สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต พอลิเอทิลีนกลูตาเรต และพอลิเมอร์ร่วมโดยปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

นางสาวกมลวรรณ รัตนภักดิ์
นางสาวพนอ วรรณวงศ์
นางสาวศิริยา เจียมสกุล

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน...43893
วัน, เดือน, ปี...17 ต.ค. 2545

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

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2544

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) Poly(ethylene glutarate) and Their Copolymer by Ring – opening Polymerisation

Miss Kamonwan Rattanaphak
Miss Panor Wannawong
Miss Siriya Jiamesakul

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 อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต พอลิเอทิลีนกลูตาเรต และพอลิเมอร์ร่วมโดยปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง
โดย	นางสาวกมลวรรณ รัตนภักดิ์
	นางสาวพนอ วรรณวงศ์
	นางสาวศิริยา เจี่ยมสกุล
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

_____ หัวหน้าภาควิชาเคมี
(ผศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

คณะกรรมการสอบโครงงาน

_____ ประธานกรรมการ
(ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย)

_____ กรรมการ
(ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์)

_____ กรรมการ
(ดร.ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต พอลิเอทิลีนกลูตาเรต และพอลิเมอร์ร่วมโดยปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง
นักศึกษา	นางสาวกมลวรรณ รัตนภักดิ์
	นางสาวพนอ วรรณวงศ์
	นางสาวศิริยา เจี่ยมสกุล
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2544
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ

บทคัดย่อ

โครงงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเทคนิคการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclodepolymerisation) และการพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening Polymerisation) ของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) และพอลิเอทิลีนกลูตาเรต (poly(ethylene glutarate)) นอกจากนี้ยังศึกษาเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบเปิดวงของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยโครงงานวิจัยนี้มีทั้งหมด 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรตโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างไดเมทิลกลูตาเรตและเอทิลีนไกลคอลโดยใช้ทิทาเนียมไอโซพรอพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมตรี (FTIR) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และ เจลเพอมิเอชัน-โครมาโทกราฟี (GPC) พบว่าเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก ขั้นตอนที่ 2 เป็นการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ PET และพอลิเอทิลีนกลูตาเรต โดยใช้ออโธ-ไดคลอโรเบนซีนและคลอโรเบนซีนเป็นตัวทำละลายตามลำดับ โดยใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูง ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างทางเคมีเป็นสายโซ่วงแหวนที่มีมวลโมเลกุลเล็กลงเป็นองค์ประกอบหลัก โดยสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR NMR และ GPC ขั้นสุดท้ายเป็นการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่สอง รวมถึงการพอลิเมอร์ไรซ์ร่วมระหว่างผลิตภัณฑ์ทั้งสอง โดยให้ความร้อนในเตาเผาภายในสภาวะความเข้มข้นสูง โดยมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR NMR และ GPC พบว่าเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยายังไม่เพียงพอ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงไม่สมบูรณ์ซึ่งมีผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จึงไม่สูงมากนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	The Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene glutarate) and Their Copolymer by Ring-opening Polymerisation
Students	Miss Kamonwan Rattanaphak
	Miss Panor Wannawong
	Miss Siriya Jiamesakul
Department	Chemistry
Academic Year	2001
Special Project Advisor	Dr. Pathavuth Monvisade

Abstract

This project studied about cyclodepolymerisation and ring-opening polymerisation techniques of polyethylene terephthalate (PET) and poly(ethylene glutarate). In addition, it involved ring-opening copolymerisation of their cyclics. It concerned first with synthesis of poly(ethylene glutarate) by reaction between dimethyl glutarate and ethylene glycol in the presence of titanium isopropoxide as a catalyst. The product obtained was characterised by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC). It was found that molecular weight of the product is relatively low. The second step concerned with cyclodepolymerisation of PET and poly(ethylene glutarate) by refluxing each one in *o*-dichlorobenzene and chlorobenzene respectively and using dibutyltin oxide as a catalyst under high dilution condition. FTIR, NMR and GPC results proved that the product obtained are cyclic oligo(ethylene terephthalate)s and cyclic oligo(ethylene glutarate)s. Finally, each cyclic products and also their mixtures were ring-opening polymerized. It could be achieved by heating them in an oven under high concentration condition with dibutyltin oxide as a catalyst. FTIR, NMR and GPC results indicated that time and temperature used of these reaction seemed to be not satisfied, i.e., the reaction was not completed and brought about low molecular weight products.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย ทางผู้จัดทำโครงงานพิเศษจึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ดร.ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำตลอดจนให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานโครงงานพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์ และอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้คำปรึกษาในระหว่างการดำเนินโครงงานพิเศษ

ขอขอบพระคุณ คุณสุภัทร บานเย็น คุณกัญญา มงคลโภชน์ และเจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ช่วยอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการทำโครงงานพิเศษ

ขอขอบพระคุณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

อนึ่งยังมีบุคคลอีกหลายท่านนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว ผู้จัดทำโครงงานพิเศษขอกราบขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย

กมลวรรณ รัตนภักดิ์
พนอ วรรณวงศ์
ศิริยา เจี่ยมสกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ซ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงงาน	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของโครงงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงงานวิจัย	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	4
2.1 พอลิเอสเทอร์	4
2.1.1 อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์	5
2.1.2 อะโรมาติก พอลิเอสเทอร์	6
2.2 ปฏิกิริยาการปิดวง	8
2.3 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง	10
2.4 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูง	10
2.5 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม	11
2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง	12
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	13
บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน	
3.1 แผนงานการศึกษา	23
3.2 แผนการดำเนินงาน	23
3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	24
3.4 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน 27
3.5.1 การสังเคราะห์ Poly(ethylene glutarate) 27
3.5.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง 27
3.5.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 28
3.5.4 การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 30
บทที่ 4 ผลการทดลอง 31
4.1 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG) 31
4.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง 32
4.2.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ PET 32
4.2.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG) 35
4.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 36
4.3.1 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ PET 36
4.3.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ poly(ethylene glutarate) 39
4.4 การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ Cyclics PET และ Cyclic poly(ethylene glutarate) 41
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 45
5.1 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต 45
5.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง 45
5.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 45
5.4 การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ cyclic PET และ cyclic PEG 46
5.5 ข้อเสนอแนะ 47
ตารางการดำเนินงาน 48
เอกสารอ้างอิง 49
ภาคผนวก ก อินฟราเรดสเปกทรา 50
ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกทรา 76
ภาคผนวก ค โครมาโทรแกรมจากเครื่อง GPC 85
ภาคผนวก ง เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC 90

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต 6

รูปที่ 2.2 ขั้นตอนของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต 7

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ 8

รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลสองชนิด 9

รูปที่ 2.5 Macrolactonization of ω-hydroxyacid 9

รูปที่ 2.6 Cyclisation of dimethyl isophthalate and diol 9

รูปที่ 2.7 การเกิดสารประกอบประเภทวง (cyclic) ด้วยวิธี cyclodepolymerisation 10

รูปที่ 2.8 การเกิด lactone โดยใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม 12

รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงไอออนลบ 12

รูปที่ 2.10 สมดุลของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง 12

รูปที่ 2.11 Ring-opening Polymerisation of PBN cyclic 13

รูปที่ 2.12 Gel Permeation Chromatography traces of PBN (A) and PEN (B) cyclic oligomers 14

รูปที่ 2.13 Mass spectrometry analysis for PBN (A) and PEN (B) cyclic oligomers 14

รูปที่ 2.14 GPC traces of starting polyundecanoate (trace A) and cyclic oligoundecanoates (trace B) obtained by the CDP 16

รูปที่ 2.15 MALDI-TOF mass spectra for samples of (a) cyclic oligoundecanoates,(b) linear oligoundecanoates, (c) an expansion of part of the spectrum shown in (b). samples doped with potassium bromide 19

รูปที่ 2.16 GPC traces obtained using the 'oligomer' column of poly(hexylidene isophthalate) (a). The unusual peak profile arises because a substantial fraction of the sample has a molecular weight above the size exclusion limit of the column : the cyclic oligo(hexylidene isophthalate)s formed by the CDP of polymer 20

รูปที่ 2.17 MALDI-TOF mass spectrumof the cyclic oligo(hexylidene isophthalate)s formed by CDP of linear polymer 20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.18 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ macrocyclic aromatic ester ในสารละลายเจือจางสูง 21

รูปที่ 4.1 ตำแหน่ง α และ β โปรตอนในพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต 32

รูปที่ 4.2 สเปกทราของ FTIR โดย a. คือ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเรตที่ใช้กันโดยทั่วไปในเชิงการค้า b. คือ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่เป็นสารประกอบประเภทวงที่ได้จากปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และ c. คือ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่สังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 34

รูปที่ 4.3 สเปกทราของ FTIR โดย a. คือ พอลิเอทิลีนกลูตาเรตที่สังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ b. คือ พอลิเอทิลีนกลูตาเรตที่เป็นสารประกอบประเภทวงที่ได้จากปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และ c. คือ พอลิเอทิลีนกลูตาเรตที่สังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 36

รูปที่ 4.4 ตำแหน่ง α และ β โปรตอนในพอลิเอทิลีนกลูตาเรต 40

รูปที่ 4.5 ตำแหน่ง α และ β โปรตอนในแบบต่างๆที่ปรากฏอยู่ในพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต และพอลิเอทิลีนกลูตาเรต 42

รูปที่ 4.6 สเปกทราของ NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง a. คือ ผลิตภัณฑ์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต b. คือ ผลิตภัณฑ์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต และ c. คือ พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต และพอลิเอทิลีนกลูตาเรต 43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 สมบัติและการประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอสเทอร์ในงานทางด้านต่างๆ ในประเทศสหรัฐอเมริกา 4

ตารางที่ 2.2 Ring-opening Polymerisation carried out using the neat cyclic oligomers 17

ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่เกิดขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ในสภาวะต่างๆ 37

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ PEG ที่เกิดขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ในสภาวะต่างๆ 39

ตารางที่ 4.3 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่าง PET และ PEG ที่เกิดขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ในสภาวะต่างๆ 41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

CDP	Cyclodepolymerisation
DSC	Differential Scaning Calorimeter
$\overline{DP}$	องศาของการพอลิเมอไรซ์
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
MALDI-TOF	Matrix-assisted Laser Desorption Ionisation Time of flight
min	นาที
ml	มิลลิลิตร
µl	ไมโครลิตร
MS	Mass Spectrometry
M_w	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
PET	Poly(ethylene terephthalate)
ppm	ส่วนในล้านส่วน
ROP	Ring-opening Polymerisation
THF	Tetrahydrofuran
δ	chemical shift
υ	เลขคลื่น
^oC	องศาเซลเซียส
%	เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงงานวิจัย

คำว่า พอลิเมอร์ (Polymer) ถูกให้นิยามว่าเป็นสสารที่ประกอบด้วยโมเลกุลขนาดใหญ่และยาว เกิดจากการเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ของโมเลกุล "มอนอเมอร์" (Monomer) ซึ่งเป็นสารเคมีโมเลกุลเล็กที่สามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับโมเลกุลมอนอเมอร์ชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันแล้วเกิดเป็นสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ขนาดยาวและใหญ่ โดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า "ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน"[1]

อุตสาหกรรมพอลิเมอร์เริ่มต้นขึ้นเมื่อต้นศตวรรษที่ 19 จากการพัฒนาสมบัติของยางธรรมชาติ โดยนายโธมัส แฮนคอค ส่วนพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดแรกที่ไม่ได้เป็นอนุพันธ์จากยางธรรมชาติ คือ เบคคาไลท์ (Bakelite) หรือฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์ซึ่งสังเคราะห์โดยนายลีโอ เบคเคลแลนด์ จากนั้นวิวัฒนาการของวิทยาศาสตร์ทางพอลิเมอร์ก็มีมาอย่างต่อเนื่องในหลายประเทศ และในปี ค.ศ. 1939 ที่เป็นช่วงของสงครามโลกครั้งที่ 2 มีความต้องการวัสดุสังเคราะห์อย่างมากเพื่อทดแทนยางธรรมชาติที่กำลังขาดแคลน ด้วยเหตุผลนี้เองนักวิทยาศาสตร์จึงถูกกระตุ้นให้ทุ่มเทความสามารถในการศึกษาหาพอลิเมอร์ใหม่ๆ คิดค้นพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์รวมไปถึงตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้สามารถผลิตพอลิเมอร์ที่มีสมบัติตามที่ต้องการ และการคิดค้นพัฒนานี้ก็ดำเนินมาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน ซึ่งทำให้พอลิเมอร์กลายเป็นวัสดุที่มีความจำเป็นอย่างมากต่อชีวิตประจำวันของมนุษย์ในทุกวันนี้ ตัวอย่างเช่น เสื้อผ้าเครื่องนุ่งห่ม รถยนต์ อุปกรณ์ไฟฟ้า-สื่อสาร วัสดุเกษตรกรรม วัสดุก่อสร้าง บรรจุภัณฑ์ต่างๆ ล้วนเป็นการใช้พอลิเมอร์เป็นส่วนประกอบหลัก ทั้งนี้เนื่องจากพอลิเมอร์มีน้ำหนักเบา มีกระบวนการขึ้นรูปที่ง่าย นำมาใช้ได้ในหลายลักษณะอีกทั้งยังทำให้มีสีต่างๆ ได้มากมาย พอลิเมอร์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ พอลิเอสเทอร์ ซึ่งนำมาใช้กันมากในอุตสาหกรรมสิ่งทอและอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ แต่ข้อเสียหลักของพอลิเมอร์ก็คือ ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ทำให้เกิดปัญหาจากขยะพลาสติกมากมาย ถึงแม้การกำจัดขยะพลาสติกจะมีด้วยกันหลายวิธี เช่น การเผา การฝังกลบ แต่วิธีเหล่านี้ล้วนแต่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมทั้งสิ้น ดังนั้นการนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่จึงเป็นวิธีที่ใช้ในการแก้ปัญหาขยะจากพลาสติกที่น่าสนใจที่สุด แต่การนำพลาสติกมาผ่านกระบวนการเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่นั้นทำให้สมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของพลาสติก [2]

ดังนั้นโครงงานพิเศษนี้จึงเป็นการศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Poly(ethylene terephthalate), PET) โดยการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง แล้วทำการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง นอกจากนี้ยังศึกษาความเป็นไปได้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอ-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไรเซชันร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิเอทิลีนกลูตาเรต (Poly(ethylene glutarate)) ด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงเพื่อเป็นการพัฒนาเทคนิคในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

1.2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต พอลิเอทิลีนกลูตาเรต และพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตกับพอลิเอทิลีนกลูตาเรต

1.3 ขอบเขตของโครงงานวิจัย

ศึกษาถึงเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงและปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิเอทิลีนกลูตาเลต นอกจากนี้ยังนำวงโอลิโกเมอร์ ของทั้งสองชนิดนี้มาทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชัน พร้อมทั้งหาระยะเวลา และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดลองจะเป็นประโยชน์ต่อการศึกษา และพัฒนาสมบัติของพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ต่อไป

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงงานวิจัย

1.4.1 ทราบถึงสภาวะและกระบวนการที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

1.4.2 สังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มีสมบัติที่หลากหลายขึ้น

1.4.3 ทราบถึงความเป็นไปได้ในการนำเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง มาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1.5.1 ค้นคว้า และศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 วางแผนการดำเนินการทดลอง

1.5.3 ทำการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต (Poly(ethylene glutarate))

1.5.4 สังเคราะห์วงโอลิโกเมอร์ของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิเอทิลีนกลูตาเรต โดยใช้วิธีปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5.5 สังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิเอทิลีนกลูตาเลต โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

1.5.6 สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิเอทิลีนกลูตาเรต โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

1.5.7 ตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องมือทางเคมีต่างๆ

1.5.8 วิเคราะห์ผลจากการศึกษาทดลองและสรุปผลการทดลอง

1.5.9 เขียนรายงาน และเสนอผลงานวิจัย

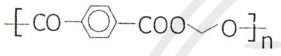
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

2.1 พอลิเอสเทอร์

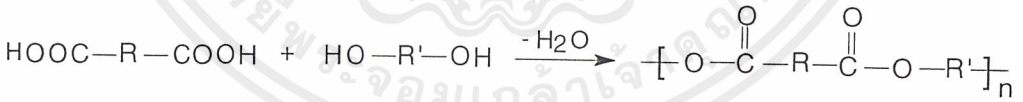
พอลิเอสเทอร์ (Polyester) เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาควบแน่นชนิดแรกซึ่งทำการศึกษาโดย Carothers และผู้ร่วมกลุ่มวิจัย[3] ในตอนต้นค.ศ. 1930 และเนื่องจากพอลิเอสเทอร์มีสมบัติที่มีความสามารถทนทานต่อการขัดถูเสียดสีได้ดี และมีอายุการใช้งานที่ยาวนานจึงถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในการผลิตเป็นเส้นใยและฟิล์ม ตัวอย่างของผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพอลิเอสเทอร์ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติและการประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอสเทอร์ในงานทางด้านต่างๆ ในประเทศสหรัฐอเมริกา [3]

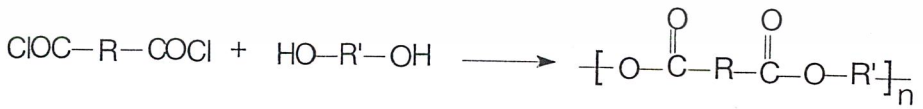
ชื่อ และ โครงสร้าง	ความหนาแน่น	T_m	T_g	การใช้งาน
 PET	1.36-1.38	265	70-80	เสื้อผ้า และ ขวดน้ำดื่ม
PBT	1.31	224	40	เฟอร์นิเจอร์
Kodel type	1.22-1.23	290-195	60-80	เฟอร์นิเจอร์

พอลิเอสเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่

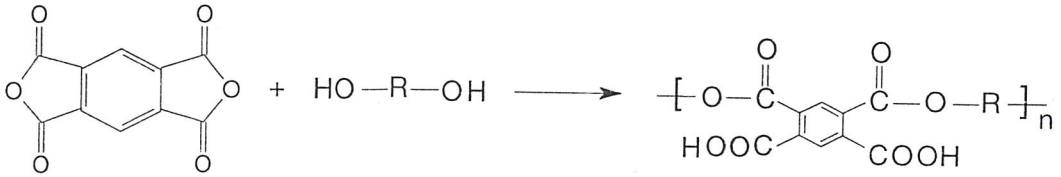
1. Melt Polymerisation



2. Ester Interchange

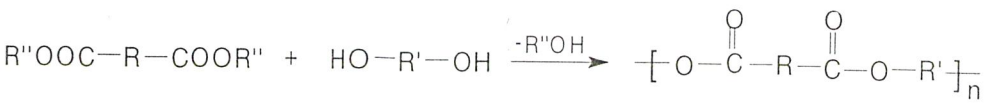


3. Ring – opening of Dianhydrides [3]



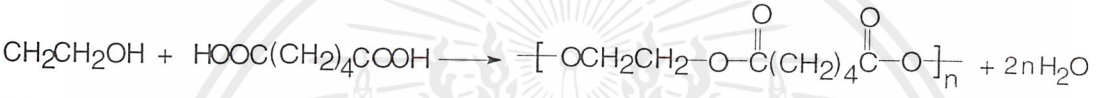
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Schotten-Baumann Reaction [3]



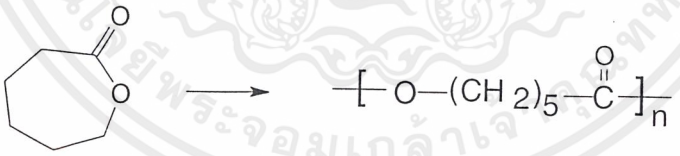
2.1.1 **อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์** (Aliphatic Polyester) [4]

อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์ สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerisation) ของไดแอซิด (Diacid) หรือไดเอสเทอร์ (Diester) กับไดออล (Diol) ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนอะดิเปด (Poly(ethylene adipate)) โดยการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างกรดอะดิปิค (Adipic acid) กับเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) โดยมีการขจัดโมเลกุลของน้ำออกจากปฏิกิริยา



Ethylene glycol Adipic acid Poly(ethylene adipate) Water

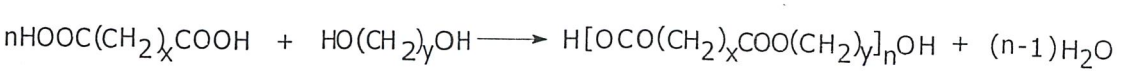
อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์ นิยมใช้เป็นสารมัธยันตร์ในการเตรียมพรีพอลิเมอร์ (Prepolymer) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูริเทน นอกจากนี้ อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์ยังสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวง เช่น ปฏิกิริยาการเปิดวงของ Ɛ-caprolactone ได้ poly-Ɛ-caprolactone เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่ง poly-Ɛ-caprolactone นี้ มักใช้เป็นสารมัธยันตร์ในการผลิตพอลิยูริเทน และใช้เป็นสารพลาสติไซเซอร์ที่ทำให้ PVC นิ่มตัว



Ɛ-caprolactone Poly-Ɛ-caprolactone

<u>การสังเคราะห์ อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์ เชิงเส้น</u> [5]

อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์ เชิงเส้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ซึ่ง Carothers สามารถสังเคราะห์ได้เป็นครั้งแรกโดยใช้เทคนิค เอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) โดยการใช้ dibasic acid ทำปฏิกิริยากับ glycol ในสภาวะที่ปราศจากตัวทำละลาย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่พอลิเมอร์ที่ได้จากวิธีการนี้ทำให้บริสุทธิ์ได้ยาก และสามารถสลายตัวได้ซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นวิธีการสังเคราะห์อีก 3 วิธี เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่

1. Acid chloride Synthesis

$$nClOC(CH_2)_xCOCl + HO(CH_2)_yOH \longrightarrow Cl[OC(CH_2)_xCOO(CH_2)_y]_nOH + (n-1)HCl$$

2. Acid Exchange

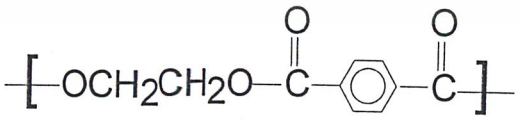
$$nHOOC(CH_2)_xCOOH + nCH_3COO(CH_2)_yOCOCH_3 \longrightarrow H[OCO(CH_2)_xCOO(CH_2)_y]_nOCOCH_3 + (n-1)CH_3COOH$$

3. Ester Exchange

$$nCH_3COO(CH_2)_xOCOCH_3 + nHO(CH_2)_yOH \longrightarrow CH_3[OCO(CH_2)_xCOO(CH_2)_y]_nOH + (n-1)CH_3OH$$

2.1.2 **อะโรมาติก พอลิเอสเทอร์** (Aromatic Polyester) [6]

พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต หรือ PET เป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นที่สำคัญ และเป็นพอลิเอสเทอร์ที่ผลิตกันมากที่สุดในเชิงการค้า ซึ่งสามารถใช้ได้ในหลายรูปแบบ เช่น ในรูปของเส้นใย ที่รู้จักกันดีในชื่อ Dacron ในรูปของฟิล์ม ที่เรียกว่า Mylar ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่เหนียว และแข็งแรง นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนา PET ชนิดที่มีการตกผลึกเร็วสำหรับใช้เป็นขวดบรรจุเครื่องดื่มประเภทคาร์บอเนต เนื่องจากมีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซต่ำ



<u>รูปที่ 2.1</u> โครงสร้างของ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET)

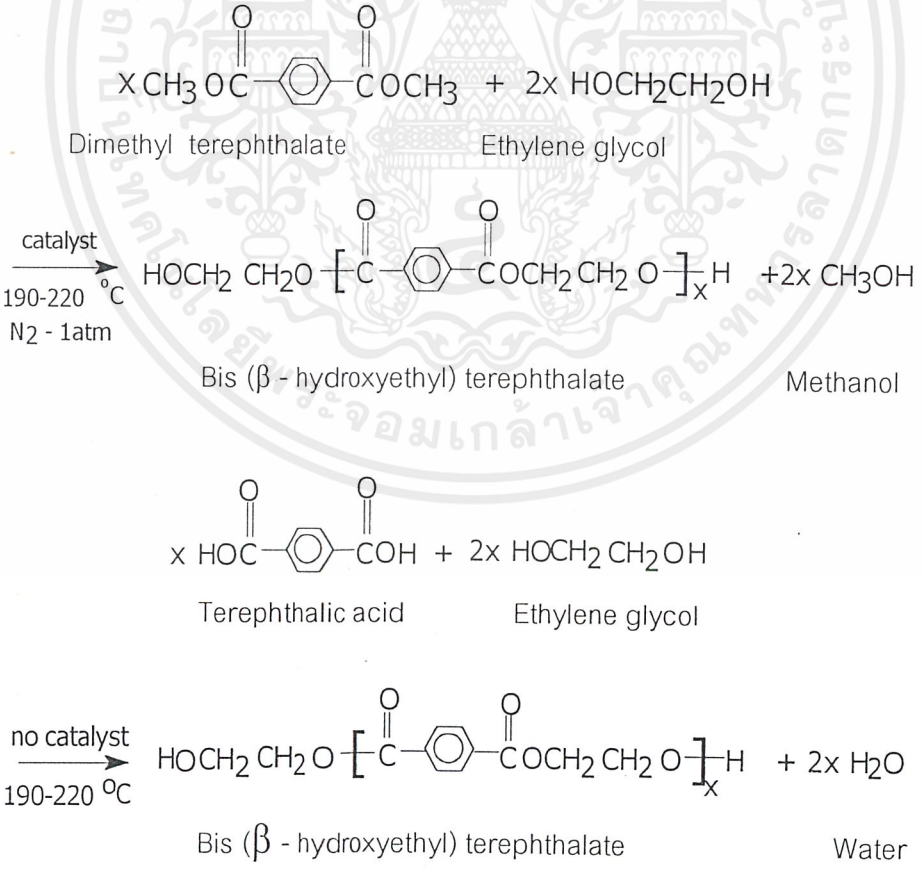
พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต สามารถเตรียมได้จากกระบวนการพอลิเมอไรซ์ 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกของกระบวนการจะเกิดเป็นสารประกอบโอลิโกเมอร์ ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) โดยตรงของ กรดเทเรพทาลิก (Terephthalic acid, TPA) และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) หรือการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ของ ไดเมทิล เทเรพทาเลต (Dimethyl terephthalate, DMT) กับ เอทิลีนไกลคอล โดยถ้าเริ่มจากไดเมทิล เทเรพทาเลต ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Acetates ของ Li, Ca, Mg, Zn, หรือ Pb, $Ti(OR)_4$, PbO ที่อุณหภูมิ 190–220°C และความดัน 1 บรรยากาศ ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน และมีการกำจัดเมทานอลออกระหว่างทำปฏิกิริยา แต่ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถ้าสารตั้งต้นเป็นกรดเทเรพทาลิก และเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่อุณหภูมิ 190–220°C และความดัน 2 บรรยากาศ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนพร้อมทั้งมีการกำจัดน้ำออกระหว่างการทำปฏิกิริยา ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยานี้ต่างให้สารประกอบโอลิโกเมอร์ตัวเดียวกันคือ Bis(β–hydroxyethyl) terephthalate (BHET)

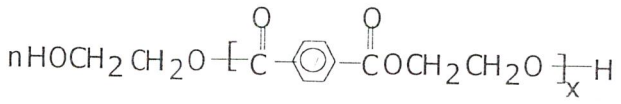
ส่วนในขั้นตอนที่สอง เกิดขึ้นจากการนำสารประกอบโอลิโกเมอร์ที่ได้ในขั้นตอนแรกมาใช้เป็นมอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน (Polycondensation) ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Sb acetate, Oxide ของ Sb, Ge, $Ti(OR)_4$ ที่อุณหภูมิ 275- 285°C โดยมีการกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกระหว่างการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นจะเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น

ขั้นที่ 1

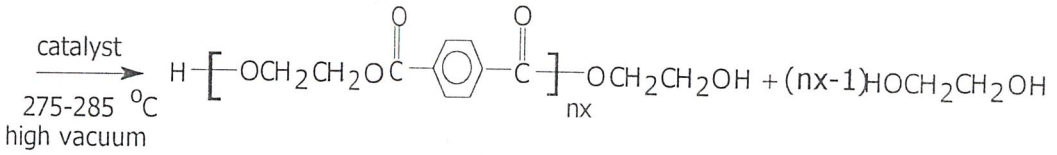


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 2



Bis (β - hydroxyethyl) terephthalate



Poly(ethylene terephthalate) Ethylene glycol

รูปที่ 2.2 ขั้นตอนของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET)

2.2 ปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) [7]

ประเภทของปฏิกิริยาการปิดวงแบ่งตามรูปแบบของสารตั้งต้นได้ดังนี้

1. ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่เกิดสารประกอบประเภทวง ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยา intramolecular cyclisation หรือ จากปฏิกิริยา intermolecular cyclisation (รูปที่ 3)

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่

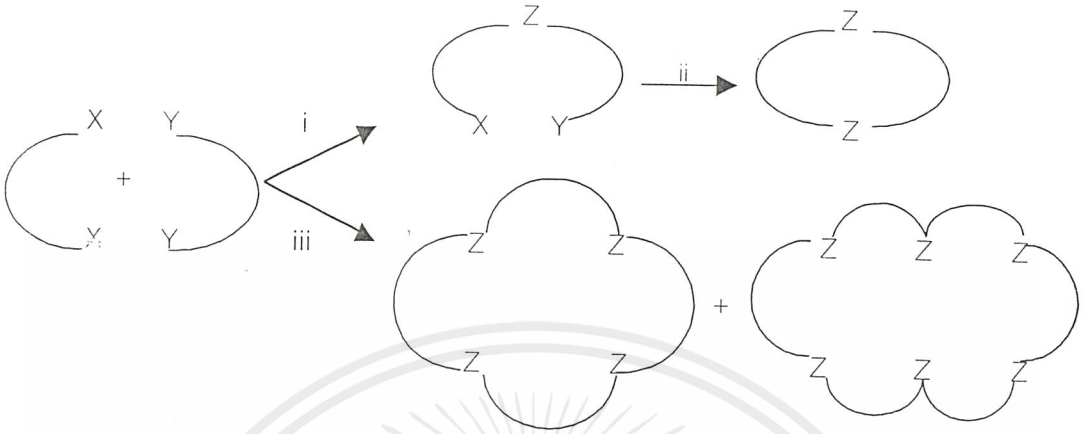
(i) intramolecular cyclisation

(ii) intermolecular cyclisation

2. ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลต่างชนิดกัน โดยอาจเกิดปฏิกิริยา intermolecular condensation ก่อนแล้วตามด้วยปฏิกิริยา intramolecular cyclisation เกิดเป็นสารประกอบ

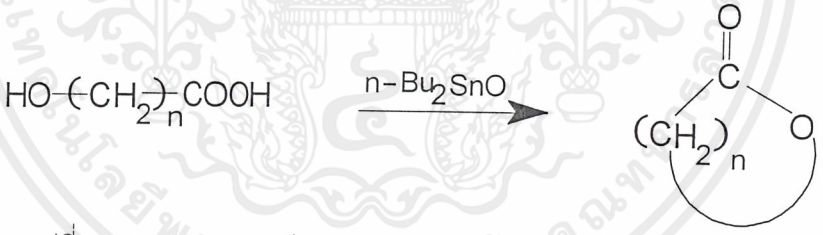
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประเภทวงหรืออาจเกิดปฏิกิริยาแบบ intermolecular cyclisation ให้สารประกอบประเภทวงที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (รูปที่ 2.4)



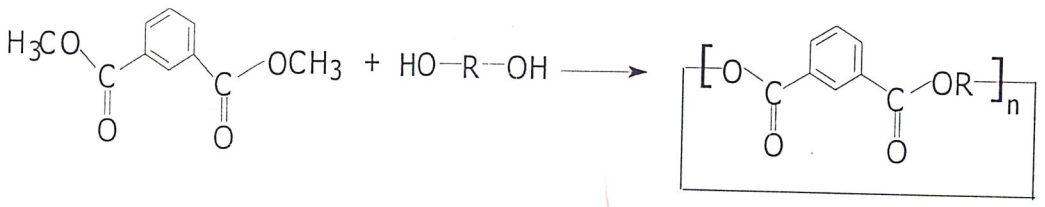
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลสองชนิด (i) intermolecular cyclisation (ii) intramolecular cyclisation (iii) วงขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้น

ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวงจากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบชนิดเดียวกัน เช่น การทำปฏิกิริยาการเปิดวงของ ω-hydroxyacid โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คือ lactone ที่มีขนาดวงต่างๆ (รูปที่ 2.5) [8]



รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์ Lactone จาก of ω-hydroxyacid

ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวงจากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบสองชนิด เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง dimethyl isophthalate กับ diol (รูปที่ 2.6) [9]

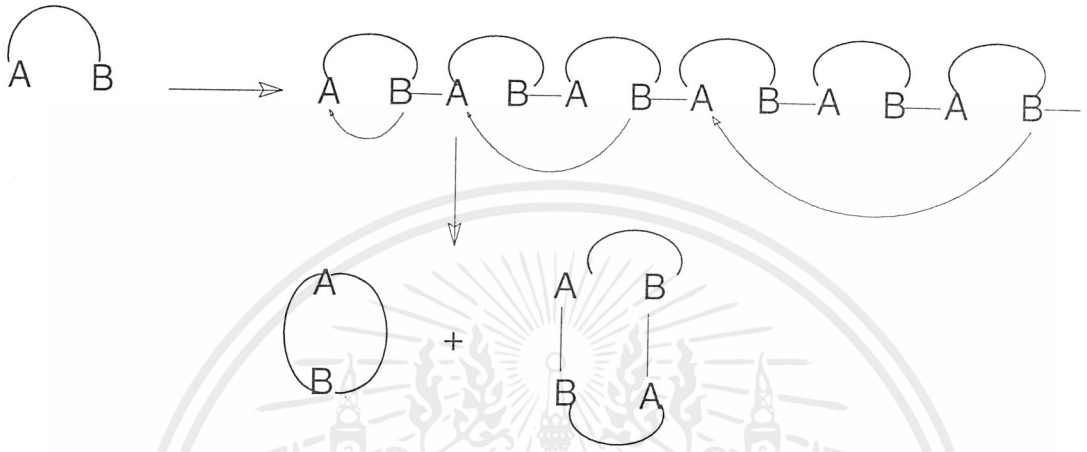


รูปที่ 2.6 Cyclisation of dimethyl isophthalate and diol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclodepolymerisation ; CDP) [7]

ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง เป็นเทคนิคหนึ่งในหลายๆ เทคนิคที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวง (Cyclic) หลักการของเทคนิคนี้ คือ การทำปฏิกิริยาภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction) ของพอลิเมอร์สายโซ่ตรงเกิดเป็นสารประกอบประเภทวงดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเกิดสารประกอบประเภทวง (cyclic) ด้วยวิธีการ cyclodepolymerisation

ดังนั้นผลิตภัณฑ์ cyclic ที่ได้จากวิธีนี้จะเป็น cyclic monomer cyclic dimer cyclic trimer และ cyclic oligomers ที่มวลโมเลกุลสูงขึ้น อย่างไรก็ตามอาจจะมีสารประกอบโอลิโก-เมอร์เชิงเส้นเกิดขึ้นได้บ้าง ดังนั้นถ้าต้องการให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์เป็น cyclic สูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควรจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction)

จากสภาวะที่ต้องการข้างต้น แนวความคิดของเทคนิคสภาวะความเจือจางสูง (High dilution) จึงถูกพัฒนาขึ้น ซึ่งจะกล่าวพอสังเขปในหัวข้อถัดไป

2.4 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution Method) [7]

การที่จะสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงจากโมเลกุลเชิงเส้นตรงที่มีหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่สองหมู่ขึ้นไปให้ได้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์สูงนั้นต้องอาศัยสภาวะสารละลายเจือจางสูง โดยสภาวะนี้อาศัยหลักการว่าเมื่อความเข้มข้นของสายโซ่โมเลกุลในตัวทำละลายต่ำ หมู่ปลายที่ว่องไวของสายโซ่โมเลกุลจะเกิดปฏิกิริยาแบบ intramolecular มากกว่าแบบ intermolecular condensation เนื่องจากในสภาวะสารละลายเจือจางสูงสายโซ่โมเลกุลแต่ละสายโซ่จะอยู่ห่างกันได้มากจนโอกาสที่สายโซ่โมเลกุลจะทำปฏิกิริยาข้ามโมเลกุลกันนั้นน้อย ดังนั้นโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาภายในโมเลกุลเดียวกันให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบประเภทวงจึงมีสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม (Pseudo-high Dilution) [7]

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยวิธีสภาวะเจือจางสูงจะให้ปริมาณของ ผลิตภัณฑ์น้อย ถ้าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาโดยวิธีการรีฟลักซ์ วิธีสภาวะความเจือจางเทียม (Pseudo-high dilution) สามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อให้ได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยทั่วไปสารตั้งต้นจะถูกเติมลงไปในปฏิกิริยาทีละน้อยเป็นระยะเวลานานระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา ทั้งนี้เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของสารที่มีหมู่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

พารามิเตอร์ที่มีความสำคัญสำหรับวิธีนี้ คือ อัตราการเติม (V_f) ซึ่งมีสัมพันธ์กับตัวแปรอื่นดังสมการที่ 1 [8]

$$\eta_c / \eta_m = 2 / [\, 1 + \sqrt{1+8\beta}\,] \qquad \text{.....1}$$

η_c = จำนวนโมลทั้งหมดของสารประกอบประเภทวง

η_m = จำนวนโมลทั้งหมดของสารที่มีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่

V_f = อัตราการเติม

$\beta = V_f k_p / k_R^2$

k_p, k_R นิยามจากสมการที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

$$\text{monomer} \xrightarrow{k_R} \text{cyclic monomer} \qquad \text{.....2}$$

$$2\ \text{monomer} \xrightarrow{k_P} \text{cyclic dimer} \qquad \text{.....3}$$

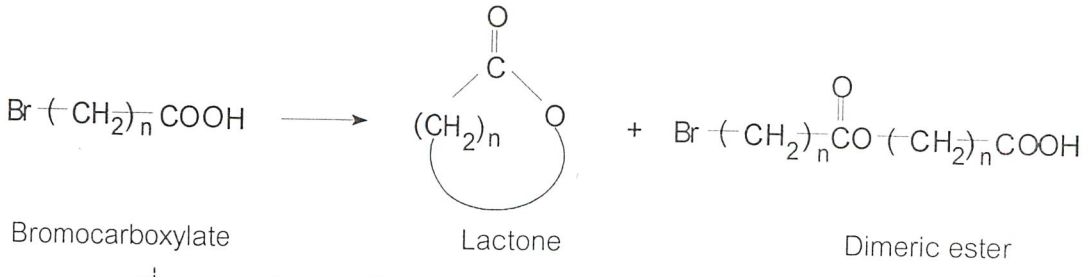
k_R = อัตราการเกิดสารประกอบ cyclic monomer

k_P = อัตราการเกิดสารประกอบ cyclic dimer

จากสมการจะเห็นว่าการที่จะควบคุมปฏิกิริยาให้เกิดปฏิกิริยาแบบปิดวงมากกว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ต้องมีการปรับอัตราการเติม (V_f) ให้มีค่าเหมาะสม

ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ทำในสภาวะความเจือจางเทียม เช่น การสังเคราะห์สารประกอบ lactone โดยเติมสารละลาย bromoacid ลงไปในตัวทำละลายที่มี K_2CO_3 หรือ hydroxide ผสมอยู่ โดยทำการเติมอย่างช้าๆ (อัตราการเติม 0.00066 (mol/l) / day) พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ คือ lactone ที่มีจำนวนคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ = 9 โดยมี เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 77% และผลิตภัณฑ์ร่วมที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยานี้ คือ dimeric ester ซึ่งเกิดจาก intramolecular reaction [8]

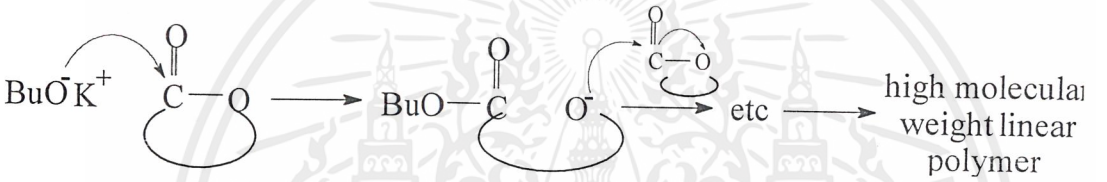
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์ Lactone โดยใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม

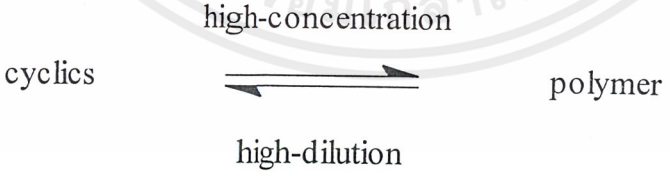
2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening Polymerisation; ROP) [7]

cyclic ester สามารถเกิดการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงผ่านไอออนบวกหรือไอออนลบ ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.9 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเปิดวงนั้น ถ้าเป็น cyclic monomer ที่มีวงขนาดเล็กจะขึ้นกับความเครียดภายในวงเป็นสำคัญ แต่ถ้าเป็น cyclic monomer ที่มีวงขนาดใหญ่การเปิดวงจะขึ้นกับความเกะกะของหมู่ข้างเคียงเป็นสำคัญ



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยไอออนลบ

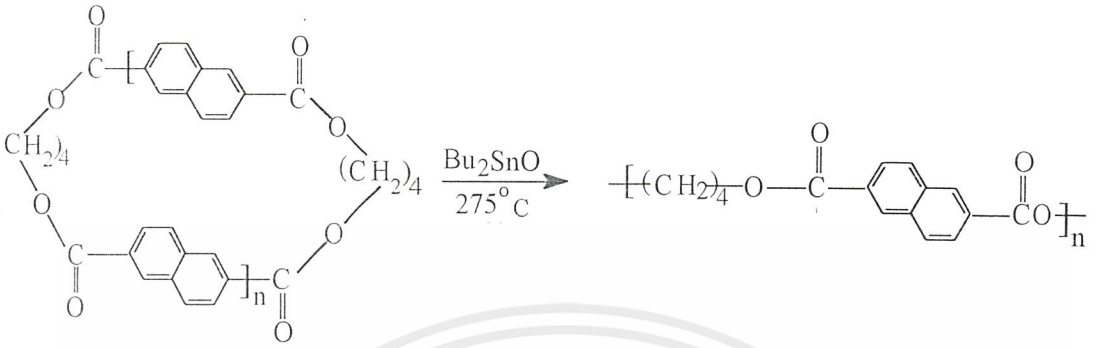
cyclic monomer ที่มีขนาดวงปานกลาง เช่น ε-caprolactone มีแนวโน้มที่จะไม่ให้องศาการพอลิเมอไรซ์ที่สูง เนื่องจากมีความเครียดภายในวงน้อย และวงขนาดใหญ่จะไม่มีผลของความเครียดภายในวง ดังนั้นจึงต้องทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงในสภาวะความเข้มข้นสูงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ระบบเกิดพอลิเมอไรซ์สูง ดังแสดงในรูปที่ 11[7]



รูปที่ 2.10 สมดุลของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.11 เป็นตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ Poly(butylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) cyclic (PBN) โดยใช้ dibutyltin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะความเข้มข้นสูง [10]



รูปที่ 2.11 Ring-opening Polymerisation of PBN cyclic

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

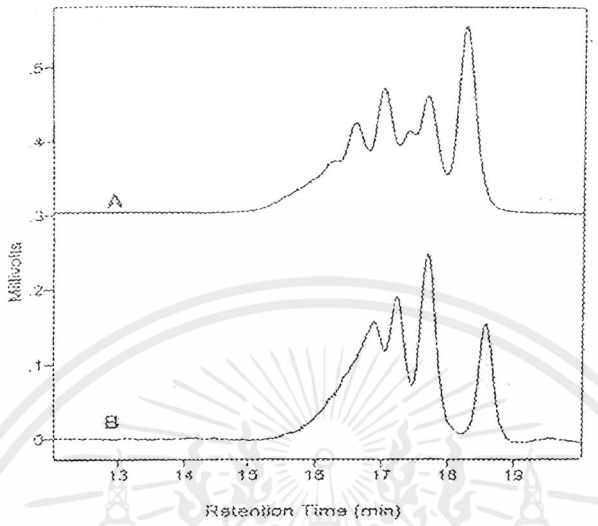
งานวิจัยของ P. Hubbard และ W. J. Brittain [10] เป็นการสังเคราะห์ cyclic poly (alkane 2,6-napthalenedicarboxylate) โดยวิธีการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของวงโอลิโกเมอร์ (Cyclic oligomers) โดยที่วงโอลิโกเมอร์ ดังกล่าวสามารถเตรียมได้จากพอลิเมอร์เชิงเส้นที่สังเคราะห์ได้จาก alkanediol และ 2,6 - napthalenedicarbonyl cholride ที่เตรียมได้จาก diacid กับ thionyl chloride โดยใช้ diazobicyclo [2.2.2] octane (DABCO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของการสังเคราะห์วงโอลิโกเมอร์ และยังทำหน้าที่เป็นตัวรับกรด (acid accepter) ด้วย

ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาให้เป็นวงนั้น ทำได้โดยการนำ 2,6-napthalendicarbonyl chloride 0.005 โมล มาทำปฏิกิริยากับ alkanediol ใน dichloromethane 10 ml ที่ 0°C โดยใช้ DABCO ลงไป 0.0125 โมล ในงานวิจัยนี้ alkanediol จะใช้ทั้ง butanediol และ ethanediol จากปฏิกิริยาระหว่าง 2,6-napthalenedicarbonyl chloride กับ butanediol ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Poly(butylene 2,6–naphthalenedicarboxylate) (PBN) ที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ 75% และเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ทำให้ทราบว่า มีพีกที่ได้จากเทคนิค IR ที่ 1716 cm^{-1} (C=O) และจากเทคนิค ^{1}H-NMR ที่ 200 MHz ค่า δ (200 MHz, CF_3COOD/ $CDCl_3$)ที่ได้ คือ 8.7 (2H, s) 8.1 (4H, m) 4.7 (4H, 2) และ 2.2 (4H, s) ppm ในขณะที่ถ้าใช้ ethylenediol แทน alkanediol จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Poly(ethylene 2,6–naphthalenedicarboxylate) (PEN) ประเภทวงร้อยละ 57

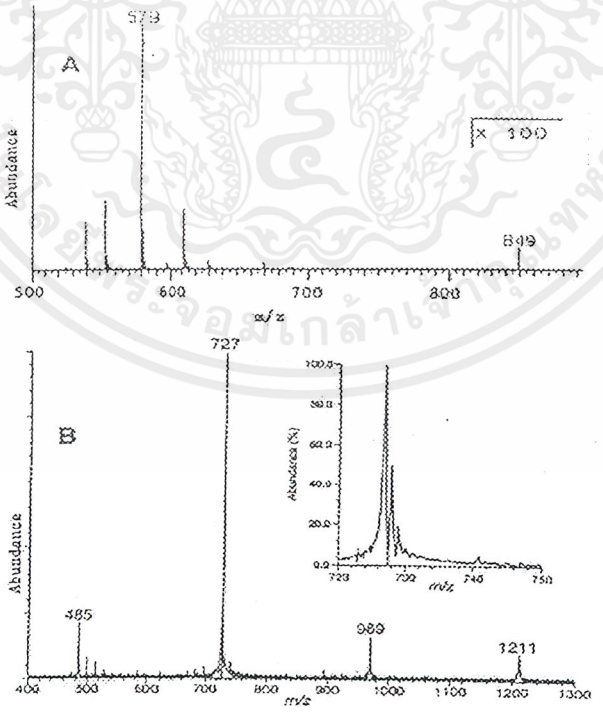
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และผลที่ได้จากการด้วยเทคนิค IR มีพีกที่ 1716 cm^{-1} (C=O) และ ค่า δ จาก ^{1}H- NMR ที่ 8.8 (2H, m) 8.2 (4H, m) 5.0 (4H, 2) และ 4.2 (4H, s) ppm

ผลที่ได้จาก GPC และ MS ของวงโอลิโกเมอร์ ของทั้ง 2 ชนิดนั้น แสดงได้ดังรูปที่ 2.12 และ 2.13 ตามลำดับ



รูปที่ 2.12 Gel Permeation Chromatography traces of PBN (A) and PEN (B) cyclic oligomers



รูปที่ 2.13 Mass spectrometry analysis for PBN (A) and PEN (B) cyclic oligomers

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

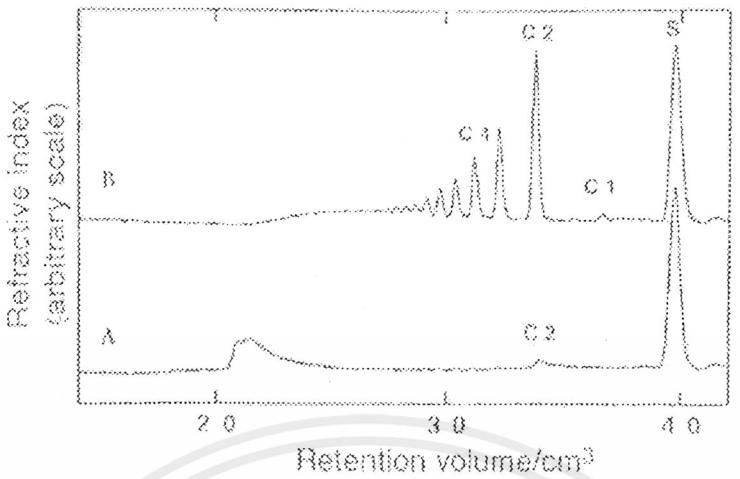
จากรูปที่ 2.12 ที่เป็นพีกที่ได้จากเทคนิค GPC ระบุว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้ง 2 ชนิดเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ และข้อมูลจาก MS ในรูปที่ 2.13A ระบุว่ามีพีกที่ m/z เท่ากับ 579 และ 849 ซึ่งเป็นพีกของ วงไดเมอร์และวงไตรเมอร์ ของ Poly(butylene 2,6 – naphthalenedicarboxylate) ตามลำดับ ส่วนในรูป 14B นั้น มีพีกที่ m/z เท่ากับ 485 727 969 และ 1211 ซึ่งเป็นพีกของวงไดเมอร์ วงไตรเมอร์ วงเตตระเมอร์และวงเพนตะเมอร์ ของ Poly (ethylene 2,6 - naphthalenedicorboxylate) ตามลำดับ

งานวิจัยของ C. L. Ruddick และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [11] ได้ทำการศึกษาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ พอลิเมอร์เชิงเส้นโดยเลือก polyundecanoate มาทำการวิจัย และทำการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของผลิตภัณฑ์วงที่ได้ ซึ่ง polyundecanoate เชิงเส้นนั้น สามารถเตรียมได้โดยการละลาย 11-Bromoundecanoic acid ในคลอโรเบนซีน จากนั้นเติม tetra–n-butylammonium hydroxide 40% w/v เพื่อทำให้เป็นกลางโดยมีฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C พร้อมกับปั่นกวนเป็นเวลา 36 ชั่วโมง ได้พอลิเมอร์เป็นของแข็งสีขาว จากนั้นทำปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการรีฟลักซ์พอลิ-เมอร์กับตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ในคลอโรเบนซีน ที่ 133°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และทำการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง โดยนำวงโอลิโกเมอร์ที่ได้มาละลายใน ไดคลอโรเบนซีน ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา dioxastannoxane ละลายอยู่ แล้วระเหยตัวทำละลายออก และนำไปให้ความร้อนในเตาเผาสุญญากาศ ที่ 170°C นาน 24 ชั่วโมง

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองข้างต้น นำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า จากการวิเคราะห์ผลของ GPC (รูปที่ 2.14A) พอลิอันเดคาโนเอท (Polyundecanoate) เชิงเส้นที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวนเท่ากับ 23200 และมีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก 41600 เมื่อทำการตรวจสอบด้วย DSC มีจุดหลอมเหลว และอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวเป็น 40°C และมากกว่า 193°C ตามลำดับ

สำหรับผลิตภัณฑ์วงโอลิโกเมอร์ที่ได้จากการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ Polyundecanoate ผลจากการวิเคราะห์ด้วย GPC (รูปที่ 2.14B) พบว่าพีกที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงลำดับที่มีนัยสำคัญของสารประกอบโอลิโกเมอร์ ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าน้ำหนักโมเลกุลของ Polyundecanoate ก่อนทำปฏิกิริยา (รูปที่ 2.14A)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 GPC traces of starting polyundecanoate (trace A) and the cyclic oligoundecanoates (trace B) obtained by the CDP

โอลิโกเมอร์แบบวงที่ได้ ยังนำมาทำการตรวจวิเคราะห์ด้วย ^{1}H-NMR เปรียบเทียบกับโอลิโกเมอร์เชิงเส้น ทำให้ทราบว่าโอลิโกเมอร์เชิงเส้นแสดงสัญญาณที่ 4.07 ppm เนื่องจาก $-CO_2CH_2-$ และ 3.39 เนื่องจากหมู่ $BrCH_2-$ ซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรด ส่วนสเปกตรัมของโอลิโกเมอร์ชนิดวงนั้นมีสัญญาณที่ 4.07 ppm โดยมีความเข้มของสัญญาณสูงกว่าโอลิโกเมอร์เชิงเส้น แต่สัญญาณที่ 3.39 ppm มีความเข้มที่น้อยกว่าโอลิโกเมอร์เชิงเส้น ซึ่งเป็นการชี้ให้เห็นว่าโมเลกุลโอลิโกเมอร์เกิดเป็นวงมากกว่า 94% ส่วนผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค FTIR ของโอลิโกเมอร์เชิงเส้น แสดงพีกของหมู่ ester carbonyl ที่ 1727 cm^{-1} และพีกที่ 1708 cm^{-1} เนื่องจากความเป็นกรดที่หมู่ปลาย ในขณะที่วงโอลิโกเมอร์แสดงพีกที่ 1729 cm^{-1} จะเห็นว่าทั้ง 2 เทคนิคนี้ให้ผลไปในทางเดียวกันว่า หลังจากทำปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แล้ว จะทำให้หมู่ปลายของพอลิเมอร์เชิงเส้นลดลง

และจากเทคนิค MALDI – TOF MS ในรูปที่ 2.15 แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์เชิงเส้นมีหมู่ –Br และ $–CO_2-$ เป็นหมู่ปลาย จะปรากฏพีกตั้งแต่ที่เป็น trimer ไปจนถึง 17- mer (รูปที่ 2.15b) ส่วนวงโอลิโกเมอร์นั้นมีพีกตั้งแต่ cyclic trimer (592) ถึง 14 – mer (2618) (รูปที่ 2.15a)

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงในสภาวะที่ใช้ในการทดสอบน้อยที่สุด คือ Lithium stearate ซึ่งสามารถศึกษาได้จากตารางที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ตารางที่ 2 Ring – opening Polymerisations carried out using the neat cyclic oligomers

Entry	Catalyst[a]	Reaction conditions		Molecular weights of product[c]		
		T/°C	t/h	M_n	M_w	M_w/M_n
1	Compound (14)	130	20	17 400	36 700	2.11
2	Compound (14)	130	92	34 500	78 400	2.29
3	Compound (14)	170	20	15 200	25 700	1.69
4	Compound (14)	170	48	46 200	81 600	1.77
5	Lithium stearate	170	24	5200	10 400	2.00

[a] As a film on a microscope slide cast from a dichloromethane solution of cyclic oligoundecanoates (2), obtained by the CDP of polymer (1). [b] 2 mol% of catalyst added. [c] By GPC relative to polystyrene standards.

งานวิจัยของนางสาว ชลาธร จันทร์ทัด และนาย ธีรวัฒน์ เฉลิมสุขศรี [7] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง และพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ PET (poly(ethylene terephthalate)) เพื่อเป็นการนำเอา PET กลับมาใช้ใหม่ โดยมีการหาสภาวะในการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงโดยใช้วิธีรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 179°C โดยมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง โดยหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในเตาเผาที่อุณหภูมิ 250°C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดิม

ในขั้นตอนการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ cyclic PET คือใช้ *o*-dichlorobenzene เป็นตัวทำละลาย ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 วันโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักพอลิเมอร์ต่อปริมาตรของตัวทำละลายเป็น 1 กรัม ต่อ 40 มิลลิลิตร ซึ่งสภาวะนี้จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ร้อยละ 76 และเมื่อวิเคราะห์จาก FTIR จะพบพีกที่ υ_{max} 1721cm^{-1} และ 1264 cm^{-1} คู่กับ 1090 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากหมู่ C=O และ C-O ตามลำดับ โดยที่ไม่พบพีกของ O-H เลย ส่วนผลที่ได้จากเทคนิค ^{1}H-NMR นั้น จะพบพีกที่ δ เท่ากับ 4.7 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm โดยไม่พบพีกของ O-H เช่นกัน และจาก MS จะพบวงโอลิโกเมอร์ ตั้งแต่ cyclic trimer ไปจนถึง 10-mer ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักจากการวิเคราะห์ผลจาก GPC เท่ากับ 1090 และมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ตรวจวิเคราะห์ด้วย DSC ที่ 320°C

ส่วนในขั้นตอนพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงนั้น เวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 60 นาทีซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ร้อยละ 84 และเมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย FTIR จะได้ υ_{max}ที่ 1256 1097 ซึ่งเป็นพีกของ C-O stretching และ 1716 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของ C=O stretching และมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกจากการวิเคราะห์ผลด้วย DSC เป็น 253°C และจาก ^{1}H-NMR จะพบพีกที่ δ เท่ากับ 4.8 (4H, s, CH_2) และ 8.1(4H, s, aromatic) ppm ซึ่งผลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

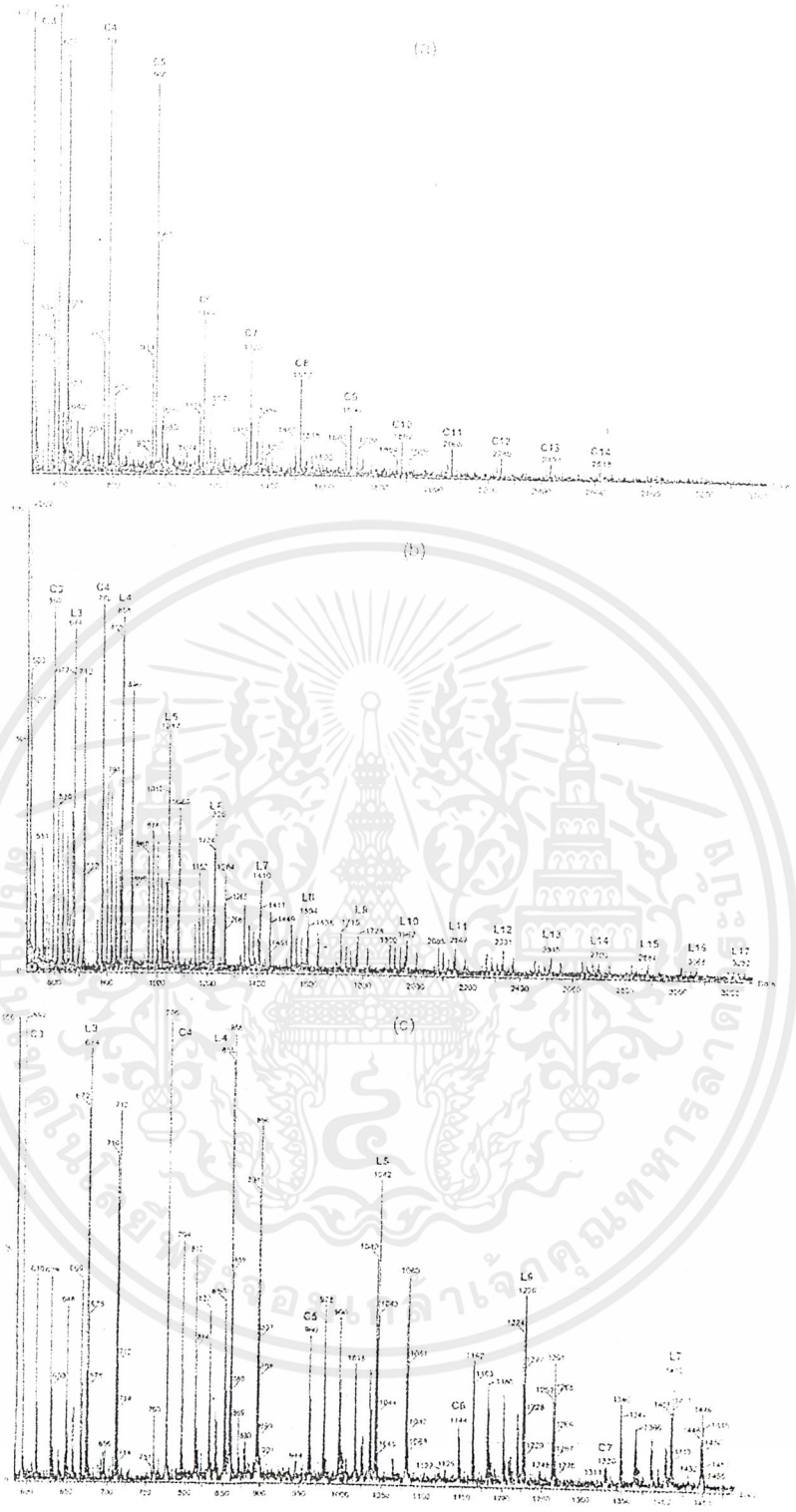
43893

ต่าง ๆ พบว่า PET ที่ได้จากปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงมีผลที่สอดคล้องกับ PET ก่อนทำปฏิกิริยา

งานวิจัยของ A.J. Hall และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [9] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Cyclic oligo(hexylene isophthalate)s โดยทำการละลาย Isophthalic acid 0.05 โมล ในน้ำกลั่น 30 cm^3 แล้วเติม Phenolphthalein 1% โดยน้ำหนัก (ในน้ำ) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ และเติมสารละลาย Tetra–n-butylammonium hydroxide ไปจนของผสมมีฤทธิ์เป็นเบส ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนนี้จะได้เป็นเกลือ Dicarboxylate ละลายอยู่ในสารละลาย จากนั้นเติม 1,6-Dibromohexane 0.05 โมล ที่ละลายใน Chloroform 50 cm^3 แล้วทำการรีฟลักซ์พร้อมกับปั่นกวนอย่างรุนแรงเป็นเวลา 78 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการแยกผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้โดยการตกตะกอนในเมทานอล จากนั้นกรองแล้วล้างตะกอนด้วยเมทานอล และทำให้แห้งที่ความดัน 20 mmHg อุณหภูมิ 50^{o}C เป็นเวลา Poly(hexylene isophthalate) ที่ได้คิดเป็นร้อยละ 72 เมื่อนำมาทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR พบว่ามีพีกเกิดขึ้นที่ค่า δ เท่ากับ 1.56 (4H, m) 1.85 (4H, m) 4.39 (4H, t) 7.55 (1H, t) 8.24 (2H, d) และ 8.70 (1H, m) ppm และผลที่ได้จากเทคนิค IR จะได้ค่า υ_{max} 2933 2896 2855 1721 1302 1237 729 cm^{-1} และจากการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC (รูปที่ 2.16a)

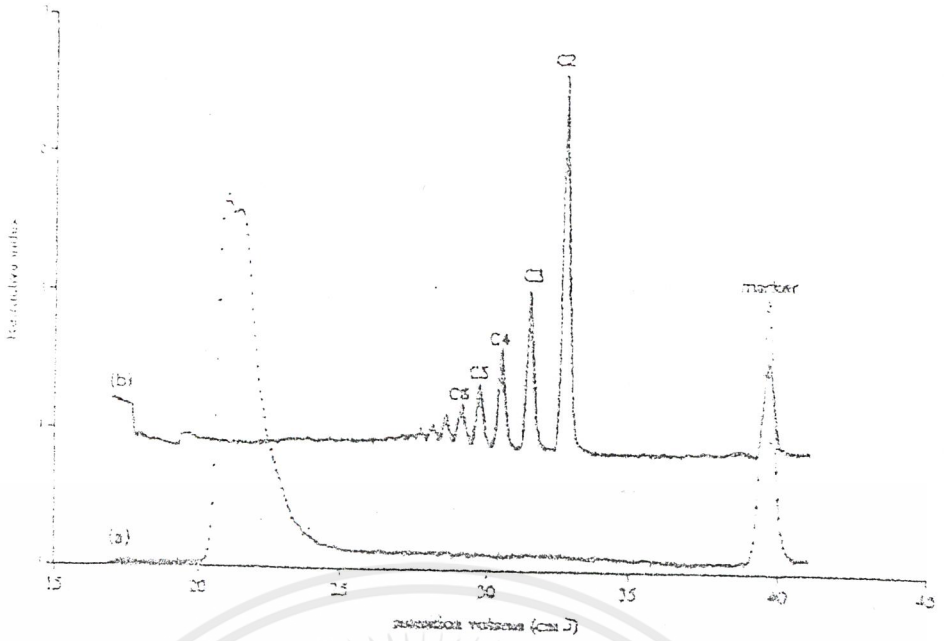
สำหรับขั้นตอนการการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงนั้น ทำได้โดยการรีฟลักซ์ Poly(hexylene isophthalate) ใน 1,2-Dichlorobenzene โดยใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 10 วัน แล้วทำให้แห้งที่ความดัน 20 mmHg ซึ่งจะได้ของแข็งสีขาวคิดเป็นร้อยละ 97 แล้วนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ โดยผลจากเทคนิคจะได้ค่า υ_{max} ที่ 2936 2861 1723 1309 1237 1142 1096 1074 และ 727 cm^{-1} ในเทคนิค ^{1}H-NMR ค่า δ เป็น 1.54-1.65 (4H, m) 1.84(4H, m) 4.34-4.41(4H, m) 7.57(1H, m) 8.25(2H,m) และ 8.70-8.74(1H, m) ppm ผลจากเทคนิค GPC (รูปที่ 2.16b) พบพีกแสดงลำดับอย่างมีนัยสำคัญของสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

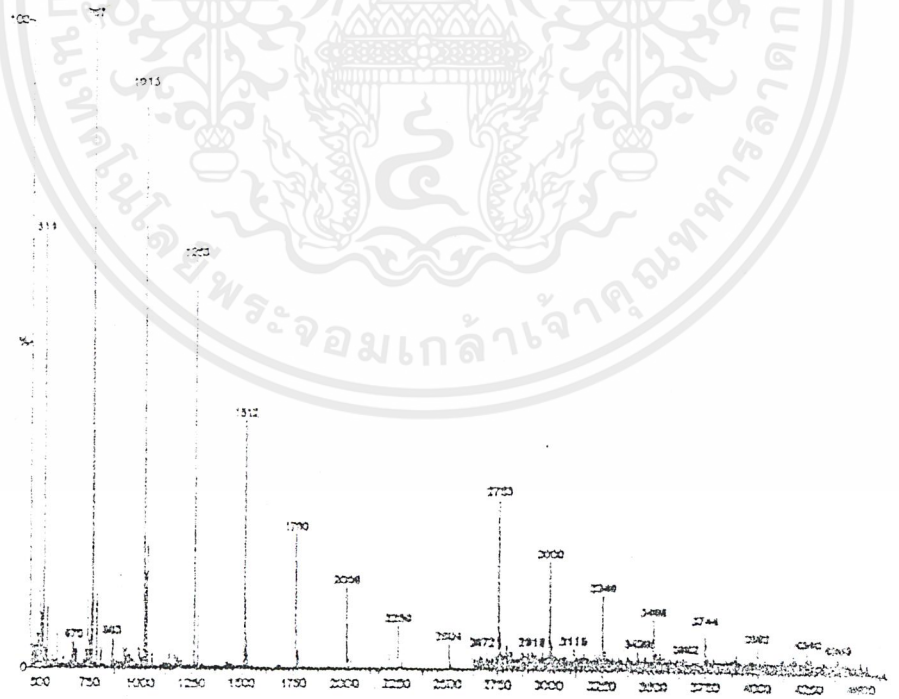


รูปที่ 2.15 MALDI –TOF mass spectra for samples of (a) cyclic oligoundecanoates, (b) linear oligoundecanoates, and (c) an expansion of part of the spectrum shown in (b). Samples doped with potassium bromide

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 GPC traces obtained using the "oligomer" column of poly(hexylidene isophthalate) (a). The unusual peak profile arises because a substantial fraction of the sample has a molecular weight above the size exclusion limit of the column: the cyclic oligo(hexylidene isophathalate)s formed by the CDP of polymer

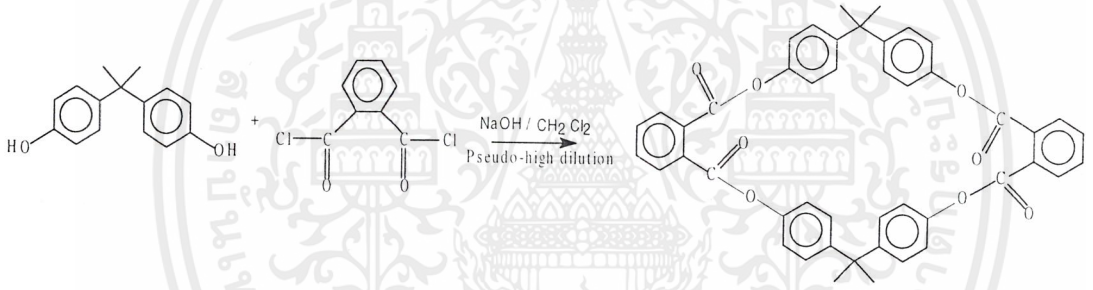


รูปที่ 2.17 MALDI – TOF mass spectrum of the cyclic oligo(hexylidene isophthalate)s formed by CDP of linear polymer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากเทคนิค MALDI – TOF MS ในรูปที่ 2.17 พบว่ามีพีกปรากฏอยู่ที่ m/z เท่ากับ 519 (cyclic dimer) 767 (cyclic trimer) 1015 (cyclic tetramer) 1263 (cyclic pentamer) 1512 (cyclic hexamer) 1760 (cyclic heptamer) 2008 (cyclic octamer) 2256 (cyclic nanomer) 2504 (cyclic decamer) 2753 (cyclic 11–mer) 3000 (cyclic 12–mer) 3249 (cyclic 13–mer) 3496 (cyclic 14–mer) 3744 (cyclic 15–mer) 3993 (cyclic 16-mer) 4240 (cyclic 17-mer)

งานวิจัยของ H. Jiang [12] และกลุ่มผู้ร่วมวิจัยได้ทำการสังเคราะห์และการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ macrocyclic aromatic ester โดยนำ Bisphenol A ผสมกับ *o*-phthaloyl dichloride ใน $NaOH/CH_2Cl_2$ ภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม แล้วทำการรีฟลักซ์พร้อมกับปั่นกวนเป็นเวลานานกว่า 5 ชั่วโมง แผนภาพของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงอยู่ดังรูปที่ 2.18 วงโอลิโกเมอร์ที่ได้จะอยู่ในชั้นสารละลายอินทรีย์ เมื่อนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้งแล้ว พบว่ามีผลิตภัณฑ์ cyclic คิดเป็นร้อยละ 94



<u>รูปที่ 2.18</u> ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ macrocyclic aromatic ester ในสารละลายเจือจางสูงเทียม

ไซคลิกไดเมอร์ที่ได้มีจุดหลอมเหลว 302-304^{o}C ผลที่ได้จากเทคนิค MS(FAB) คือ 717 $[M+H^+]$ เทคนิค IR พบพีกที่ค่า υ_{max} เท่ากับ 1746.2,1734.8 (C=O) 1600.9,1505.7 (aromatic) 1271.0,1248.4,1207.1,1170.6 (C-O-C) cm^{-1} ส่วนเทคนิค ^{1}H-NMR มีค่า δ ที่ 7.97 (m) 7.39 (m) 7.20 (d) 7.08(d) 1.67(s) ppm และ ^{13}C-NMR มีค่า δ ที่ 166.0 (carbonyl carbon) 148.6,148.1,131.6 (substituted aromatic) 131.7,129.5,127.9,120.8 (unsubstituted aromatic) 42.6 (quaternary carbon) และ 31.0 (methyl groups) ppm

หลังจากนั้นนำวงไดเมอร์มาเตรียมพอลิเมอร์โดยวิธี Melt polymerisation โดยนำวงไดเมอร์ 2.79 มิลลิโมล มาผสมกับ Tetrabutylammonium Tetraphenylborate 0.56 มิลลิโมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อทำให้แห้ง และทำการพอลิเมอไรซ์ที่ 310°C ในบรรยากาศไนโตรเจน นาน 40 นาที ซึ่งผลของพอลิเมอร์ที่ได้มีความหนืด 0.48 dl/g น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 96000 และ 51000 ตามลำดับ ผลจากเทคนิค IR เมื่อทำเป็นฟิล์ม ได้ค่า υ_{max} เป็น 2968.8 ($-CH_3$) 1765.3,1731.8 (C=O) 1597.6,1579.3,1504.5 (aromatic) 1275-1160 (C-O-C) cm^{-1} และ ^{13}C-NMR ค่า δ ที่ 165.8 (carbonyl) 148.6,148.0,131.7 (substituted aromatic) 131.7,129.5,127.9,120.9 (unsubstituted aromatic) 42.5 (quaternary carbons) และ 30.9 (methyl groups) ppm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 แผนงานการศึกษา

โครงงานพิเศษนี้ศึกษาการทำปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และเทคนิคการทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง อีกทั้งยังมีการศึกษาการทำปฏิกิริยาการโคพอลิเมอไรซ์ ด้วยเทคนิคดังกล่าว เพื่อเป็นแนวทางในการนำพอลิเมอร์กลับมาใช้ใหม่ และปรับปรุงสมบัติทางด้านการละลาย ย่อยสลาย และลดความแข็งเปราะของพอลิเมอร์

3.2 แผนการดำเนินงาน

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์อะลิฟาติก พอลิเมอร์

- ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

ตอนที่ 2 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง

- ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

ตอนที่ 3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

- การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยระยะเวลาที่แตกต่างกัน
- การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน
- ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (DSC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

ตอนที่ 4 การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

- การทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยระยะเวลาที่แตกต่างกัน
- การทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน
- ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (DSC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต (PET) ยี่ห้อสยาม ของบริษัท ทีทีซี น้ำดื่มสยาม จำกัด
2. ไดบิวทิลทินออกไซด์ (Dibutyltin oxide) (FLUKA)
3. ทิทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium isopropoxide) (FLUKA)
4. ออโธ-ไดคลอโรเบนซีน (*o*-dichlorobenzene) เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
5. คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene) เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
6. ไดเมทิลกลูตาเรต (Dimethyl glutarate) เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
7. เอทีลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เกรดวิเคราะห์ (CARLO ERBA)
8. พาราฟินออยล์ (Paraffin oil) (CARLO ERBA)
9. คลอโรฟอร์ม (Chloroform) เกรดการค้า
10. อะซีโตน (Acetone) เกรดการค้า
11. ไนโตรเจนเหลว
12. เตตระไฮโดรฟิวแลนด์(THF) เกรด HPLC (LAB-SCAN)
13. สารมาตรฐานพอลิสไตรีน (TOSOH)

A – 300	$M_w = 4.56 \times 10^2$
A – 2500	$M_w = 2.63 \times 10^3$
F – 1	$M_w = 9.10 \times 10^3$
F – 4	$M_w = 3.79 \times 10^4$
F – 20	$M_w = 1.90 \times 10^5$
F – 80	$M_w = 7.06 \times 10^5$
F – 128	$M_w = 1.09 \times 10^6$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องเจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeatioon Chromatography)

รุ่น Water 150-C ของบริษัท MILLIPORE คอลัมน์เป็น Water Styragel™ (HT3) ขนาด 7.8x300 mm ของบริษัท MILLIPORE วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลในช่วง 500-30,000 ใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน ของบริษัท TOSOH

- สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

สารละลาย	: เตตระไฮโดรฟิวแลนด์ (THF)
อุณหภูมิ detector	: 45°C
อุณหภูมิ injector	: 45°C
อุณหภูมิ column	: 35°C
อัตราการไหล	: 0.3 ml/min
ปริมาณในการฉีด	: 200 µl
เวลาในการวิเคราะห์	: 1 ชั่วโมง
Detector	: Reflective index detector

2. เครื่องดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter)

รุ่น DSC7 ของบริษัท Perkin

- สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

ช่วงอุณหภูมิในการวิเคราะห์	: -50°C-340°C
อัตราการให้ความร้อน	: 20°C/min
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน	: 20 ml/min
ปริมาณสารตัวอย่าง	: ≈ 5 mg

3. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

รุ่น IFS28 ของบริษัท Bruker เตรียมตัวอย่างโดยวิธีอัดด้วยโพแทสเซียมโบรไมด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

รุ่น NMR 300 Ultra Shield ของบริษัท Bruker เป็นเครื่อง ^{1}H-NMR ความถี่ 300 MHz Chemical shifts อยู่ในหน่วย ppm ใช้เตตระเมทิลสไตรีน (TMS) เป็นมาตรฐาน

5. เครื่องระเหยตัวทำละลาย (rotary evaporater)	Rotavapor R-114	(BUCHI)
6. เครื่องชั่งอย่างละเอียด	205 A	(PRESISA)
7. เครื่องกรองลดความดัน	B-169	(BUCHI)
8. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น	M 21/1	(FRAMO)
9. ตู้อบลดความดัน (vacuum oven)	MODEL 273800	(HOTPACK)
10. เตาเผา	MTF 12/25/25	(CARBOLITE)

11. แท่งแม่เหล็ก
12. กระดาษกรองเบอร์ 1
13. ขวดก้นกลม
14. ขวดสามคอ
15. คอนเดนเซอร์
16. บีกเกอร์
17. เทอร์โมมิเตอร์
18. ขาตั้งพร้อมที่จับ
19. แท่งแก้วคน
20. ช้อนตักสาร
21. กระบอกตวง
22. กรวย
23. หลอดแก้วขนาด 0.6 นิ้ว
24. กระจกนาฬิกา
25. กระบอกใส่ไนโตรเจนเหลว
26. มอเตอร์พร้อมใบพัดปั่นกวน
27. ปั๊ม
28. เทอร์โมสตัท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG)

1. ชั่งไดเมทิลกลูตาเรต 40 กรัม (249.73 มิลลิโมล)
2. ชั่งเอทิลีนไกลคอล 16.48 กรัม (249.73 มิลลิโมล)
3. ชั่งทิทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ 0.2 กรัม (0.5 %โดยน้ำหนัก)
4. เทสารทั้งสามชนิดลงในขวดสามคอขนาด 100 มิลลิลิตร
5. ต่อใบพัด ชุดเทอร์โมสตัท และชุดกลั่นเข้ากับขวดสามคอ
6. ให้ความร้อนโดยใช้ทรายที่อุณหภูมิ 150^{o}C พร้อมทั้งทำการปั่นกวนเป็นเวลา 3 วัน
7. ทำการลดความดันของปฏิกิริยา และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 170^{o}C เป็นเวลา 1 วัน
8. หยุดปฏิกิริยา และทิ้งสารผสมให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
9. ละลายพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยสารละลายคลอโรฟอร์ม
10. เทสารละลายลงในกรวยแยกแล้วค่อยๆหยดลงในเมทานอล 600 มิลลิลิตร ที่มีการปั่นกวน เพื่อทำการตกตะกอน
11. แยกเอาชั้นสารละลายใสออก และเก็บชั้นที่เป็นของเหลวหนืด
12. อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 70^{o}C
13. ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

ตอนที่ 2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

1. การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ PET
   1.1 ชั่งขวด PET ที่ตัดแล้ว 1 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร
   1.2 ตวง ออโธ-ไดคลอโรเบนซีน 40 มิลลิลิตร (1:40 กรัมของพอลิเมอร์ต่อมิลลิลิตรของตัวทำละลาย)
   1.3 ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.039 กรัม (3%โมลของพอลิเมอร์คิดเทียบต่อ repeating unit)
   1.4 ให้ความร้อนแก่ของผสมโดยใช้อ่างน้ำมันพาราฟินที่อุณหภูมิประมาณ 179^{o}C (จุดเดือดของตัวทำละลาย) พร้อมทั้งทำการปั่นกวนเป็นเวลา 2 วัน
   1.5 ทิ้งไว้ให้เย็นจนมีอุณหภูมิประมาณ 75^{o}C
   1.6 ทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
   1.7 นำส่วนที่เป็นสารละลายไปแยกตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องระเหยตัวทำละลาย จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.8 อบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เป็นเวลา 3 วัน

1.9 ชั่งน้ำหนักและหาเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

1.10 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

2. การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเอทิลีนกลูตาเรต

2.1 ชั่งพอลิเอทิลีนกลูตาเรตที่สังเคราะห์ได้ 1 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลม100 มิลลิลิตร

2.2 ตวงคลอโรเบนซีน 60 มิลลิลิตร (1:60 กรัมของพอลิเมอร์ต่อมิลลิลิตรของตัวทำละลาย)

2.3 ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.047 กรัม (3%โมลของพอลิเมอร์คิดเทียบต่อ repeating unit)

2.4 ให้ความร้อนแก่ของผสมโดยใช้อ่างน้ำมันพาราฟินที่อุณหภูมิ 130°C (จุดเดือดของตัวทำละลาย) พร้อมทั้งทำการปั่นกวนเป็นเวลา 5 วัน

2.5 ทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน

2.6 นำส่วนที่เป็นสารละลายไปแยกตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องระเหยตัวทำละลาย ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล

2.7 อบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เป็นเวลา 3 วัน

2.9 ชั่งน้ำหนักและหาเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

2.10 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

<u>ตอนที่ 3</u> การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

1.การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ PET

1.1 ชั่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตอนที่ 2 ข้อ1 มา 0.1 กรัม

1.2 ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.0039 กรัม (3%โมลของพอลิเมอร์คิดเทียบต่อ repeating unit)

1.3 นำผลิตภัณฑ์และไดบิวทิลทินออกไซด์มาผสมกันแล้วละลายด้วยคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อย ผสมให้ละลายเข้ากัน แล้วใส่ในหลอดทดลองขนาดเล็ก

1.4 นำหลอดทดลองที่ใส่ของผสมมาระเหยเอาคลอโรฟอร์มออก

1.5 ทำให้หลอดทดลองที่ใส่ของผสม อยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยใช้ vacuum pump

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.6 นำเข้าเตาเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 5 นาที 10 นาที และ15 นาที

1.7 ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 255°C 260°C 265 °C ตามลำดับ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที 10 นาที และ15 นาที

1.8 ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กำจัดสารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก โดยล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์ม แล้วทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน

1.9 ชั่งน้ำหนักและหาเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

1.10 ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วย เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR) เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (DSC)

2. การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนกลูตาเรต

2.1 ชั่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตอนที่ 2 ข้อ 2 มา 0.1 กรัม

2.2 ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.0047 กรัม (3%โมลของพอลิเมอร์คิดเทียบต่อ repeating unit)

2.3 นำผลิตภัณฑ์และไดบิวทิลทินออกไซด์มาผสมกันแล้วละลายด้วยคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อย ผสมให้ละลายเข้ากัน แล้วใส่ในหลอดทดลองขนาดเล็ก

2.4 นำหลอดทดลองที่ใส่ของผสมมาระเหยเอาคลอโรฟอร์มออก

2.5 ทำให้หลอดทดลองที่ใส่ของผสม อยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยใช้ vacuum pump

2.6 นำเข้าเตาเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 5 นาที 10 นาที 15 นาที

2.7 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 160°C 170 °C ตามลำดับ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที 10 นาที และ15 นาที

2.8 ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

2.9 ชั่งน้ำหนักและหาเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

2.10 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (DSC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 4 การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ cyclic PET และ cyclic poly(ethylene glutarate)

1. ชั่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตอนที่ 2 ข้อ 1 และ 2 มาอย่างละ 0.1 กรัม และ 0.0823 กรัม ตามลำดับ
2. ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.0078 กรัม (3%โมลของพอลิเมอร์คิดเทียบต่อ repeating unit)
3. นำของผสมของผลิตภัณฑ์จากตอนที่ 2 และไดบิวทิลทินออกไซด์ที่ชั่งแล้ว ละลายด้วยคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อยผสมให้ละลายเข้ากันแล้วใส่ในหลอดทดลองขนาดเล็ก
4. นำหลอดทดลองที่ใส่ของผสมมาระเหยเอาคลอโรฟอร์มออก
5. ทำให้หลอดทดลองที่ใส่ของผสม อยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยใช้ vacuum pump
6. นำเข้าเตาเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 5 นาที 10 นาที 15 นาที
7. ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 255°C 260°C ตามลำดับ โดยกำหนดให้เวลาคงที่ ที่ 5 นาที 10นาที 15 นาที
8. ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
9. ชั่งน้ำหนักและหาเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้
10. ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (DSC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโทเมทรี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (NMR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG)

จากการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรตด้วยเทคนิคการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ (Ester Exchange) ระหว่างไดเมทิลกลูตาเรต และเอทิลีนไกลคอล โดยใช้ทิทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่ปราศจากตัวทำละลายเป็นเวลา 4 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 65 เปอร์เซ็นต์ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR, NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

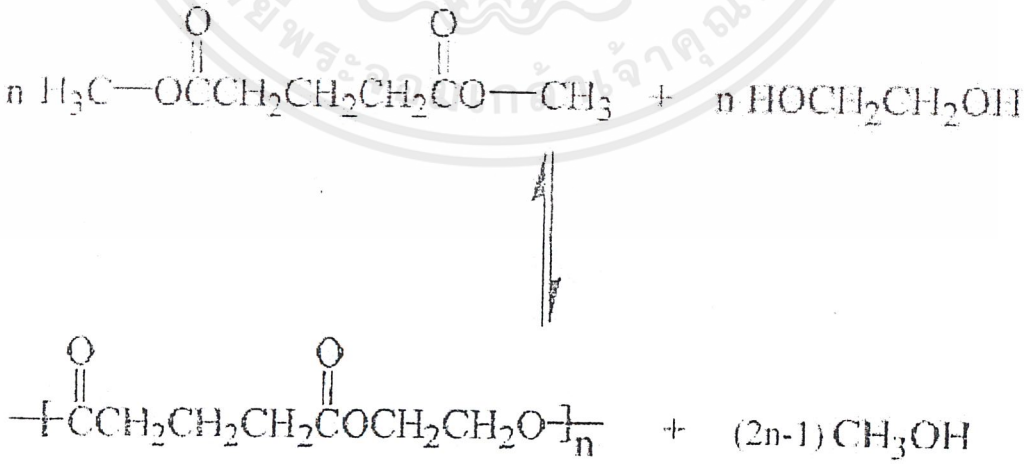
- FTIR (KBr) ν_{max} 3200-3500 (O-H,s) 2956 (C-H,s) 1728 (C=O,s) cm^{-1} (รูปที่4.3a)

- NMR ($CDCl_3$) δ 4.3 (4H,s,CH_2) 2.4 (4H,br,CH_2) 1.9 (2H,br,CH_2) ppm (ภาคผนวก ข. รูปที่ 27)

- GPC (THF) M_n 2423 M_w 4498 MWD 1.86 (ภาคผนวก ค. ลำดับที่ 1)

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่ามีสัญญาณของ C=O ที่ 1736 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ อย่างไรก็ตามพบสัญญาณที่ 3200-3500 cm^{-1} จากหมู่ไฮดรอกซี (O-H) ซึ่งแสดงถึงหมู่ปลายของสายโซ่โมเลกุล (รูปที่ 4.3a) และเมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย NMR พบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ δ 3.6 และ 3.8 ซึ่งบ่งบอกถึงหมู่ปลายสายโซ่ของพอลิเอทิลีน-กลูตาเรต

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า การทำปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ในสภาวะที่ปราศจากตัวทำละลาย ให้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปดังสมการที่ 1



สมการที่ 1 ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ในสภาวะที่ปราศจากตัวทำละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

4.2.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ PET

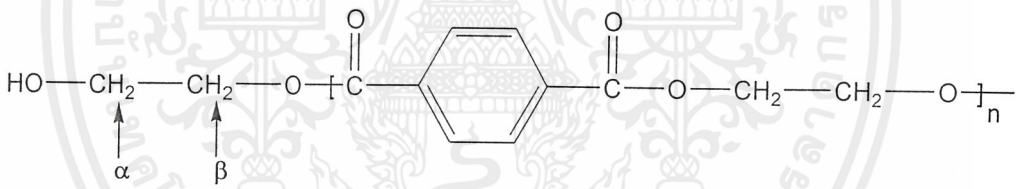
จากการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงโอลิโกเอทิลีนเทเรพทาเรต (cyclic PET) ด้วยปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (CDP) โดยการรีฟลักซ์ PET ใน ออโธ-ไดคลอโรเบนซีน เป็นเวลา 2 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาว 86 เปอร์เซ็นต์ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

- FTIR (KBr) ν_{max} 2960 (C-H,s) 1726 (C=O,s) 1600,1505 (C-H,aromatic) 1263 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.2b)

- NMR ($CDCl_3$) δ 4.7 (4H,s,CH_2) 8.1 (4H,s,aromatic) ppm (ภาคผนวก ข. รูปที่ 31)

- GPC (THF) M_w และ M_n ต่ำกว่า 456 (ภาคผนวก ค. ลำดับที่ 12)

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบว่ามีสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่น้อยเนื่องจากมีสัญญาณจำนวนเล็กน้อยของ α และ β โปรตอนเมื่อทำการตรวจวิเคราะห์ด้วย NMR และเมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย FTIR ไม่พบสัญญาณในช่วง 3200-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี (รูปที่ 4.2b)

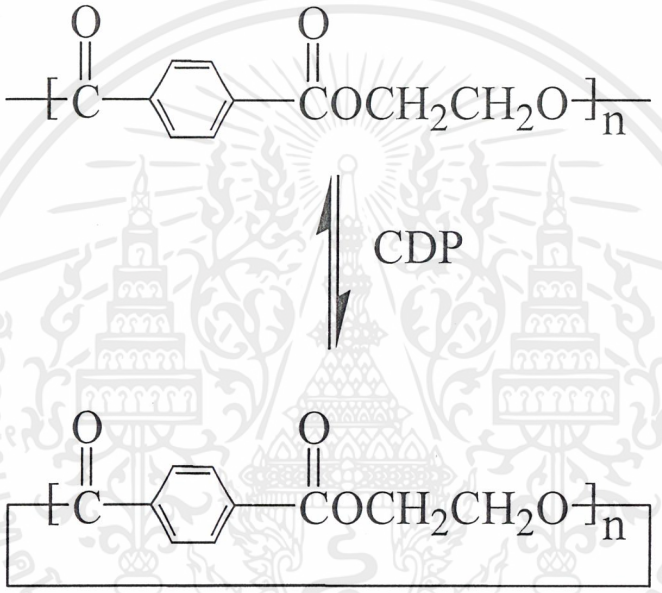


รูปที่ 4.1 ตำแหน่งของ α และ β โปรตอนในพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต

และจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่าการทำปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงทำให้ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งผลิตภัณฑ์สามารถละลายในตัวทำละลายทั่วไปได้ เช่น คลอโรฟอร์ม และเตตระไฮโดรฟิวแลนด์ ซึ่งสารละลายเหล่านี้ไม่สามารถละลาย PET ได้

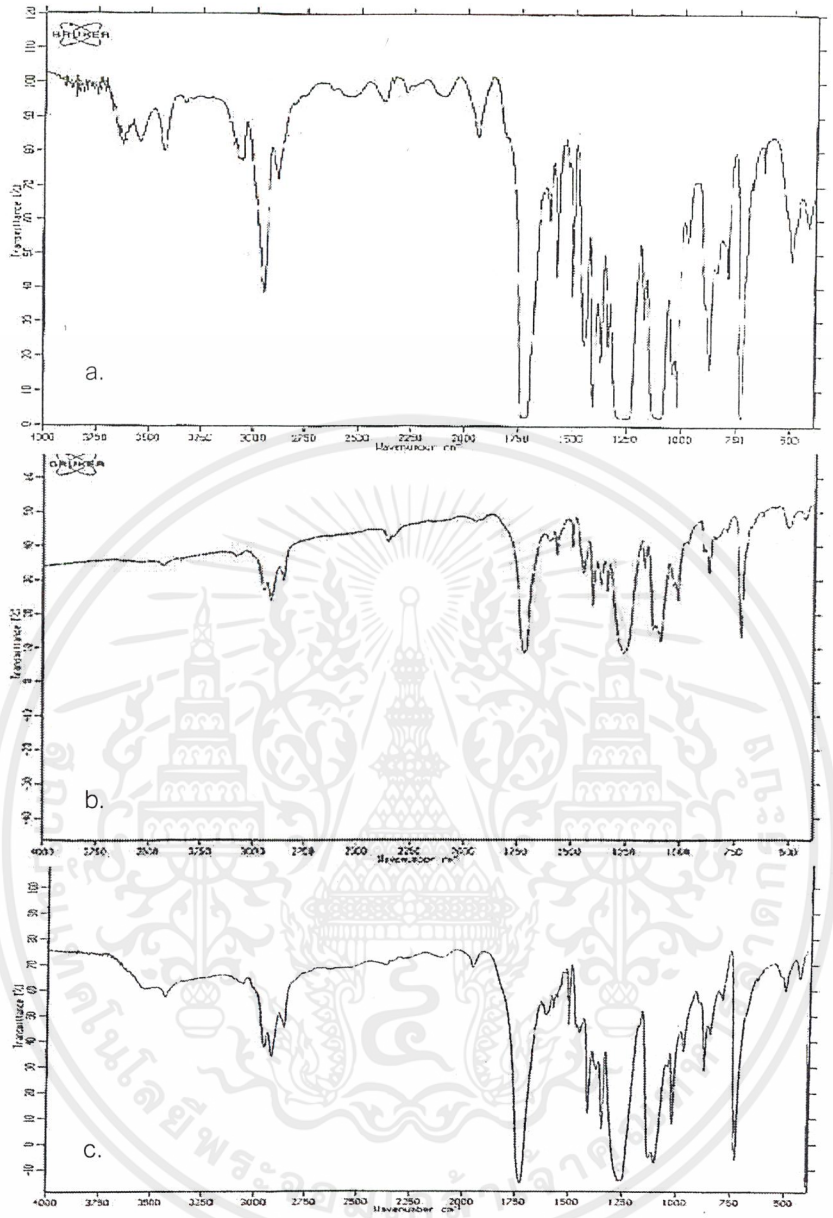
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆดังกล่าว จึงสามารถระบุได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงเป็นสารประกอบประเภทวงที่มีโครงสร้างประกอบด้วยอะโรมาติกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไปจากอะโรมาติกพอลิเมอร์ที่เป็นสารตั้งต้น (PET) และเป็นสารประกอบที่ไม่มีหมู่ปลาย นั่นคือเป็นสารประกอบประเภทวง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปดังสมการที่ 2



<u>สมการที่ 2</u> ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต (PET)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 สเปกทราของ FTIR โดย a. คือ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเรตที่ใช้กันโดยทั่วไปในเชิงการค้า b. คือ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเรตที่เป็นสารประกอบประเภทวงที่ได้จากปฏิกิริยาการดี-พอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และ c. คือ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเรตที่สังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG)

จากการเลียนแบบปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ PET โดยเปลี่ยนชนิดของพอลิเมอร์เป็น PEG ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล 98 เปอร์เซ็นต์ โดยได้การนำผลิตภัณฑ์ไปตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR, NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

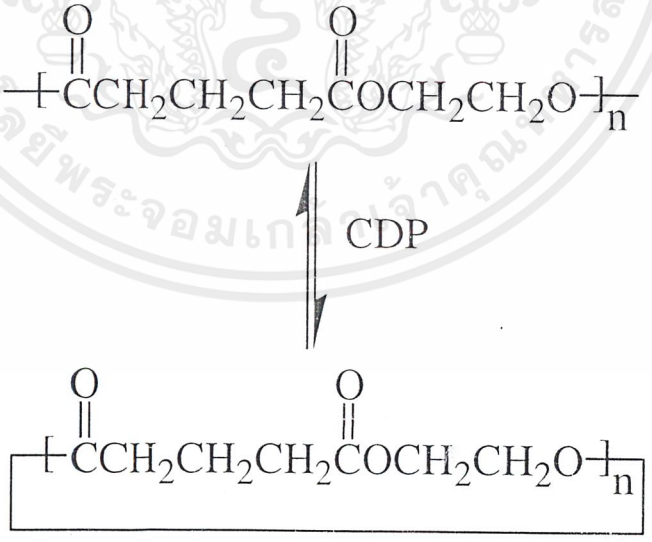
- FTIR ν_{max} 2959 (C-H,s) 1729 (C=O,s) 1249 และ 1040 (C-O,s) (รูปที่ 4.3b)

- NMR ($CDCl_3$) δ 4.3 (4H,s,CH_2) 2.4 (4H,br,CH_2) 2.0 (2H,br,CH_2) ppm (ภาคผนวก ข. รูปที่ 28)

- GPC (THF) M_w และ M_n ต่ำกว่า 456 (ภาคผนวก ค. ลำดับที่ 2)

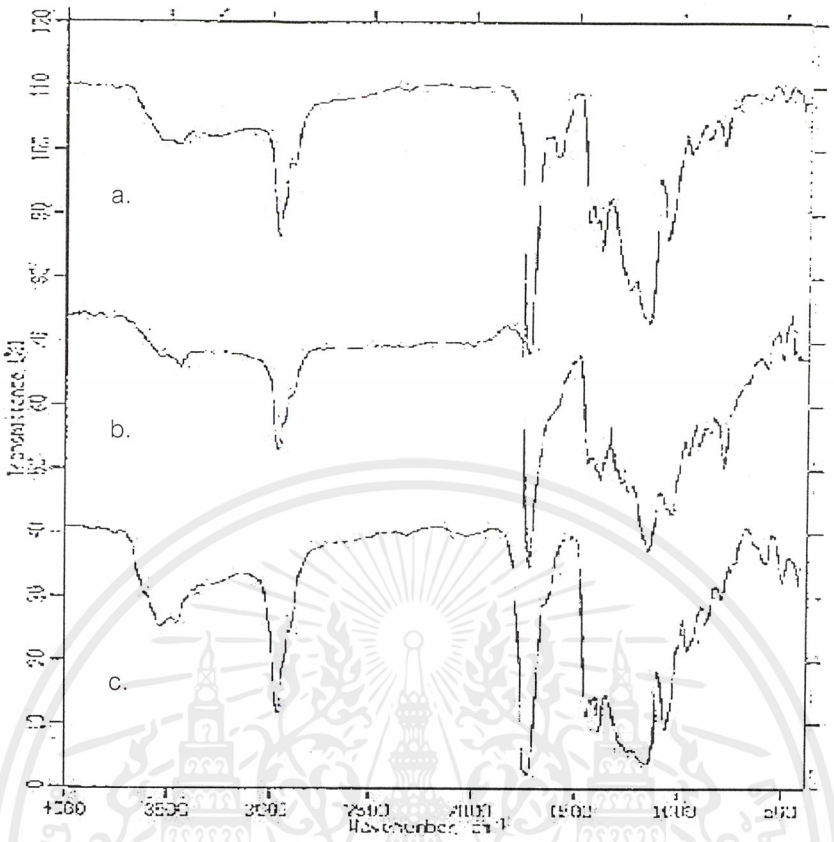
จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบว่าให้ผลไปในทำนองเดียวกับ cyclic PET กล่าวคือพบสัญญาณที่บริเวณ 3200-3500 cm^{-1} (O-H) ในปริมาณไม่มากนักจากเทคนิค FTIR (รูปที่ 4.3b) และเมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบสัญญาณของ α และ β โปรตอนที่บริเวณ δ 3.6 และ 3.8 ลดลงทั้งคู่เมื่อเปรียบเทียบกับ PEG

ในขณะที่จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่าการทำปฏิกิริยาการ ดีพอลิ-เมอไรซ์แบบปิดวงทำให้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงเป็นสารประกอบโอลิโกเมอร์ประเภทวงที่ไม่มีอะโรมาติกเป็นส่วนประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไปจากอะลิฟาติกพอลิเมอร์ที่เป็นสารตั้งต้น (PEG) โดยที่อาจจะมีโอลิโกเมอร์เชิงเส้นปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปดังสมการที่ 3



<u>สมการที่ 3</u> ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 สเปกทราของ FTIR โดย a. คือ พอลิเอทิลีนกลูตาเรตที่สังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ b. คือ พอลิเอทิลีนกลูตาเรตที่เป็นสารประกอบประเภทวงที่ได้จากปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และ c. คือ พอลิเอทิลีนกลูตาเรตที่สังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

4.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

4.3.1 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ PET

นำผลิตภัณฑ์ cyclics PET ที่ได้มาทำปฏิกิริยา ROP โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250 255 260 และ 265^{o}C และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 10 และ 15 นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ของ PET ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ในสภาวะดังตาราง

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (^{O}C)	ลำดับที่	เวลา (นาที)	Yield (%)
Cyclic PET	250	1	15	78
		2	20	68
	255	1	5	57
		2	10	66
		3	20	59
	260	1	5	57
		2	10	54
	265	1	5	68
		2	10	64

ผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้จากเทคนิคการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงมีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 54-78 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4.1) และจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (ภาคผนวก ง.รูปที่ 35) โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250^{O}C เป็นเวลา 15 นาที ไปวิเคราะห์ พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) เท่ากับ 239^{O}C

และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบว่าในทุก ๆ สภาวะให้ผลเช่นเดียวกัน โดย

- FTIR (KBr) ν_{max} 2923-2962 (C-H,s) 1719-1722 (C=O,s) 1249-1262 และ1099-1128 (C-O,s) cm^{-1} (ดังรูปที่ 4.2c และภาคผนวก ก. รูปที่ 10-17)

- NMR ($CF_3COOD+CHCl_3$) δ 4.7 (4H,s,CH_2) 8.2 (4H,s,aromatic) ppm (รูปที่ 4.6a)

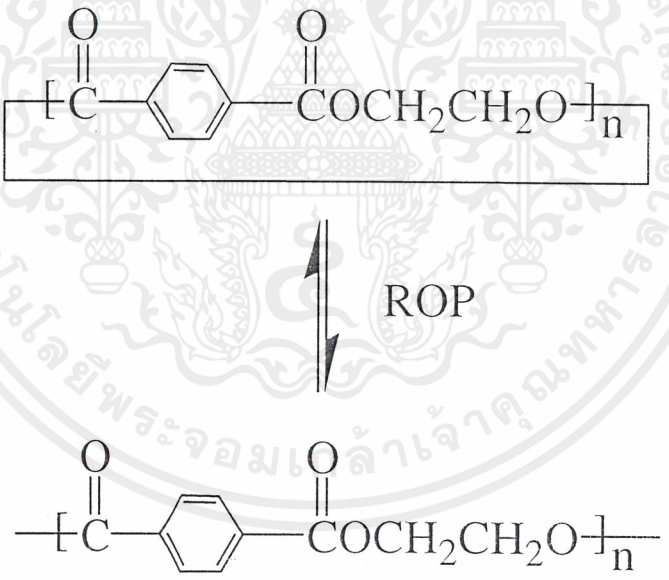
จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดเป็น PET ที่คาดว่ามีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูง เนื่องจากพบสัญญาณในบริเวณ 3200-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ O-H จากหมู่ปลาย (รูปที่ 4.2c) และเมื่อนำผลิตภัณฑ์ตัวเดียวกันกับที่นำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC มาทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบว่ามีสัญญาณของโปรตอนที่ตำแหน่ง α และ β โปรตอนมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ cyclic PET (ภาคผนวก ข. รูปที่ 31 และรูปที่ 4.6a) และเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณของ PET ก่อนทำปฏิกิริยา (ภาคผนวก ข. รูปที่ 30) และผลิต-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงที่ได้จากเทคนิค FTIR (รูปที่ 4.2a และ 4.2c) และ NMR (ภาคผนวก ข. รูปที่ 30 และ 4.6a) พบว่าสัญญาณมีลักษณะที่ใกล้เคียงกัน

จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่ามี T_m เท่ากับ 239°C (ภาคผนวก ง. รูปที่ 35) อย่างไรก็ตามเมื่อนำ cyclic PET ที่ได้ไปทดสอบการละลาย พบว่าไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายทั่วไป เช่น คลอโรฟอร์ม และ เตตระไฮโดรฟิวแลนด์ ซึ่งตัวทำละลายเหล่านี้สามารถละลาย cyclic PET ได้ ด้วยเหตุนี้จึงไม่สามารถหาน้ำหนักโมเลกุลโดยอาศัยเทคนิค GPC ได้

จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังกล่าว สันนิษฐานว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงทำให้สารประกอบประเภทวง (cyclic PET) เกิดการพอลิเมอไรซ์เป็นพอลิเมอร์ (PET) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น แต่ยังไม่สูงมากนักเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากเทคนิคในการผสมที่ไม่ดีในขณะที่ทำปฏิกิริยา และ/หรือ ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสม โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปดังสมการที่ 4



<u>สมการที่ 4</u> ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต (PET)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ poly(ethylene glutarate)

นำผลิตภัณฑ์ cyclics PEG ที่ได้มาทำปฏิกิริยา ROP โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 160 และ 170°C และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 10 และ 15 นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ PEG ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ในสภาวะดังตาราง

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ลำดับที่	เวลา (นาที)	Yield (%)	M_n	M_w	MWD
Cyclic PEG	150	1	5	90	1563	2755	1.76
		2	10	87	1691	3025	1.78
		3	15	91	1690	3052	1.80
	160	1	5	90	1269	2044	1.61
		2	10	88	1566	2686	1.74
		3	15	79	2013	3786	1.88
	170	1	5	61	1700	3053	1.79
		2	10	80	1766	3189	1.80
		3	15	71	1766	3189	1.80

ผลิตภัณฑ์ PEG ที่ได้จากเทคนิคการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงมีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 61-91 เปอร์เซ็นต์ และจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (ภาคผนวก ง. รูปที่ 34) โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 15 นาทีไปวิเคราะห์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) เท่ากับ 99°C

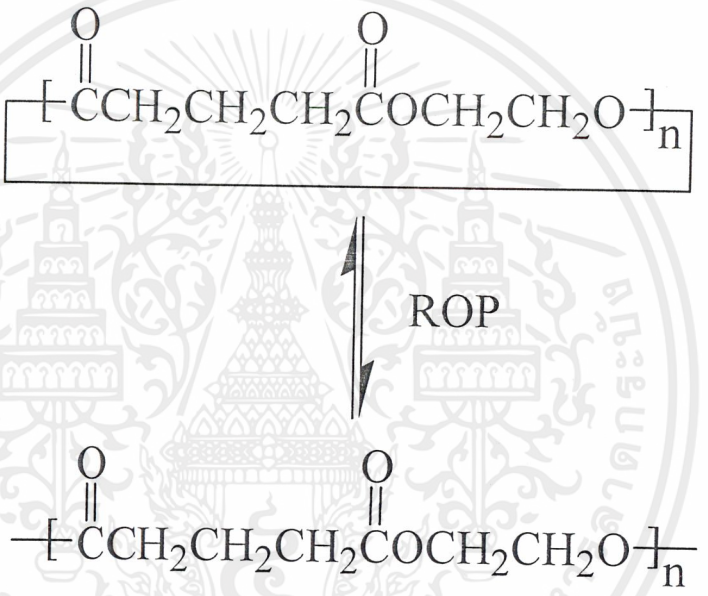
และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบว่าในทุก ๆ สภาวะให้ผลเช่นเดียวกัน โดย

- FTIR (KBr) ν_{max} 3200-3500 (O-H,s) 2958-2960 (C-H,s) 1728-1737 (C=O,s) 1147-1151 และ 1067-1068 (C-O,s) cm^{-1} (ดังรูปที่ 4.3c และภาคผนวก ก. รูปที่ 2-9)

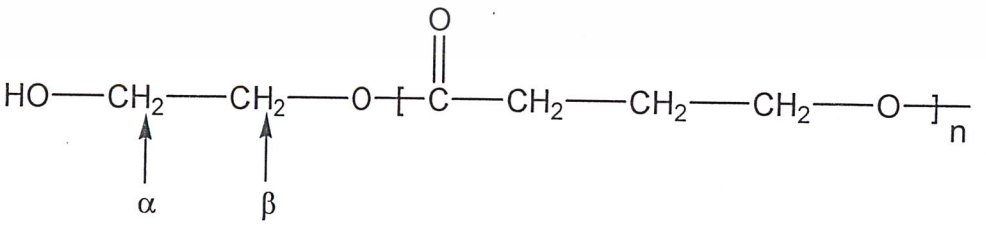
- NMR ($CHCl_3$) 4.3 (4H,s,CH_2) 2.4 (4H,br,CH_2) 1.9 (2H,br,CH_2) ppm (รูปที่ 4.6b และภาคผนวก ข. รูปที่ 29)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวข้างต้น พบว่าสเปกตรัมของ FTIR (รูปที่ 4.3c และภาคผนวก ก. รูปที่ 2-9) มีสัญญาณในบริเวณ 3200-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ O-H จากหมู่ปลายสายโซ่ ในทำนองเดียวกัน สเปกตรัมของ NMR (รูปที่ 4.6b) พบสัญญาณของ α และ β โปรตอน ที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล จาก GPC (ภาคผนวก ค. ลำดับที่ 3-11) พบว่าให้องศาการพอลิเมอไรซ์ที่ไม่สูงมากนัก นั่นแสดงว่าได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสม ทำให้ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย และยังไม่เข้าสู่สมดุล จึงทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปดังสมการที่ 5



<u>สมการที่ 5</u> ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG)



<u>รูปที่ 4.4</u> ตำแหน่งของ α และ β โปรตอนในพอลิเอทิลีนกลูตาเรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ Cyclics PET และ Cyclic poly(ethylene glutarate)

นำผลิตภัณฑ์ cyclics PET และ PEG ที่ได้มาทำปฏิกิริยา ROP โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250 255 และ 260°C และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 10 และ 15 นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของโคพอลิเมอร์ระหว่าง PET และ PEG ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ในสภาวะดังตาราง

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	ลำดับที่	เวลา (นาที)	Yield (%)	M_n	M_w	MWD
Cyclic PET + Cyclic PEG	250	1	5	100	1573	3566	2.17
		2	10	99	1772	2764	1.76
		3	15	99	1841	3292	1.86
	255	1	5	100	2024	4062	2.01
		2	10	100	2074	4295	2.07
		3	15	100	2085	4292	2.05
	260	1	5	99	2427	4661	1.92
					93642	129082	1.38
					NA	>1090000	NA
		2	10	97	2782	32196	11.57
					NA	>1090000	NA

* หมายเหตุ - อัตราส่วนของน้ำหนักโมเลกุลขององค์ประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ 260°C เป็นเวลา 5 นาที (น้ำหนักโมเลกุล 4661: น้ำหนักโมเลกุล 129082: น้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่า 1090000) เป็น 36:1:4

- อัตราส่วนของน้ำหนักโมเลกุลขององค์ประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ 260°C เป็นเวลา 10 นาที (น้ำหนักโมเลกุล 32196: น้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่า 1090000) เป็น 1.5:1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

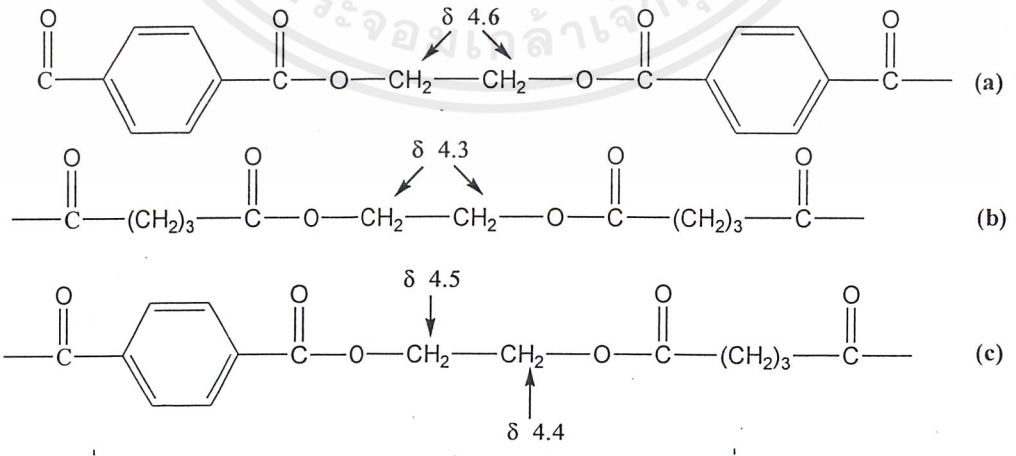
ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ร่วมที่ได้จากเทคนิคการโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงโดยมีสารตั้งต้นเป็น cyclic PET ผสมกับ cyclic PEG มีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 97-100 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4.3) และจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (ภาคผนวก ง. รูปที่ 36) โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260°C เป็นเวลา 10 นาทีไปวิเคราะห์ ไม่พบ T_m

นำผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ร่วมระหว่าง cyclic PET และ cyclic PEG ที่ได้จากเทคนิคการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบว่าในทุก ๆ สภาวะให้ผลเช่นเดียวกัน คือ

- FTIR (KBr) ν_{max} 3200-3500 (O-H,s) 2923-2601 (C-H,s) 1722-1729 (C=O,s) 1262-1267 และ 1105-1110 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก. รูปที่ 18-25)

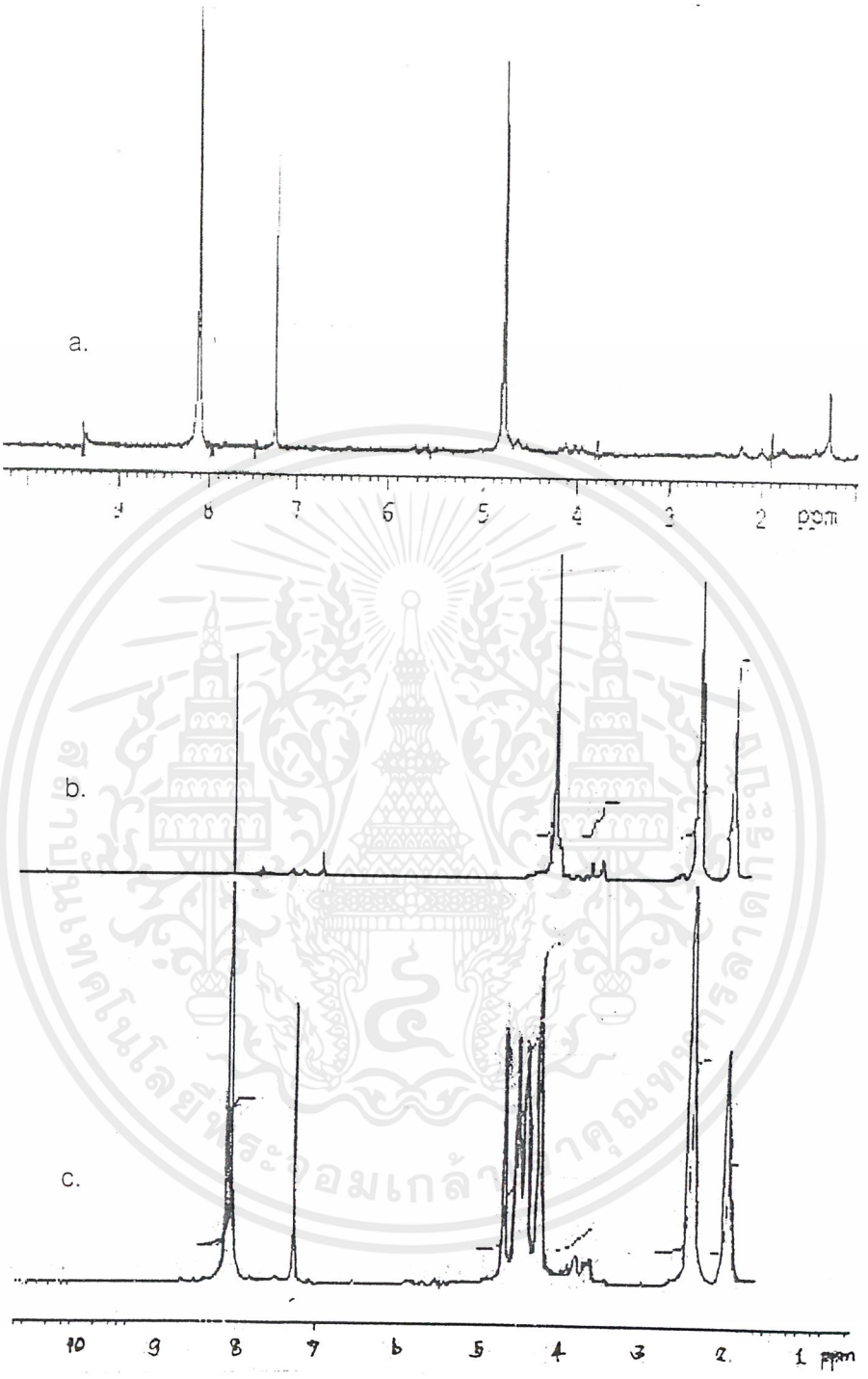
- NMR ($CHCl_3$) δ 1.9 (2H,br,CH_2) 2.4 (4H,br,CH_2) 4.3 (4H,s,CH_2) 4.4 (2H,br,CH_2) 4.5 (2H,br,CH_2) 4.6 (4H,s,CH_2) 8.1 (4H,s,aromatic) ppm (รูปที่ 4.6c และ ภาคผนวก ข. รูปที่ 32)

ผลจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ กล่าวได้ดังนี้ คือ พบสัญญาณของหมู่ O-H ซึ่งเป็นสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ ในขณะที่ผลจาก NMR พบว่าเมื่อพิจารณาถึงสัญญาณของหมู่ –O-CH_2-CH_2-O- จะพบสัญญาณทั้งหมด 4 สัญญาณด้วยกัน คือ δ 4.6 4.5 4.4 และ 4.3 (รูปที่ 4.6c) ซึ่ง δ 4.6 เป็นสัญญาณของไฮโดรเจนของหมู่เอทิลีนไกลคอลที่มีหมู่ terephthalyl ทั้งสองข้าง ดังรูปที่ 4.5a และ δ 4.3 เป็นสัญญาณของไฮโดรเจนของหมู่เอทิลีนไกลคอลที่มีหมู่ glutaryl ทั้งสองข้าง ดังรูปที่ 4.5b ในขณะที่ δ 4.5 และ 4.4 เป็นสัญญาณของไฮโดรเจนของหมู่เอทิลีนไกลคอลที่มีหมู่ terephthalyl และ glutaryl อย่างละข้าง ดังรูปที่ 4.5c



รูปที่ 4.5 ตำแหน่งของ α และ β โปรตอนในแบบต่าง ๆ ที่ปรากฏอยู่ในพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต และพอลิเอทิลีนกลูตาเรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 สเปกทราของ NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง โดย a. คือ ผลิตภัณฑ์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต b. ผลิตภัณฑ์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต และ c. คือ ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต และพอลิเอทิลีนกลูตาเรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลของสเปกตรัม NMR ทำให้ได้ข้อสรุปว่าปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงที่เกิดขึ้นระหว่าง cyclic PET และ cyclic PEG เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ร่วมโดยมีอัตราส่วนของโครงสร้างแบบ a: b:c เป็น 1: 2: 2

ผลจากการหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC (ภาคผนวก ค. ลำดับที่ 13-20) พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 250 และ 255°C น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์มีค่าน้อย ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาน้อยเกินไป ทำให้การเกิดปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ ในขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 260°C พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์มีค่า 3 ช่วงคือ ช่วงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 5000 ช่วงน้ำหนักโมเลกุล 100000 และช่วงน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 1100000 ขึ้นไป ทั้งนี้สันนิษฐานได้ว่าเทคนิคในการผสมของสารในขณะที่มีการทำปฏิกิริยาไม่ดี กล่าวคือ ไม่มีการปั่นกวนของสารผสมระหว่างการทำปฏิกิริยา ในขณะที่อุณหภูมิและระยะเวลาอยู่ในช่วงที่เหมาะสม จึงทำให้การทำปฏิกิริยาบางส่วนเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูง และผลจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (ภาคผนวก ง. รูปที่ 36) โดยวัดในช่วงอุณหภูมิ –50-340°C ปรากฏว่าไม่พบค่า T_m ของพอลิเมอร์ร่วม จากข้อมูลดังกล่าวจึงตั้งข้อสันนิษฐานไว้ก่อนว่าพอลิเมอร์ร่วมชนิดนี้อาจเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน

จากผลการวิจัยดังกล่าวข้างต้น พบว่าการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงโอลิโกเมอร์โดยอาศัยปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ให้ผลอยู่ในช่วงที่น่าพอใจ โดยอาจมีโอลิโกเมอร์เชิงเส้นปนอยู่บ้างในการสังเคราะห์ cyclic PEG ทั้งนี้สารประกอบ cyclics เหล่านี้ น่าที่จะมีศักยภาพในการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นกลุ่มใหม่ในการเตรียมพอลิเมอร์เชิงเส้นในอนาคต

สำหรับในกรณีของการทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของสารประกอบ cyclics ในเบื้องต้นนี้ พบว่ายังได้ผลที่ไม่น่าพอใจนัก เนื่องจากได้น้ำหนักโมเลกุลที่ไม่สูง หรือมีค่าน้ำหนักโมเลกุลหลายช่วงในบางกรณี ทั้งนี้จากการวิจัยพบว่า ปัจจัยสำคัญในการทำปฏิกิริยาการพอลิ-เมอไรซ์แบบเปิดวงให้ได้ประสิทธิภาพที่ดี คือ การปั่นกวนสารผสมในขณะทำปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งควรนำมาพิจารณาในการทำวิจัยต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรต

จากผลการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนกลูตาเรตโดยอาศัยปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ (Ester exchange) ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 65 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่าพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยเท่ากับ 4498 ซึ่งจะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่สูงมากนัก

5.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ PET จากผลการทดลองให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ cyclic PET เท่ากับ 86 เปอร์เซ็นต์ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR ไม่พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันปลายสายโซ่ แต่สัญญาณในบริเวณอื่นๆ มีความคล้ายคลึงกันกับ PET ก่อนทำปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถละลายได้ในตัวทำละลายทั่วไปที่ PET ไม่สามารถละลายได้ เช่น เตตระไฮโดรฟิวแลนด์ ดังนั้นผลิตภัณฑ์จึงสามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ได้ โดยผลจากการวิเคราะห์ให้น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยต่ำกว่า 456 ซึ่งจากการคำนวณพบว่าองศาการพอลิเมอไรซ์เท่ากับ 2

สำหรับการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ PEG นั้น จากผลการทดลองให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ cyclic PEG เท่ากับ 98 เปอร์เซ็นต์ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันปลายสายโซ่ลดลง แต่สัญญาณในบริเวณอื่นๆ ยังมีความคล้ายคลึงกันกับ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ (Ester exchange) และเมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่าผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยต่ำกว่า 456 ซึ่งจากการคำนวณพบว่าองศาการพอลิเมอไรซ์เท่ากับ 3

5.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ PET จากผลการทดลองให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ PET อยู่ในช่วง 54-78 เปอร์เซ็นต์ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซีที่เป็นหมู่ฟังก์ชันปลายสายโซ่มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ cyclic PET แต่สัญญาณในบริเวณอื่นๆ มีความคล้ายคลึงกันกับ PET ก่อนทำปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายทั่วไป เช่น เตตระไฮโดรฟิวแลนด์ เช่นเดียวกับ PET ก่อนทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ดังนั้นผลิตภัณฑ์จึงไม่สามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

GPC ได้ และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ที่ 239°C ซึ่งต่ำกว่า T_m ปกติของ PET ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 250-265°C ซึ่งสันนิษฐานว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์

ส่วนการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ PEG นั้น จากผลการทดลองให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PEG อยู่ในช่วง 61-91 เปอร์เซ็นต์ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันปลายสายโซ่มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ cyclic PEG แต่สัญญาณในบริเวณอื่น ๆ มีความคล้ายคลึงกันกับ PEG ก่อนทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ได้น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 2044-3786 และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ที่ 99°C

5.4 การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ cyclic PET และ cyclic PEG

การโคพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ cyclic PET และ cyclic PEG จากผลการทดลองให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 97-100 เปอร์เซ็นต์ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันปลายสายโซ่มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ cyclic PET และ cyclic PEG เช่นเดียวกับผลที่ได้มาจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และพบสัญญาณในบริเวณอื่นๆ มีความคล้ายคลึงกันกับ PET และ PEG ก่อนทำปฏิกิริยา แต่มีสัญญาณที่ได้จากเทคนิค NMR อีก 2 สัญญาณที่แตกต่างไปจากเดิม โดยสันนิษฐานว่าเป็นสัญญาณที่บ่งบอกถึงการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถละลายได้ในตัวทำละลายทั่วไป เช่น เตตระไฮโดรฟิวแลนด์ แต่ละลายได้ยากขึ้น ซึ่งแตกต่างจากสมบัติของ PET และ PEG ตามปกติ ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่ามีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงกว้างตั้งแต่ 2764 ถึงน้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่า 1090000 ซึ่งองค์ประกอบที่ได้จาก GPC ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 260°C เป็นเวลา 5 นาที มีน้ำหนักโมเลกุล 3 ช่วง และที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 นาที มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 2 ช่วง ซึ่งสันนิษฐานเป็น 2 กรณี คือ

1. อาจจะเกิดขึ้นเนื่องจากที่อุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว แต่เนื่องจากมีการผสมที่ไม่ดีพอในการเกิดปฏิกิริยาจึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์เพียงพอ
2. อาจมีสิ่งเจือปนที่ตกค้างอยู่ในเครื่องมือ GPC ถูกชะออกมาทำให้การวิเคราะห์ผลจาก GPC ได้น้ำหนักโมเลกุลที่สูงเกินจริง

และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ไม่พบ T_m ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -50-340°C ซึ่งอาจจะเป็นเพราะพอลิเมอร์ร่วมที่ได้เป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.5 ข้อเสนอแนะ

ในการศึกษาโครงงานวิจัยต่อไป เรื่องที่น่าสนใจในการศึกษา คือ

1. ศึกษาถึงอุณหภูมิ และเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง เนื่องจากการทดลองในครั้งนี้ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาแล้วได้น้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีสีที่ไม่สวยงามเนื่องจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ร่วม จึงควรที่จะศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมมากกว่านี้เพื่อที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีสันที่น่าใช้
2. ศึกษาถึงวิธีการเตรียมสารผสมก่อนที่จะนำไปทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง เช่นเปลี่ยนตัวทำละลายที่ใช้ในการผสมสารตั้งต้น หรือ ระยะเวลา และความดันในการทำให้หลอดที่บรรจุสารผสมที่จะนำไปทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงอยู่ในสภาวะสุญญากาศ
3. พยายามให้มีการผสมที่ดีขึ้นในขณะที่ทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์ที่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น
4. ศึกษาสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการพอลิ-เมอไรซ์แบบเปิดวง เพื่อเป็นแนวทางในการแก้ไขปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ให้ดีเพียงพอที่จะนำไปใช้งานในด้านต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

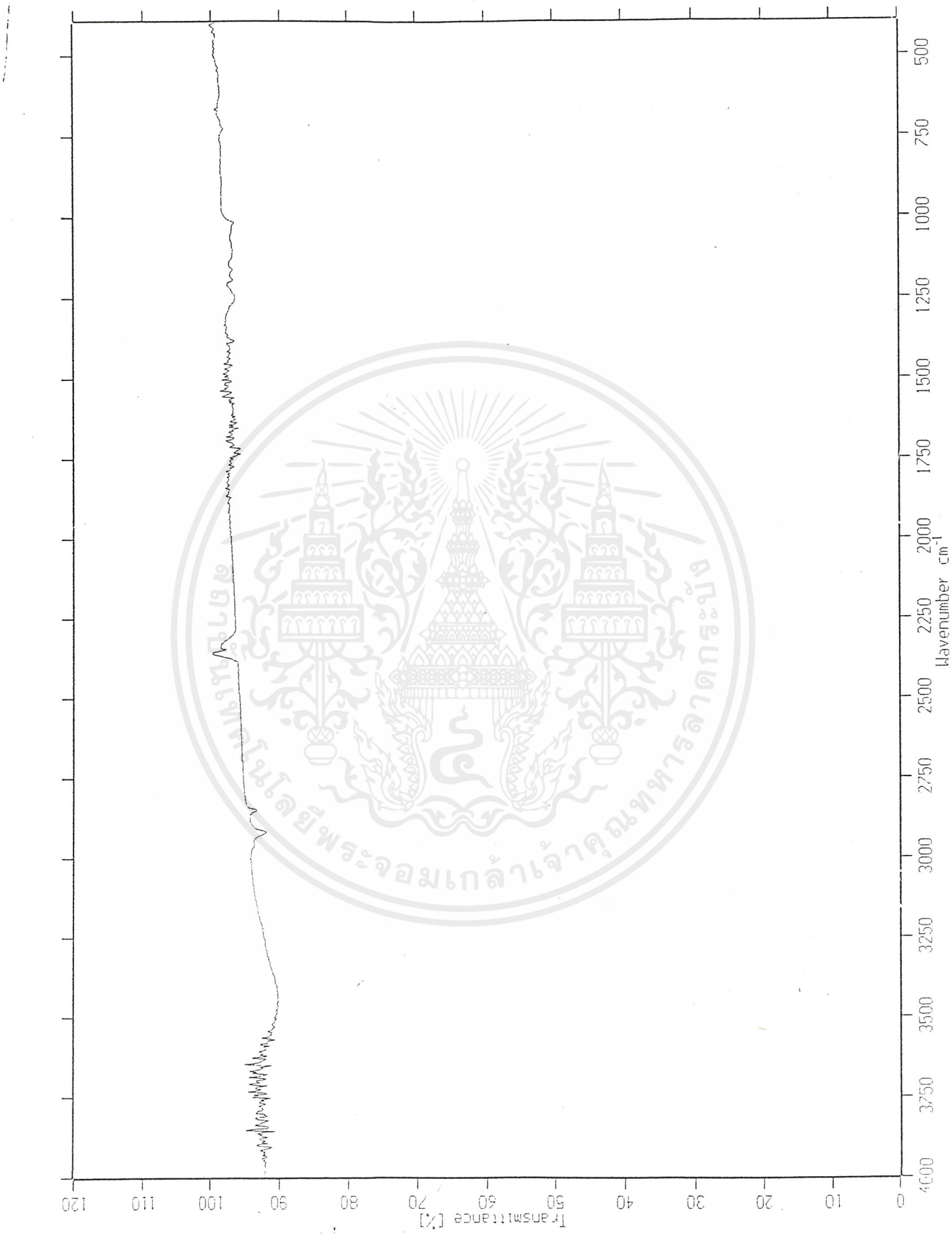
เอกสารอ้างอิง

1. ผศ.ดร. อิทธิพล แจ้งชัด, *ฟิสิกส์พอลิเมอร์*, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2. ผศ.ดร. มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์, *เคมีพอลิเมอร์*, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
3. A. Ulrioh, *Introduction to Industrial Polymers*, Hanser Publisher, 2nd edition, 1993, 119-122.
4. S. P. Parker, *Encyclopedia of Chemistry*, Mc. Graw – Hill, 3, 1993, 1231.
5. F. W. Billmeyer, Jr., A. D. Eckard, *Macromolecule* , 2, 1969, 103-105.
6. ชลาธร จันทร์ทัด และธีรวัฒน์ เฉลิมสุขศรี, การรีไซเคิลของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตโดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง และเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง, โครงงานพิเศษหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
7. M. B. Smith, *Organic Synthesis*, Mc. Graw – Hill, international edition, 1994, 611-621.
8. A.J. Hall, P. Hodge, C.S. McGrail and J. Rickerby, Synthesis of a series of oligo (alkylidene isophthalate)s by cyclo-depolymerisation, *Polymer*, 41, 2000, 1239-1249.
9. P. Hubbard and W. J. Brittain, Synthesis and Ring-opening polymerisation of Poly(alkylene 2,6 naphthalenedicarboxylate) Cyclic Oligomers, *Macromolecule*, 29, 1996, 8304-8307.
10. C. L. Ruddick, P. Hodge, Y. Zhuo, R. L. Beddoes and M. Helliwell, *J. Mater. Chem*, 9, 1999, 2399-2405.
11. H. Jiang, T. Chen and J. Xu, Synthesis, Structure and Ring-opening Polymerisation of Macrocyclic Aromatic Ester: A new Route to High-performance Polyarylates, *Macromolecules*, 30, 1997, 2839-2842.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

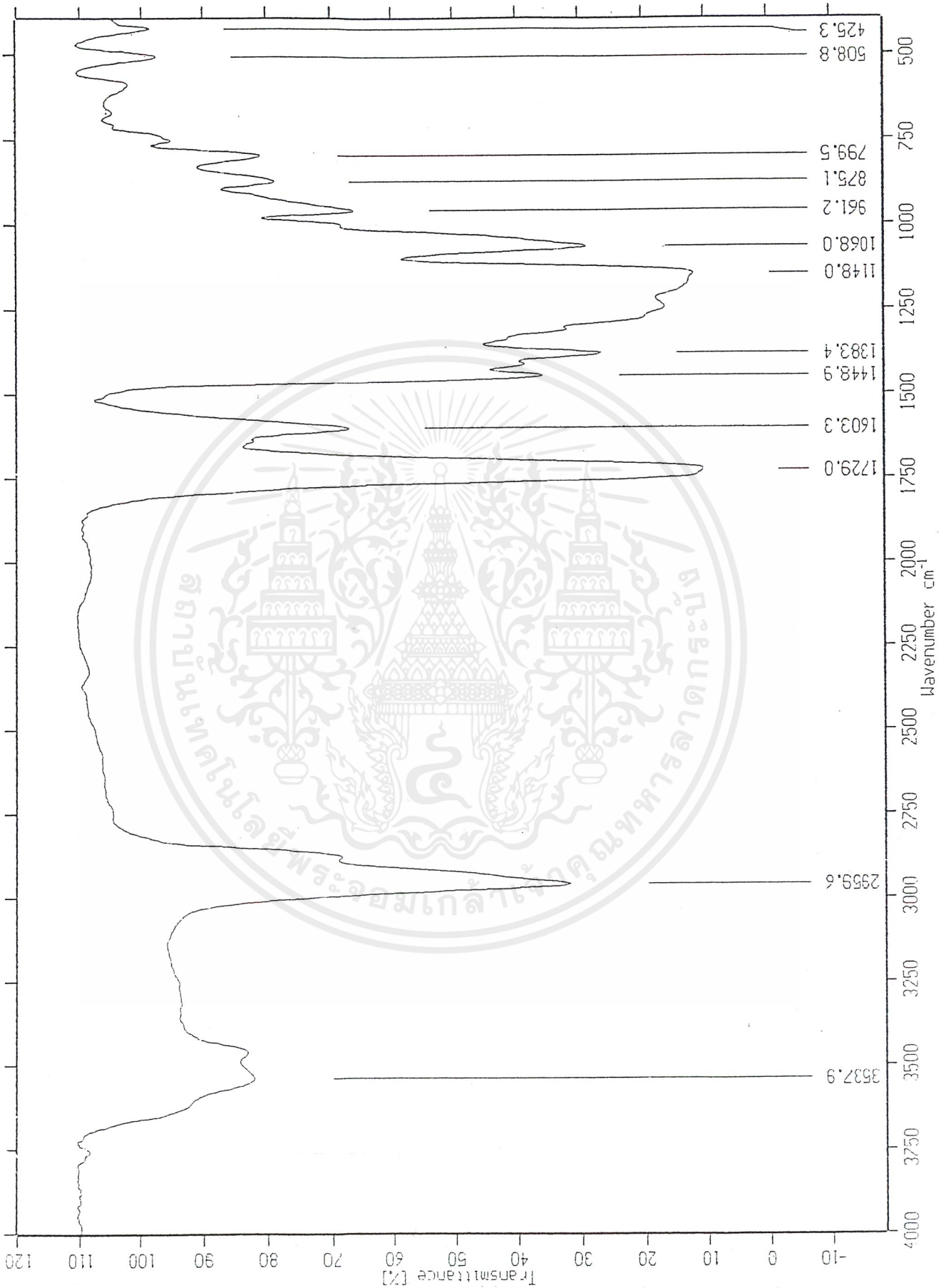
ภาคผนวก ก อินฟราเรดสเปกทรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



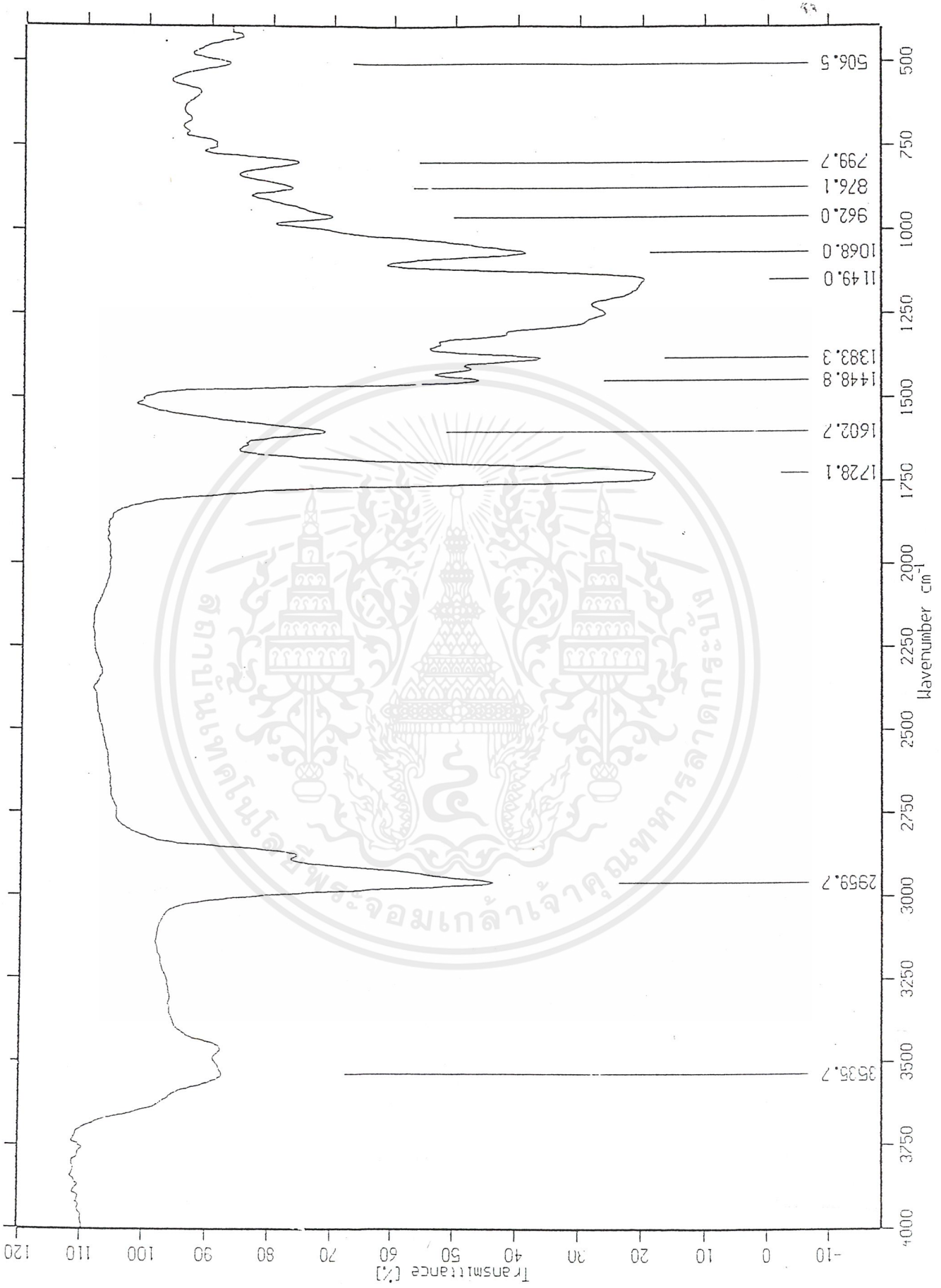
รูปที่ 1 อินฟราเรดสเปกตรัมของ KBr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



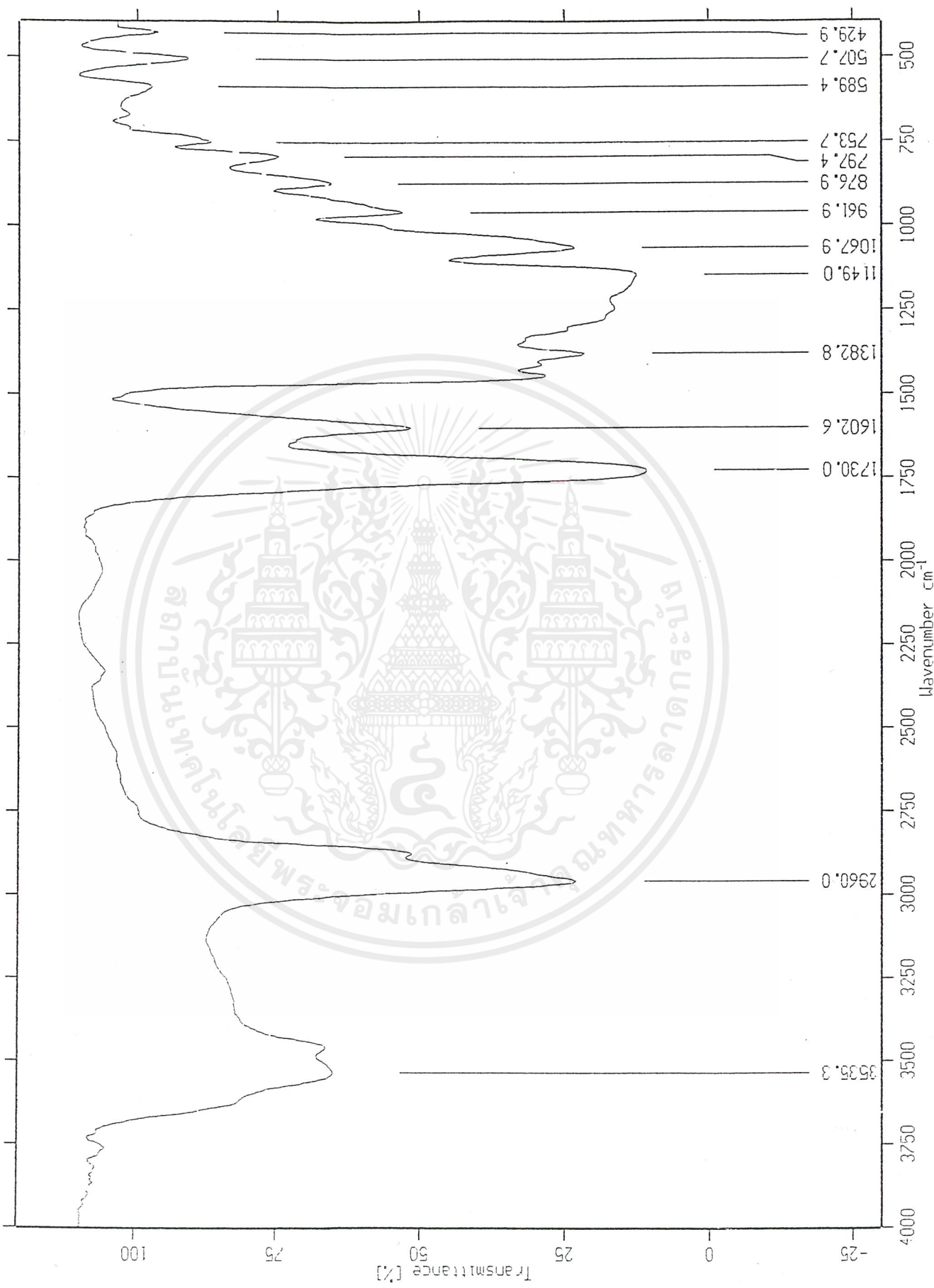
รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 150°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



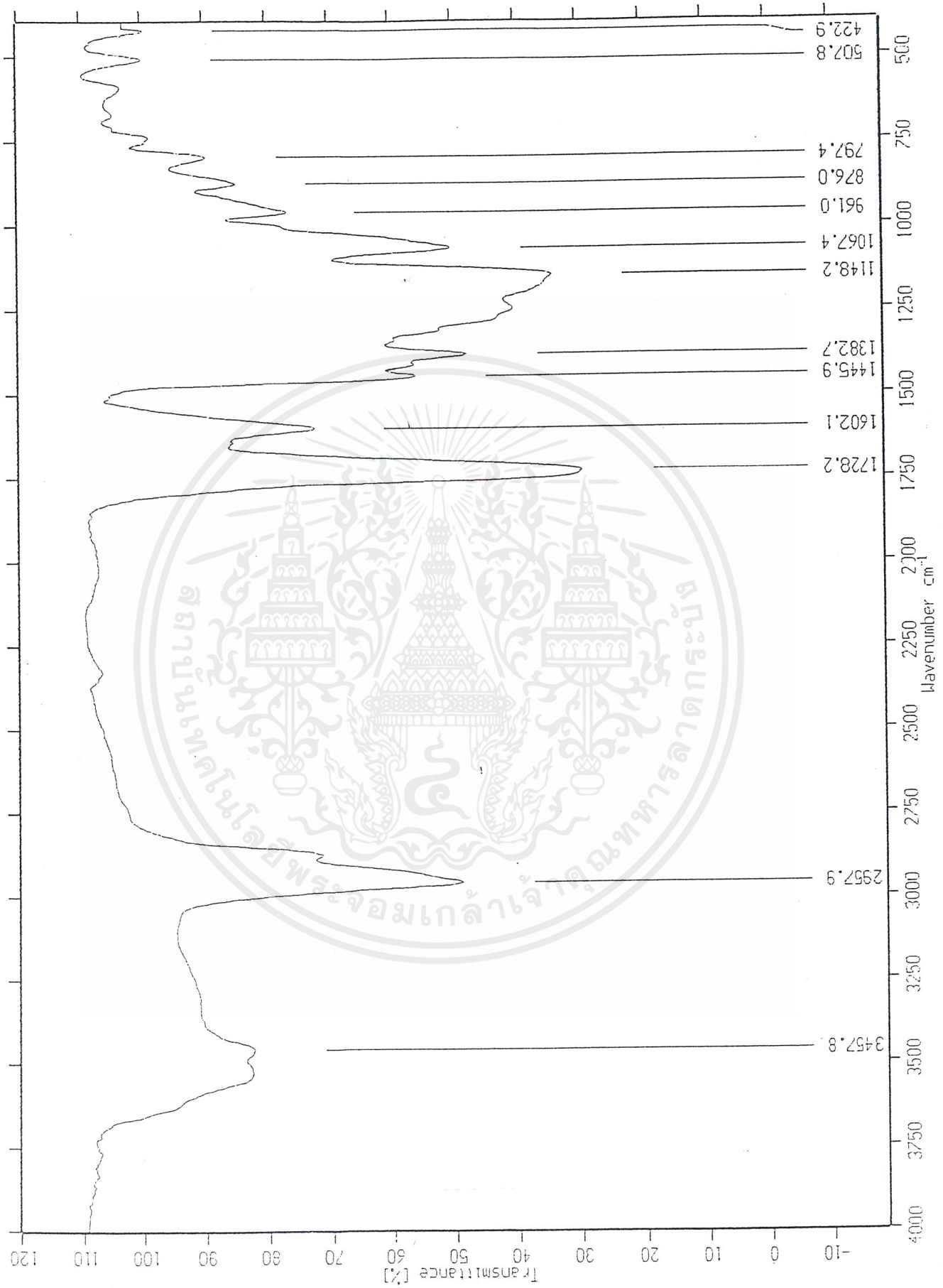
รูปที่ 3 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 150°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



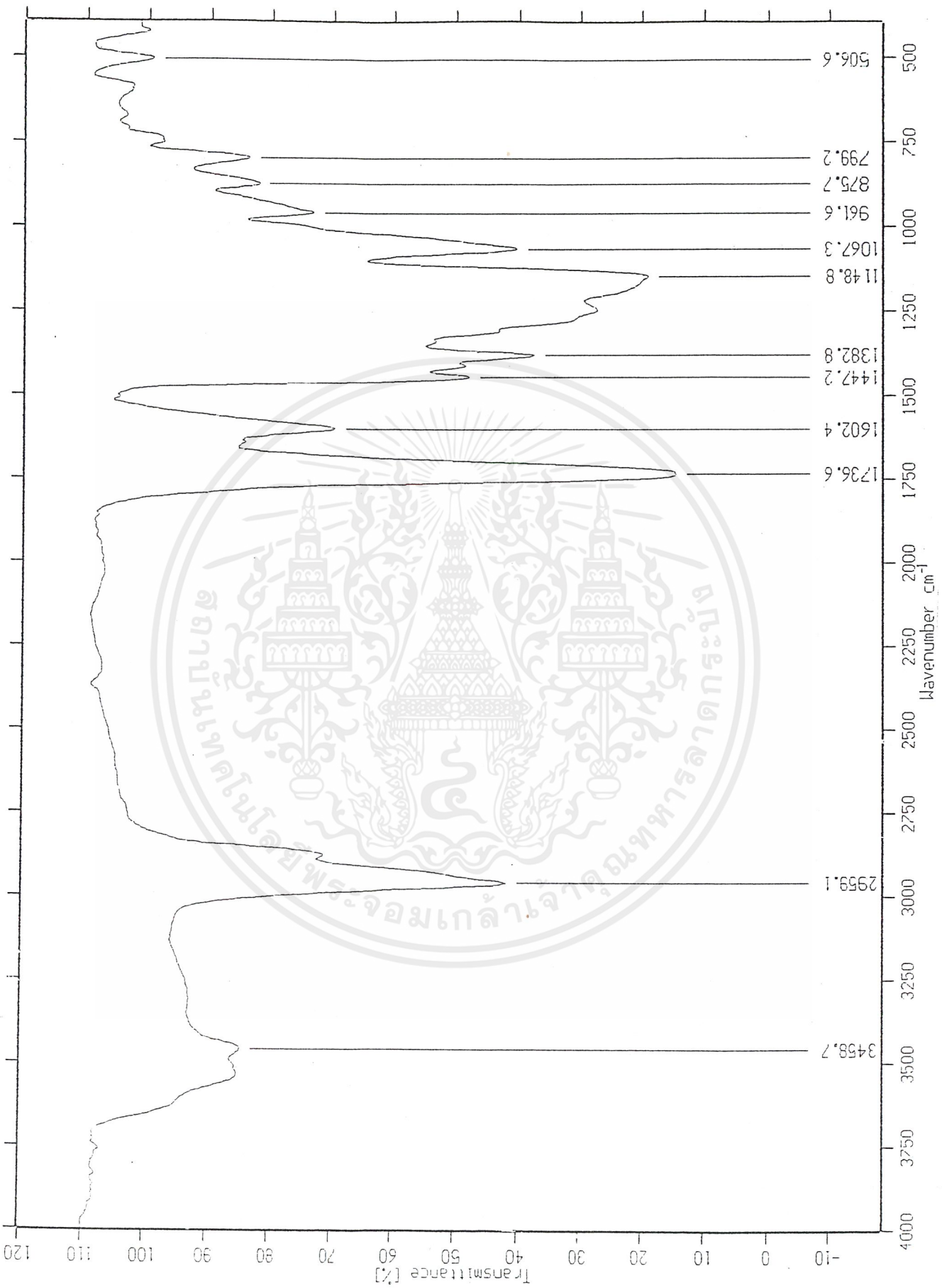
รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 150^{o}C เป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



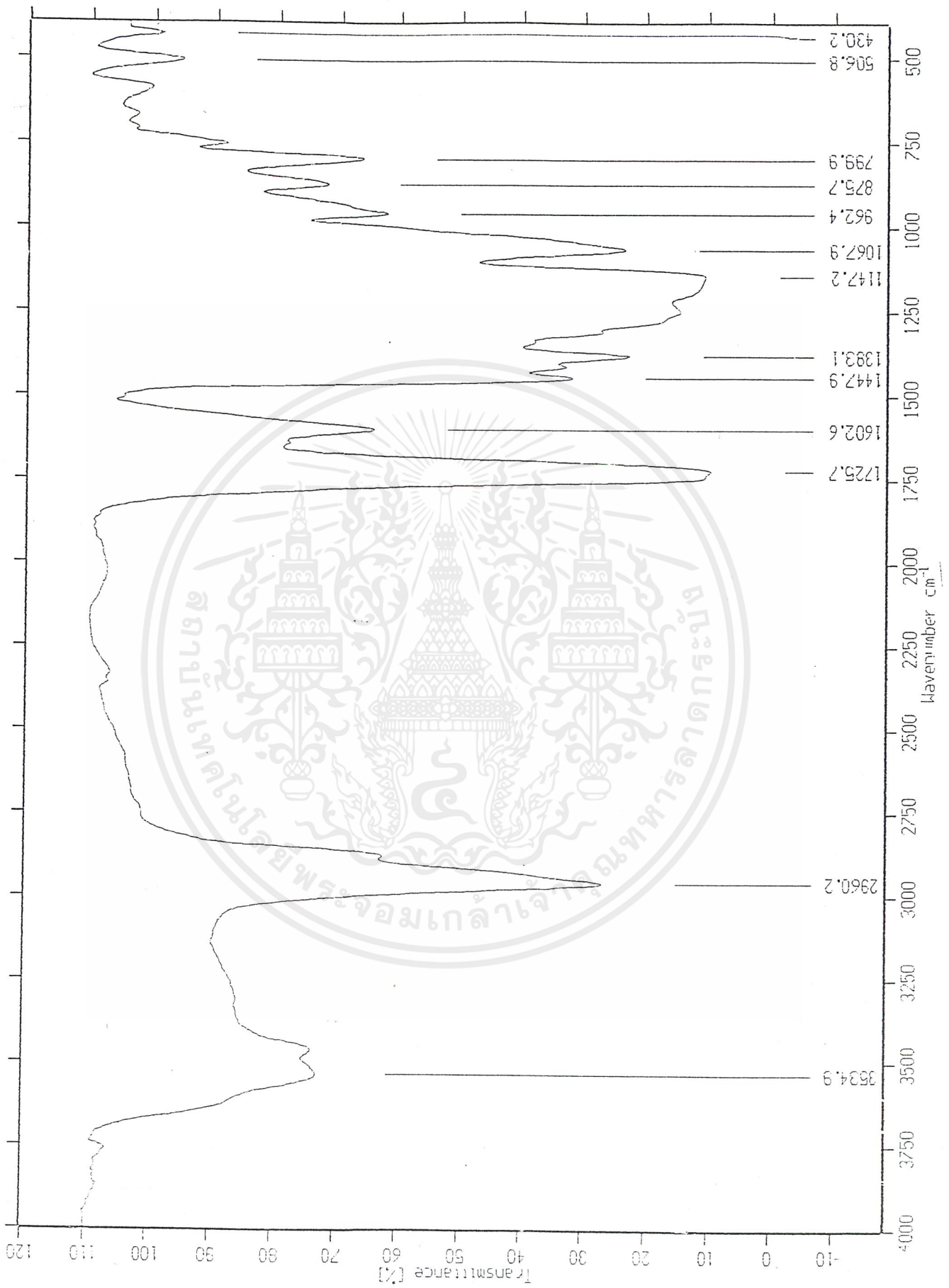
รูปที่ 5 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 160°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



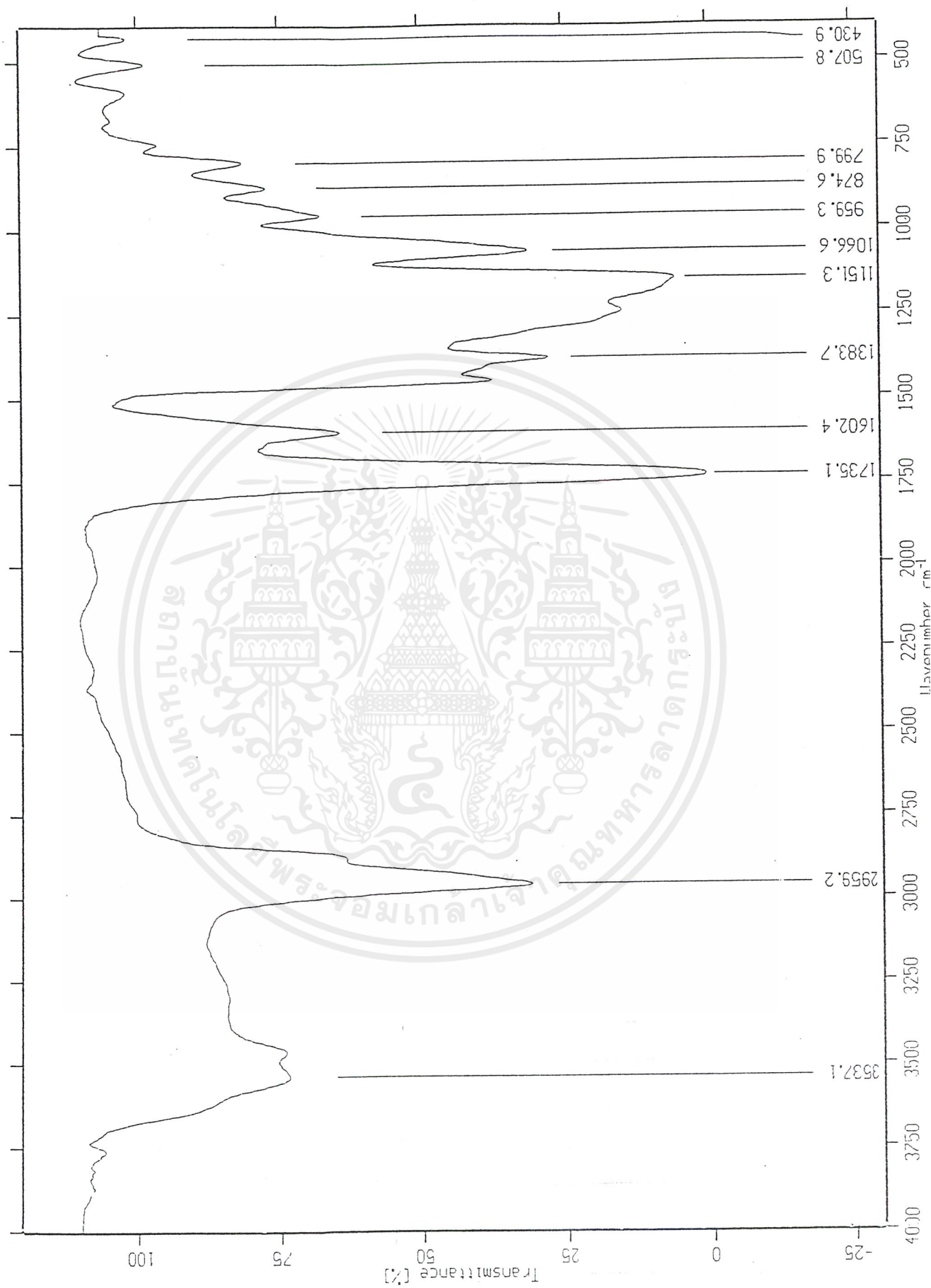
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 160 ^{o}C เป็นเวลา 15 นาที



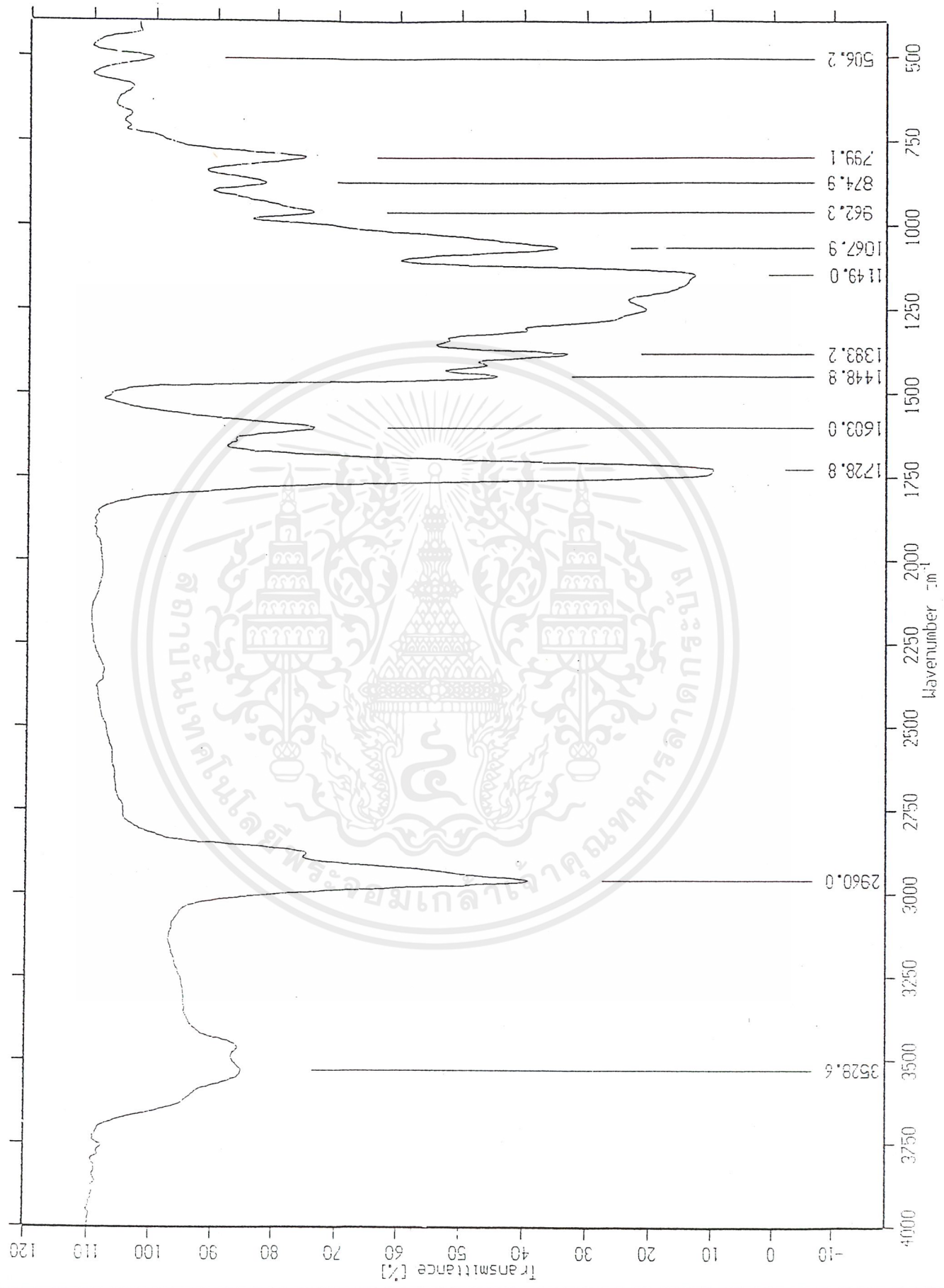
รูปที่ 7 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 170°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



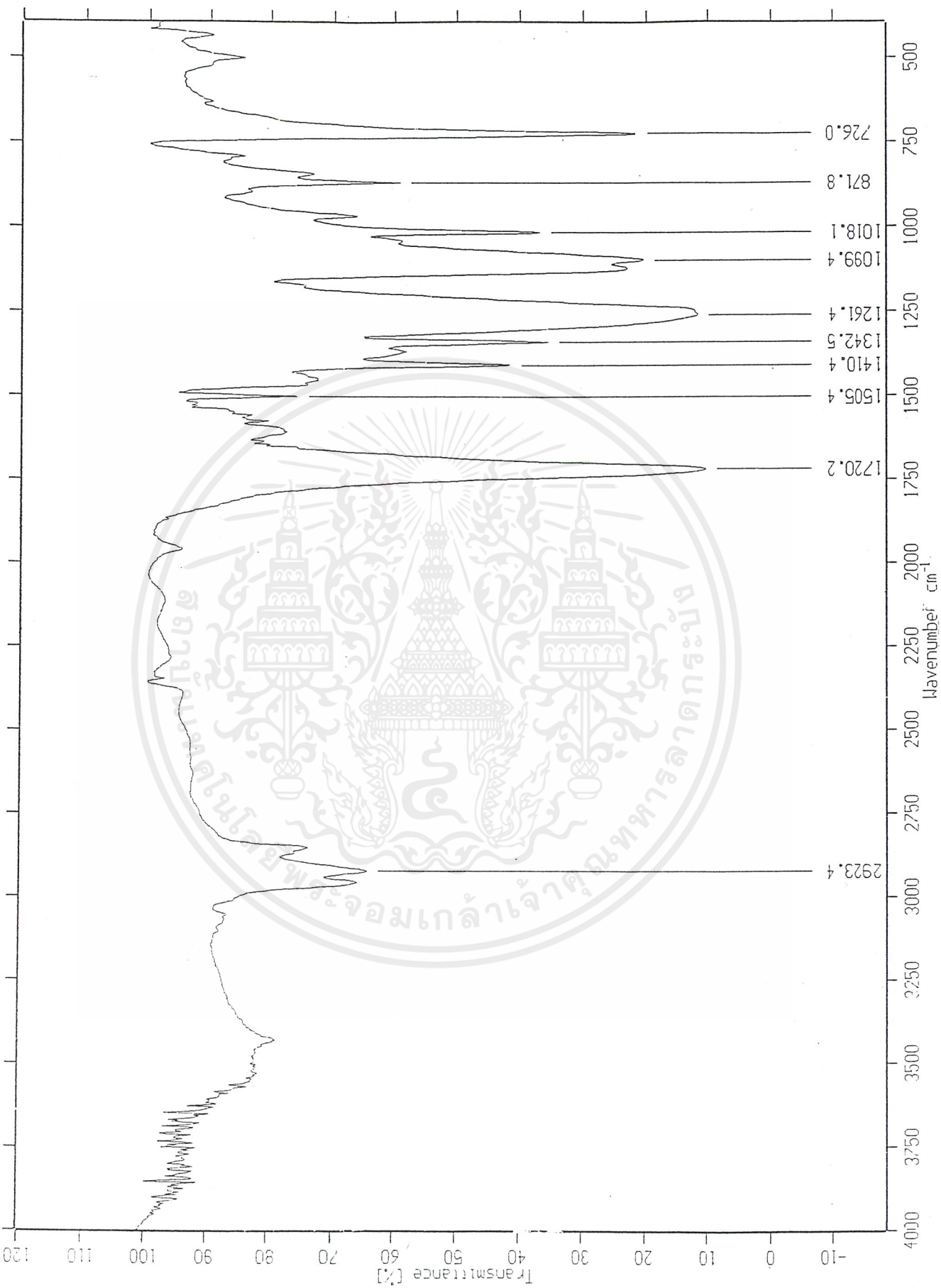
รูปที่ 8 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 170°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



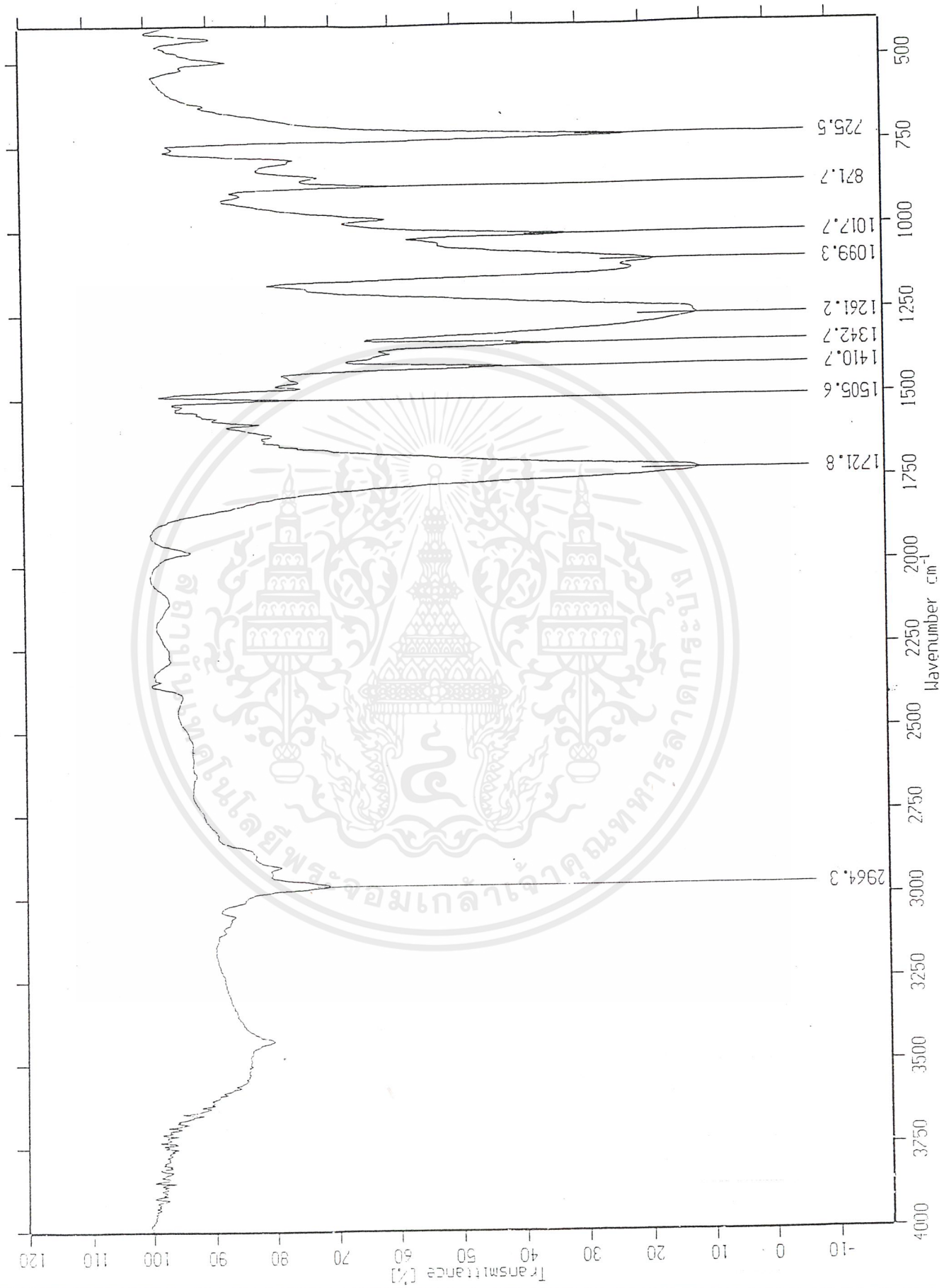
รูปที่ 9 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 170°C เป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



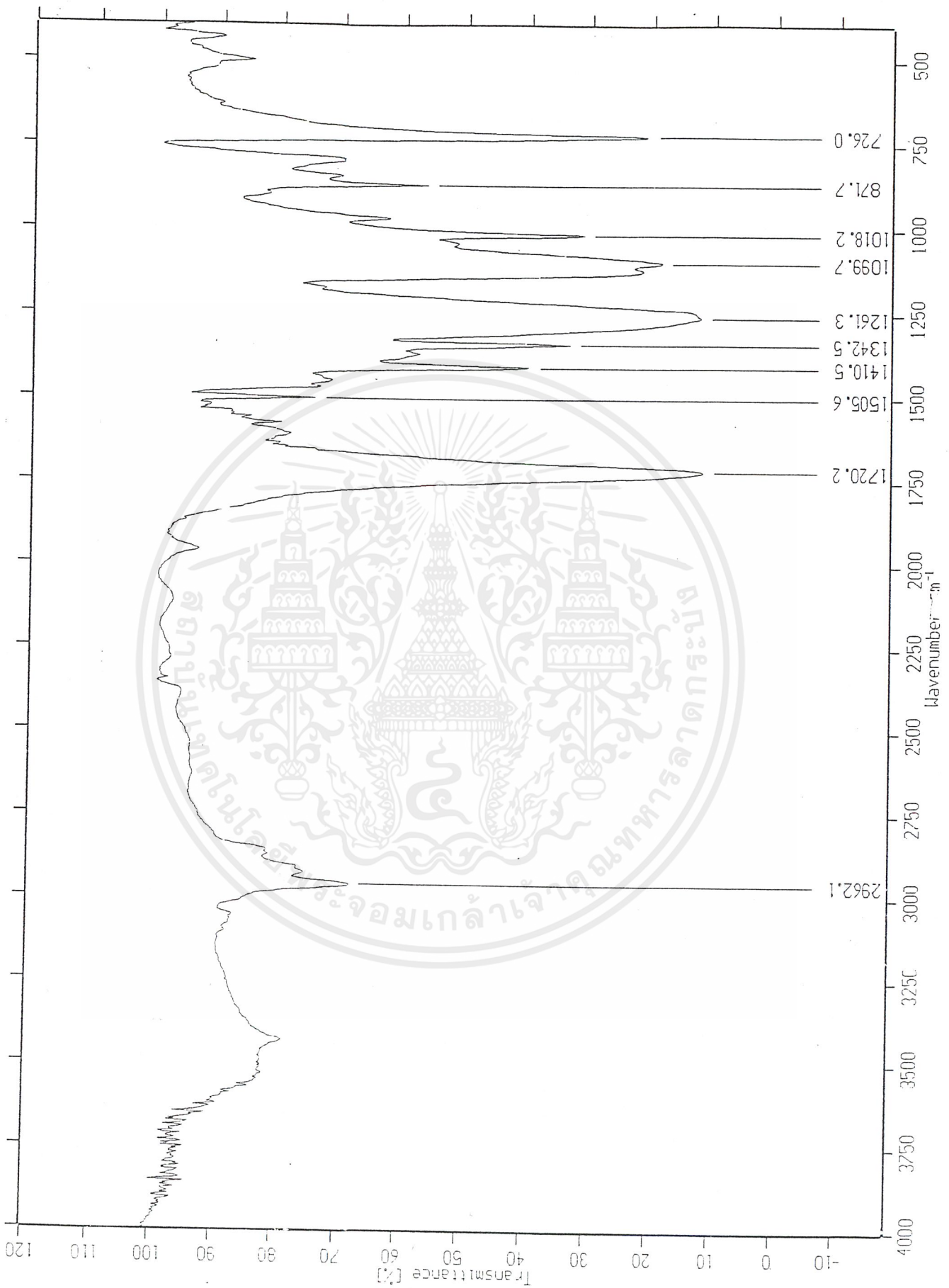
รูปที่ 10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 250°C เป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



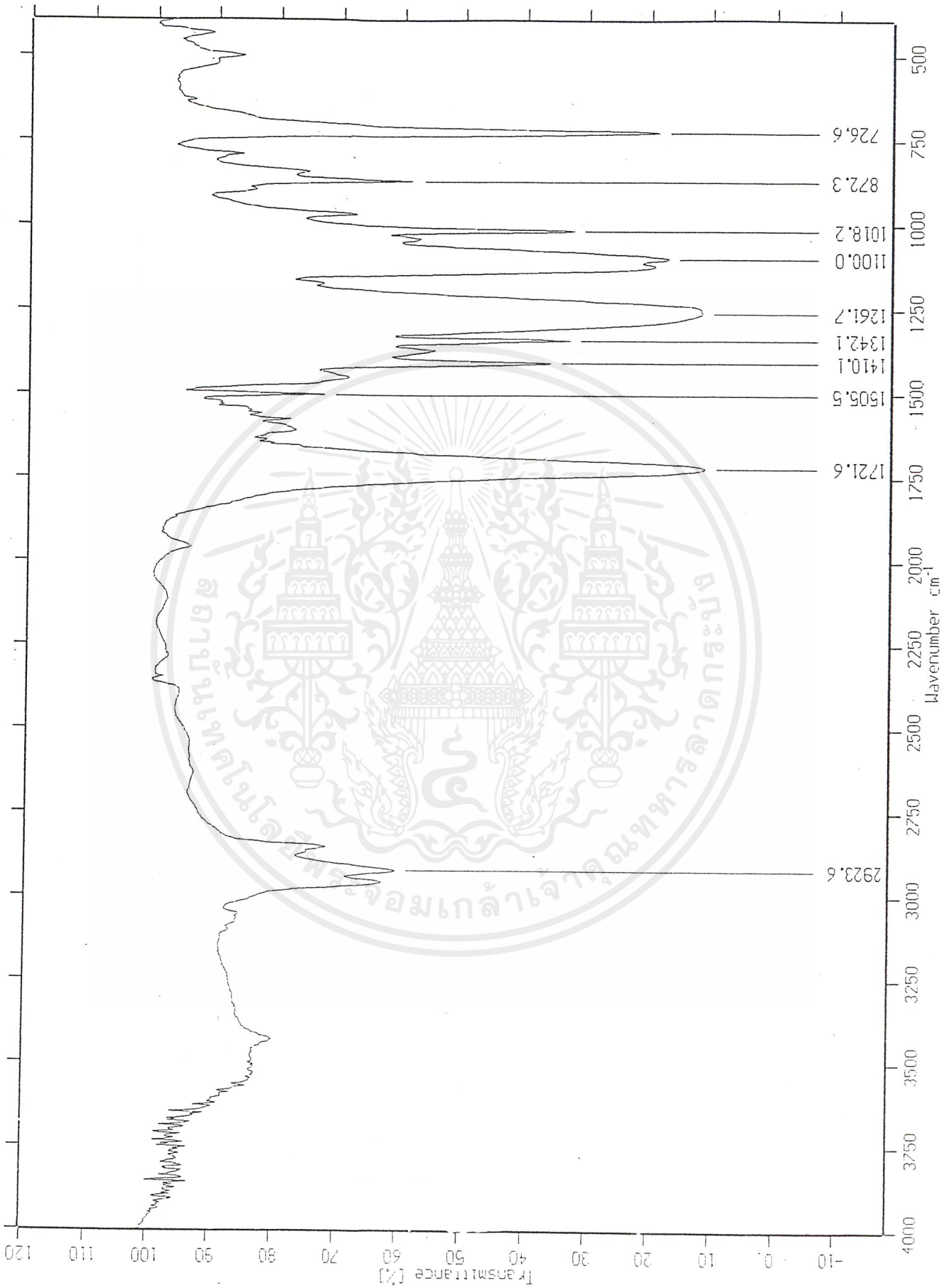
รูปที่ 11 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 255°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



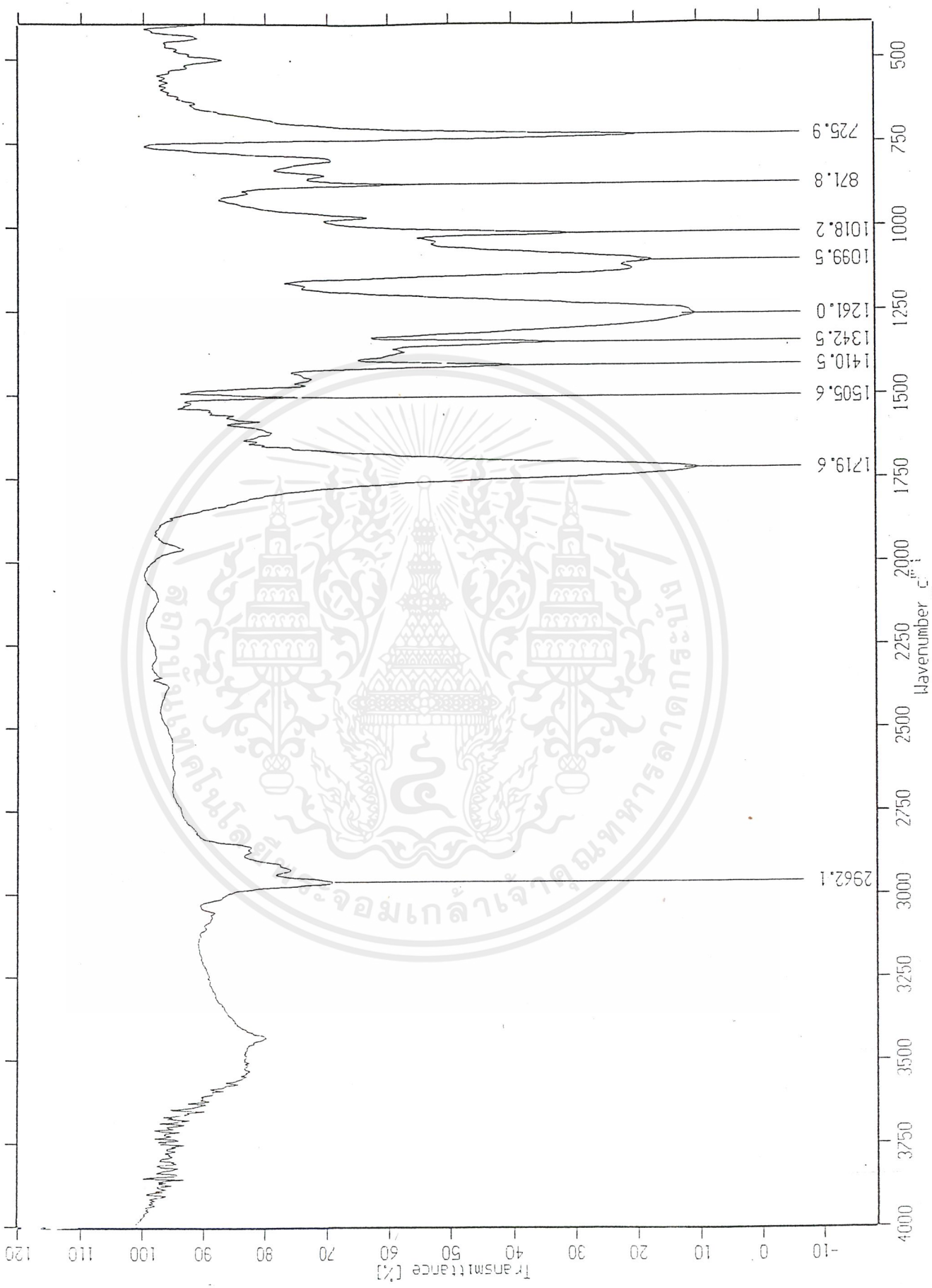
รูปที่ 12 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 255°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้ใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



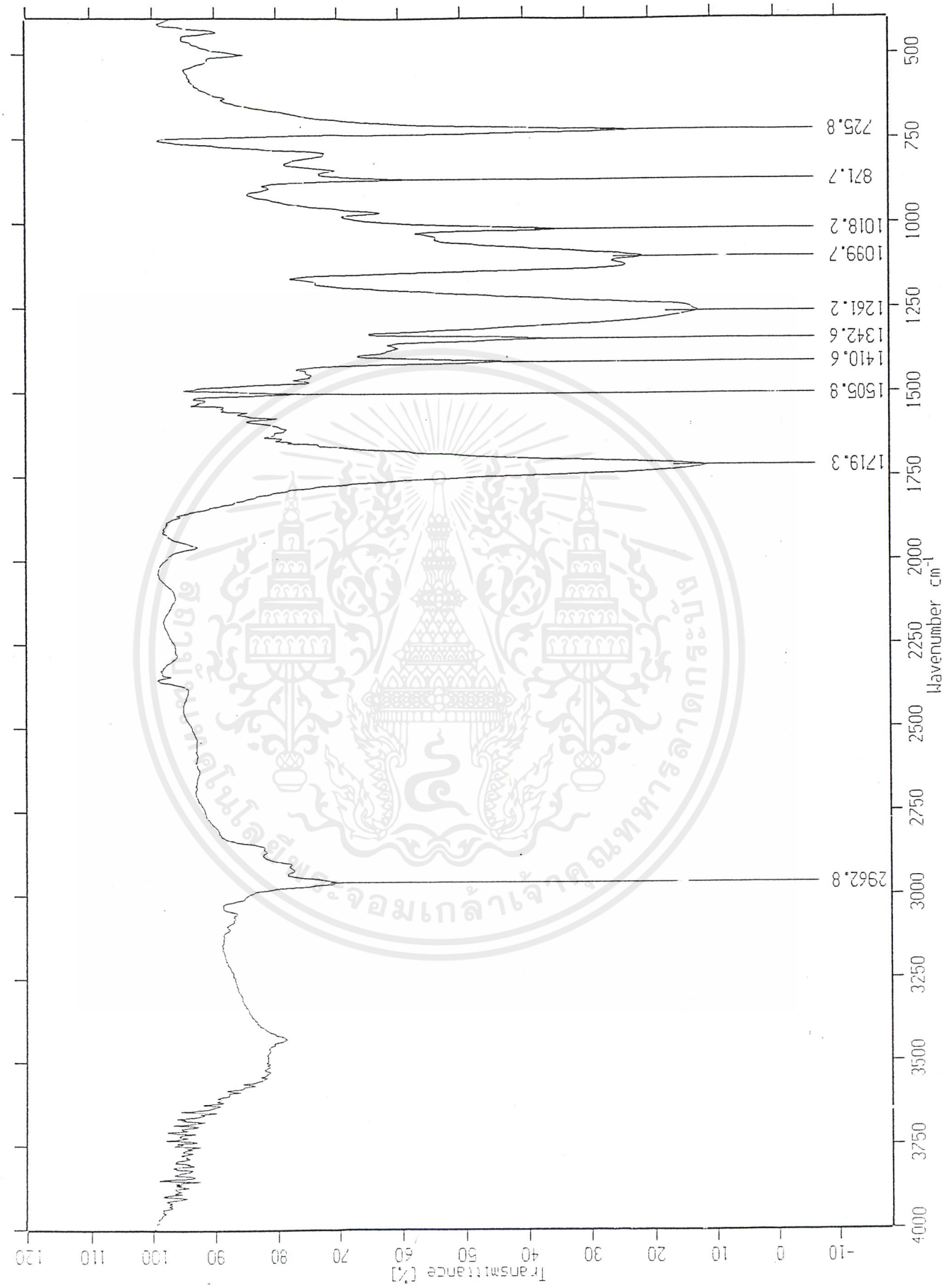
รูปที่ 13 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 255°C เป็นเวลา 20 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



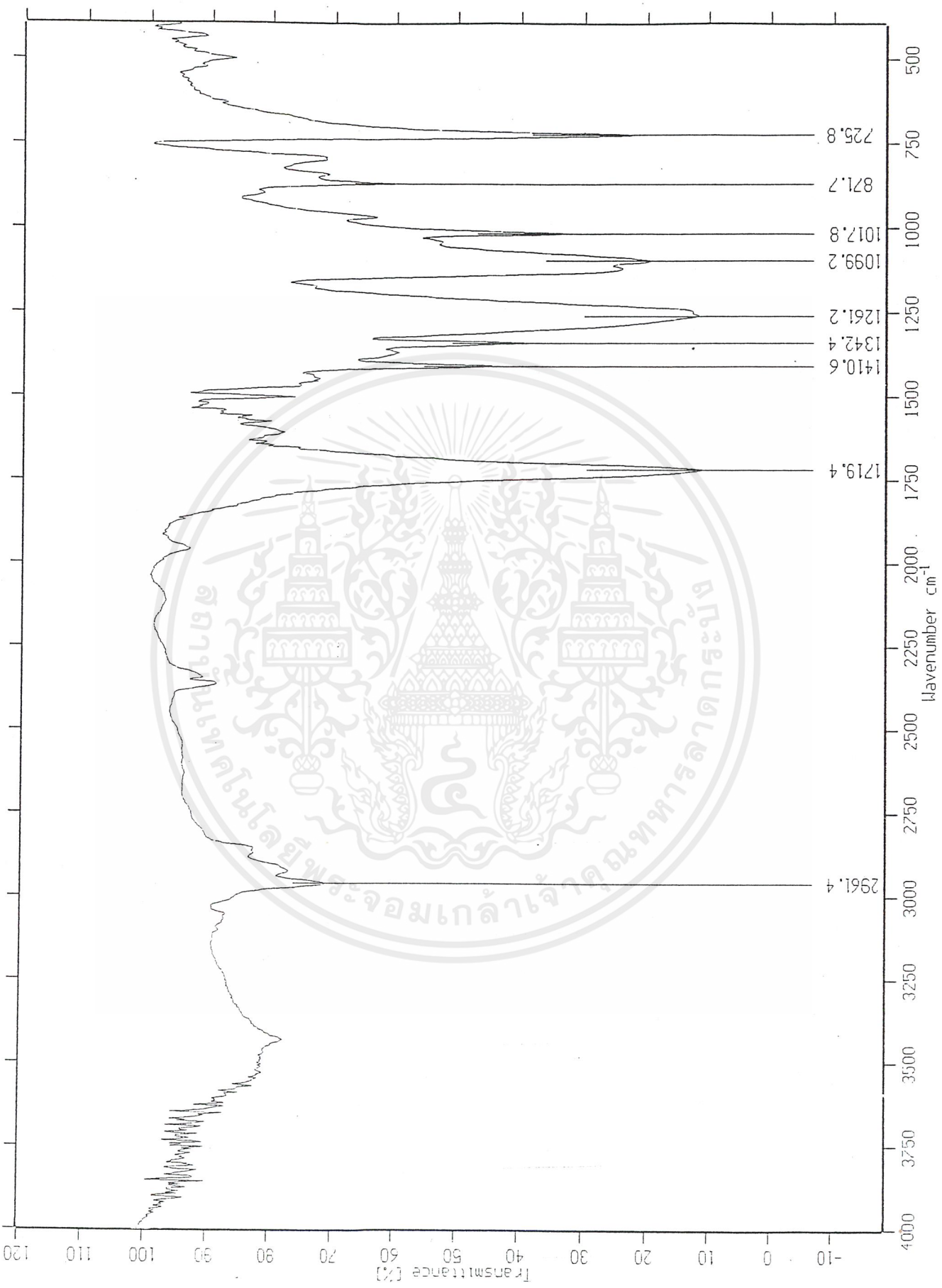
รูปที่ 14 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 260°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



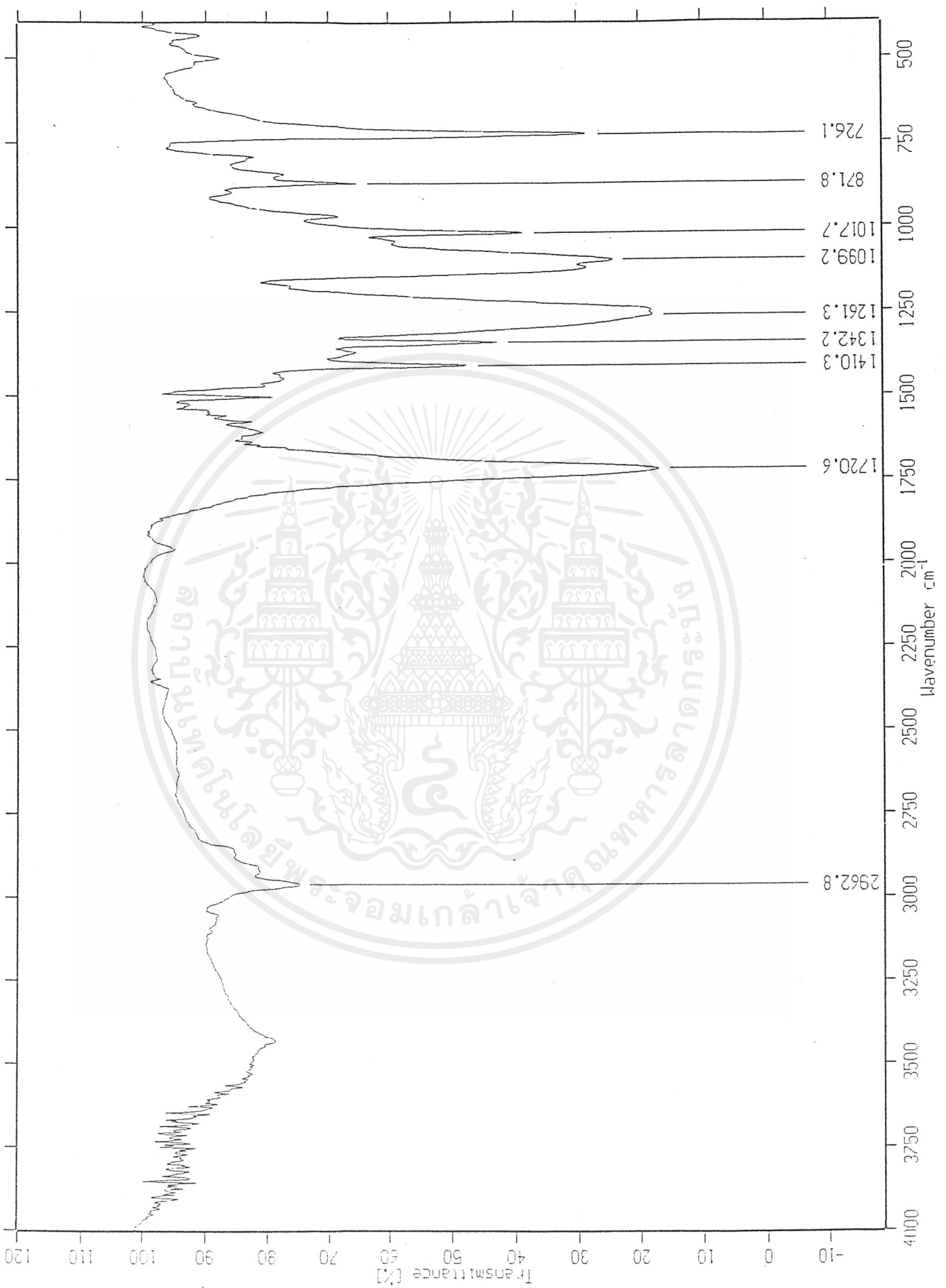
รูปที่ 15 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 260°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



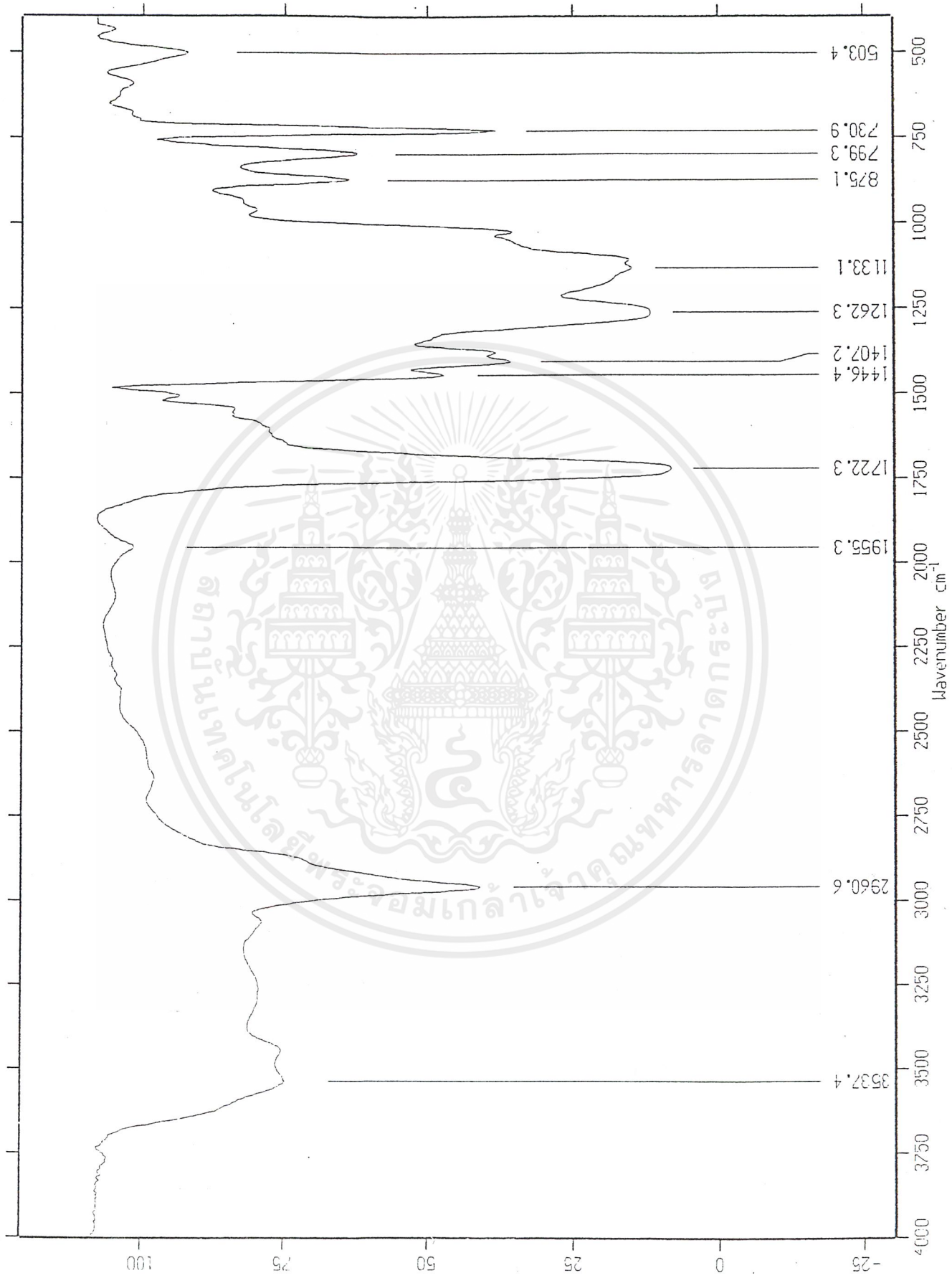
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 16 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 265°C เป็นเวลา 5 นาที



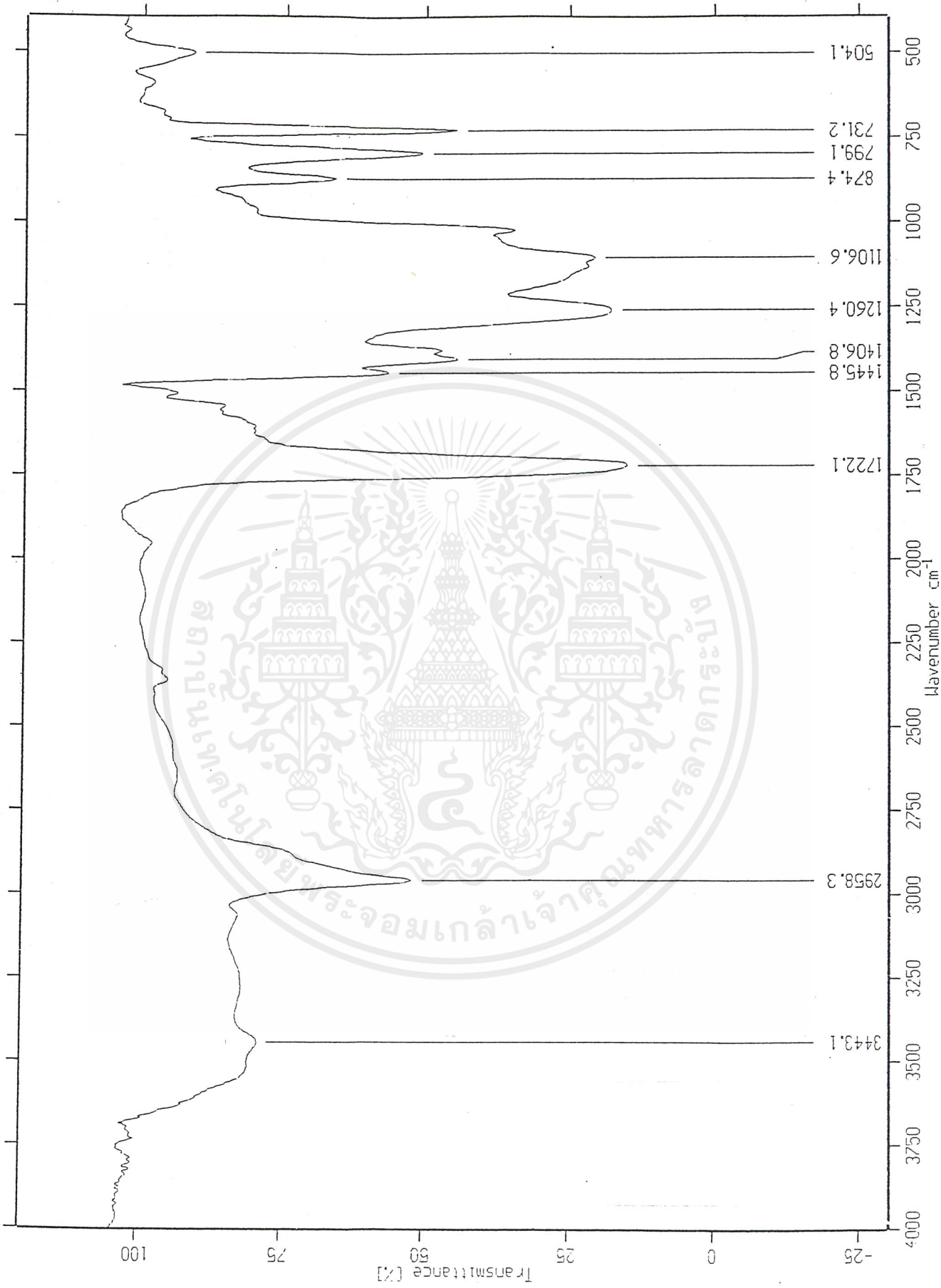
รูปที่ 17 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 265°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



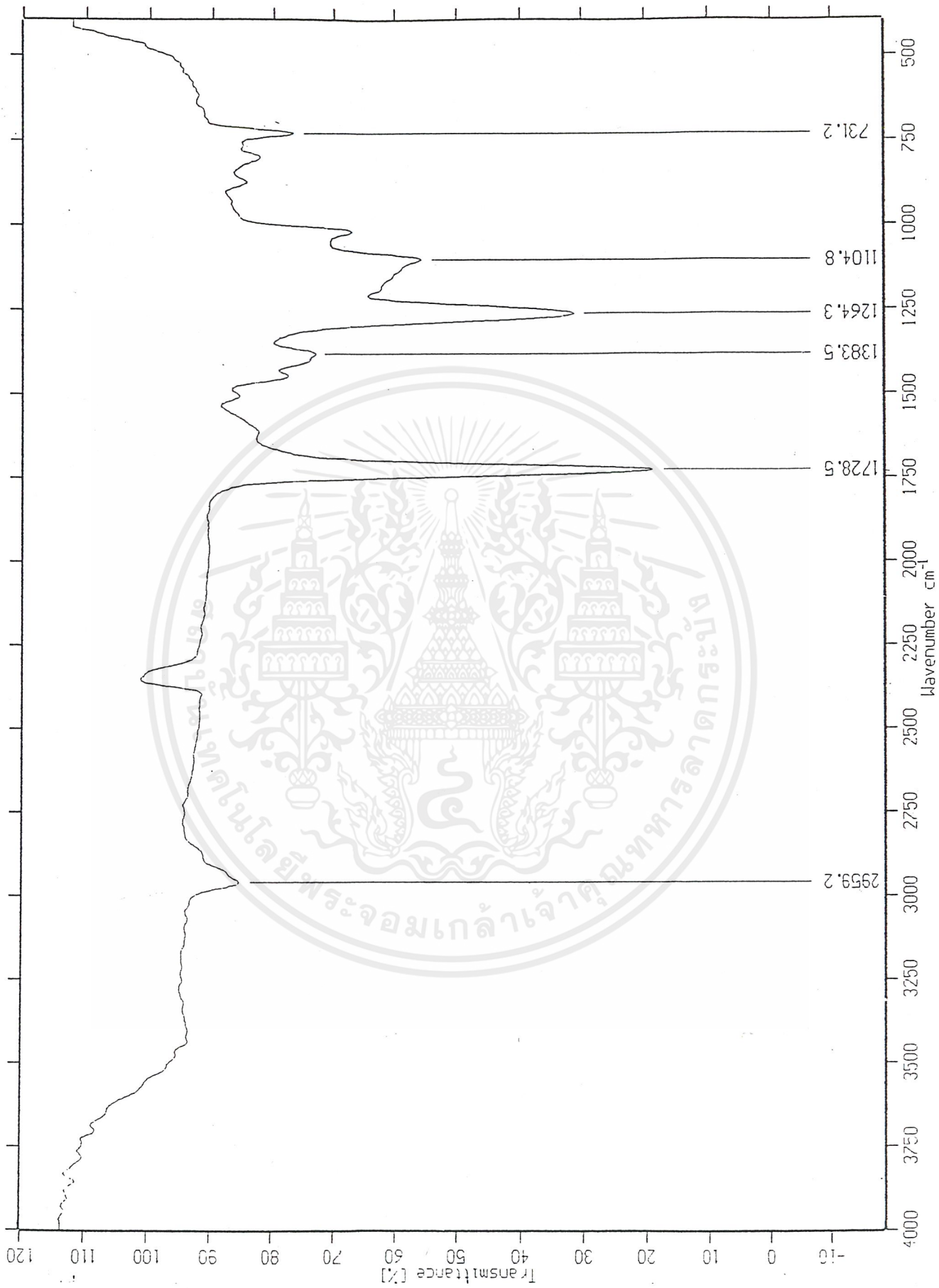
รูปที่ 18 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 250°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



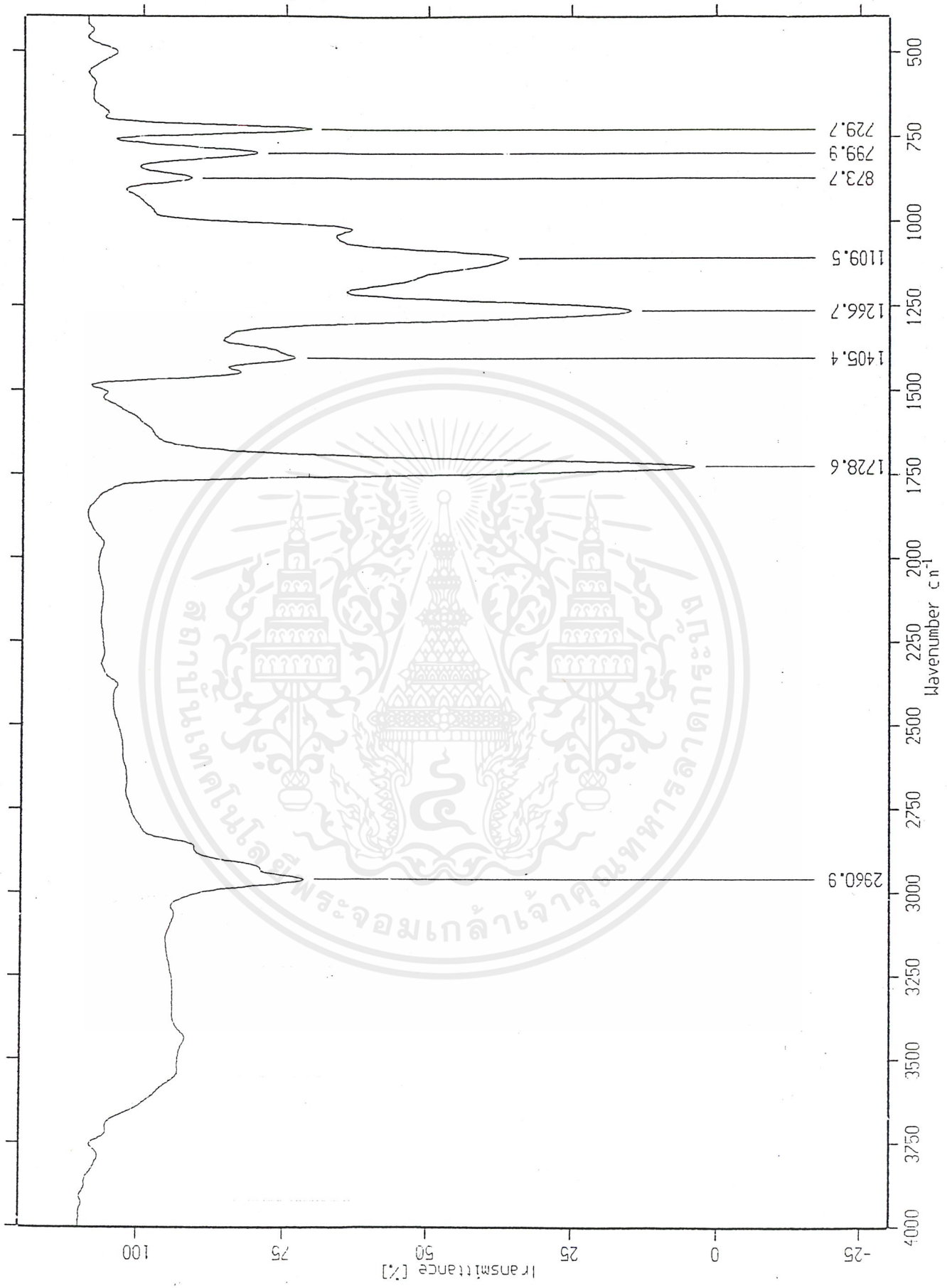
รูปที่ 19 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 250°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



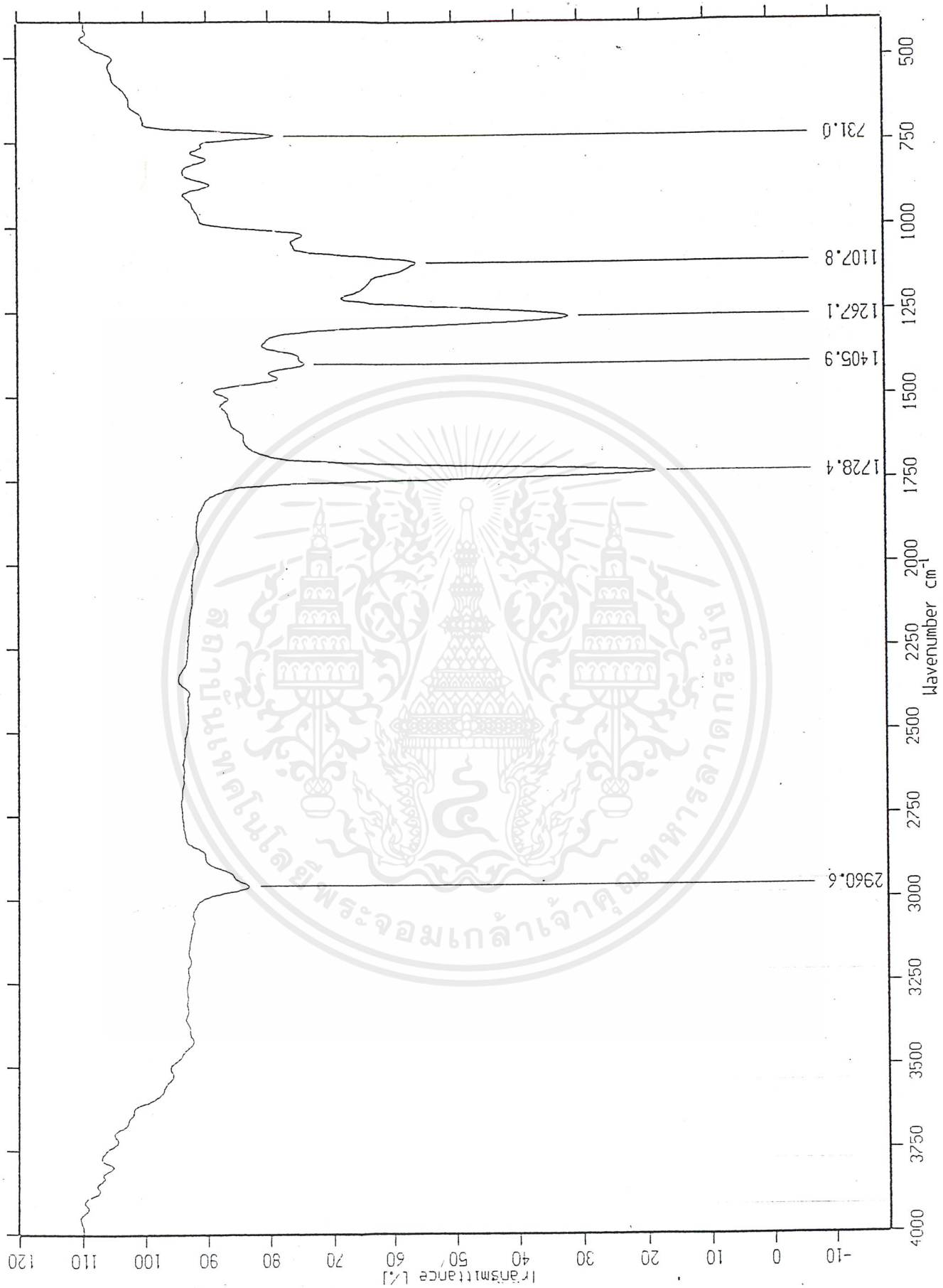
รูปที่ 20 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 250°C เป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



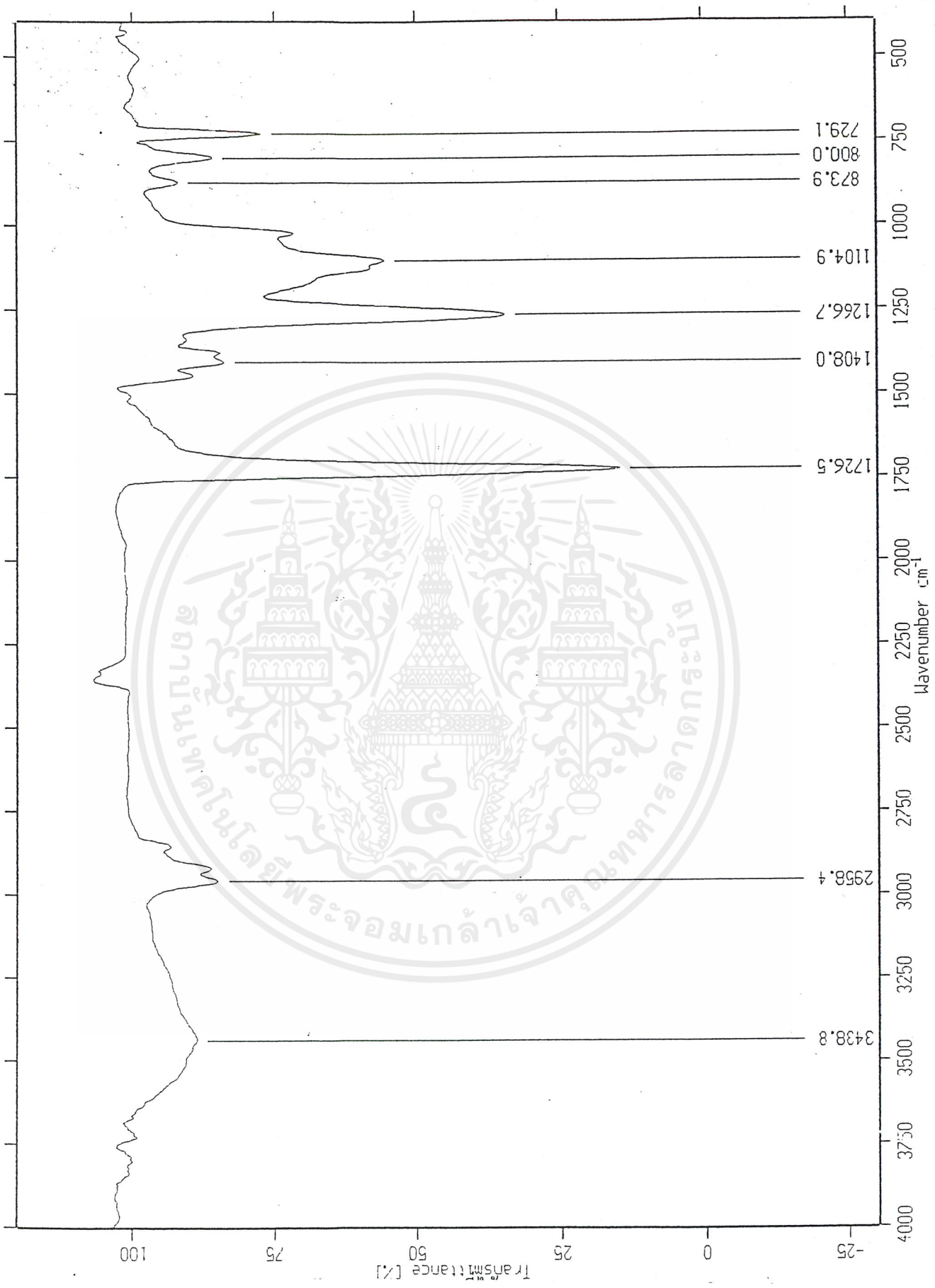
รูปที่ 21 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 255°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



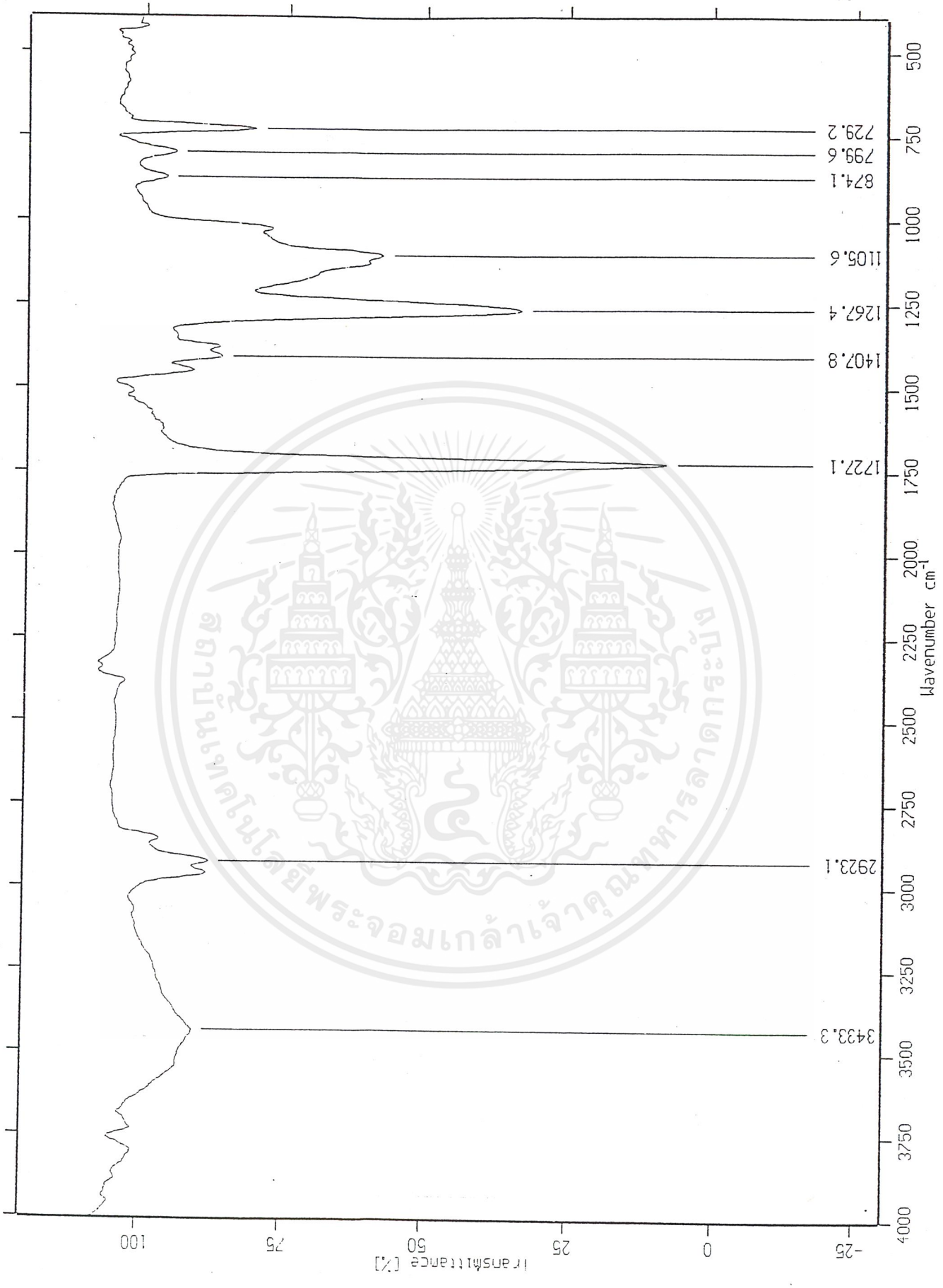
รูปที่ 22 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 255°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



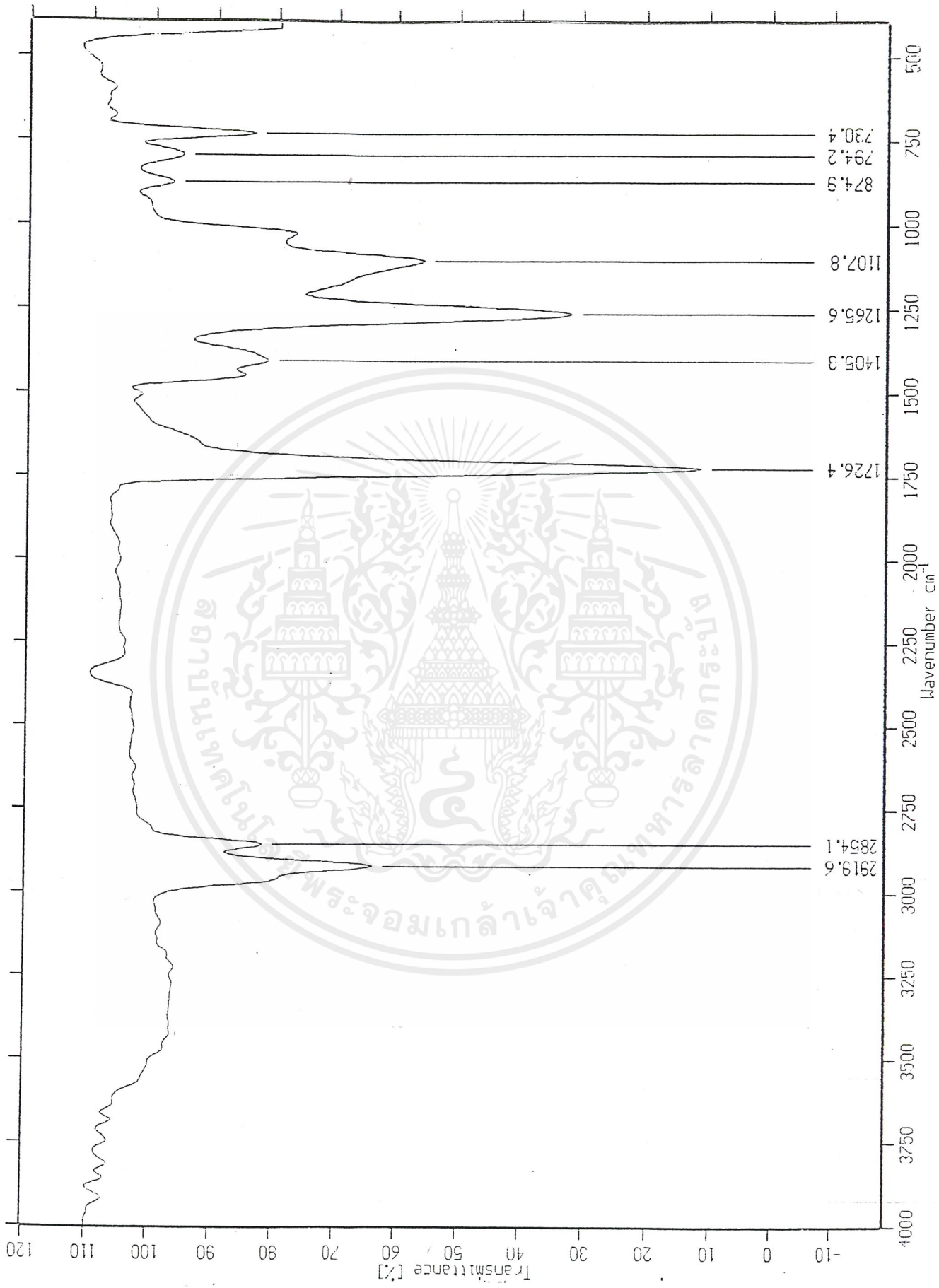
รูปที่ 23 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 255°C เป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 24 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 260°C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

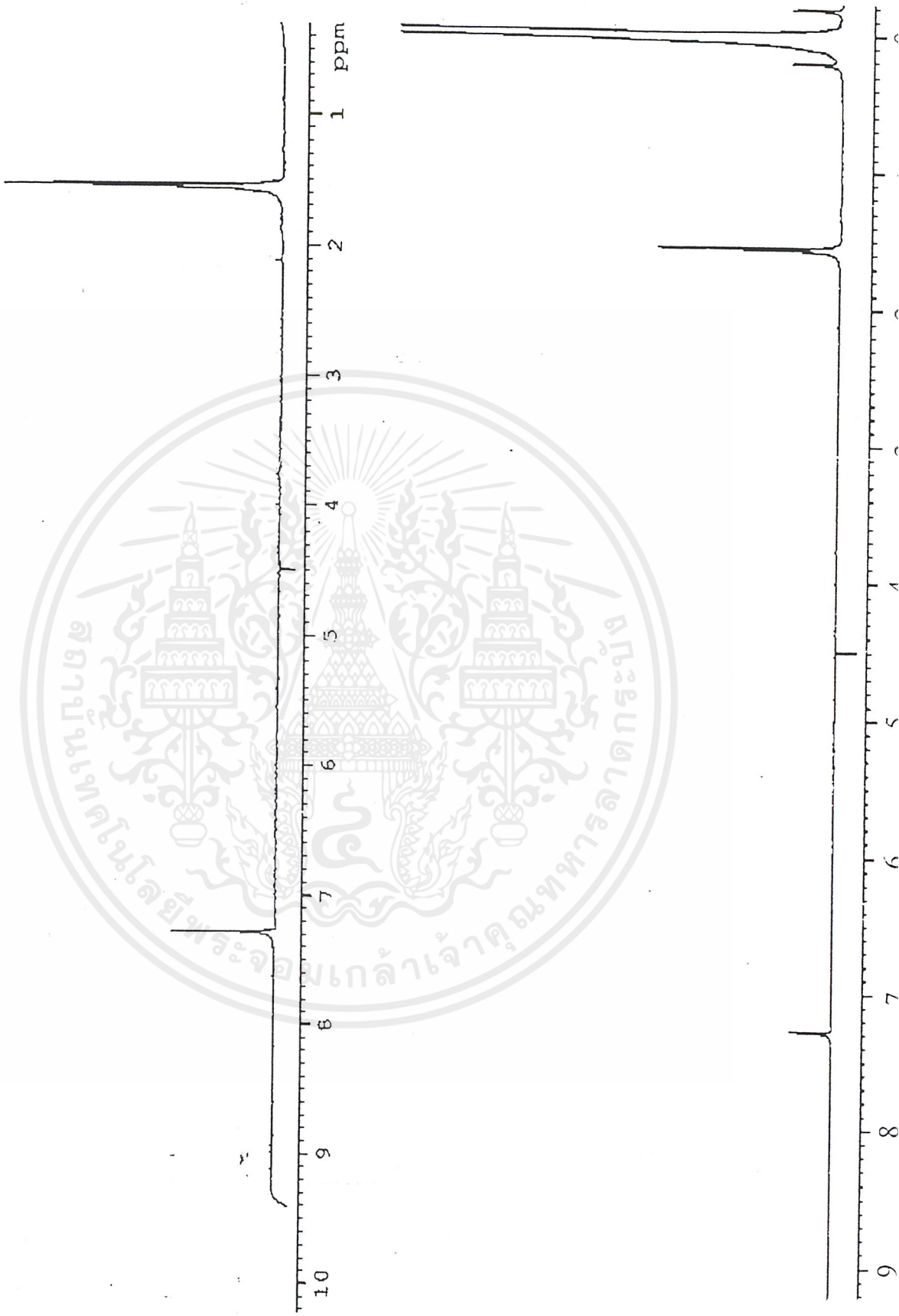


รูปที่ 25 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 260°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

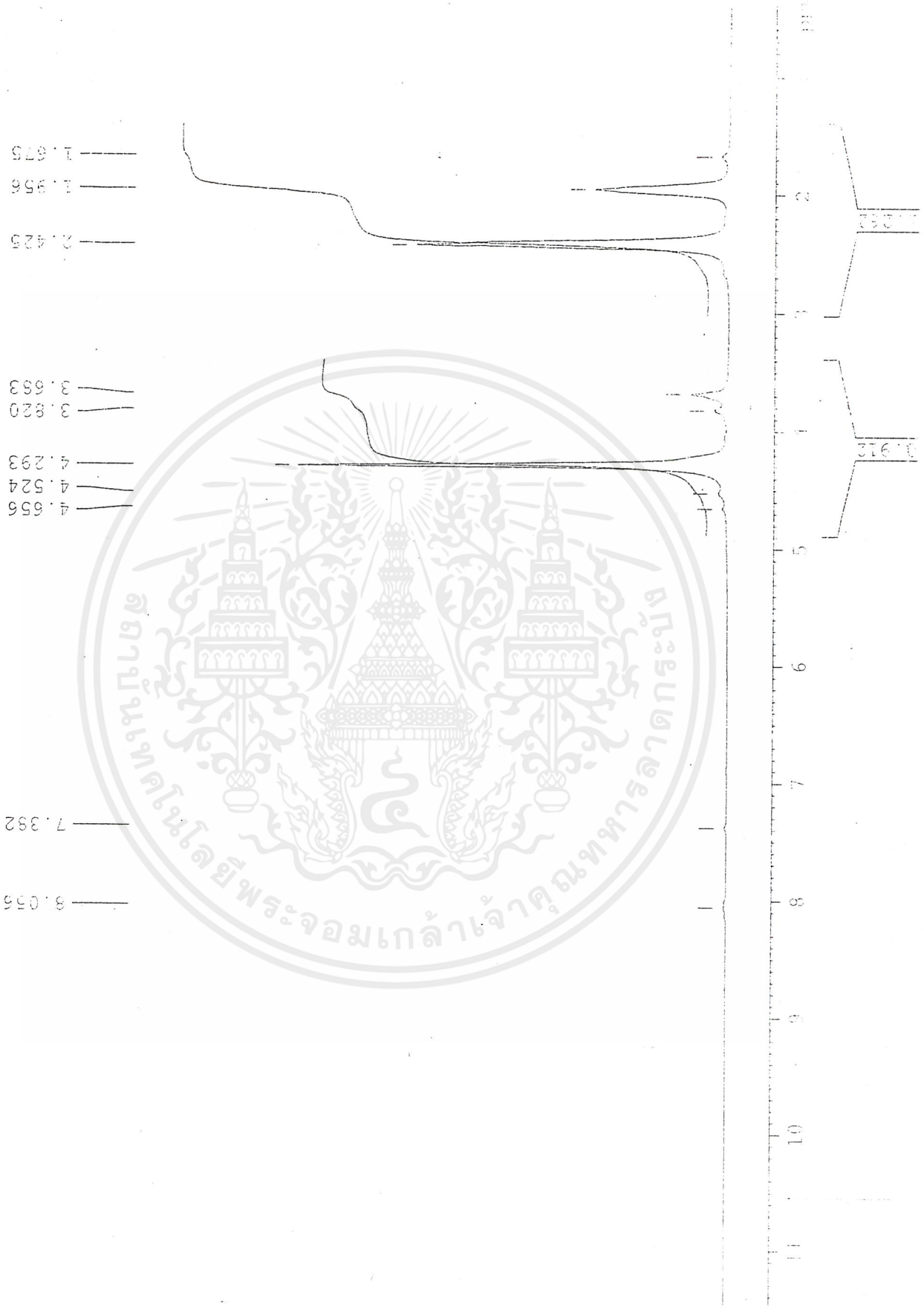
ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกทรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



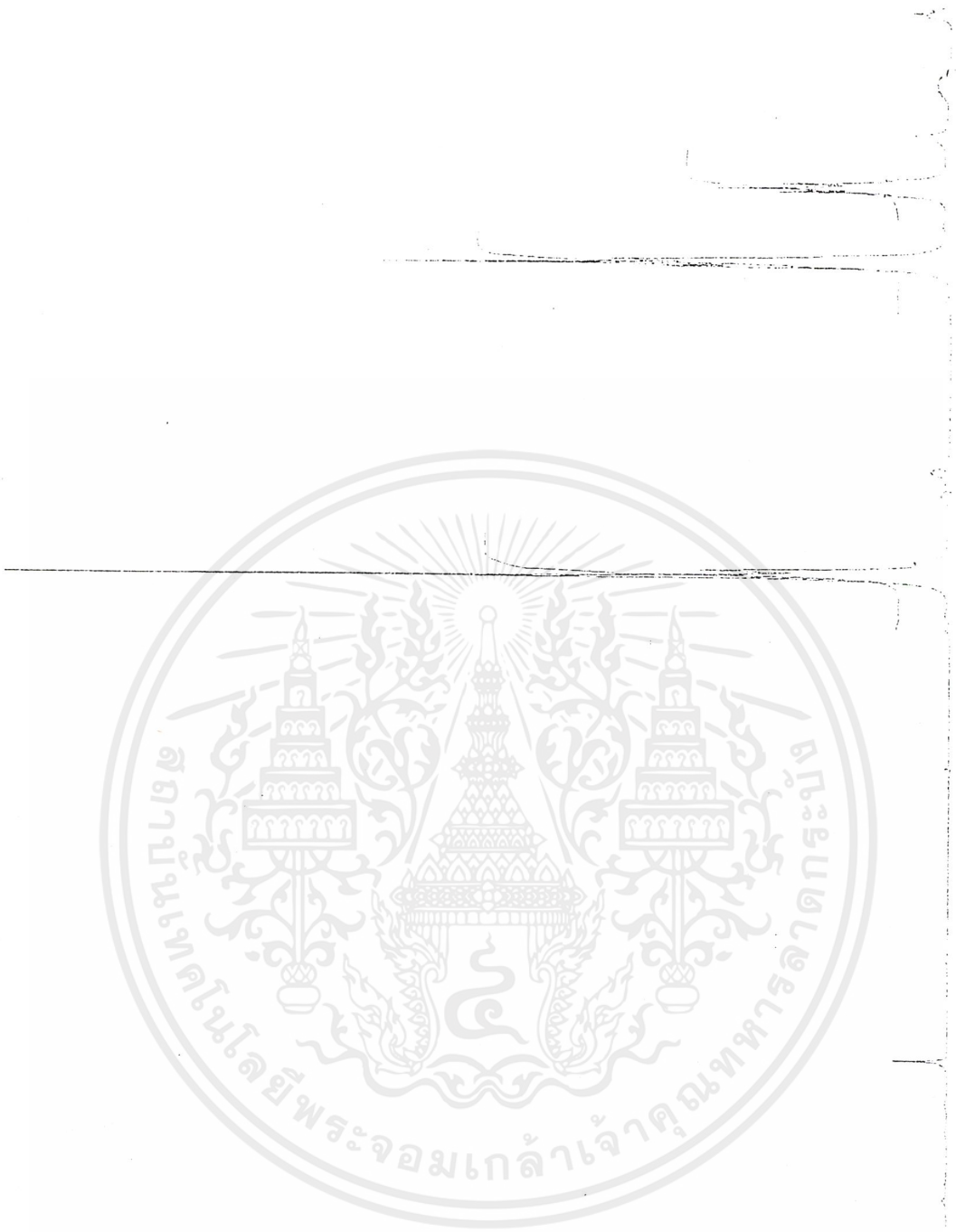
รูปที่ 26 NMR สเปกตรัมของ $CDCl_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



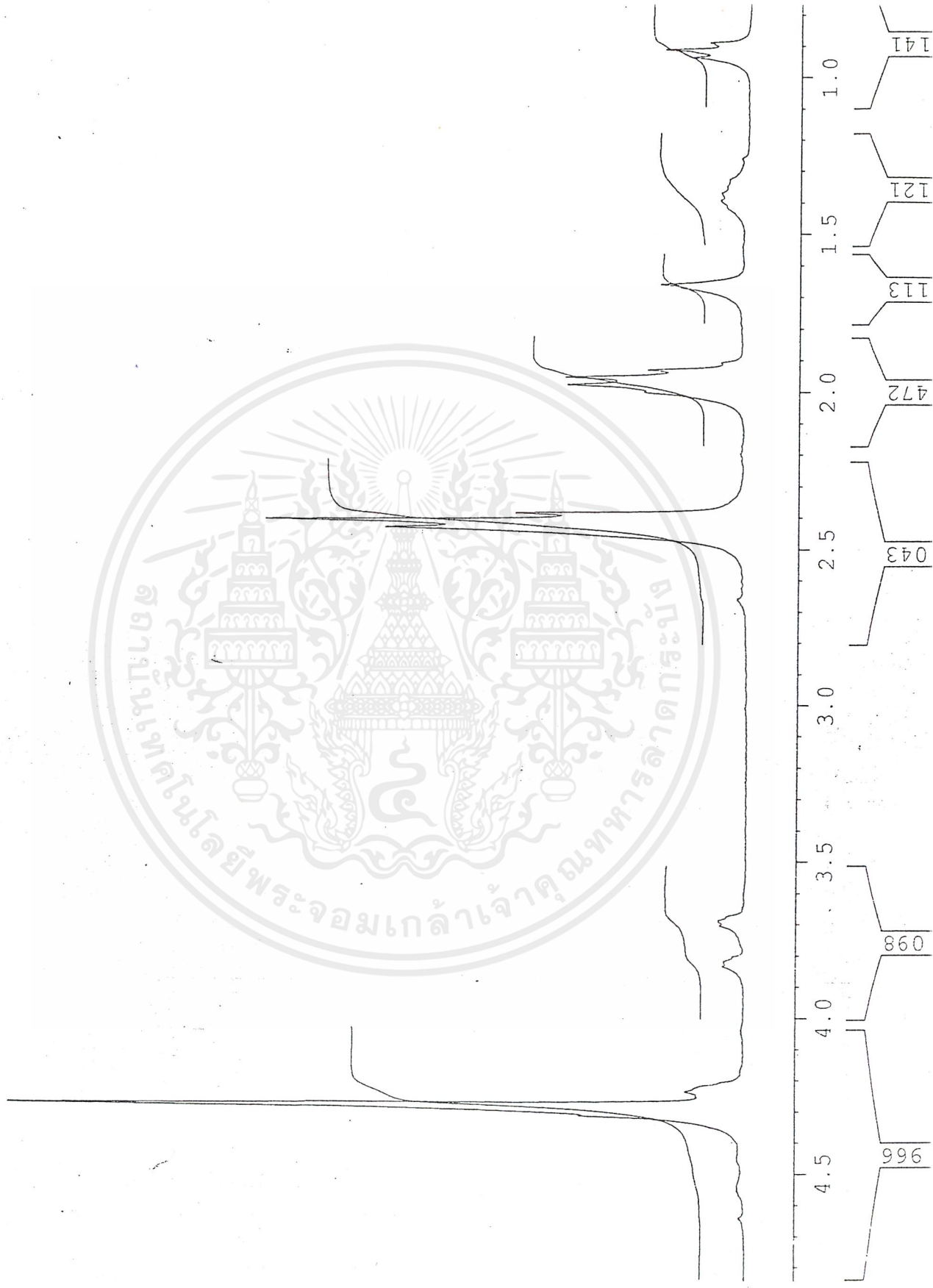
รูปที่ 27 NMR สเปกตรัมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 28 NMR สเปกตรัมของ cyclic PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

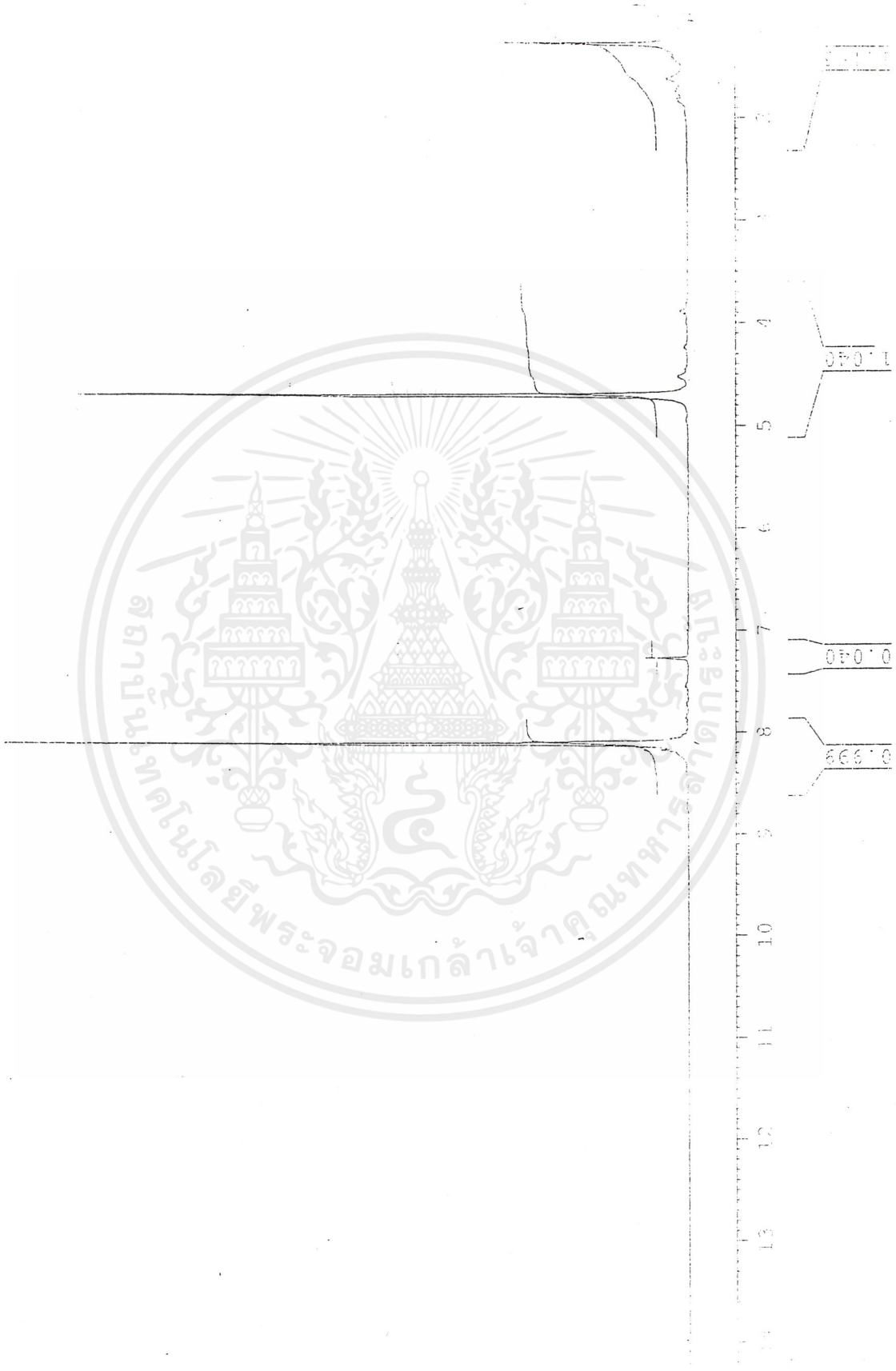


รูปที่ 29 NMR สเปกตรัมที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 150°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 30 NMR สเปกตรัมของ PET ก่อนทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของผลงานทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

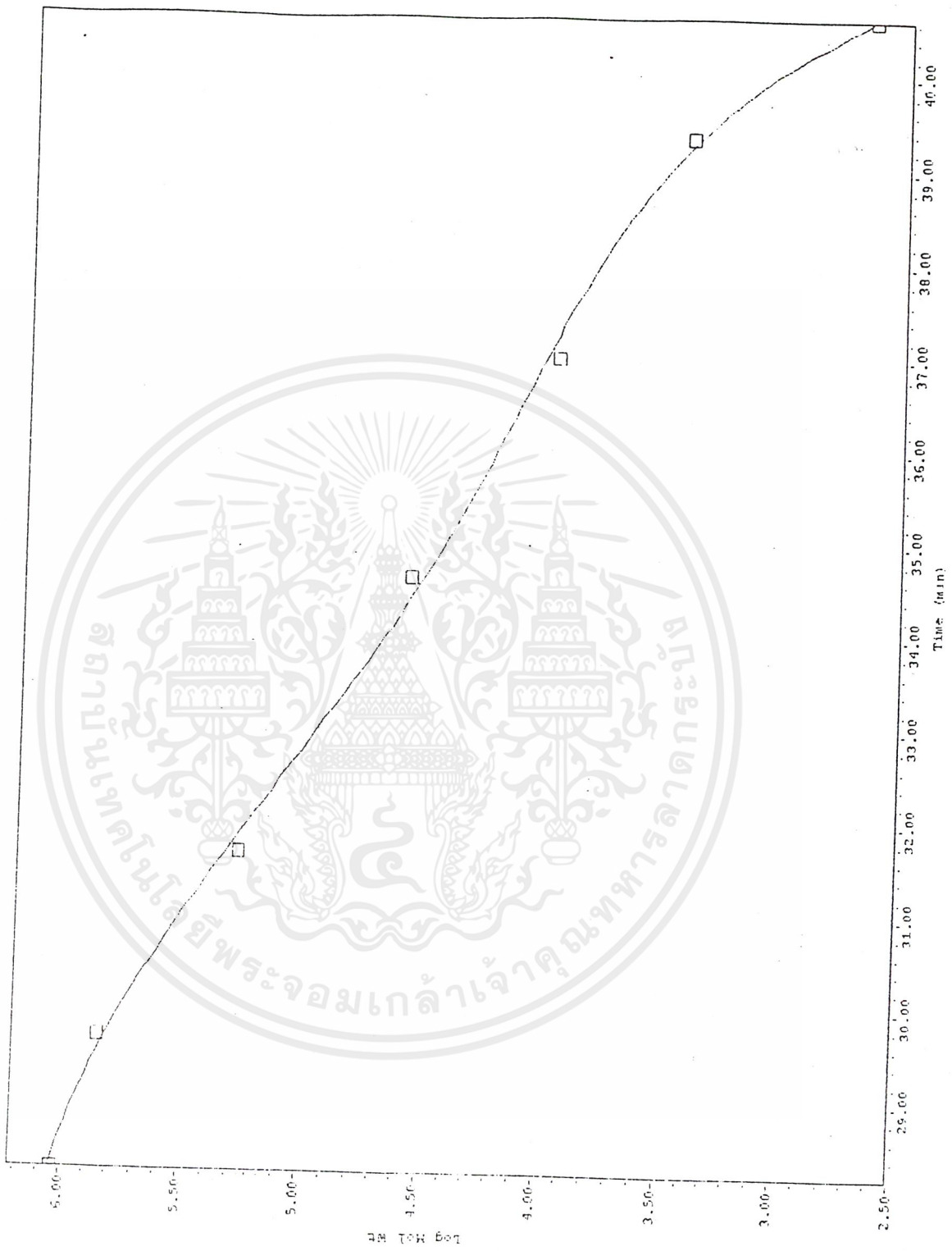
รูปที่ 31 NMR สเปกตรัมของ cyclic PET ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP

รูปที่ 32 NMR สเปกตรัมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ 260 $^{\circ}$C เป็นเวลา 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค โครมาโทแกรมจากเครื่อง GPC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 33 กราฟมาตรฐานของ standard polystylene A-300, A-2500, F-1, F-4, F-20, F-80 และ F-128 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log น้ำหนักโมเลกุล กับเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางแสดงถึงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากเทคนิค GPC

ลำดับที่	ชื่อผลิตภัณฑ์ที่ได้	สภาวะที่ใช้ในการผลิต	Retention time	M_n	M_w	MWD
1	PEG	รีฟลักซ์เป็นเวลา 5 วัน	38.7898	2423	4498	1.86
2	Cyclic PEG	รีฟลักซ์เป็นเวลา 3 วัน	41.8471	NA	NA	NA
3	ROP PEG	เผาที่ 150°C เป็นเวลา 5 นาที	39.7452	1563	2755	1.76
4	ROP PEG	เผาที่ 150°C เป็นเวลา 10 นาที	39.5541	1691	3025	1.78
5	ROP PEG	เผาที่ 150°C เป็นเวลา 15 นาที	39.5541	1690	3052	1.80
6	ROP PEG	เผาที่ 160°C เป็นเวลา 5 นาที	40.3185	1269	2044	1.61
7	ROP PEG	เผาที่ 160°C เป็นเวลา 10 นาที	39.7452	1540	2686	1.74
8	ROP PEG	เผาที่ 160°C เป็นเวลา 15 นาที	38.9809	2013	3782	1.88

ตารางแสดงถึงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากเทคนิค GPC (ต่อ)

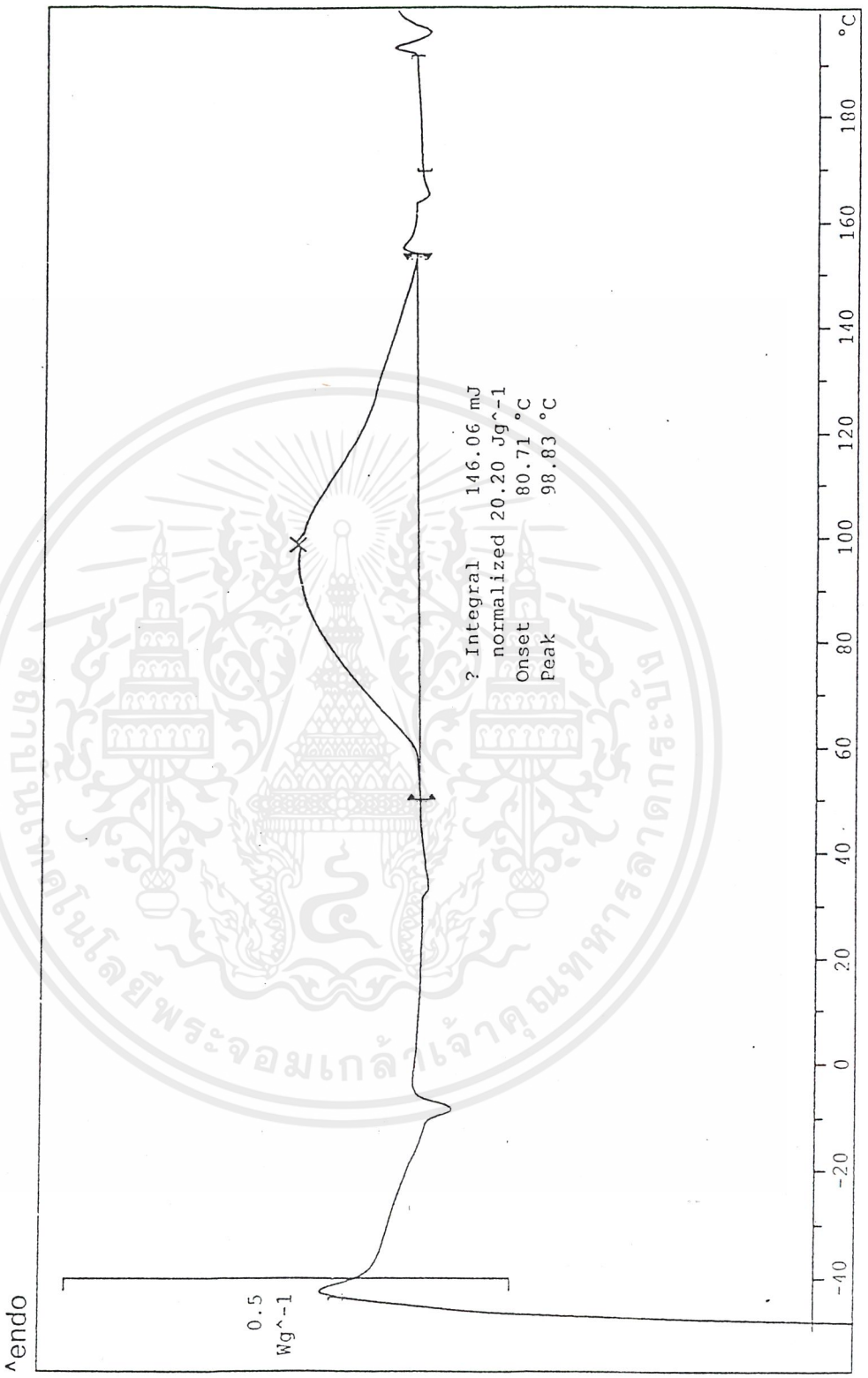
ลำดับที่	ชื่อผลิตภัณฑ์ที่ได้	สภาวะที่ใช้ในการผลิต	Retention time	M_n	M_w	MWD
9	ROP PEG	เผาที่ 170°C เป็นเวลา 5 นาที	39.5541	1700	3053	1.79
10	ROP PEG	เผาที่ 170°C เป็นเวลา 10 นาที	39.3631	1766	3189	1.80
11	ROP PEG	เผาที่ 170°C เป็นเวลา 15 นาที	39.3631	1792	3388	1.89
12	Cyclic PET	รีฟลักซ์เป็นเวลา 2 วัน	40.7006	NA	NA	NA
13	Copolymer	เผาที่ 250°C เป็นเวลา 5 นาที	39.9363	1573	2764	1.76
14	Copolymer	เผาที่ 250°C เป็นเวลา 10 นาที	39.5541	1772	3292	1.86
15	Copolymer	เผาที่ 250°C เป็นเวลา 15 นาที	39.5541	1841	3566	2.17

ตารางแสดงถึงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากเทคนิค GPC (ต่อ)

ลำดับที่	ชื่อผลิตภัณฑ์ที่ได้	สภาวะที่ใช้ในการผลิต	Retention time	Mn	Mw	MWD
16	Copolymer	เผาที่ 255°C เป็นเวลา 5 นาที	39.3631	2024	4062	2.01
17	Copolymer	เผาที่ 255°C เป็นเวลา 10 นาที	39.1720	2074	4295	2.07
18	Copolymer	เผาที่ 255°C เป็นเวลา 15 นาที	39.1720	2085	4292	2.05
19	Copolymer	เผาที่ 260°C เป็นเวลา 5 นาที	38.7898 32.4841 25.9873	2427 93642 >190000	4661 129082 NA	1.92 1.38 NA
20	Copolymer	เผาที่ 260°C เป็นเวลา 10 นาที	39.1720 20.4459	1973 > 190000	3741 NA	1.90 NA

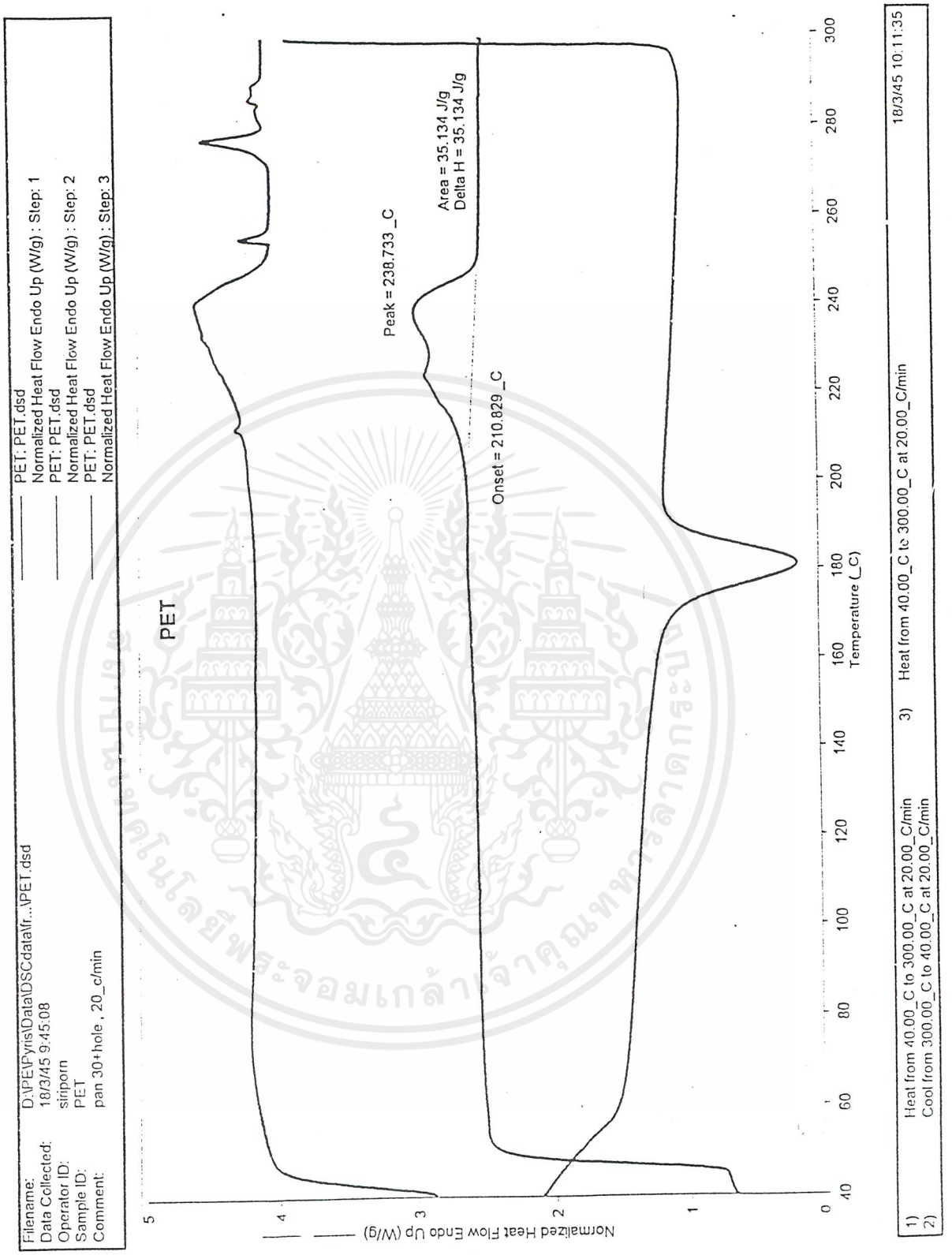
ภาคผนวก ง เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



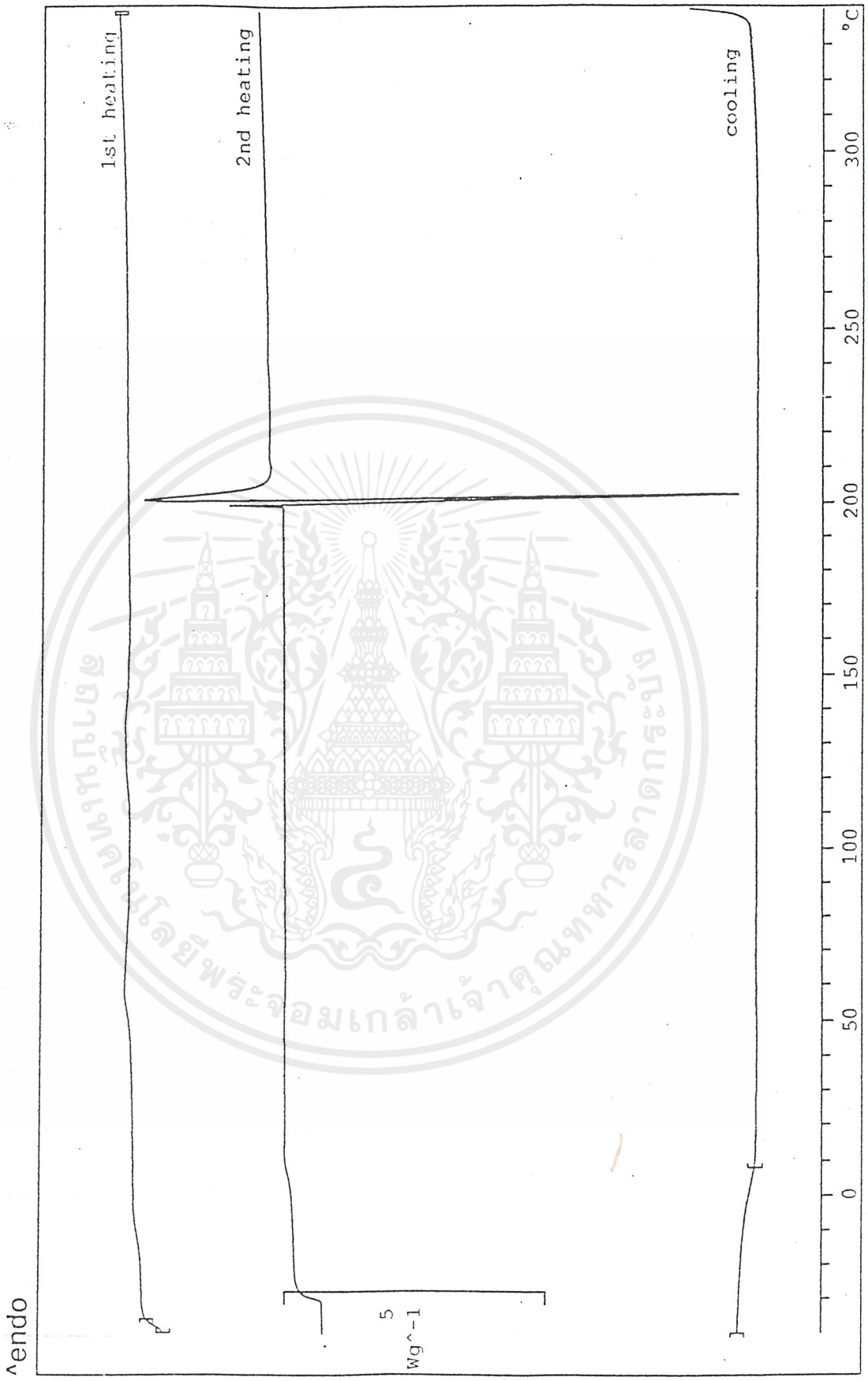
รูปที่ 34 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 35 DSC เทอร์โมแกรมของ PET ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 36 DSC เทอร์โมแกรมของ Copolymer ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่อุณหภูมิ 260°C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้