ทำหน้าที่เป็น Solid support	7
รูปที่ 2.8 การเกิดวงของ Cyclic oligomer aryl carbonates โดยใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม	8
รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยไอออนลบ	8
รูปที่ 2.10 สมดุลการเกิด Cyclics และพอลิเมอร์ในสภาวะความเข้มข้นสูง และสภาวะสารละลายเจือจางสูง	8
รูปที่ 2.11 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC	10
(A) พอลิเมอร์เริ่มต้น	
(B) cyclic oligoundecanoates ที่ได้จากการ cyclodepolymerisation	
รูปที่ 2.12 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC	11
(A) linear oligoundecanoates	
(B) cyclic oligoundecanoates	
รูปที่ 2.13 แสดงสเปกตรัมของตัวอย่างที่โคปด้วย KBr	12
(a) cyclic oligoundecanoates	
(b) linear oligoundecanoates	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.14 ผลของปฏิกิริยาการควบแน่นของ BPA bis(chloroformate) โดยใช้ triethylamine เป็น catalyst ทำการวัดที่ความยาวคลื่น 285 nm. 0.1 AU full scale(ภาพบน) และที่ 254 nm. 0.5 AU full scale(ภาพล่าง)	13
รูปที่ 2.15 การเกิด cyclic oligomers และ linear oligomers จากปฏิกิริยาการควบแน่นของ BPA-Bis (chloroformate)	15
รูปที่ 4.1 แสดงตำแหน่งไฮโดรเจนของหมู่เมทิลในโครงสร้างของพอลิคาร์บอเนต	28
รูปที่ 4.2 แสดงผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน <i>o</i> -dichlorobenzene 40 ml. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	31
รูปที่ 4.3 แสดงผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR ก่อนทำการสกัด	32
รูปที่ 4.4 แสดงผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR หลังทำการ สกัดด้วย NaOH 1 M	33
รูปที่ 4.5 แสดงผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำการ สะเทินด้วย HCl 1 M	33

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 แสดงผลของตัวทำละลายที่ใช้ละลายพอลิคาร์บอเนต	22
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการทดลองที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย <i>o</i> -dichlorobenzene อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) และใช้ระยะเวลาในการทำ ปฏิกิริยา 3 วัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน	23
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดลองที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย <i>o</i> -dichlorobenzene ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ dibutyltin oxide โดยใช้อัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาต่างกัน	24
ตารางที่ 4.4 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย <i>o</i> -dichlorobenzene อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ dibutyltin oxide โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน	26
ตารางที่ 4.5 แสดงอัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่ ต่อจำนวนหมู่ปลายของสายโซ่	29
ตารางที่ 4.6 แสดงจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer จากเทคนิค GPC และ NMR	30
ตารางที่ 4.7 แสดงผลของเปอร์เซ็นต์ส่วนที่สกัดได้	31
ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ที่ได้จากเทคนิค GPC และ NMR หลังจากทำการสกัด	32

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

CDP	Cyclodepolymerisation
ROP	Ring-opening polymerisation
FTIR	Fourier Transform infrared Spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
THF	Tetrahydrofuran
PC	Polycarbonate
MALDI-TOF	Matrix-assisted Laser Desorption Ionisation Time of flight
br	broad
s	sharp (FTIR), singlet (NMR)
m	multipet (NMR)
d	doublet (NMR)
δ	chemical shift
DP	องศาของการพอลิเมอไรซ์
MHz	เมกกะเฮิร์ตซ์
min	นาที
ml.	มิลลิลิตร
ppm	ส่วนในล้านส่วน
M_n	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน
M_w	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก
MWD	การกระจายน้ำหนักโมเลกุล
T_m	อุณหภูมิของการหลอมเหลว
T_g	อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
μL	ไมโครลิตร
v	เลขคลื่น
$^{\circ}\text{C}$	องศาเซลเซียส
%	เปอร์เซ็นต์
g	กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย

ปัจจุบันพอลิคาร์บอเนตได้มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งพอลิคาร์บอเนตที่สำคัญที่สุดในเชิงการค้ามีเพียงชนิดเดียวคือ poly[2,2-bis(4'-phenylene)propane carbonate] โดยวัสดุที่ผลิตจากพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้เริ่มวางตลาดในประเทศเยอรมันในปี ค.ศ. 1959 และในสหรัฐอเมริกาในปี ค.ศ. 1960 ความต้องการใช้พอลิคาร์บอเนตยังคงเพิ่มอย่างต่อเนื่อง โดยในปี ค.ศ.1997 มีปริมาณการใช้ 477500 ตันและเพิ่มเป็น 500000 ตันในปี ค.ศ.1998 คาดว่าจะเพิ่มเป็น 690000 ตันในปี ค.ศ.2002² เนื่องจากว่ามีสมบัติเป็นที่ต้องการคือมีความแข็งและโปร่งแสง ถ้าเตรียมจากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูงมากพอลิเมอร์จะมีสีขาวใสเหมือนน้ำ แต่ถ้าสารตั้งต้นไม่บริสุทธิ์พอพอลิเมอร์ที่ได้จะมีสีเหลือง โดยทั่วไปพอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติเชิงกลดีมาก มีความสามารถดูดความชื้นต่ำ ทนความร้อนได้ดี (~140°C) และต้านทานปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีมาก (เสถียรในอากาศได้ ณ อุณหภูมิสูงถึง 150°C) จึงเหมาะสำหรับผลิตวัตถุเพื่อใช้งาน ณ อุณหภูมิสูง

เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีราคาค่อนข้างแพง ดังนั้นการใช้งานทั่วไปจึงจำกัดเฉพาะงานที่ต้องการใช้สมบัติเฉพาะของพอลิเมอร์นี้ เพื่อคุ้มค่างบราคาของพอลิเมอร์ เช่น ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ทำชิ้นส่วนของเบตเตอรี่ ฝาครอบพิวส์ของไฟฟ้า (fuse cover) ชิ้นส่วนของเครื่องโทรศัพท์ กล้องบรรจุเครื่องไฟฟ้า และขวดนมเด็กเล็ก เป็นต้น

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ไซคลิกโพลิโกลิคาร์บอเนตจากพอลิคาร์บอเนตด้วยเทคนิคการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง โดยมีโอบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะความเจือจางสูง ซึ่งคาดว่าไซคลิกโพลิโกลิคาร์บอเนตสามารถนำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิคาร์บอเนตหรือผลิตภัณฑ์ร่วมระหว่างพอลิคาร์บอเนตกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิคาร์บอเนต
- 1.2.2 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิคาร์บอเนตกลับมาใช้ใหม่

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาถึงเทคนิคการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิคาร์บอเนต โดยการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะความเจือจางสูงในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ที่ระยะเวลาในการทำ

ปฏิกิริยาต่างๆ อัตราส่วนระหว่างตัวทำละลายต่อพอลิเมอร์ต่างๆ และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น NMR, IR, GPC เป็นต้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย

- 1.4.1 สามารถสังเคราะห์ไซคลิกพอลิคาร์บอเนตจากพอลิคาร์บอเนตด้วยวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง
- 1.4.2 ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของพอลิคาร์บอเนต
- 1.4.3 ทราบถึงความเป็นไปได้ในการนำพอลิคาร์บอเนตกลับมาใช้ใหม่

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

- 1.5.1 ค้นคว้าและศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2 วางแผนการดำเนินการทดลอง
- 1.5.3 ทำการทดลองด้วยปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง
- 1.5.4 ตรวจสอบวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องมือทางเคมีต่างๆ
- 1.5.5 วิเคราะห์ผลจากการศึกษาทดลองและสรุปผลการทดลอง
- 1.5.6 เขียนรายงานและเสนอผลงานวิจัย

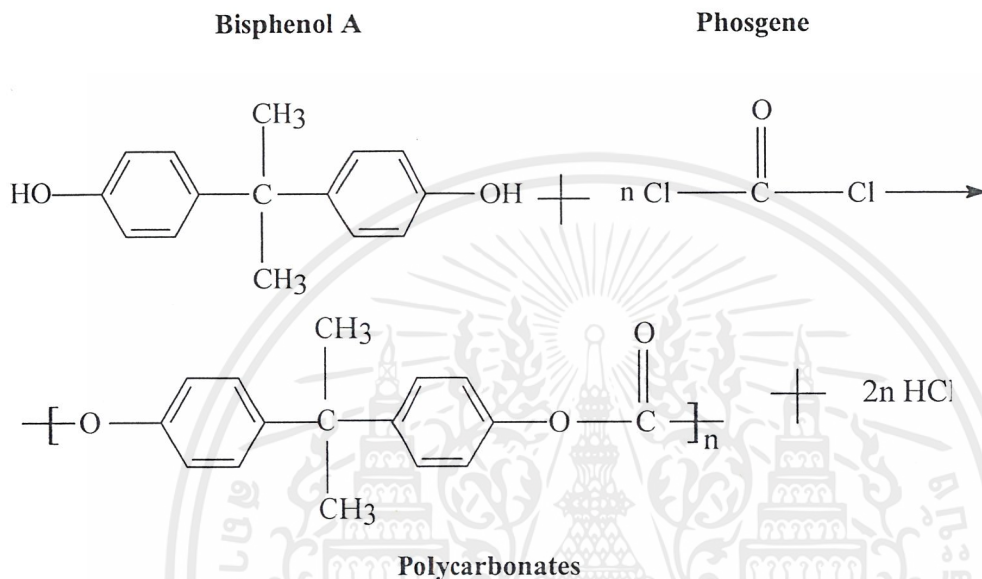
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate, PC)

พอลิคาร์บอเนตที่มีบทบาทสำคัญที่สุดในเชิงการค้าสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควมนั้นระหว่าง Bisphenol A กับ Phosgene ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิคาร์บอเนตด้วยปฏิกิริยาควมนั้นระหว่าง Biphenol A กับ Phosgene

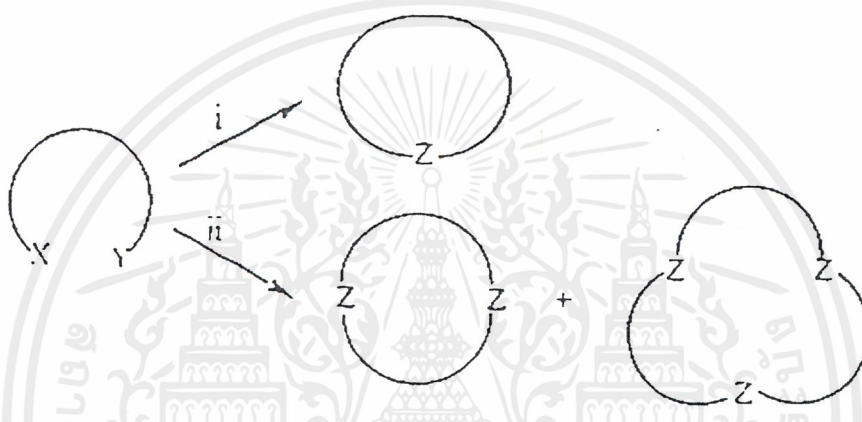
ลักษณะที่เป็นเอกลักษณ์ของพอลิคาร์บอเนตชนิดนี้คือ มีหมู่คาร์บอเนตและวงเบนซีนอยู่ในโครงสร้างหลัก จัดเป็นพลาสติกทางวิศวกรรมเนื่องจากมีความทนทานต่อแรงกระแทกสูง และมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน จึงมีความใส แสงสามารถผ่านได้ถึง 88 % มีคุณสมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี เสถียรภาพทางความร้อนสูง จุดความชื้นต่ำ ติดไฟยาก มีค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) เท่ากับ 230 องศาเซลเซียส³

พอลิคาร์บอเนตไม่สามารถละลายได้ในน้ำ สารประกอบอัลกอฮอล์ กรดอินทรีย์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเชิงเส้นและประเภทวง แต่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ซิส-1,2-ไดคลอโรอีเทน เตตระคลอโรอีเทนและเมทิลีนคลอไรด์

ปัจจุบันพอลิคาร์บอเนตถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง เช่น แผ่นซีดี ภาชนะบรรจุภัณฑ์ เลนส์ ฟิล์ม และอุปกรณ์เครื่องมือเครื่องใช้ต่างๆในบ้านเรือน

2.2 ปฏิกริยาการปิดวง (Cyclisation)

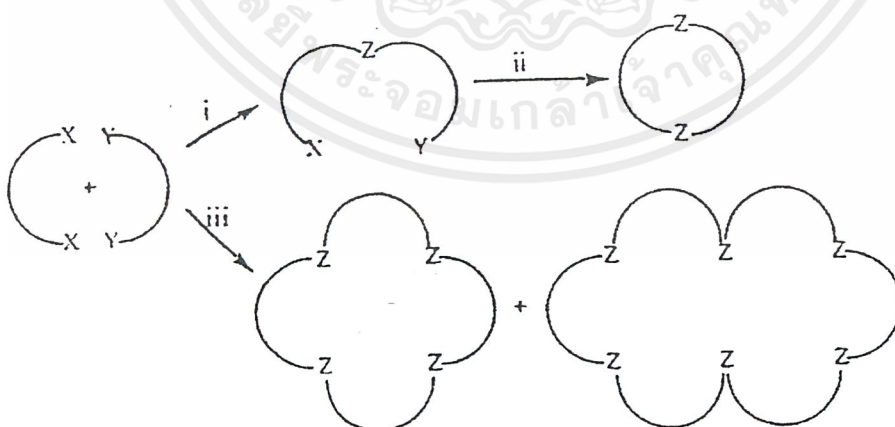
ประเภทของปฏิกริยาการปิดวง และรูปแบบของสารตั้งต้นจะมีผลต่อรูปแบบผลิตภัณฑ์ของวงที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และรูปที่ 2.3 ผลิตภัณฑ์อาจจะเกิดการทำปฏิกริยาของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่เกิดสารประกอบเป็นวงจากปฏิกริยา Intramolecular cyclisation หรืออาจจะเกิดสารประกอบประเภทวงจากปฏิกริยา Intermolecular cyclisation หรืออาจจะเกิดจากโมเลกุลต่างชนิดกันทำปฏิกริยา Intermolecular Condensation แล้วตามด้วยปฏิกริยา Intramolecular cyclisation ทำให้เกิดการปิดวง หรือเกิดปฏิกริยาแบบ Intermolecular cyclisation ให้สารประกอบประเภทวงที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่

(i) Intramolecular cyclisation

(ii) Intermolecular condensation



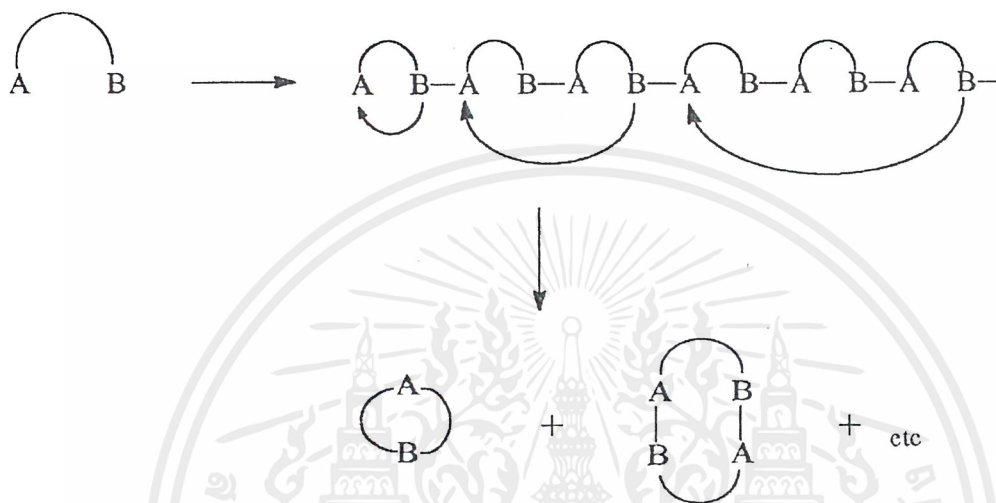
รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาการปิดวงของโมเลกุลสองชนิด (i) Intermolecular condensation

(ii) Intramolecular cyclisation (iii) วงขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 การดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวง (Cyclodepolymerisation)

ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวง เป็นเทคนิคหนึ่งในหลายๆเทคนิคที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวง (Cyclics) หลักการของเทคนิคนี้คือการทำปฏิกิริยาภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction) ของพอลิเมอร์สายโซ่ตรงเกิดเป็นสารประกอบประเภทวง (Cyclics) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเกิดสารประกอบประเภทวง (Cyclics) ด้วยวิธีการ Cyclodepolymerisation

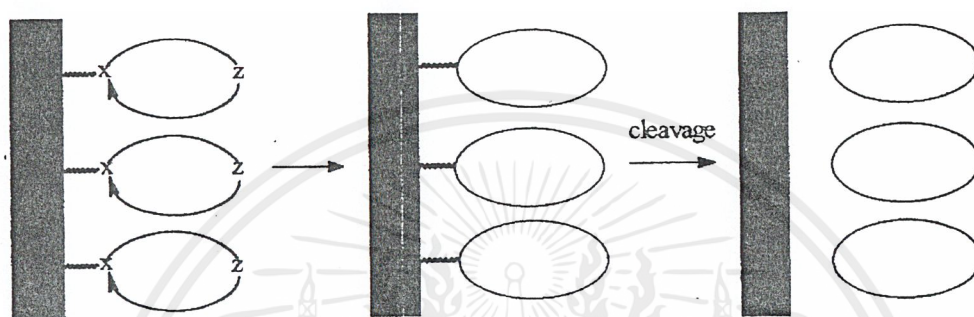
ดังนั้นผลิตภัณฑ์ Cyclics ที่ได้จากวิธีนี้จะ เป็น Cyclic monomer, Cyclic dimer, Cyclic trimer และ Cyclic ที่มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม อาจจะมีสารประกอบ โอลิโกเมอร์เชิงเส้นเกิดขึ้นได้บ้าง ดังนั้นถ้าต้องการให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์เป็น Cyclics สูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควรจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction)

จากสภาวะที่ต้องการข้างต้น แนวความคิดของเทคนิคสภาวะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution) จึงถูกพัฒนาขึ้น ซึ่งจะกล่าวถึงพอสังเขปในหัวข้อถัดไป

การใช้ความร้อนในการสลายพอลิเมอร์ (Thermal depolymerisation) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เป็นตัวอย่างหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่เป็นวงของมอนอเมอร์ (monomer) ไดเมอร์ (dimer) ไตรเมอร์ (Trimer) และ โอลิโกเมอร์ (Oligomers) เช่น พอลิเอสเทอร์ มีสูตรโครงสร้าง $-(OC(CH_2)_2COO(CH_2)_xO)-$ เมื่อให้ความร้อนที่ 523 K ความดัน 1 mmHg โดยใช้ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (1-3%) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ Cyclic monomers และ Cyclic dimers ที่ปริมาณต่างๆขึ้นกับจำนวนพันธะในสายโซ่หลักของ โมเลกุลแบบวง (Skeletal bonds) ถ้า n จะเปลี่ยนแปลงโดยการเปลี่ยนขนาดของ ไดออลที่มีขนาดต่างๆ (รูปที่ 2.5)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.7 แสดงระบบ Solid-Liquid Heterogeneous โดยใช้พอลิเมอร์เป็น Solid support ซึ่งสารตั้งต้นจะเชื่อมติดกับพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็น Solid support ทำให้ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้จึงเป็นการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาแบบ Intramolecular วิธีนี้ใช้สังเคราะห์ Cyclic peptides, Cyclic nylons และ Cyclic ester oligomers แต่วิธีนี้จะมีปัญหาคือ ถ้าตำแหน่งของสารตั้งต้นแต่ละ โมเลกุลที่เชื่อมติดกับพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็น Solid support ใกล้เคียงกันมากอาจจะเกิดปฏิกิริยาแบบ Intermolecular ได้



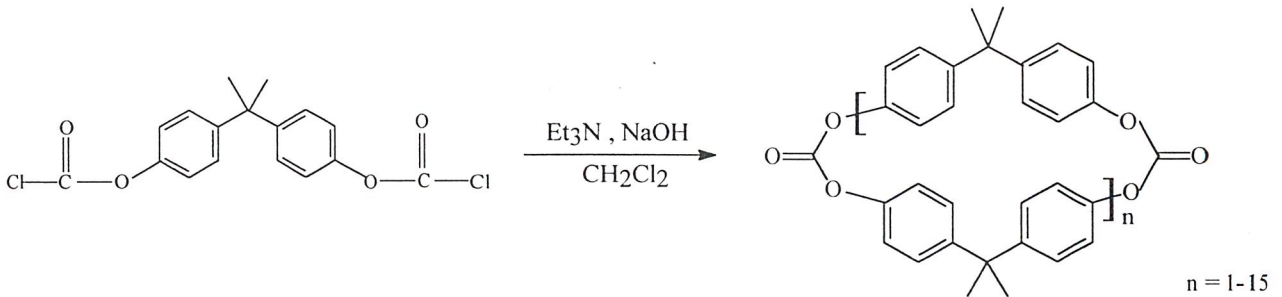
รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาการปิดวงแบบเนื้อผสมผ่านพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็น Solid support

2.5 วิธีสถานะสารละลายเจือจางเทียม (Pseudo-high Dilution)

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยวิธีสถานะสารละลายเจือจางสูงจะให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์น้อย ถ้าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาโดยวิธีการรีฟลักซ์ วิธีสถานะสารละลายเจือจางสูงเทียม (Pseudo-high Dilution) สามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อให้ได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์มากยิ่งขึ้น โดยทั่วไปสารตั้งต้นจะถูกเติมลงไปในปฏิกิริยาที่ละน้อยเป็นระยะเวลาสั้นระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา ทั้งนี้เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของสารที่มีหมู่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา พารามิเตอร์ที่สำคัญของวิธีการนี้คือ อัตราการเติม (V_p) ซึ่งจะถูกปรับให้มีค่าเหมาะสมเพื่อควบคุมปฏิกิริยาให้เกิดปฏิกิริยาแบบปิดวงมากกว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน วิธีการนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อว่า Ziegler high-dilution technique^{4,5}

การสังเคราะห์ Oligomer cyclic carbonates เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ทำในสถานะสารละลายเจือจางสูงเทียม ซึ่งสังเคราะห์โดยทีมงานของ Brunell^{6,7,8,9,10} เช่นการเกิด Cyclic oligomer aryl carbonates ทำโดยการเติมสารละลาย Bisphenol A-bischloroformate อย่างช้าๆ ลงในสารละลายผสมของ CH_2Cl_2 , Triethylamine และ NaOH (รูปที่ 2.8) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างเป็นวงอยู่ในช่วงระหว่าง Dimer ถึง Hexadecamer

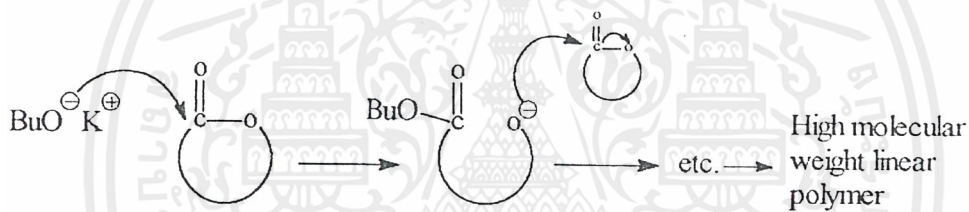
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 การเกิดวงของ Cyclic oligomer aryl carbonates โดยใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม

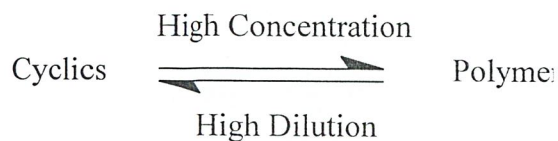
2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening Polymerisation)

Cyclic ester สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงผ่าน ไอออนบวกหรือไอออนลบ เมื่อมีตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.9 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแบบเปิดวงนี้ขึ้นกับความเครียดของวงมอนอเมอร์ ซึ่งวิธีการนี้จะได้พอลิเมอร์ที่มีองศาการพอลิเมอไรเซชันสูง แต่เป็นปฏิกิริยาการคายความร้อนทำให้เกิดปัญหาในการควบคุมเมื่อทำการขยายขนาดของระบบ



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยไอออนลบ

Cyclic monomer ที่มีขนาดวงปานกลาง เช่น ϵ -caprolactone มีแนวโน้มที่จะไม่ให้องศาการพอลิเมอไรเซชันสูง เนื่องจากมีความเครียดภายในวงน้อย และวงขนาดใหญ่จะไม่มีผลของความเครียดภายในวง ดังนั้นจึงต้องทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงในสภาวะความเข้มข้นสูงโดยมีตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ระบบเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งสมดุลของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 สมดุลการเกิด Cyclics และพอลิเมอร์ในสภาวะความเข้มข้นสูงและสภาวะสารละลายเจือจางสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปิดวงของ Cyclic oligomers เป็นวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยทำการเปลี่ยน Cyclics ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรงโดยไม่มีการควบแน่นให้สารโมเลกุลเล็ก ระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา ไม่มีความร้อนเกิดขึ้น และได้พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงตามที่ต้องการ

2.7 การตรวจวิเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยเทคนิคต่างๆ

NMR - สามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันปลายของ Oligomers ที่มีองศาการพอลิเมอไรซ์ (DP) ต่ำ ซึ่งในกรณีของ Cyclics จะต้องไม่ปรากฏสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันที่ปลาย

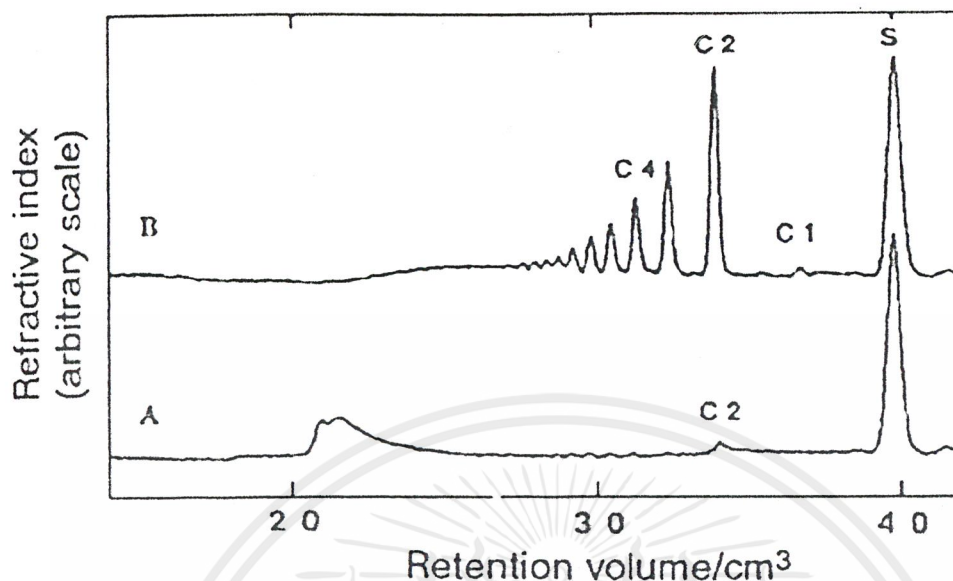
MS - สามารถแยกความแตกต่างของมวลโมเลกุลระหว่างสารประเภทวงและสายโซ่ตรง เนื่องจากสายโซ่ตรงมีหมู่ฟังก์ชันที่ปลาย มวลโมเลกุลของสายโซ่ตรงจึงสูงกว่ามวลโมเลกุลของสารประเภทวง

IR - วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันปลายของ Oligomers ได้ ซึ่งในกรณีของ Cyclics จะต้องไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลาย

GPC - สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์ไปเป็น Cyclics จากพิกของ Retention time

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Clare L. Ruddick และ กลุ่มวิจัย¹¹ ได้ทำการ cyclodepolymerisation polyundecanoate โดยเตรียม polyundecanoate โดยป้อนกวนสารละลาย 11-bromoundecanoic acid กับ tetra-n-butylammonium hydroxide ที่ 100 °C เป็นเวลา 36 ชั่วโมง จะได้ polyundecanoate ที่มี $M_n = 23200$ และ $M_w = 41600$ จากนั้นทำ cyclodepolymerisation พอลิเมอร์ที่ได้โดยการรีฟลักซ์ ใช้ chlorobenzene เป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 2% w/v และใช้ dibutoxydibutyltin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 2 mol% รีฟลักซ์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 90% วิเคราะห์และติดตามปฏิกิริยาโดยใช้ GPC ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.11

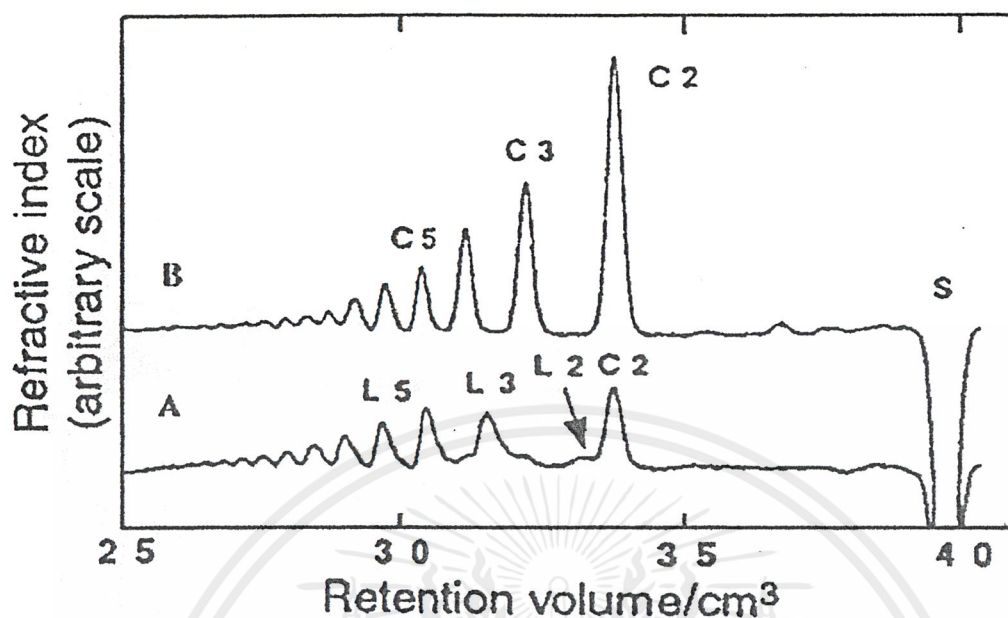


รูปที่ 2.11 การวิเคราะห์ด้วย GPC (A) พอลิเมอร์เริ่มต้น (B) cyclic oligoundecanoates ที่ได้จากการ cyclodepolymerisation

การวิเคราะห์ cyclic oligoundecanoates ทำโดยเปรียบเทียบกับ linear oligoundecanoates โดยละลายพอลิเมอร์ด้วยคลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิ 61°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำไปวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ linear oligomers ให้สเปกตรัม $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$ ที่ δ 4.07 ppm และ BrCH_2- ที่ δ 3.39 ppm ส่วน cyclic oligomers ให้สเปกตรัมที่มีความเข้มสูงที่ δ 4.07 ppm และให้สเปกตรัมที่มีความเข้มต่ำที่ δ 3.39 ppm

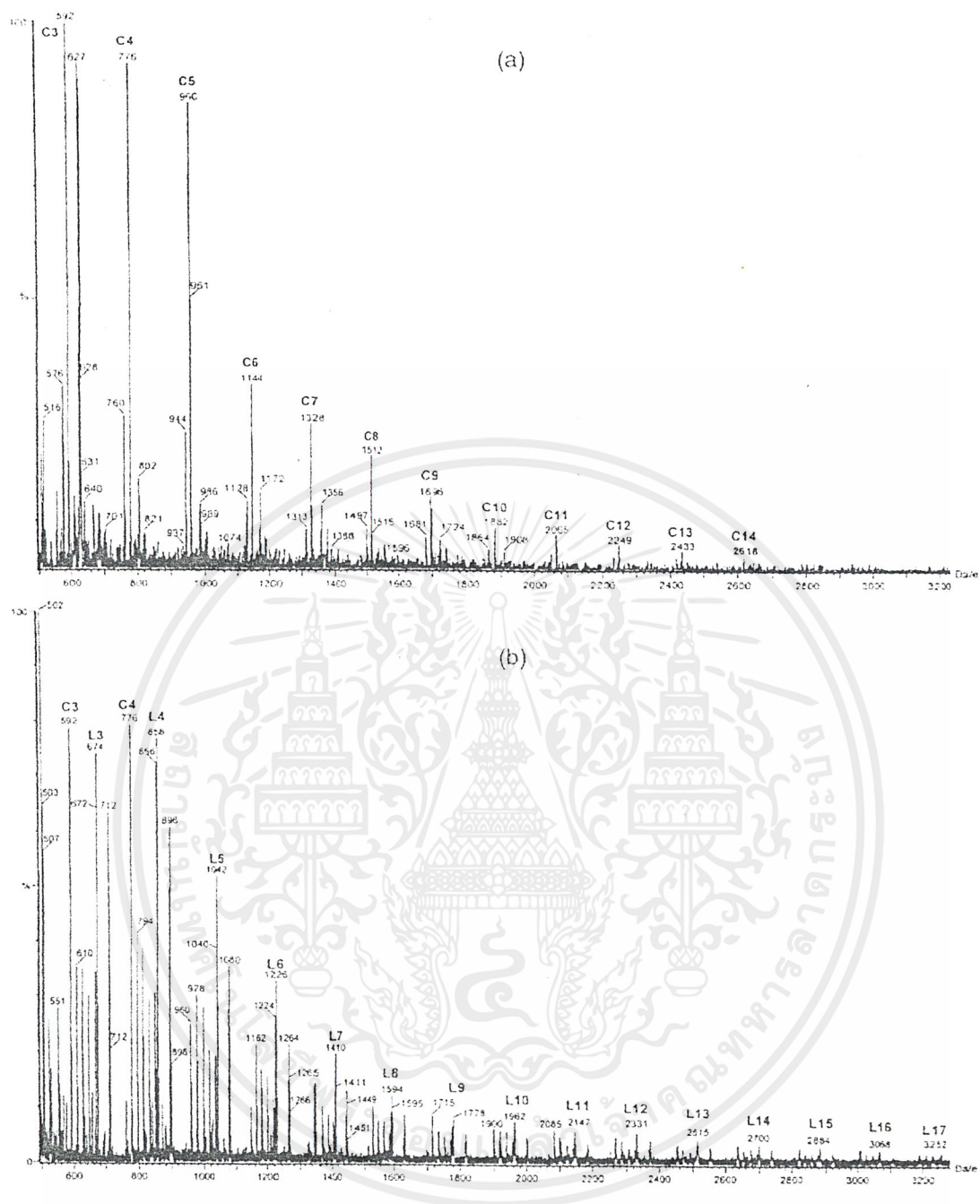
สเปกตรัม FT-IR ของ linear oligomers แสดง ester carbonyl ที่ 1727 cm^{-1} และไหล่ฟีกที่แสดงหมู่ปลายที่เป็นกรดที่ 1708 cm^{-1} ส่วน cyclic oligomers จะให้ฟีก ester ที่แหลมที่ 1729 cm^{-1} เพียงฟีกเดียว

การวิเคราะห์ด้วย GPC จะสามารถบอกความแตกต่างของ linear และ cyclic oligomers จากความแตกต่างของ retention volume



รูปที่ 2.12 การวิเคราะห์ด้วย GPC (A) linear oligoundecanoates (B) cyclic oligoundecanoates

MALDI-TOF ของ cyclic (โคปด้วย K^+ ในรูปของ KBr) ยืนยันให้เห็นว่ามี cyclic trimer ถึง cyclic 14-mer ดังนี้คือ 592 (cyclic trimer), 776 (cyclic tetramer), 960 (cyclic pentamer), 1144 (cyclic hexamer), 1328 (cyclic heptamer), 1512 (cyclic octamer), 1696 (cyclic nanomer), 1882 (cyclic decamer), 2065 (cyclic 11-mer), 2249 (cyclic 12-mer), 2433 (cyclic 13-mer), 2618 (cyclic 14-mer) ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 สเปกตรัมของตัวอย่างที่โดปด้วย KBr (a) cyclic oligoundecanoates

(b) linear oligoundecanoates

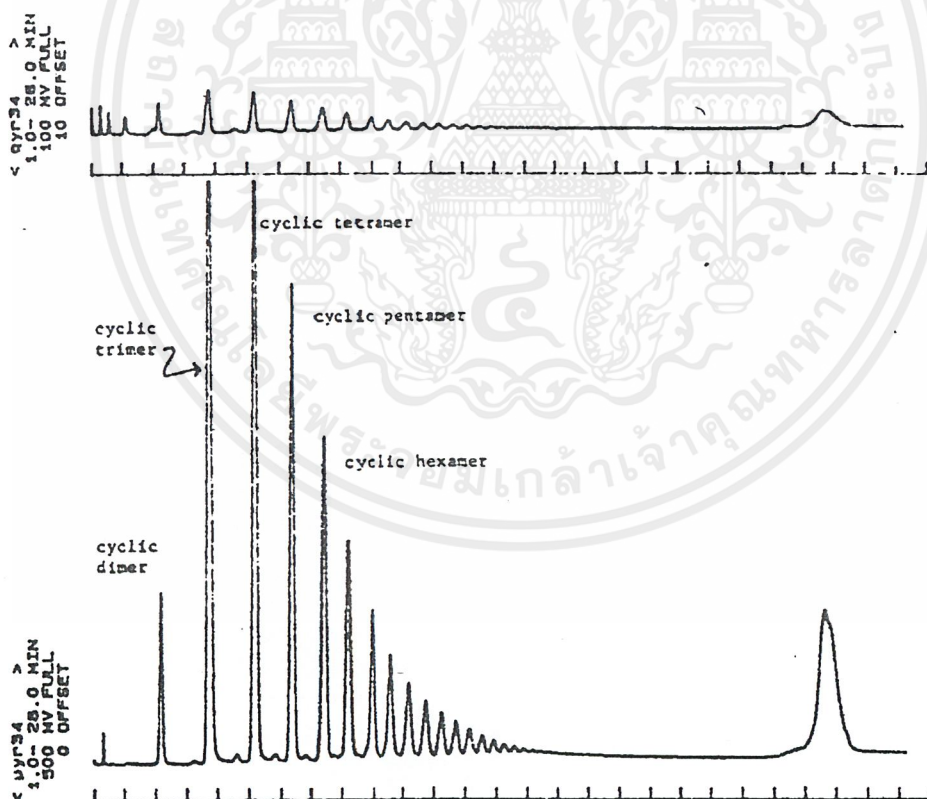
แต่ละ cyclic จะให้พีก $[M+K]^+$ ที่มีความเข้มสูง และ $[M+Na]^+$ ที่ความเข้มน้อยกว่า ยกตัวอย่างเช่น cyclic hexamer ปรากฏพีกที่ 1144 และ 1128 ส่วนพีกของ linear oligomers ที่มีหมู่ Br และ CO_2 เป็นหมู่ปลาย ปรากฏพีก trimer ถึง 17-mer (ดังรูปที่ 2.13b) พีก $[M+K]^+$ ที่ปรากฏเป็น doublets เพราะ bromine มี isotopes 79 และ 81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยของ Daniel J. Brunelle และ Thomas G. Shannon¹² ได้ทำการศึกษาการเตรียม พอลิคาร์บอเนตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงผ่านกระบวนการ cyclic oligomers โดยใช้ cyclic oligomeric carbonate ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ในการเตรียมพอลิคาร์บอเนตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งมีข้อดีคือ by product ที่ได้สามารถถูกขับออกระหว่างการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน และได้พอลิคาร์บอเนตโมเลกุลสูง ตามที่ต้องการ

ในการทดลองจะทำการเตรียม cyclic oligomeric carbonate ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นของ BPA bis(chloroformate) ซึ่งจะทำการป้อนร่วมกับสารผสมระหว่าง CH_2Cl_2 และ NaOH โดยใช้ triethylamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ได้ cyclic oligomeric carbonate ตามที่ต้องการ by product ที่ได้คือ linear oligomers ซึ่งจะต่ำกว่า 0.1% การเกิด cyclic oligomers จะขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเอมีน

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไปทำการทดสอบด้วยเทคนิค HPLC พบว่าประกอบด้วย Oligomer Cyclics เท่านั้นและมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์สูงคือประมาณในอัตราส่วน 85/15 ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ผลของปฏิกิริยาการควบแน่นของ BPA bis(chloroformate) โดยใช้ triethylamine เป็น catalyst ทำการวัดที่ความยาวคลื่น 285 nm. 0.1 AU full scale(ภาพบน) และที่ 254 nm. 0.5 AU full scale(ภาพล่าง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการทำปฏิกิริยาจะเกิดผลกระทบจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอมีน ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ทำแบบจำลองสำหรับออกแบบการเกิดของ cyclic กับ linear oligomers ดังรูป 2.15

ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาการปิดวงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอมีน หนึ่งโมเลกุลของ BPA bis(chloroformate) จะเกิดการไฮโดรไลซิสได้เป็น mono(chloroformate)(11) และจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นกับโมเลกุลที่สองของ BPA bis(chloroformate) ได้เป็น dimer bis(chloroformate)(12) ต่อมา (12) จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอย่างรวดเร็วได้เป็น(13) ซึ่งอาจจะเกิดเป็น cyclic dimer หรือ สามารถทำปฏิกิริยากับ โมเลกุลที่สามของ BPA bis(chloroformate) เกิดเป็น trimer bis(chloroformate)(14) หลังจากนั้น trimer bis(chloroformate)(14) จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเป็น trimer mono(chloroformate)(15) ซึ่งจะเกิดการปิดวงหรือเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นเพิ่มต่อไปกับ BPA bis(chloroformate) ตัวต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 แผนงานการศึกษา

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไซเคชันแบบปิดวงเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิคาร์บอนเนตที่เหลือใช้กลับมาใช้ใหม่

3.2 แผนการดำเนินงาน

1. การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม
 - การทดสอบการละลายของตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene, chlorobenzene, xylene และ toluene
 - การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม
2. การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
 - การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น dibutyltin oxide, tetraisopropyl orthotitanate และ *p*-toluene sulfonic acid
3. การเลือกอัตราส่วนระหว่างตัวทำละลายต่อพอลิเมอร์ที่เหมาะสม
 - การเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์(g)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(ml)ในอัตราส่วน 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 และ 1:60
4. การเลือกระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม
 - การเลือกระยะเวลาที่ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลโดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 นาที, 1, 3, 6 ชม. 1, 2, และ 3 วัน
5. ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี (GPC) เทคนิคแมสสเปกโตรสโคปี (MS) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (FTIR) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และหาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เม็ดพลาสติกพอลิคาร์บอนเนต (PC) ของบริษัท Bayer
2. ออโร-ไดคลอโรเบนซีน (*o*-Dichlorobenzene) เกรควิเคราะห์ (CARLO ERBA)
3. คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene) เกรควิเคราะห์ (FLUKA)
4. โทลูอีน (Toluene) เกรควิเคราะห์ (FLUKA)
5. ไซลีน (Xylene) เกรควิเคราะห์ (FLUKA)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- | | |
|--|----------------------------|
| 6. อะซิโตน (Acetone) | เกรดการค้า (ZEN-POINT) |
| 7. เตตระไฮโดรฟูแรน (THF) | เกรด HPLC (LAB-SCAN) |
| 8. ไดบิวทิลทินออกไซด์ (Dibutyltin oxide) | เกรดวิเคราะห์ (FLUKA) |
| 9. เตตระไอโซโพรพิล ออโรไททานเนต (tetraisopropyl orthotitanate) | |
| 10. กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก | |
| 11. กลอโรฟอร์ม (Chloroform) | เกรดวิเคราะห์ (LAB-SCAN) |
| 12. น้ำมันพาราฟิน (paraffin oil) | เกรดวิเคราะห์ (CARLO ERBA) |
| 13. แก๊สไนโตรเจน | |

3.4 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ขวดกั้นกลม
2. คอนเดนเซอร์
3. อ่างน้ำมัน
4. ขาดังพร้อมที่จับ
5. บีกเกอร์
6. แท่งแก้วคน
7. ช้อนตักสาร
8. กระจกกรองเบอร์ 42
9. เครื่องปั่นกวนพร้อมแท่งแม่เหล็ก
10. กระจกนาฬิกา
11. เทอร์โมมิเตอร์
12. กระจกบอดวง
13. กรวย
14. เตาเผาแบบท่อ (Tube furnace)
15. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น M21/1 (FRAMO)
16. เครื่องกรองลดความดัน B-169 (BUCHI)
17. เครื่องหาจุดหลอมเหลว GALLENKAMP (SANYO)
18. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 205 A (PRESISA)
19. เครื่องระเหยตัวทำละลาย (Rotary evaporater) Rotavapor R-114 (BUCHI)
20. ตู้อบลดความดัน (Vacuum oven) MODEL 273800 (HOTPACK)
21. เครื่องเจลเพอเมชันโครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography)

รุ่น Water 150-C ของบริษัท MILLIPORE, คอลัมน์นี้เป็น Water Styragel™ (HT3) ขนาด 7.8×300 mm. ของบริษัท MILLIPORE วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลในช่วง 500-30,000 ใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน ของบริษัท TOSOH

- สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์

สารละลาย	: เติตระไฮโดรฟิวเรน (THF)
อุณหภูมิ column	: 45 °C
อุณหภูมิ injector	: 45 °C
อุณหภูมิ solvent/pump	: 35 °C
อัตราการไหล	: 0.3 ml./min.
ปริมาณในการฉีด	: 250 µL
เวลาในการวิเคราะห์	: 1 ชั่วโมง
Detector	: Reflective index

22 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

รุ่น IFS28 ของบริษัท Bruker, เตรียมตัวอย่างโดยวิธีอัดด้วยโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr disk)

23. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

รุ่น Advanced 300 Ultra Shield ของบริษัท Bruker เป็นเครื่อง ¹H-NMR ความถี่ 300 MHz, Chemical shifts อยู่ในหน่วย ppm, ใช้เตตระเมทิลไซเรน (TMS) เป็นมาตรฐาน

3.5 วิธีการทดลอง

1. การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม

1.1 ชั่งเม็ดพลาสติกพอลิคาร์บอเนต 1 กรัมใส่บีกเกอร์

1.2 ตวงตัวทำละลาย *o*-Dichlorobenzene 40 มิลลิลิตร เทใส่บีกเกอร์ที่มีตัวอย่างอยู่และปิดปากบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์

- 1.3 ทำซ้ำข้อ 1.1-1.2 โดยเปลี่ยนตัวทำละลายเป็น chlorobenzene, xylene และ toluene ตามลำดับ
- 1.4 ใส่แท่งแม่เหล็กป้อนกวนและให้ความร้อนด้วยเตา ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง(ทำในตู้ดูดควัน)
- 1.5 สังเกตการละลายของตัวทำละลายแต่ละตัว และเปรียบเทียบหาตัวทำละลายที่เหมาะสม
2. การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
 - 2.1 ชั่งเม็ดพลาสติกพอลิคาร์บอเนต 1 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร
 - 2.2 ตวงตัวทำละลายที่เลือกจากการทดลองข้างต้น 40 มิลลิลิตร (1:40 กรัมของพอลิเมอร์/ปริมาตรของตัวทำละลาย)
 - 2.3 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทวินออกไซด์ 0.0294 กรัม (3%mol, จำนวน โมลตัวเร่งปฏิกิริยา/จำนวน โมลของเม็ดพลาสติก) ผสมกับตัวทำละลายในข้อ 2.2 เทลงในขวดก้นกลมที่เตรียมไว้และใส่เศษกระเบื้อง 2-3 ชิ้น
 - 2.4 ให้ความร้อนแก่ของผสมที่อุณหภูมิจุดเดือดของตัวทำละลาย เป็นเวลา 3 วัน
 - 2.5 ทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
 - 2.6 นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปทำการแยกตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง Rotary Evaporator
 - 2.7 นำผลิตภัณฑ์ของแข็งสีขาวที่ได้ไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 วัน
 - 2.8 หา % yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้
 - 2.9 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 2.7 ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชัน โครมาโตกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (FTIR) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)
 - 2.10 หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว
 - 2.11 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 2.1-2.10 โดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Tetraisopropyl orthotitanate และ *p*-toluene sulfonic acid ตามลำดับ
 - 2.13 เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้ และวิเคราะห์เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
3. การเลือกอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสม
 - 3.1 ชั่งเม็ดพลาสติกพอลิคาร์บอเนต 1 กรัม ใส่ขวดก้นกลม 100 มิลลิลิตร
 - 3.2 ตวงตัวทำละลายที่เลือกจากการทดลอง 20 มิลลิลิตร(1:20 กรัมของพอลิเมอร์/ปริมาตรของตัวทำละลาย)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.3 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาไคบิวทิลทินออกไซด์ 0.0294 กรัม (3%mol, จำนวน โมลตัวเร่งปฏิกิริยา/จำนวน โมลของเม็ดพลาสติก) ผสมกับตัวทำละลายในข้อ 3.2 เเทลงในขวดก้นกลมที่เตรียมไว้ และใส่เศษกระบือ 2-3 ชิ้น
 - 3.4 ให้ความร้อนแก่ของผสมที่อุณหภูมิจุดเดือดของตัวทำละลาย เป็นเวลา 3 วัน
 - 3.5 ทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
 - 3.6 นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปทำการแยกตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง Rotary Evaporator
 - 3.7 นำผลิตภัณฑ์ของแข็งสีขาวที่ได้ไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน
 - 3.8 หา % yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้
 - 3.9 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 3.7 ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (FTIR) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)
 - 3.10 หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว
 - 3.11 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 3.1-3.10 โดยเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับปริมาณตัวทำละลายเป็น 1:10 1:30 1:40 และ 1:60 ตามลำดับ
 - 3.12 เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้ และวิเคราะห์เลือกอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายที่เหมาะสม
4. การเลือกระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม
 - 4.1 ชั่งเม็ดพลาสติกพอลิคาร์บอเนต 1 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร
 - 4.2 ตวงตัวทำละลายที่เลือกจากการทดลองข้างต้น 40 มิลลิลิตร (1:40 กรัมของพอลิเมอร์/ปริมาตรของตัวทำละลาย)
 - 4.3 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาไคบิวทิลทินออกไซด์ 0.0294 กรัม (3%mol, จำนวน โมลตัวเร่งปฏิกิริยา/จำนวน โมลของเม็ดพลาสติก) ผสมกับตัวทำละลายในข้อ 4.2 เเทลงในขวดก้นกลมที่เตรียมไว้ และใส่เศษกระบือ 2-3 ชิ้น
 - 4.4 ให้ความร้อนแก่ของผสมที่อุณหภูมิจุดเดือดของตัวทำละลาย เป็นเวลา 3 วัน
 - 4.5 ทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
 - 4.6 นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปทำการแยกตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง Rotary Evaporator
 - 4.7 นำผลิตภัณฑ์ของแข็งสีขาวที่ได้ไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 วัน
 - 4.8 หา % yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4.9 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 4.7 ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชัน โครมาโตกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตเมทรี (FTIR) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)
- 4.10 หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว
- 4.11 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 4.1-4.10 โดยเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 นาที, 1, 3, 6 ชม. 1, 2, และ 3 วันตามลำดับ
- 4.12 เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้ และวิเคราะห์เลือกระยะเวลาที่เหมาะสม
5. การสกัดผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP
- 5.1 ชั่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 0.5 กรัม
- 5.2 ละลายด้วย CHCl_3 10-20 มิลลิลิตร จากนั้นเทใส่กรวยแยก
- 5.3 ทำการสกัดด้วย NaOH 1 M ครั้งละ 10 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง
- 5.4 เทชั้น CHCl_3 (ชั้นล่างของกรวยแยก) ออกจากกรวยแยกใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร
- 5.5 นำไประเหย CHCl_3 ออกด้วยเครื่อง Rotary Evaporator
- 5.6 ทำการสะเทินชั้น NaOH ที่เหลือด้วยกรด HCl 1 M โดยทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส
- 5.7 ทำการสกัดด้วย CHCl_3 ครั้งละ 10 มิลลิลิตร จำนวน 3 ครั้ง
- 5.8 เทชั้น CHCl_3 ที่เหลือออกจากกรวยแยกใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร
- 5.9 นำไประเหย CHCl_3 ออกด้วยเครื่อง Rotary Evaporator
- 5.10 หา % yield ของผลิตภัณฑ์ที่ได้
- 5.11 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 5.5 ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชัน โครมาโตกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรโฟโตเมทรี (FTIR) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)
- 5.12 หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

4.1.1 การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม

จากการทดลองหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการละลายพอลิคาร์บอเนต แสดงผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลของตัวทำละลายที่ใช้ละลายพอลิคาร์บอเนต

ตัวทำละลาย	ผลที่สังเกตได้
Xylene	ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
Toluene	ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
Chlorobenzene	พอลิคาร์บอเนตเกิดการบวมตัว
<i>o</i> -dichlorobenzene	พอลิคาร์บอเนตเกิดการบวมตัว

จากการทดลองพบว่า Chlorobenzene และ *o*-dichlorobenzene สามารถทำให้พอลิคาร์บอเนตเกิดการบวมตัวได้ ในขณะที่ Xylene และ Toluene ไม่สามารถละลายพอลิคาร์บอเนตได้ ดังนั้นเบื้องต้นจึงพิจารณาเลือกใช้ Chlorobenzene และ *o*-dichlorobenzene เป็นตัวทำละลายสำหรับการทำปฏิกิริยา CDP ของพอลิคาร์บอเนต

4.1.2 การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

จากการทดลองทำปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene ใช้อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอริ์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 วัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 วัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์	M_n	M_w	MWD	T_m
<i>p</i> -toluene sulfonic acid	93	3768	10216	2.71	222.5
Tetraisopropyl orthotitanate	98	1934	3643	1.88	200.3
Dibutyltin oxide	93	2498	4826	1.93	212.0

จากผลการทดลองพบว่า เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด อยู่ในช่วงร้อยละ 93-98 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยานำมาตรวจเอกลักษณ์ทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR, NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้ *p*-toluene sulfonic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา : FTIR (KBr) V_{max} 3550-3200 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s), 1800-1700 (C=O,s), 1300-1170 และ 1010-1005 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 1) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 1) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 10216 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา : FTIR (KBr) V_{max} 3550-3100 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2750 (sat C-H,s), 1800-1700 (C=O,s), 1300-1050 และ 1050-990 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 2) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.94 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 2) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3643 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้ Dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา : FTIR (KBr) V_{max} 3600-3175 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s), 1800-1700 (C=O,s), 1300-1200 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.2) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 3) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 4826 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

ผลจากการตรวจวิเคราะห์พบว่า เมื่อใช้ *p*-toluene sulfonic acid น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงในทางลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพอลิคาร์บอนเตอริเริ่มต้น ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Tetraisopropyl orthotitanate และ Dibutyltin ออกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

oxide น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีค่าลดลงมาก ซึ่งเป็นผลจากเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันขึ้น เนื่องจากระยะเวลาที่จำกัดจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวในการทำงานวิจัยต่อไปคือ Dibutyltin oxide ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงในสารประกอบประเภทวงเอสเทอร์ และมีแนวโน้มที่ให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำสุด

4.1.3 การเลือกอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสม

จากการทดลองทำปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 3 วัน ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ dibutyltin oxide โดยใช้อัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาต่างกัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลการทดลองที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ dibutyltin oxide โดยใช้อัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาต่างกัน

อัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์	M_n	M_w	MWD	T_m
1:10	99	2313	4308	1.86	156.0
1:20	96	1988	3580	1.80	186.4
1:30	99	2564	4898	1.91	196.8
1:40	93	2498	4826	1.93	212.0
1:60	97	1618	2844	1.76	196.4

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:10 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์(กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) V_{max} 3550-3200 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2775 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1200 และ 1010-990 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 3) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.88 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 4) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 4308 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:20 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์(กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) V_{max} 3550-3200 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1200 และ 1010-1000 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 3) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.88 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 4) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3580 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผนวก ก รูปที่ 4) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.86 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 5); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3580 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:30 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์(กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) V_{\max} 3550-3150 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1200 และ 1010-1000 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 5) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 6); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 4898 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์(กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) V_{\max} 3600-3175 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1200 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.2) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 3) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 4826 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:60 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์(กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) V_{\max} 3500-3200 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1160 และ 1015-1000 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 6) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 7) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 2844 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

4.1.4 การเลือกระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

จากการทดลองทำปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ dibutyltin oxide โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลการทดลองที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ dibutyltin oxide โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน

เวลา	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์	M_n	M_w	MWD	T_m
30 นาที	99	2577	4724	1.83	196.0
1 ชม.	97	1843	3319	1.80	197.8
3 ชม.	96	2163	3867	1.78	180.5
6 ชม.	94	1920	3506	1.83	160.0
1 วัน	98	1955	3557	1.82	203.6
2 วัน	97	2170	3977	1.83	195.7
3 วัน	93	2498	4826	1.93	212.0

จากผลการทดลองนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 30 นาที : FTIR (KBr) V_{max} 3600-3200 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s), 1800-1700 (C=O,s), 1300-1100 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 7) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 8); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 4724 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 1 ชม. : FTIR (KBr) V_{max} 3600-3100 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s), 1800-1700 (C=O,s), 1300-1100 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 8) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.74 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 9); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3319 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 3 ชม. : FTIR (KBr) V_{max} 3600-3100 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s), 1800-1700 (C=O,s), 1300-1200 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 9) ; NMR ($CDCl_3$) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.93 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 10); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3867 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 6 ชม. : FTIR (KBr) V_{\max} 3600-3100 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1150 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.3) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.88 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 11) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3506 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 1 วัน : FTIR (KBr) V_{\max} 3600-3100 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1100 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 10) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 12) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3557 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 2 วัน : FTIR (KBr) V_{\max} 3600-3100 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1100 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 11) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.87 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 13) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 3977 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

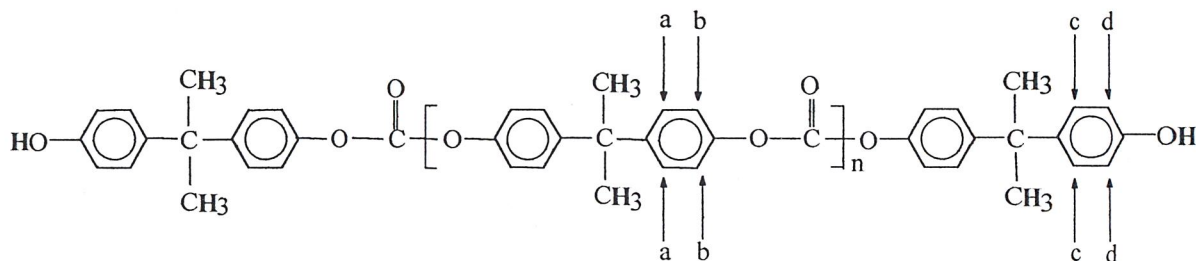
- ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 3 วัน: FTIR (KBr) V_{\max} 3600-3175 (O-H,s), 3100-3000 (unsat C-H,s), 3000-2800 (sat C-H,s) , 1800-1700 (C=O,s), 1300-1200 และ 1015-990 (C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.2) ; NMR (CDCl_3) δ 1.67 (6H, m, CH_3), 4.85 (H, br, OH), 6.71 และ 7.15 (4H, d, aromatic end group), 7.17 และ 7.23 (4H, d, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 3) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 4826 (ภาคผนวก ค ตารางที่ 1)

สัญญาณหลักที่ได้จากเทคนิคต่างๆ แสดงดังนี้

ก. สัญญาณจากอินฟราเรดสเปกตรัม

- 3600-3100 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ O-H stretching
- 3100-3000 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ unsat C-H stretching
- 3000-2750 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ sat C-H stretching
- 1800-1700 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C=O stretching
- 1300-1100 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C-O stretching
- 1050-990 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C-O stretching

ข. สัญญาณจากนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกตรัม



รูปที่ 4.1 ตำแหน่งไฮโดรเจนของหมู่เมทิลในโครงสร้างของพอลิคาร์บอเนต

- δ 1.67 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ methyl group
- δ 4.74-4.94 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ hydroxy group
- δ 7.23 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ aromatic ของ polymer(a)
- δ 7.17 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ aromatic ของ polymer(b)
- δ 7.15 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ aromatic ของ end group(c)
- δ 6.71 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ aromatic ของ end group(d)

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย จะให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ใกล้เคียงกัน ค่า M_n , M_w , MWD และ T_m อยู่ในช่วงเดียวกัน และเมื่อทำการเล็กระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน ผลที่ได้ก็มีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ปรากฏว่ายังมีหมู่ไฮดรอกซีเหลืออยู่ โดยจากเทคนิค NMR จะปรากฏโปรตรอนของวงเบนซีนที่หมู่ปลายเหลืออยู่ในทุกๆ การทดลอง ซึ่งไม่ควรปรากฏในการสังเคราะห์ไซคลิกพอลิคาร์บอเนต

ตารางที่ 4.5 อัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่ต่อจำนวนหมู่ปลายของสายโซ่

ลำดับที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์(กรัม)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(มิลลิลิตร)	ระยะเวลาในการทำการทำปฏิกิริยา	อัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่ต่อจำนวนหมู่ปลายของสายโซ่*
1	<i>p</i> -toluene sulfonic acid	1:40	3 วัน	69:1
2	Tetraisopropyl orthotitanate	1:40	3 วัน	6.9:1
3	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	6.2:1
4	Dibutyltin oxide	1:10	3 วัน	7.8:1
5	Dibutyltin oxide	1:20	3 วัน	5.2:1
6	Dibutyltin oxide	1:30	3 วัน	9.1:1
7	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	6.2:1
8	Dibutyltin oxide	1:60	3 วัน	6.9:1
9	Dibutyltin oxide	1:40	30 นาที	7.2:1
10	Dibutyltin oxide	1:40	1 ชม.	5.6:1
11	Dibutyltin oxide	1:40	3 ชม.	5.4:1
12	Dibutyltin oxide	1:40	6 ชม.	3.4:1
13	Dibutyltin oxide	1:40	1 วัน	2.2:1
14	Dibutyltin oxide	1:40	2 วัน	4.9:1
15	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	6.2:1

* หมายเหตุ การคำนวณหาอัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่ต่อจำนวนหมู่ปลายของสายโซ่ แสดงในภาคผนวก ข การคำนวณที่ 1

จากผล NMR จึงตั้งข้อสันนิษฐาน 2 ประการ คือ

1. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น linear oligomers ทั้งหมด

จากผลการทดลองหาเอกลักษณ์โดยเทคนิค GPC และ NMR สามารถคำนวณหาองค์ประกอบของ linear oligomer ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 จำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer จากเทคนิค GPC และ NMR

ลำดับที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์(กรัม)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(มิลลิลิตร)	ระยะเวลาในการทำการทำปฏิกิริยา	จำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์จาก GPC**	จำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์จาก NMR*
1	<i>p</i> -toluene sulfonic acid	1:40	3 วัน	71	70
2	Tetraisopropyl orthotitanate	1:40	3 วัน	7.6	8
3	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	9.8	7
4	Dibutyltin oxide	1:10	3 วัน	9.1	9
5	Dibutyltin oxide	1:20	3 วัน	7.8	7
6	Dibutyltin oxide	1:30	3 วัน	10	10
7	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	9.8	7
8	Dibutyltin oxide	1:60	3 วัน	6.3	7
9	Dibutyltin oxide	1:40	30 นาที	10.1	8
10	Dibutyltin oxide	1:40	1 ชม.	7.2	6
11	Dibutyltin oxide	1:40	3 ชม.	8.5	6
12	Dibutyltin oxide	1:40	6 ชม.	7.5	4
13	Dibutyltin oxide	1:40	1 วัน	7.7	3
14	Dibutyltin oxide	1:40	2 วัน	8.5	6
15	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	9.8	7

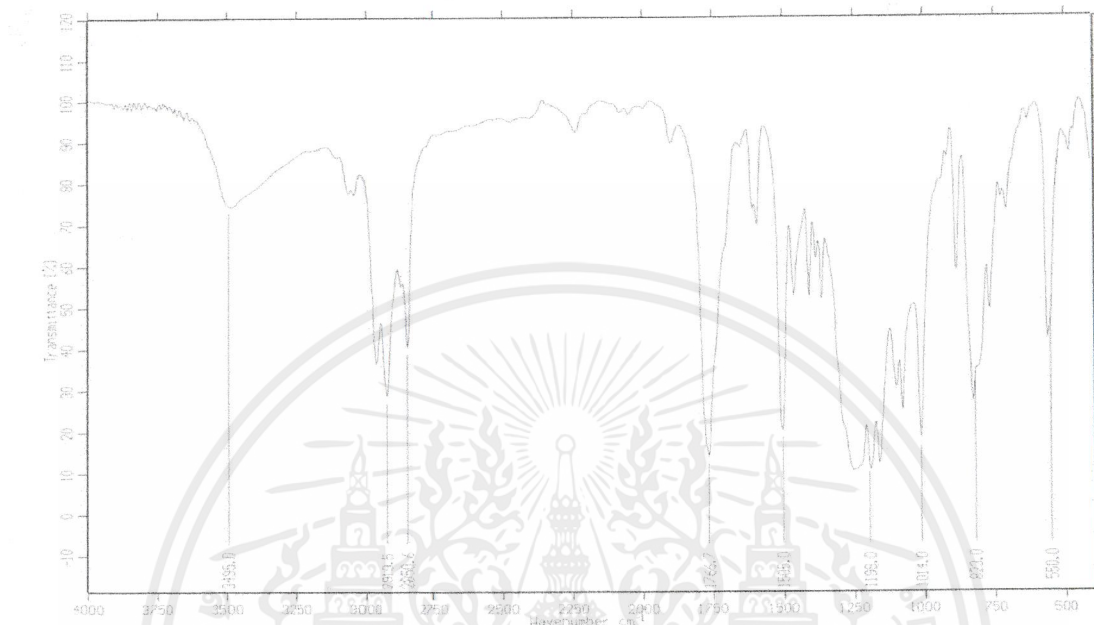
* หมายถึง การคำนวณหาจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer จากเทคนิค NMR แสดงในภาคผนวก ข การคำนวณที่ 2

** หมายถึง การคำนวณหาจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer จากเทคนิค GPC แสดงในภาคผนวก ค การคำนวณที่ 1

2. เกิดปฏิกิริยาที่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์และแยกออกเป็น Bisphenol A และ cyclic polycarbonates

เนื่องจากหมู่คาร์บอนेटในสายโซ่มีความไม่เสถียรเมื่อเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันขึ้น หมู่คาร์บอนेटที่ปลายจะสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แต่เมื่อทำปฏิกิริยาในสภาวะต่างๆ พบว่า ค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยมีค่าเข้าสู่ค่าคงที่ ซึ่งถ้าหมู่คาร์บอนेटไม่มีความเสถียร เมื่อทำปฏิกิริยาไปโดยใช้เวลานาน น้ำหนักโมเลกุลควรจะลดลงและเหลือเพียง Bisphenol A แต่ผลที่

ได้จากเทคนิค GPC พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น โอลิโกเมอร์ และผลจากเทคนิค FTIR ยังคงพบหมู่คาร์บอนิล ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

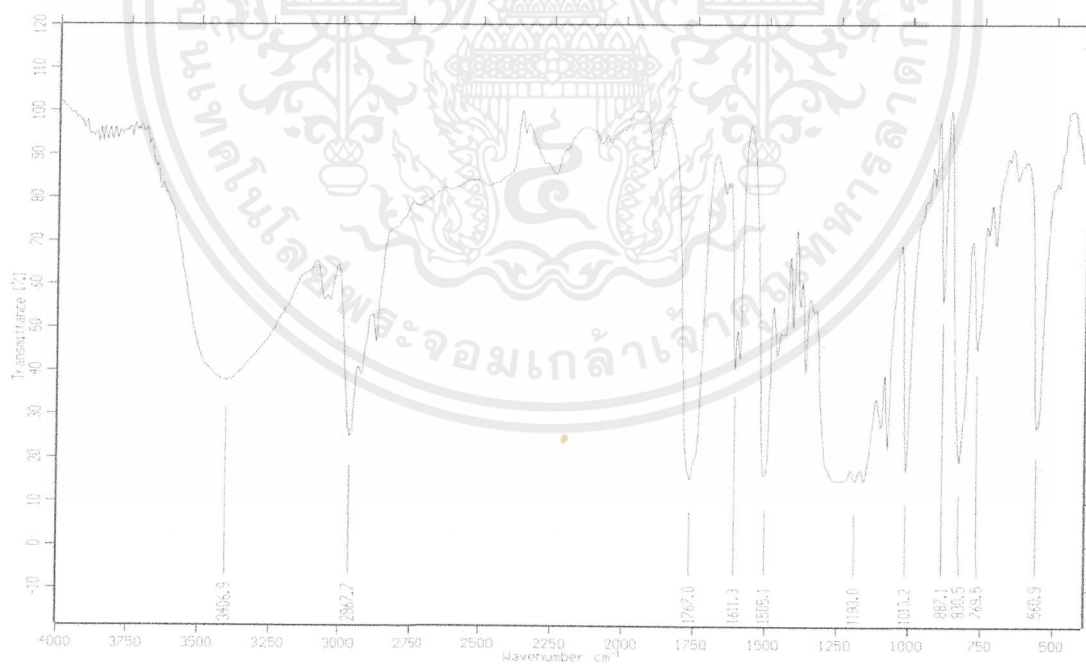
จากผลดังกล่าวอาจสันนิษฐานได้ว่า มี cyclics และ linear ผสมกันอยู่ แสดงว่าเกิดปฏิกิริยา unzipped-depolymerisation ควบคู่กับปฏิกิริยา cyclo-depolymerisation จึงทำการทดลองต่อ โดยการสกัดสารที่คาดว่าจะจะเป็น Bisphenol A (ส่วน ข ตารางที่ 4.7) และ/หรือ linears oligomers ออกด้วยเบส ซึ่งหลังจากการสกัดพบว่า มี Bisphenol A อยู่จริง (รูปที่ 4.4) แต่ผลิตภัณฑ์ที่เหลือ (ส่วน ก ตารางที่ 4.7) ไม่ใช่ cyclics oligomers แต่เป็น linear oligomers เนื่องจากผลจากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR ยังคงพบหมู่ไฮดรอกซี (รูปที่ 4.4) และผลจากเทคนิค NMR ยังคงพบสัญญาณของโปรตรอนของ วงอะโรมาติกที่หมู่ปลายสายโซ่ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ค่าเฉลี่ยของหน่วยซ้ำในสายโซ่ ดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.7 ผลของเปอร์เซ็นต์ส่วนที่สกัดได้

	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่สกัดได้
ส่วน ก	72
ส่วน ข	16

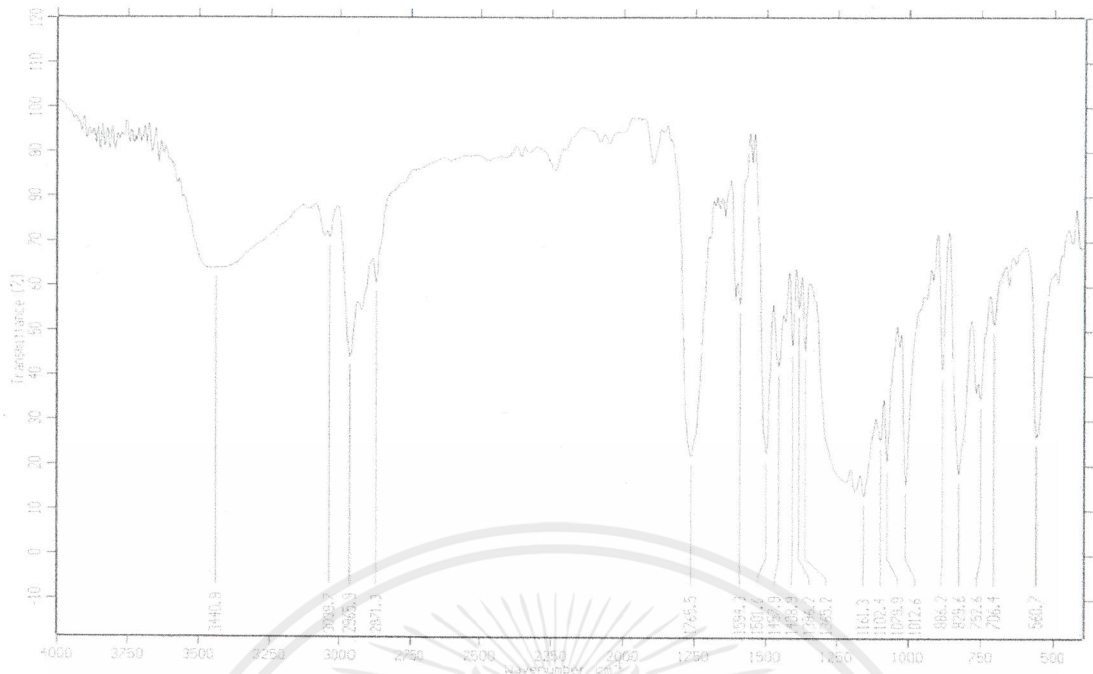
ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่ที่ได้จากเทคนิค GPC และ NMR หลังจากทำการสกัด

	จำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่จาก GPC	จำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่จาก NMR
ผลิตภัณฑ์ก่อนสกัด	7.5	4
ผลิตภัณฑ์หลังสกัด	6	6

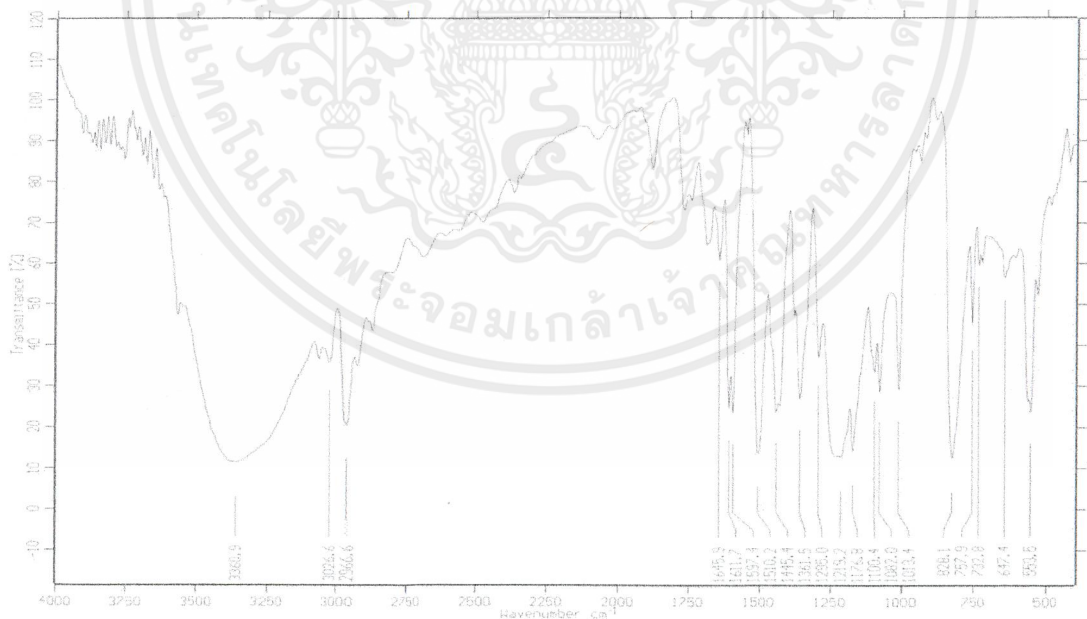


รูปที่ 4.3 ผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR ก่อนทำการสกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 ผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR หลังทำการ สกัดด้วย NaOH 1 M



รูปที่ 4.5 ผลที่ได้จากการหาเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำการสะเทินด้วย HCl 1 M

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น ยังคงพบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายของสายโซ่ (ผลจากเทคนิค FTIR และ NMR) จึงสรุปในเบื้องต้นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาดิพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น โอลิโกเมอร์เชิงเส้น 72% และ Bisphenol A 16%



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง

จากผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงของพอลิคาร์บอเนต ตัวทำละลายที่เลือกใช้คือ *o*-dichlorobenzene โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคือ 3 ชม. เนื่องจากเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเริ่มมีค่าคงที่ตั้งแต่ 3 ชม. ถึง 3 วัน และอัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์(กรัม)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(มิลลิลิตร)ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 1:10 ถึง 1:60 เนื่องจากเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์มีค่าใกล้เคียงกันหมดคือ อยู่ในช่วง 94-99 เปอร์เซ็นต์ และจากการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าจากผลการวิเคราะห์ ซึ่งจากการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง คืออยู่ในช่วง 2833-4898 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 30000 ขึ้นไป โดยเมื่อเพิ่มเวลา ผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มที่มีขนาดคงที่และมีจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่อยู่ในช่วง 7-10 ผลจากเครื่องหาจุดหลอมเหลววิเคราะห์หาค่า T_m ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ในช่วง $153\text{ }^{\circ}\text{C} - 222\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่เมื่อทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีหมู่ปลายเหลืออยู่ โดยในเทคนิค FTIR จะพบหมู่ไฮดรอกซีปรากฏอยู่ และในเทคนิค NMR จะพบโปรตรอนของวงเบนซีนที่หมู่ปลาย และเมื่อทำการสกัดหมู่ที่คาดว่าเป็น linear oligomers และ Bisphenol A ด้วยเบสแล้ว จากนั้นนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR ก็ยังพบหมู่ปลายปรากฏอยู่เช่นเดิม ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยาการดีพอลิเมอร์ไรซ์ที่เกิดขึ้นไม่ให้ผลิตภัณฑ์ประเภทวง

จึงสามารถสรุปได้ว่า จากปฏิกิริยา cyclodepolymerisation โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะสารละลายเจือจางสูง ใช้ระยะเวลาและอัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน สามารถเกิดปฏิกิริยา depolymerisation ได้ แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถเกิดการปิดวงได้ และได้ linear oligomers

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการศึกษาโครงการวิจัยนี้ เรื่องที่น่าสนใจและควรศึกษาต่อไปคือ

1. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบปีควงของพอลิคาร์บอนेट
2. ศึกษาวิเคราะห์ถึงองค์ประกอบของสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในโครงการวิจัยนี้ เช่น การวิเคราะห์ด้วย MALDI-TOF MS



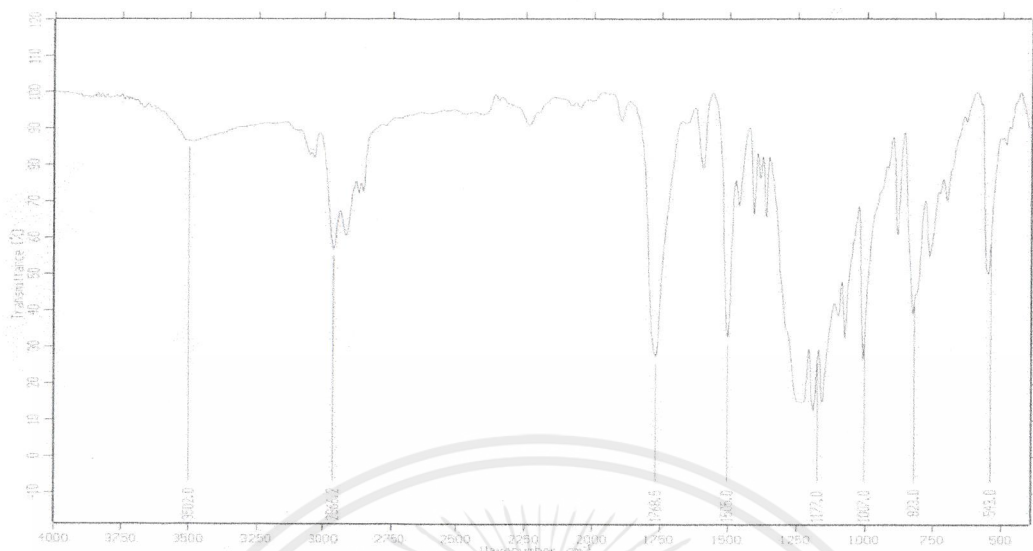
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. รศ.ดร.ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์, “เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน”, พิมพ์ครั้งที่ 1, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
2. www.google.com
3. ผศ.ดร.มาลินี ชัยสุภกิจสินธุ์, “เคมีพอลิเมอร์”, พิมพ์ครั้งที่ 4, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2542
4. Rossa,L.;Vogtle, F.; In *topic in current chemistry*, 113.1, 1993
5. Galli,C.;Mandolini,L.; *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 251, 1982
6. Brunelle, D.J.;Evans, T.L.;Boden,E.P.; *Indian Journal of Technology*, 31,234-246,1993
7. Brunelle, D.J.;Shannon,T.G.;*Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*, 42/43,155-166,1991
8. Brunelle, D.J.;Shannon,T.G.;*Macromolecules*, 24,3035-3049, 1991
9. Brunelle, D.J.;Boden,E.P.;Shannon,T.G.; *J.Am.Chem.Soc.*, 112,2399-2402, 1990
10. Brunelle, D.J.;Boden,E.P.;*Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*, 54/55,397-412, 1992
11. Hall,A.J.;Hodge,P.;McGrail,C.S.; *Polymer.*, 41,1239-1249, 2000
12. Brunelle, D.J.;Shannon,T.G.; *Macromolecules.*, 24, 3035-3044, 1991

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

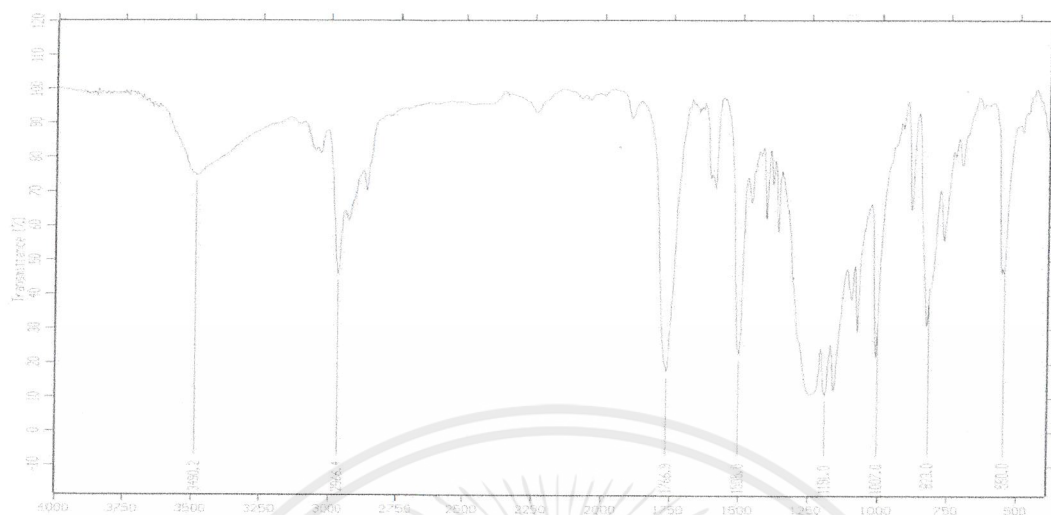


รูปที่ 1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml.เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ *p*-toluene sulfonic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

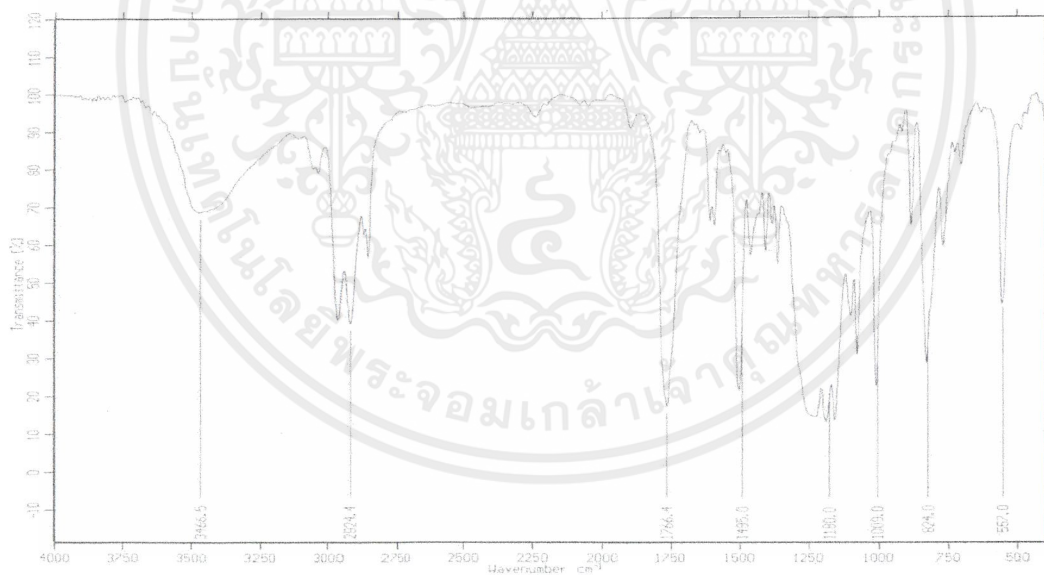


รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml.เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

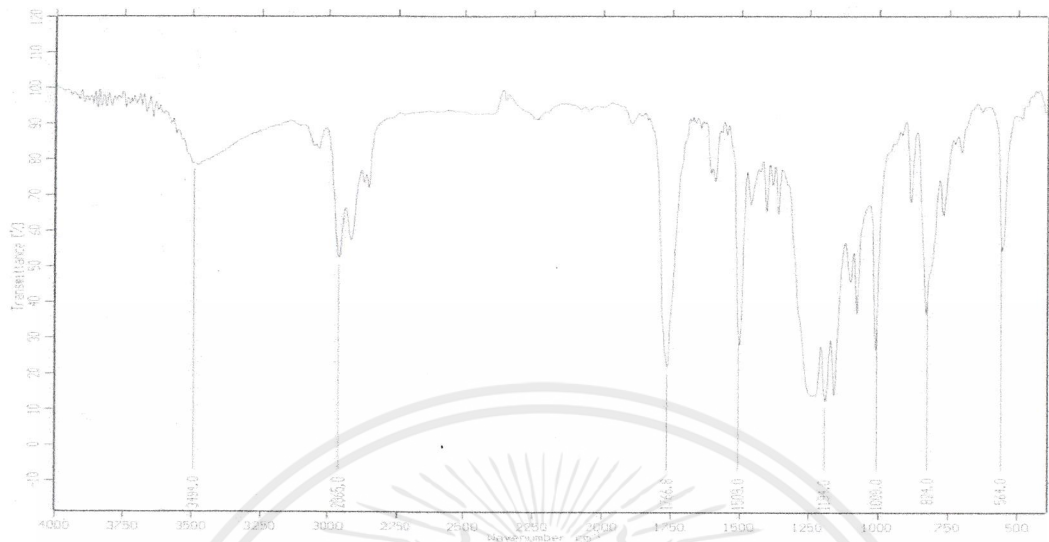


รูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 10 ml เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 20 ml เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

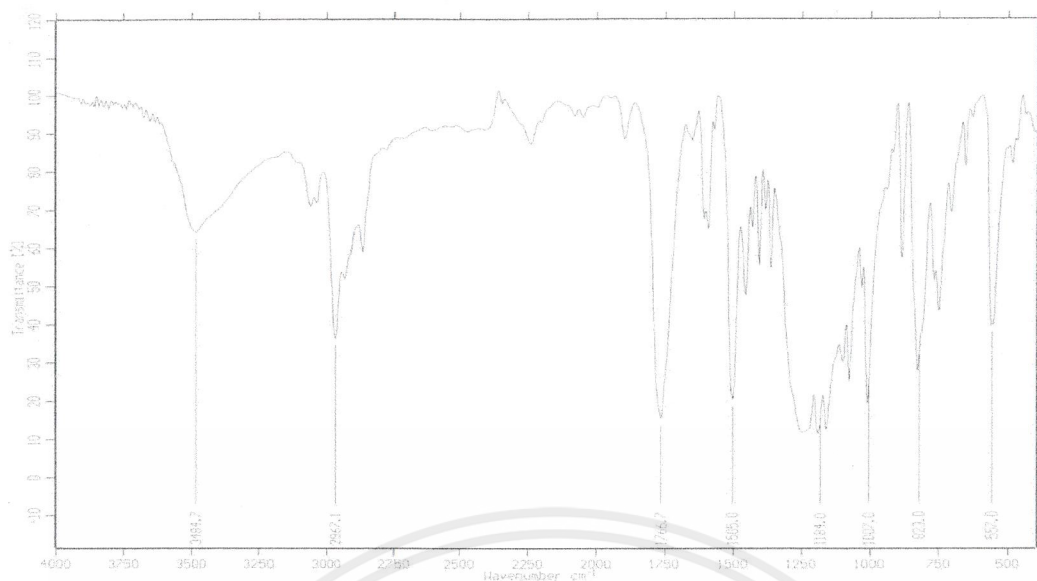


รูปที่ 5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 30 ml.เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 60 ml.เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

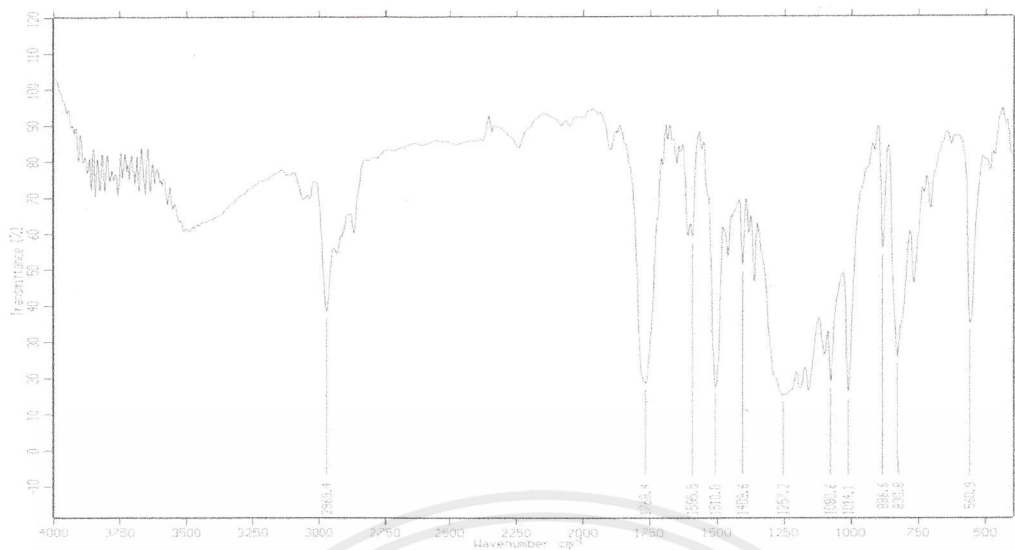


รูปที่ 7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml.เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml.เป็นเวลา 1 ชม. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

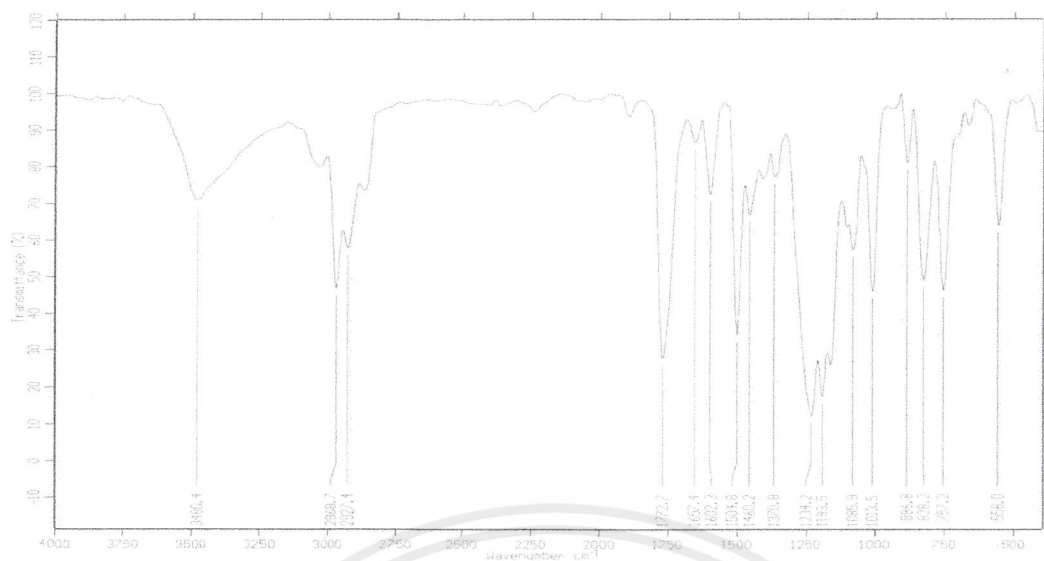


รูปที่ 9 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml.เป็นเวลา 3 ชม. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml.เป็นเวลา 1 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

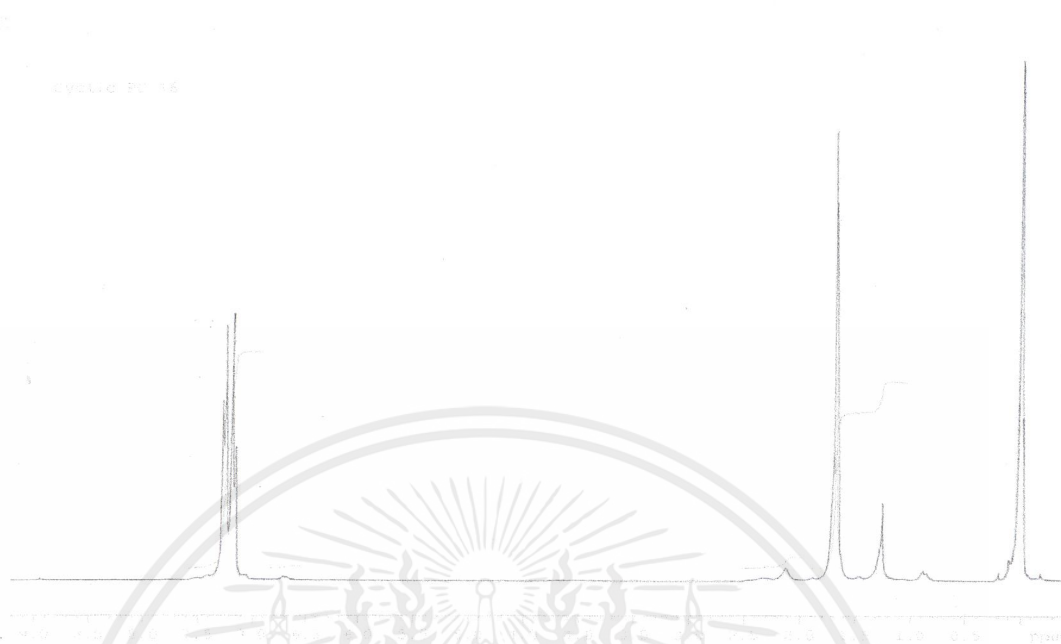


รูปที่ 11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml.เป็นเวลา 2 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข



รูปที่ 1 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ *p*-toluene sulfonic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

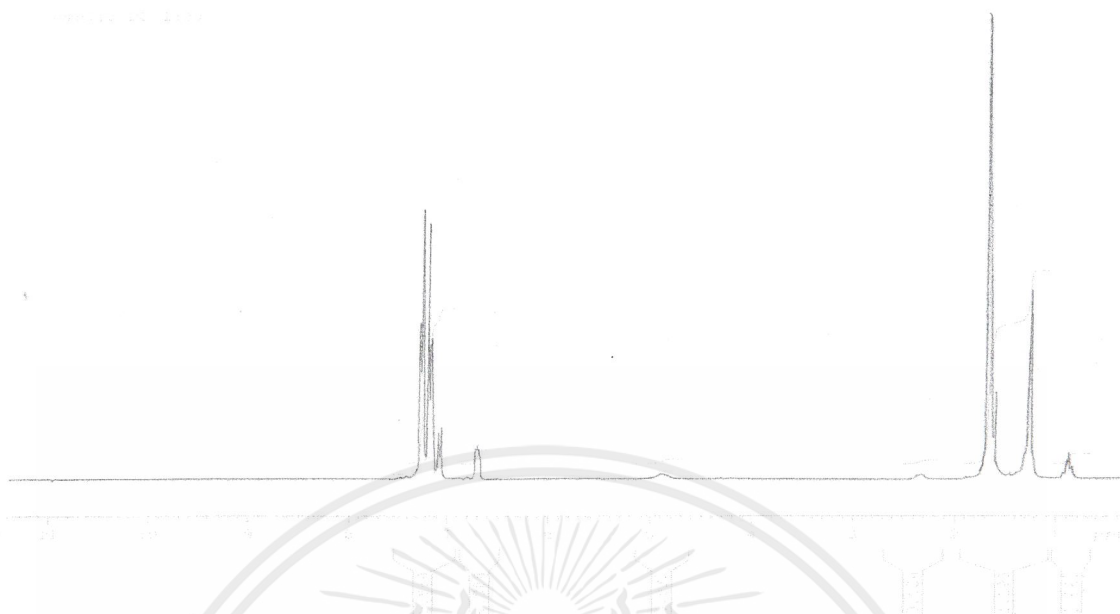


รูปที่ 3 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 10 ml. เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

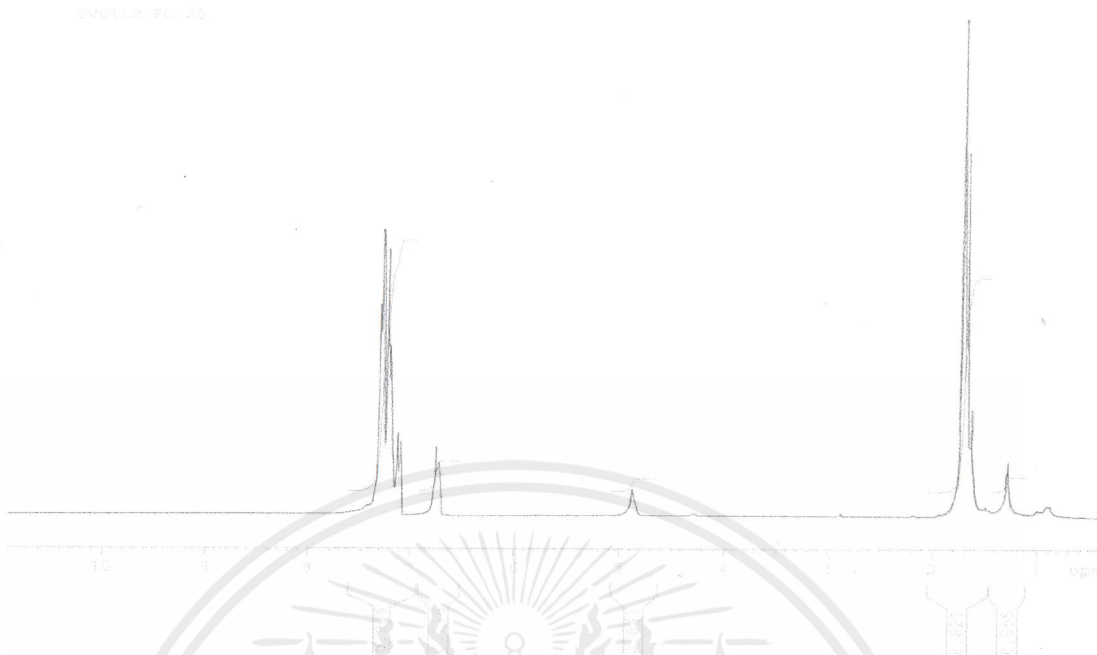


รูปที่ 5 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 20 ml. เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 6 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน *o*-dichlorobenzene 30 ml. เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

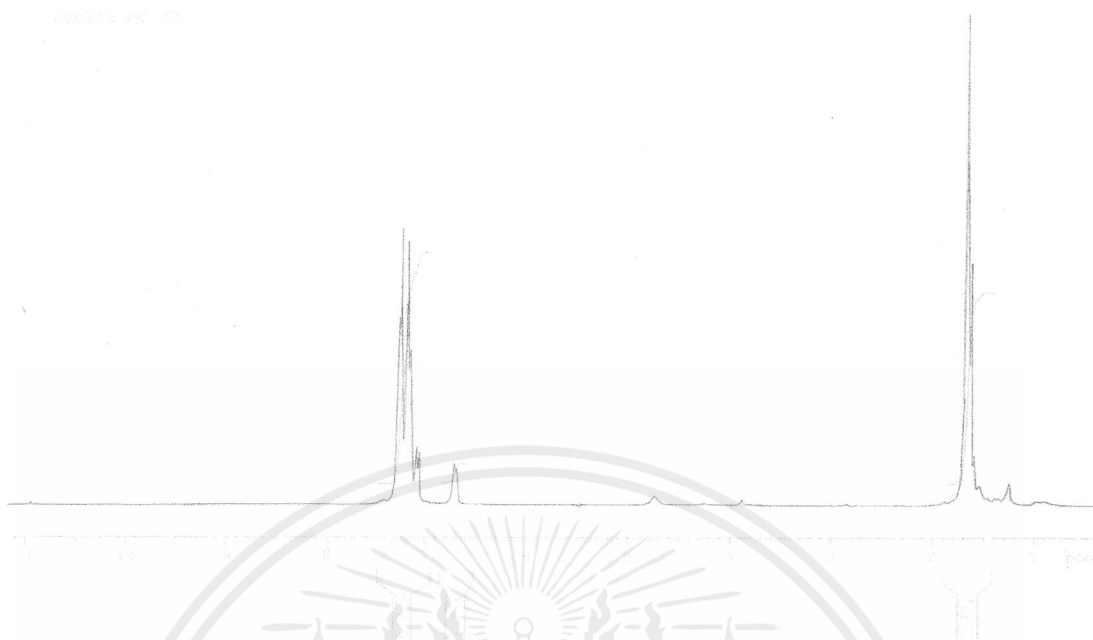


รูปที่ 7 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 60 ml. เป็นเวลา 3 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 8 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

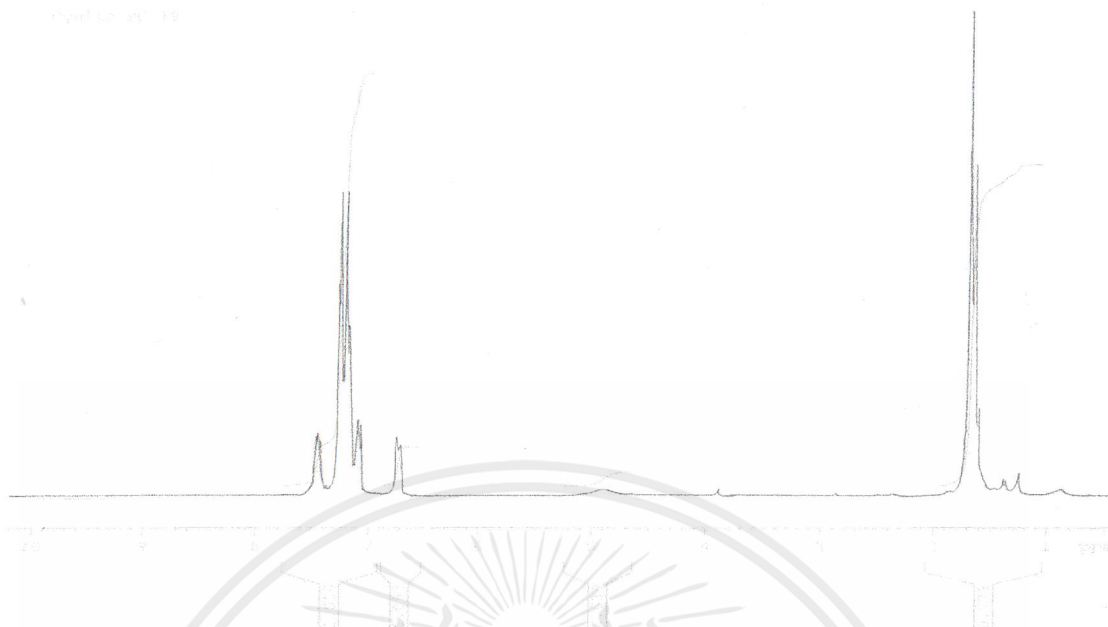


รูปที่ 9 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 1 ชม. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 10 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 3 ชม. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

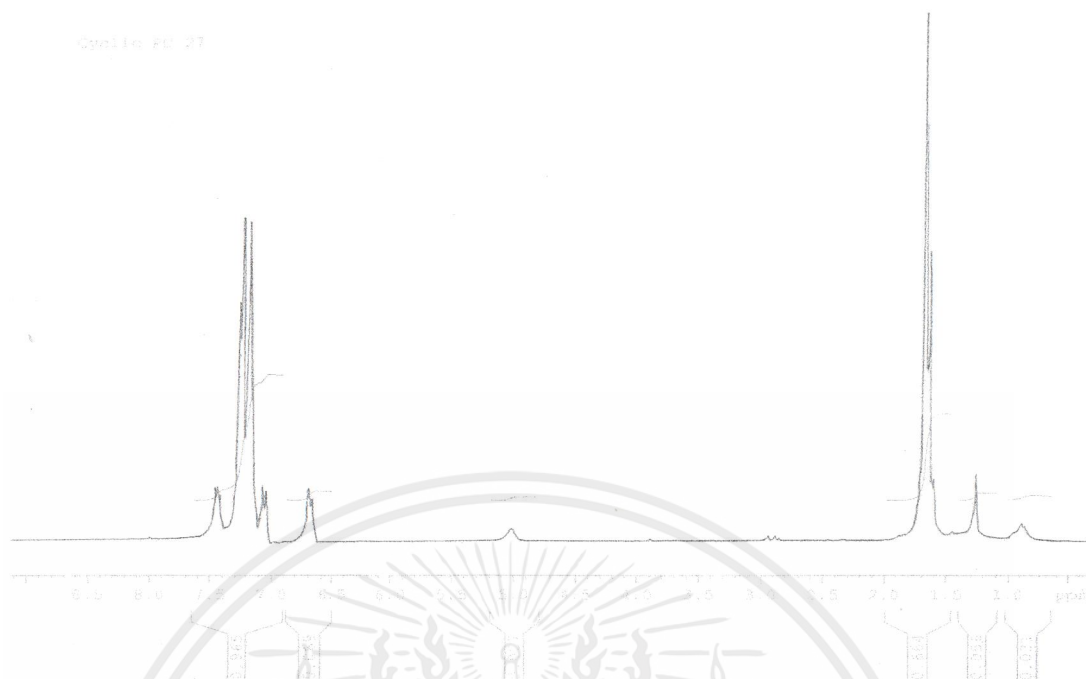


รูปที่ 11 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 6 ชม. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 12 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 1 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

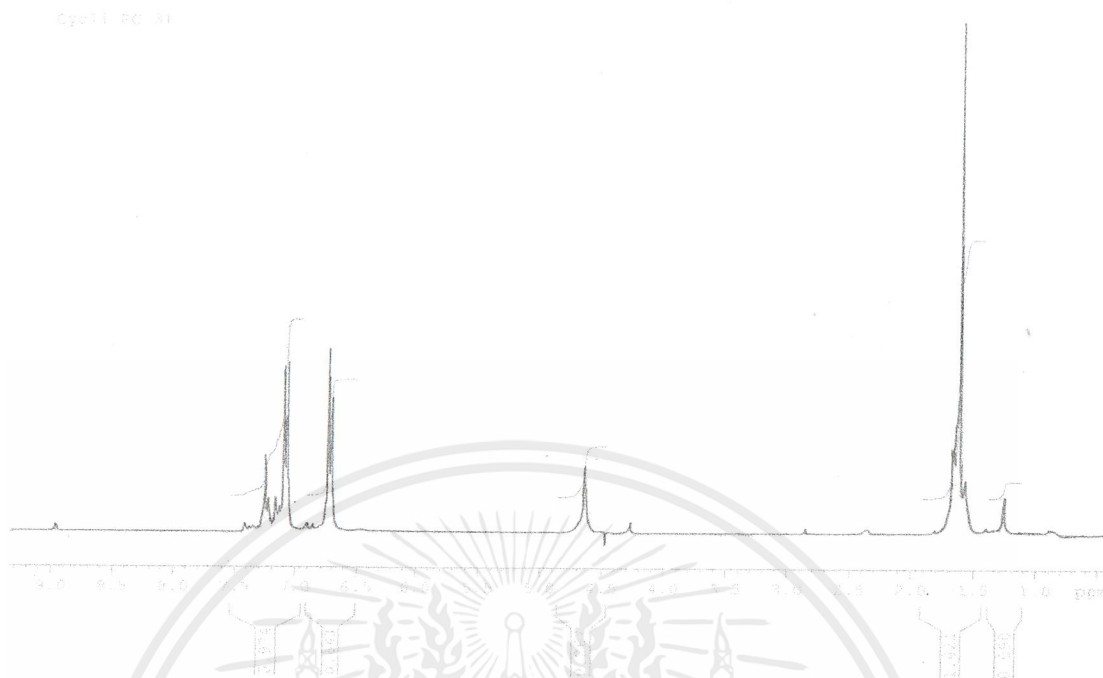


รูปที่ 13 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 2 วัน โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 14 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 6 ชม. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากการสกัด (ส่วน ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

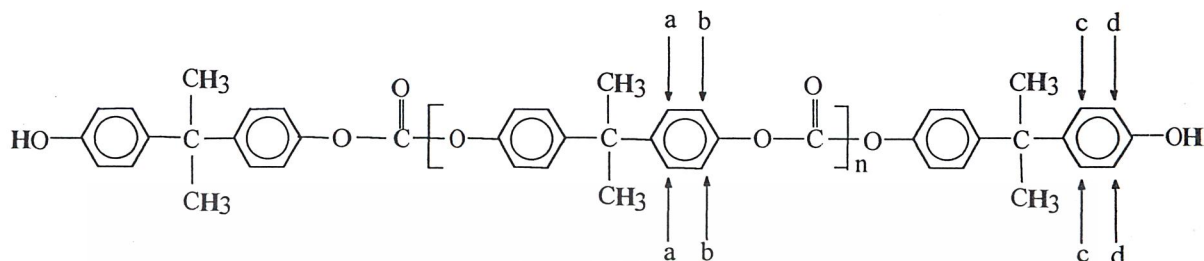


รูปที่ 15 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR เมื่อทำปฏิกิริยาใน o-dichlorobenzene 40 ml. เป็นเวลา 6 ชม. โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากการสกัด (ส่วน ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณที่ 1 การหาอัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่ต่อจำนวนหมู่ปลายสายโซ่ (ในกรณีคาดว่าเป็นสารประกอบประเภทวง)

- จากรูปที่ 4.1



สามารถคำนวณหาอัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ในสายโซ่ต่อจำนวนหมู่ปลายสายโซ่ได้จาก การนำค่า Integration ที่วงเบนซินในสายโซ่ (a และ b) นำมาหารด้วยค่า Integration ที่วงเบนซินที่ปลายสายโซ่ (c และ d)

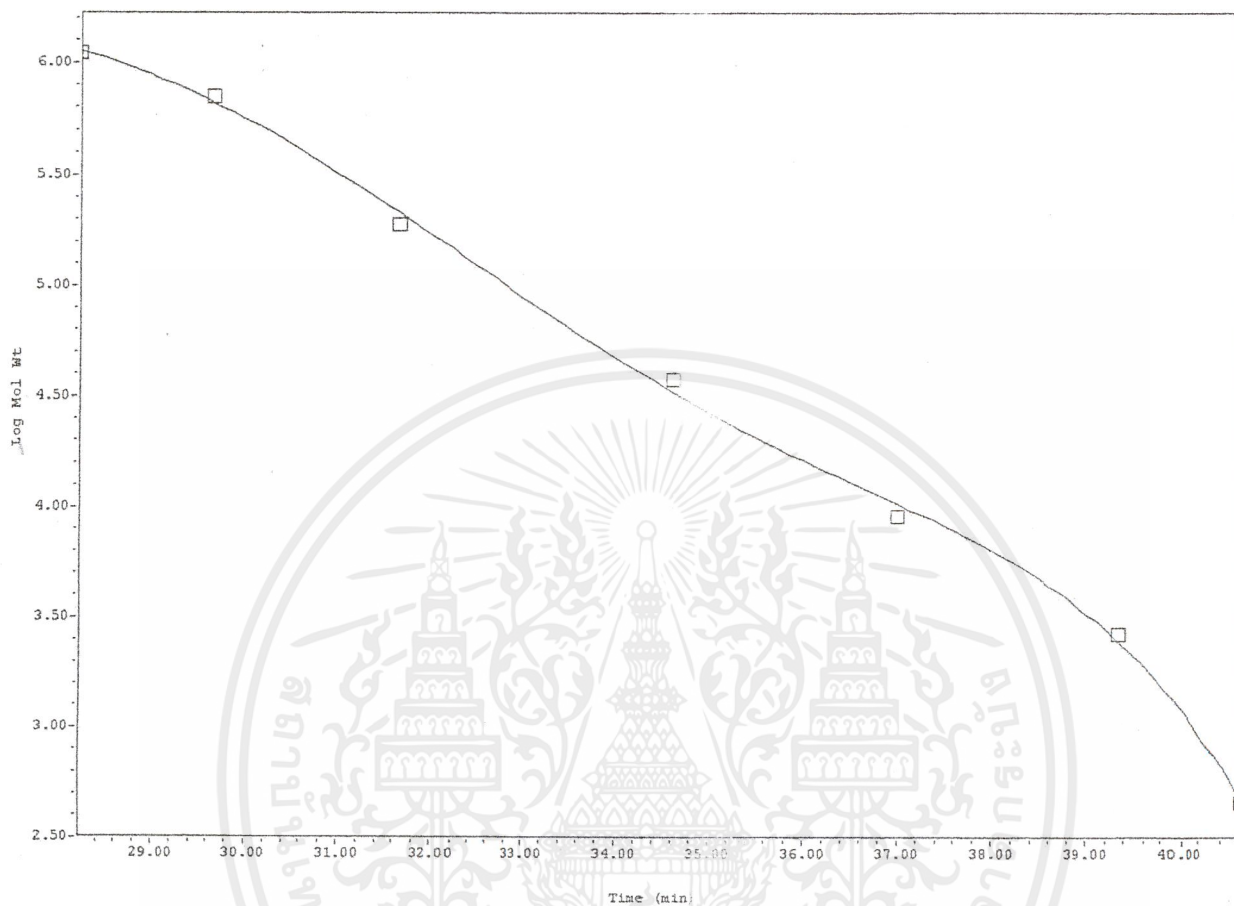
$$\begin{aligned} &\text{อัตราส่วนจำนวนหน่วยซ้ำ} \\ &\text{ของมอนอเมอร์ในสายโซ่ต่อ} \\ &\text{จำนวนหมู่ปลายสายโซ่} \end{aligned} = \frac{a+b}{c+d}$$

การคำนวณที่ 2 การคำนวณหาจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer จากเทคนิค NMR

- จากการคำนวณที่ 1 สามารถหาจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer ได้จากสมการดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer} &= \frac{a+b+c+d}{c+d} \\ &\text{หรือ} = \frac{a+b}{c+d} + 1 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ค



GPC Method Untitled

Point Table

#	Retention Time (min)	Elution Volume (ml)	Mol Wt (Daltons)	Log Mol Wt	Calculated Weight (Daltons)	% Residual	Manual	Ignore
1	28.217	28.217	1090000	6.037426	1114646	-2.211	No	No
2	29.650	29.650	706000	5.848805	653876	7.972	No	No
3	31.650	31.650	190000	5.278754	212820	-10.723	No	No
4	34.617	34.617	37900	4.578639	33160	14.293	No	No
5	37.000	37.000	9100	3.959041	10277	-11.455	No	No
6	39.350	39.350	2630	3.419956	2447	7.469	No	No
7	40.633	40.633	456	2.658965	467	-2.457	No	No

Point Table

#	Ignore [n]	Standard Type
1	No	Narrow
2	No	Narrow
3	No	Narrow
4	No	Narrow
5	No	Narrow
6	No	Narrow
7	No	Narrow

รูปที่ 1 กราฟมาตรฐานของเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชัน โครมาโทกราฟี (GPC)

ลำดับที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์(กรัม)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(มิลลิลิตร)	ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา	M_n	M_w	MWD	Retention time(min.)
1	<i>p</i> -toluene sulfonic acid	1:40	3 วัน	17526	47495	2.71	38.00
2	Tetraisopropyl orthotitanate	1:40	3 วัน	1934	3643	1.88	40.00
3	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	2498	4826	1.93	38.65
4	Dibutyltin oxide	1:10	3 วัน	2313	4308	1.86	39.95
5	Dibutyltin oxide	1:20	3 วัน	1988	3580	1.80	40.20
6	Dibutyltin oxide	1:30	3 วัน	2564	4898	1.91	38.75
7	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	2498	4826	1.93	38.65
8	Dibutyltin oxide	1:60	3 วัน	1618	2844	1.76	40.55
9	Dibutyltin oxide	1:40	30 นาที	2577	4724	1.83	38.75
10	Dibutyltin oxide	1:40	1 ชม.	1843	3319	1.80	38.60
11	Dibutyltin oxide	1:40	3 ชม.	2163	3867	1.79	39.00
12	Dibutyltin oxide	1:40	6 ชม.	1920	3506	1.83	40.30
13	Dibutyltin oxide	1:40	1 วัน	1955	3557	1.82	39.50
14	Dibutyltin oxide	1:40	2 วัน	2170	3977	1.83	40.00
15	Dibutyltin oxide	1:40	3 วัน	2498	4826	1.93	38.65

การคำนวณที่ 1 การคำนวณหาจำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer จากเทคนิค GPC

$$\text{จำนวนหน่วยซ้ำของมอนอเมอร์ใน linear oligomer} = M_n / M_{PC}$$

โดย M_{PC} คือ มวล โมเลกุลของพอลิคาร์บอนต่อนึ่งหน่วยซ้ำมีค่าเท่ากับ 254

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้