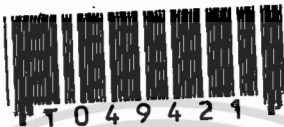


การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม
พอลิ(ไดเอทิลีนอะดิเปต-ไดเอทิลีนเทเรพทาเลต)

SYNTHESIS OF POLY(DIETHYLENE ADIPATE-DIETHYLENE
TEREPHTHALATE) COPOLYMERS



ทศนีย์ อินทรวีเชียร
TASSANEE INTHARAVICHAIN

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 49421
วัน, เดือน, ปี..... 20 ก.พ. 2547

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2546
ISBN 974-324-936-2

**SYNTHESIS OF POLY(DIETHYLENE ADIPATE-DIETHYLENE
TEREPHTHALATE) COPOLYMERS**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN POLYMER TECHNOLOGY
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ISBN 974-324-936-2



COPYRIGHT 2003

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การเขียนขึ้นเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใดให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมพอลิ(ไดเอทิลีนอะดิเปต-ไดเอทิลีนเทเรพทาเลต
นักศึกษา	นางสาวทัศนีย์ อินทรวีเชียร
รหัสประจำตัว	43065614
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีพอลิเมอร์
พ.ศ.	2546
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	ดร.ภัทธวรุช มนต์วิเศษ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerization) และการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening Polymerization) โดยในงานวิจัยนี้มี 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโอลิโกไดเอทิลีนอะดิเปตกับโอลิโกไดเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ (0 30 40 60 70 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโอลิโกไดเอทิลีนเทเรพทาเลต) โดยใช้ททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรี (FT-IR) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (¹H-NMR) เจลเพอเมอชันโครมาโตกราฟี (GPC) และดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) พบว่าเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก

ขั้นที่ 2 เป็นการดีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ พอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (0 30 40 60 70 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต) ใช้คลอโรเบนซีนและออร์โธ-ไดคลอโรเบนซีนเป็นตัวทำละลาย มีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูง ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค ¹H-NMR FT-IR GPC และ DSC พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบวงซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ขั้นตอนสุดท้ายเป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของสารประกอบวงที่สังเคราะห์ได้จากขั้นที่สอง โดยทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันภายใต้สภาวะความเข้มข้นสูงและมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค ¹H-NMR FT-IR GPC และ

DSC พบว่าเกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้นซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยพอลิเมอร์ร่วมที่ได้มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ นอกจากนี้พบว่าน้ำหนักโมเลกุลจะสูงขึ้นเมื่อใช้เวลาและอุณหภูมิในการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงมากขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis title	Synthesis of poly(diethylene adipate-diethylene terephthalate) copolymers
Student	Miss Tassanee Intharavichain .
Student ID.	43065614
Degree	Master of Science
Program	Polymer Technology
Year	2003
Thesis Advisor	Dr.Pathavuth Monvisade

ABSTRACT

This thesis was studied on the synthesis of copolymers between poly(diethylene adipate) and poly(diethylene terephthalate) by condensation polymerization and ring-opening polymerization. It was divided into 3 parts. First part involved in the synthesis of copolymers by condensation polymerization in the presence of titanium isopropoxide as a catalyst by varying the ratio of oligo(diethylene terephthalate) (0 30 40 60 70 and 100 % of oligo(diethylene terephthalate)). The products obtained were characterised by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FT-IR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was found that molecular weight of the products are relatively low.

The second step was the Cyclo-depolymerisation of poly(diethylene adipate) and poly(diethylene terephthalate). The reaction were carried out by refluxing each one or both of them in chlorobenzene or *o*-dichlorobenzene as approximate by varying the ratio of poly(diethylene terephthalate) (0 30 40 60 70 and 100 % of poly(diethylene terephthalate)) using dibutyltin oxide as a catalyst under high dilution condition. ¹H-NMR FT-IR GPC and DSC results proved that the products obtained are low molecular weight cyclic oligomers. Finally, cyclic products were ring-opening polymerized under high concentration conditions with the same catalyst as the second step. Products obtained were characterised by ¹H-NMR FT-IR GPC and DSC indicated that the product obtained are relatively high molecular weight copolymers. Copolymer between poly(diethylene adipate) and poly(diethylene terephthalate) are thermoplastic elastomer. In addition, molecular weight of products depends on reaction time and temperature.

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ยืมได้พ้นจากพันธะสัญญาแล้ว
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดีด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย ทางผู้วิจัย
จึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ดร.ภัทราวุธ มนต์วิเศษ ที่กรุณาแนะนำและให้คำปรึกษา ตลอดจนให้ความ
ช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์ ที่ช่วยเหลือให้คำปรึกษาและ
แก้ไขวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น และอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้คำปรึกษาในระหว่างการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ ดร. ธนิตา ปะบุญเรือง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่กรุณาสละ
เวลาอันมีค่าเพื่อช่วยเหลือให้คำแนะนำที่มีคุณประโยชน์อย่างมากแก่ผู้วิจัย

ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และพี่ชายของผู้วิจัย ที่คอยเป็นกำลังใจ เป็นกำลังสนับสนุนใน
ทุกๆเรื่อง

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ช่วยอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือใน
การทำงานงานวิจัยนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณเพื่อนๆ เพื่อนๆ ซึ่งให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษา กำลังใจ และสร้างแรงจูงใจที่มีส่วน
ทำให้ผู้วิจัยสำเร็จการศึกษา

อนึ่งยังมีบุคคลอีกหลายท่านนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว ผู้จัดทำงานวิจัยขอกราบ
ขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ทัศนีย์ อินทรวชิเรศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	IV
สารบัญ.....	V
สารบัญรูป.....	VIII
สารบัญตาราง.....	X
คำย่อและคำอธิบายสัญลักษณ์.....	XI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์และผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 พอลิเอสเทอร์.....	3
2.2 อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์.....	5
2.3 อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์.....	6
2.4 อะลิฟาติก-อะโรมาติกโคพอลิเอสเทอร์.....	8
2.5 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น.....	11
2.6 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง.....	13
2.7 ปฏิกริยาการปิดวง.....	16
2.8 การดีพอลิเมอไรส์แบบปิดวง.....	18
2.9 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูง.....	21
บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน.....	24
3.1 สารเคมี.....	24
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	25
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	34
4.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น.....	34
4.1.1 พอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	34
4.1.2 พอลิไคเอทิลีนอะดิเปต.....	36
4.1.3 โอลิโกเมอร์ของพอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	38
4.1.4 โอลิโกเมอร์ของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต.....	39
4.1.5 พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	40
4.2 การตีพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง.....	44
4.2.1 สารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	44
4.2.2 สารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต.....	47
4.2.3 สารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	49
4.2.4 สารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	52
4.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง.....	55
4.3.1 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	55
4.3.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต.....	58
4.3.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรฟทาเลต.....	61
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	67
เอกสารอ้างอิง.....	68
ภาคผนวก ก การคำนวณอัตราส่วนโครงสร้างของพอลิเมอร์ร่วม.....	70
ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม.....	72
ภาคผนวก ค อินฟราเรดสเปกตรัม.....	86
ภาคผนวก ง ไดอะแกรมจากเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี.....	100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ ไตอะแกรมจากเครื่องดีพีเฟอร์นเซียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์.....	130
ประวัติผู้เขียน.....	137



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ปฏิริยาการสังเคราะห์ไกลทอลพอลิเอสเทอร์.....	3
2.2 ปฏิริยาการสังเคราะห์พอลิคาโพรแลคโตน.....	5
2.3 ปฏิริยาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนอะดิเปต.....	6
2.4 ขั้นตอนของปฏิริยาในการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทรพทาเลต.....	7
2.5 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิบิวทิลีนอะดิเปต-โค-ซักซินเนตกับพอลิบิวทิลีนเทรพทาเลต.....	9
2.6 ¹ H-NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิบิวทิลีนเทรพทาเลตและพอลิไคเอทิลีนไกลคอลเทรพทาเลต.....	10
2.7 ปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น.....	12
2.8 ปฏิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น.....	12
2.9 สมดุลของปฏิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง.....	13
2.10 ปฏิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของวงเอทิลีนเทรพทาเลต.....	13
2.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Mass spectrometry ของวงโอลิโกเมอร์ PBN(A) และPEN(B).....	15
2.12 ปฏิริยาการสังเคราะห์ PEN และ PBN โดยวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของวงโอลิโกเมอร์.....	15
2.13 ปฏิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่.....	16
2.14 ปฏิริยาการปิดวงของโมเลกุลต่างชนิดกัน.....	17
2.15 ปฏิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวง จากสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน.....	17
2.16 ปฏิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวง จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน.....	18
2.17 การเกิดสารประกอบประเภทวงด้วยวิธีการดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง.....	18
2.18 ผลจากเทคนิค GPC ซึ่งแสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิอันเดคาโนเอทเชิงเส้น (a) วงพอลิอันเดคาโนเอท (b).....	19
2.19 ผลจากเทคนิค GPC แสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเฮกซิลีนไอโซพทาเลตเชิงเส้น (a) สารประกอบวงโอลิโกเมอร์เฮกซิลีนไอโซพทาเลต (b).....	21
2.20 ปฏิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงของ macrocyclic aromatic ester.....	22
4.1 สเปกตรัมของ ¹ H-NMR ของพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (T100).....	35
4.2 ปฏิริยาการสังเคราะห์พอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต.....	35
4.3 สเปกตรัมของ ¹ H-NMR ของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต (T0). ไม่อนุญาตให้แก้ไขประโยชน์ได้.....	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถนำออกจำหน่ายหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่	หน้า
4.4 ปฏิบัติการสังเคราะห์พอลิไคเอทิลีนอะดิเปต.....	37
4.5 ปฏิบัติการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต.....	40
4.6 สเปกตรัมของ ¹ H-NMR ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (T70).....	44
4.7 ตำแหน่งของ α และ β โปรตอนในพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต.....	46
4.8 สเปกตรัมของ FT-IR โดย ก. คือ พอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลตที่สังเคราะห์โดยปฏิบัติการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น (T100) ข. คือ สารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (T100c) และ ค. คือ สารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (T100cb).....	46
4.9 ปฏิบัติการพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต.....	47
4.10 ปฏิบัติการพอลิเมอไรซ์ของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต (T0c).....	48
4.11 สเปกตรัมของ ¹ H-NMR ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลตที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ (T70c).....	52
4.12 ปฏิบัติการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต	57
4.13 สเปกตรัมของ ¹ H-NMR ของพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (rT100).....	58
4.14 สเปกตรัมของ ¹ H-NMR ของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต (rT0).....	60
4.15 ปฏิบัติการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต.....	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติบางประการของพอลิเอสเทอร์.....	4
4.1 เพอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC ของพอลิเมอร์ร่วมในอัตราส่วนต่างๆ โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น.....	41
4.2 เพอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมในอัตราส่วนต่างๆ โดยผ่านปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง.....	49
4.3 เพอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง.....	53
4.4 เพอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง.....	56
4.5 เพอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง.....	59
4.6 เพอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง.....	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อและคำอธิบายสัญลักษณ์

br	broad
cT30 cT40 cT60 cT70	สารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต และพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต
°C	องศาเซลเซียส
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPC	Gel Permeation Chromatography
¹ H-NMR	¹ H Nuclear Magnetic Resonance
M _w	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก
M _n	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน
ppm	part per million
PDET, T100	พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น
PDEA, T0	พอลิไดเอทิลีนอะดิเปตที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น
rT100	พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง
rT0	พอลิไดเอทิลีนอะดิเปตที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง
rT30 rT40 rT50 rT60 rT70	พอลิเมอร์ร่วมอัตราส่วนต่างๆ ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง
s	sharp(FT-IR), singlet(NMR)
T100c	สารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต
T0c	สารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต
T30 T40 T60 T70	พอลิเมอร์ร่วมอัตราส่วนต่างๆ ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น
T30c T40c T60c T70c	สารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมในร่วมอัตราส่วนต่างๆ
T _m	อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก
δ	chemical shift

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของวิทยานิพนธ์

พลาสติกเป็นวัสดุสังเคราะห์ที่มีบทบาทอย่างมากในปัจจุบันนี้ ดังจะเห็นได้จากผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ชิ้นส่วนเครื่องใช้ไฟฟ้า ชิ้นส่วนรถยนต์ ของเด็กเล่น และบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เป็นต้น เนื่องจากพลาสติกมีสมบัติดีกว่าวัสดุประเภทอื่น เช่น ความทนทานต่อแรงกระแทก โปร่งใส ไม่เปราะแตกง่าย รวมทั้งมีน้ำหนักเบา และราคาถูก นอกจากนี้พลาสติกยังมีมากมายหลายชนิด แต่ละชนิดมีสมบัติแตกต่างกันออกไป จึงสามารถเลือกชนิดของพลาสติกให้เหมาะแก่การใช้งานได้ง่าย แต่ข้อเสียของการใช้พลาสติกคือ ย่อยสลายตามธรรมชาติได้ยากและจะต้องใช้เวลานานในการย่อยสลาย ดังนั้นการใช้พลาสติกจึงสร้างปัญหาให้กับสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ซึ่งปริมาณขยะที่เกิดขึ้นในประเทศไทยมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นทุกปี โดยเป็นขยะประเภทพลาสติกร้อยละ 15-18 ของปริมาณขยะทั้งหมด[1] โดยในปัจจุบันได้มีการแก้ไขปัญหาขยะพลาสติกเหล่านี้ คือ การนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) แต่ยังมีข้อจำกัดในการใช้งานคือ พลาสติกที่ใช้แล้วมีสิ่งสกปรกตกค้างอยู่ เช่น แบคทีเรีย หรือสารพิษ ทำให้การใช้ผลิตภัณฑ์พลาสติกประเภทนี้จะต้องใช้กับงานที่ไม่สัมผัสกับอาหารและเครื่องดื่ม นอกจากนี้พลาสติกที่นำกลับมาใช้ใหม่นั้นจะมีสมบัติเชิงกลลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนทำให้พลาสติกมีข้อจำกัดในการใช้งาน ดังนั้นในบางประเทศจึงได้นำพลาสติกที่ใช้แล้วมาเผาเพื่อใช้พลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่ก็ยังสร้างปัญหาในกรณีที่ไม่สามารถควบคุมควันหรือเขม่าที่เกิดจากการเผาได้ ในปัจจุบันจึงมีวิธีลดปริมาณขยะพลาสติกอีกวิธีหนึ่งคือ การทำให้พลาสติกสลายตัวได้เองตามธรรมชาติ ซึ่งปัจจัยที่ทำให้พลาสติกสลายตัวได้ คือ แสง น้ำ และจุลินทรีย์

ในปัจจุบันการที่จะทำให้พลาสติกย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ สามารถทำได้โดยการสังเคราะห์พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ วิธีการหนึ่งคือการสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่างพอลิเมอร์สองชนิดหรือมากกว่า ที่เรียกว่า พอลิเมอร์ร่วม (Copolymer) เพื่อช่วยให้สมบัติในการนำไปใช้งานได้หลากหลายขึ้น โดยมีหลายวิธีในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมโดยผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง เป็นต้น งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการสังเคราะห์ การตรวจสอบเอกลักษณ์และสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ร่วมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น และการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอ

เอกสทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต โดยผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบความแน่น
2. เพื่อเตรียมสารประกอบวงและพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต โดยวิธีดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง ตามลำดับ
3. เพื่อให้ทราบสมบัติทางความร้อน องค์ประกอบทางเคมี และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์จากทั้ง 2 วิธี

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต (มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต 30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยผ่านการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบความแน่น
2. ทำการสังเคราะห์สารประกอบวงระหว่างพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต (มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต 30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวง
3. ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต (มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต 30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง
4. ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อน องค์ประกอบทางเคมี และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์และผลที่คาดว่าจะได้รับ

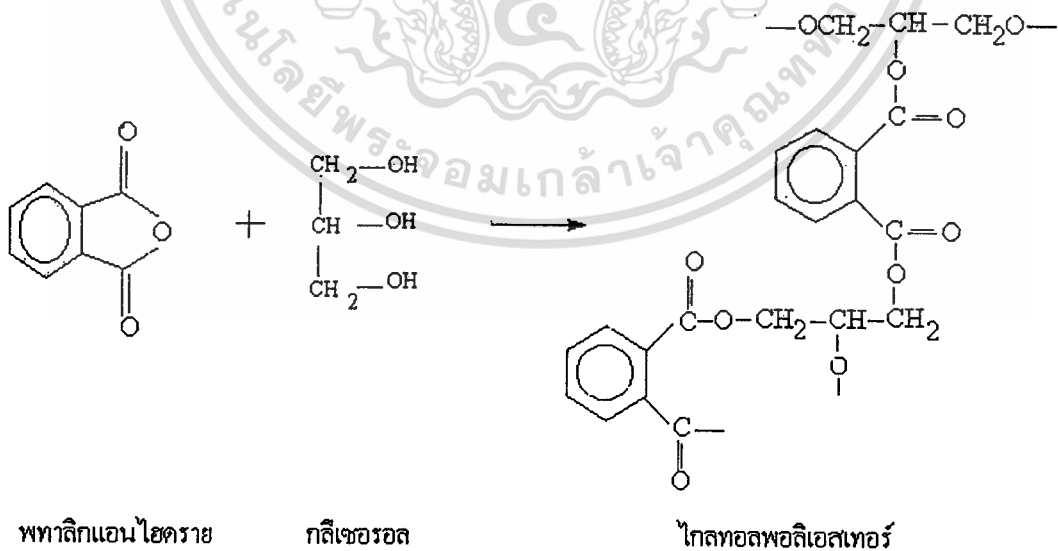
1. เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต ให้เหมาะสมกับน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ
2. สามารถนำความรู้ในการสังเคราะห์ไปประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเอสเทอร์ (Polyesters)

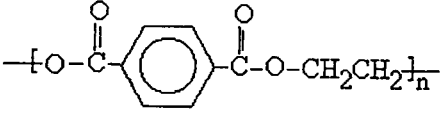
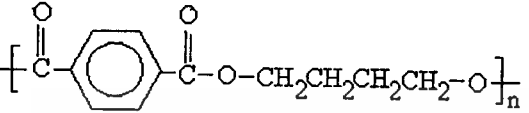
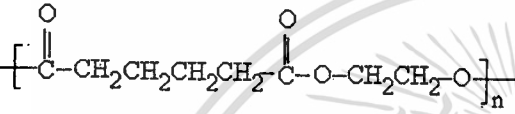
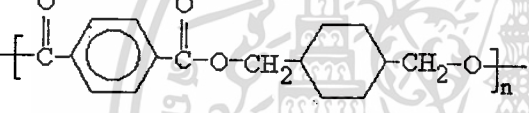
Carother และคณะ [2] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ โดยผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1930 และเนื่องจากพอลิเอสเทอร์มีสมบัติที่สามารถทนต่อการขีดถูเสียดสีได้ดี มีความแข็งแรง ความเหนียว ทนต่อตัวทำละลายสูง และมีแนวโน้มในการย่อยสลายทางธรรมชาติ จึงได้มีการนำพอลิเอสเทอร์ไปประยุกต์ใช้งานกันอย่างกว้างขวางในการผลิตเป็นเส้นใยและฟิล์ม ตัวอย่างสมบัติบางประการของพอลิเอสเทอร์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 จึงได้มีแนวคิดที่จะพัฒนาพอลิเอสเทอร์ชนิดต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน ตัวอย่างเช่น ปี 1990 Y. Doi และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [3] ศึกษาการสังเคราะห์พอลิไฮดรอกซีบิวทิเรต (Polyhydroxy butyrate, PHB) พบว่าพอลิไฮดรอกซีบิวทิเรตที่สังเคราะห์ขึ้นมีความแข็งแรงและความสามารถในการย่อยสลายใกล้เคียงกับพอลิไฮดรอกซีบิวทิเรตที่ได้จากธรรมชาติ และในปี 1991 ได้มีการสังเคราะห์ไกลทอลพอลิเอสเทอร์ [4] (Glyptal Polyester) โดยการนำพทาสิกแอนไฮไดร (phthalic anhydride) มาทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล (Glycerol) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่คงรูป มีความแข็งแรงสูง และเป็นพอลิเมอร์แบบเชื่อมโยง 3 มิติ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไกลทอลพอลิเอสเทอร์ [4]

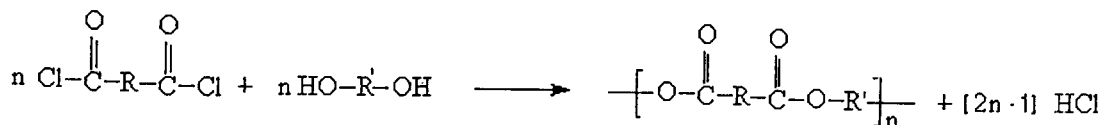
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สมบัติบางประการของพอลิเอสเตอร์ [4]

ชื่อและโครงสร้าง	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	การใช้งาน
 Poly(ethylene terephthalate), PET	280	69	เสื้อผ้า, ขวดน้ำดื่ม
 Poly(butylene terephthalate), PBT	226	54	เฟอร์นิเจอร์
 Poly(ethylene adipate), PEA	65	-40	เฟอร์นิเจอร์
 Poly(1,4-cyclohexylidene dimethyl terephthalate), Kodel Type	290	70	เฟอร์นิเจอร์

การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ การสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเตอร์โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างไดเอซิดเฮไลด์ (Diacid halide) กับไดออล (Diol) การสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างไดเอซิด (Diacid) กับไดออล (Diol) หรือการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เป็นต้น ดังแสดงในสมการที่ (1)-(3)

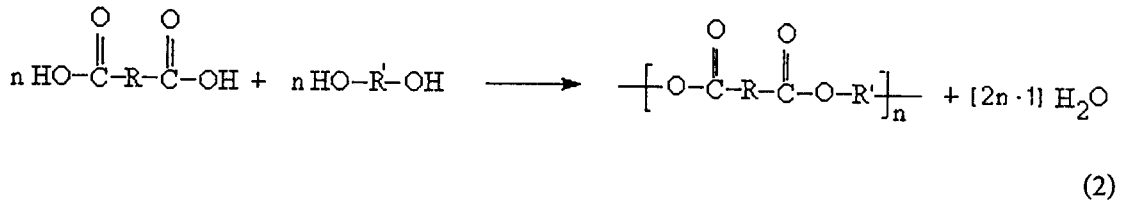
1. ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอสเตอร์ระหว่างพื้นผิว (Interfacial Polymerisation)



(1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบหลอมเหลว (Melt Polymerisation)

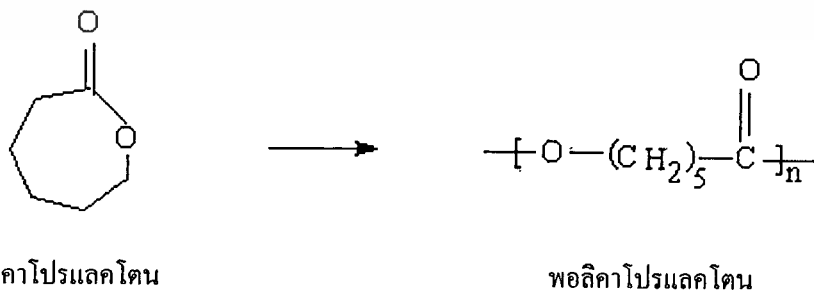


3. ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening Polymerisation)



2.2 อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ (Aliphatic Polyesters)

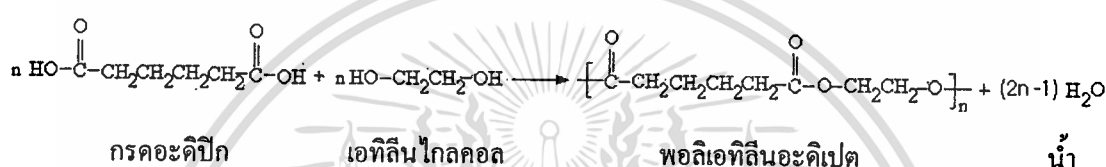
อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ [4] เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับการยอมรับว่ามีความสามารถในการย่อยสลายได้ภายใต้สภาวะธรรมชาติ จึงได้มีการศึกษาวิธีที่สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์อย่างกว้างขวาง เช่น ปฏิกิริยาการเปิดวง (Ring-opening Polymerization, ROP) ของคาโพรแลคโตน (ϵ -caprolactone) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิคาโพรแลคโตน [5] (Poly- ϵ -caprolactone, PCL) ซึ่งเป็นอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ที่มีความสำคัญในเชิงการค้าของพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.2 และนิยมใช้เป็นพลาสติกไซเซอรในการผลิตพอลิยูรีเทน (Polyurethane) มีอุณหภูมิการหลอมเหลวต่ำ ($T_m = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) และไม่สามารถรับแรงได้มากนัก ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิคาโพรแลคโตน [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะดิพาทิกพอลิเอสเทอร์ ยังสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดไดคาร์บอกซิลิก (Dicarboxylic acid) และไดออล (Diol) โดยเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิเอทิลีนซัคซิเนต (Polyethylenesuccinate, PES) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylenesuccinate, PBS) พอลิเอทิลีนอะดิเปต (Polyethylenadipate, PEA) เป็นต้น ตัวอย่างการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น เช่น การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนอะดิเปตจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างกรดอะดิปิก (Adipic acid) และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) โดยมีการจัดโมเลกุลของน้ำออกระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.3



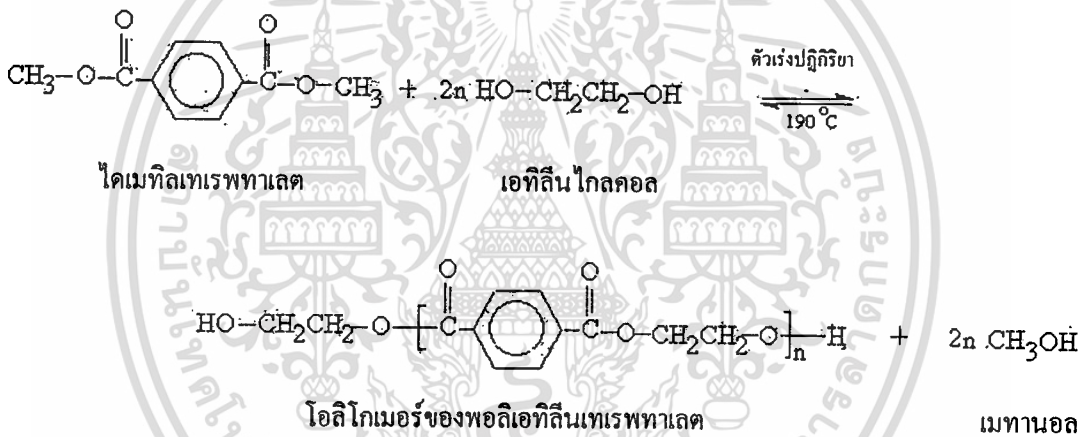
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนอะดิเปต [6]

2.3 อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ (Aromatic Polyesters)

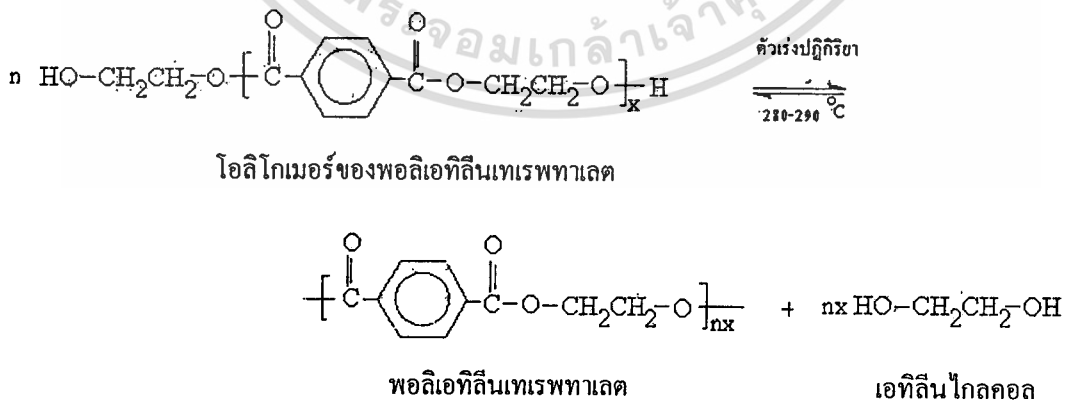
อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ [4] เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) พอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลต (PBT) มีวิธีการสังเคราะห์ที่คล้ายกับการสังเคราะห์อะดิพาทิกพอลิเอสเทอร์ คือผ่านปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2 ซึ่งพอลิเมอร์เชิงเส้นตรงที่ได้จะมีหมู่ที่เพิ่มความแข็งแรงคือ มีหมู่อะโรมาติกอยู่ภายในสายโซ่หลักทำให้พอลิเอสเทอร์ประเภทนี้มีสมบัติเชิงกลที่ดี และถูกนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์อย่างกว้างขวาง เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเหนียวและมีความแข็งแรงสูง ซึ่งถูกนำมาใช้ในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ขวดน้ำดื่ม และฟิล์ม เป็นต้น แต่เนื่องจากอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์มีความสามารถย่อยสลายในสภาพแวดล้อมธรรมชาติต่ำ อาจต้องใช้เวลาในการย่อยสลายเป็นระยะเวลาจนถึง 16-48 ปี [7-8] ดังที่ได้มีการศึกษาผลของการย่อยสลายของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตภายในร่างกายคนและสัตว์ โดย T.E. Rudakova และคณะ [8] ในปี 1979 พบว่าพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตจะสามารถถูกย่อยสลายหมดไปภายใน 30 ปี

ตัวอย่างการสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอสเตอร์ เช่น การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต ซึ่งสามารถเตรียมได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกของกระบวนการจะเกิดเป็นสารประกอบโอลิโกเมอร์ ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างไดเมทิลเทเรพทาเลต และเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วน 1:2 โมล โดยใช้เตตระไอโซโพรพิลออกโทไททาเนต (tetraisopropyl orthotitanate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 190 °C ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน และมีการขจัดเมทานอลออกระหว่างทำปฏิกิริยา ส่วนในขั้นที่สอง นำสารประกอบโอลิโกเมอร์ที่ได้ในขั้นตอนแรกมาทำปฏิกิริยาแบบควบแน่น (Condensation Reaction) ที่อุณหภูมิ 280-290 °C ภายใต้ความดันต่ำ โดยมีการกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกระหว่างการเกิดปฏิกิริยา จะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เหนียว แข็งแรง ดังรูปที่ 2.4

ขั้นตอนที่ 1



ขั้นตอนที่ 2



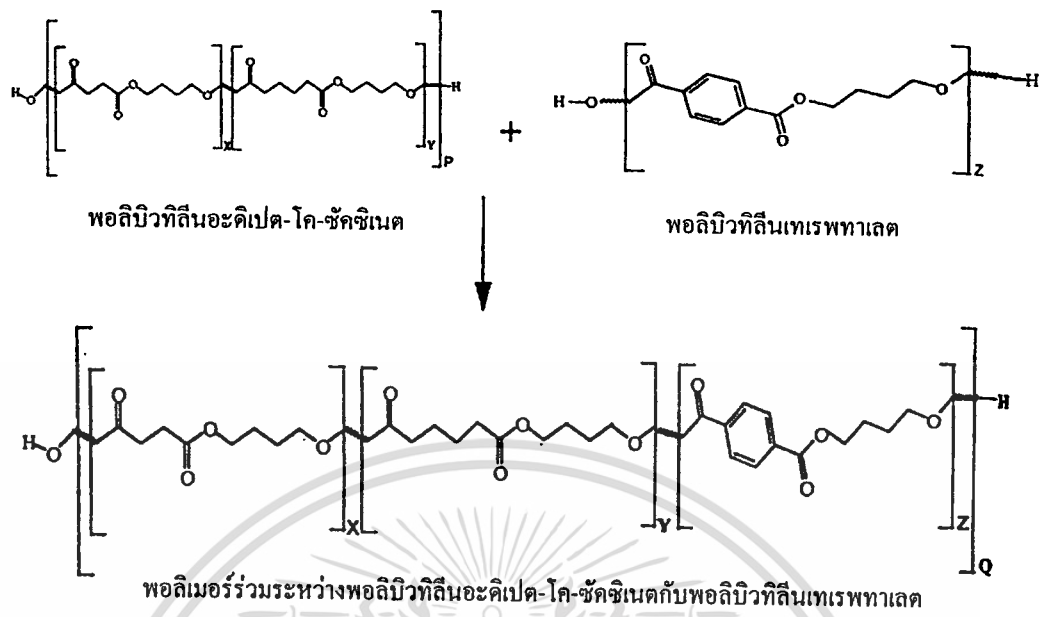
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 อะลิฟาติก-อะโรมาติก โคพอลิเอสเทอร์ (Aliphatic-Aromatic Copolyester)

การสังเคราะห์อะลิฟาติก-อะโรมาติก โคพอลิเอสเทอร์ มีวัตถุประสงค์เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการของพอลิเมอร์เพื่อที่สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายขึ้น โครงสร้างประกอบด้วยส่วนที่เป็นอะลิฟาติกเอสเทอร์ซึ่งมีแนวโน้มที่จะถูกย่อยสลายได้ง่าย แต่จะมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ต่ำ (เช่น อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว การทนแรงยึดดึง ความแข็งแรง เป็นต้น) และส่วนที่เป็นอะโรมาติกเอสเทอร์ซึ่งจะให้สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ แต่จะมีความต้านทานต่อการย่อยสลายของจุลินทรีย์และการแยกสลายด้วยน้ำสูง และไม่ย่อยสลายเมื่ออยู่ในสภาพแวดล้อมธรรมชาติ ดังนั้นจึงได้คิดค้นพัฒนาการสังเคราะห์อะลิฟาติก-อะโรมาติก โคพอลิเอสเทอร์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงชนิดและสัดส่วนของอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ และอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ เพื่อให้พอลิเมอร์นั้นมีสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และมีความสามารถในการย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่เหมาะสม ตัวอย่างงานวิจัยที่ได้ทำการสังเคราะห์อะลิฟาติก-อะโรมาติก โคพอลิเอสเทอร์ มีดังนี้

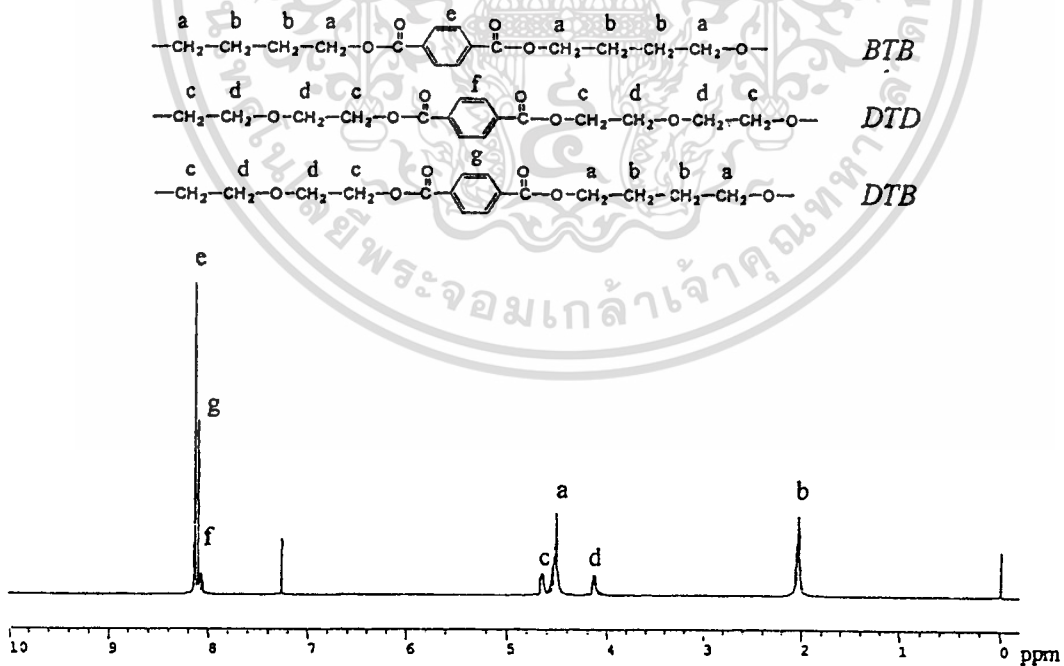
งานวิจัยของ H.J. Kag และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [9] ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิบิวทิลีนอะดิเปต-ซัคซิเนตและพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลต (Poly(butylene adipate-co-succinate)/Poly(butylene terephthalate), PBAS/PBT) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ พอลิบิวทิลีนอะดิเปต-โค-ซัคซิเนตเป็นอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ และพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลต เป็นอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.5 โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลต (10 20 30 40 60 และ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 290 °C เป็นเวลา 30 นาที ในบรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นทำปฏิกิริยาภายใต้ความดัน 0.2 mmHg พอลิเมอร์จะถูกนำออกมาหลังจากความดันคงที่ ที่เวลา 10 20 และ 30 นาที ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่าความหนืดและสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลต และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ผลจากเทคนิค DSC ทำให้ทราบว่าเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างพอลิบิวทิลีนอะดิเปต-โค-ซัคซิเนต และพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลต เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงของจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ร่วมในอัตราส่วนต่างๆ และจากการศึกษาพฤติกรรมของการย่อยสลายของพอลิเมอร์พบว่า เมื่อเพิ่มจำนวนของพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลตจะทำให้ความสามารถในการย่อยสลายลดลง



รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิบิวทิลีนอะดิเปต-โค-ซักซินิกกับพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเลต [9]

ในปี 2000 M. Nagata และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [10] ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม พอลิ(เตตระเมทิลีนซักซินิก-เทเรพทาเลต) (Poly(tetramethylene succinate/terephthalate)copolymer) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ของกรดซักซินิก (Succinate acid) ไดเมทิลเทเรพทาเลต (Dimethyl terephthalate) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol) โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของไดเมทิลเทเรพทาเลต 10 20 30 40 60 70 และ 80 โมลเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (T10 T20 T30 T40 T60 T70 และ T80) ให้ความร้อนที่ 190 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำปฏิกิริยาภายใต้ความดันต่ำที่อุณหภูมิ 270 °C 1 ชั่วโมง นำพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบพีกที่ 2.6 ppm ซึ่งเป็นพีกของหมู่เมทิลีนจากกรดซักซินิก และพีกหมู่เมทิลีนของอะโรมาติกที่ 8.1 ppm และผลจากเทคนิค DSC พบว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวช่วงแรก (T10-T30) จะลดลงเนื่องจากหมู่อะโรมาติกที่เติมเข้าไปจะรบกวนการเกิดผลึกของกรดซักซินิกและบิวเทนไดออล และค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนของเทเรพทาเลตมากขึ้น จากการศึกษาการย่อยสลายโดยเอนไซม์พบว่าพอลิเมอร์ร่วมที่มีจำนวนของเทเรพทาเลตน้อยกว่า 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (T20) จะมีการย่อยสลายที่ดี เนื่องจากผลึกของซักซินิกและบิวทิลีนที่เกิดขึ้นถูกทำลายได้ง่าย แต่เมื่อเพิ่มจำนวนเทเรพทาเลตจะทำให้การย่อยสลายลดลงเพราะโครงสร้างอะโรมาติกเอสเทอร์จะถูกย่อยสลายได้น้อยกว่าโครงสร้างอะลิฟา

งานวิจัยของ N. Lotti และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [11] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิ(บิวทิลีนเทเรพทาเลต-ไดเอทิลีนเทเรพทาเลต) (Poly(butylene terephthalate-co-diethylene terephthalate), PBT/PDET) โดยนำไดเมทิลเทเรพทาเลต 1,4-บิวเทนไดออล และ ไดเอทิลีนไกลคอล มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของไดเอทิลีนไกลคอลดังนี้ 0.1 0.2 และ 0.3 โมลเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจะมีการนำสารออกมาหลังจากเริ่มปฏิกิริยาที่เวลาแตกต่างกัน จากการศึกษาด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบพิกน่านใจ 7 พิก คือ พิกที่ 2.03 ppm เป็นพิกของเบตา-เมทิลีน (β -methylene) ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิล พิกที่ 4.14 ppm เป็นพิกของอัลฟา-เมทิลีน (α -methylene) ที่ติดกับออกซิเจนของหมู่เอเทอร์ พิกที่ 4.49 ppm เป็นพิกของอัลฟา-เมทิลีนที่ติดกับออกซิเจนของโครงสร้างเอสเทอร์ พิกที่ 4.62 เป็นพิกของเบตา-เมทิลีนที่ติดกับออกซิเจนของหมู่เอเทอร์ และการเกิดเรโซแนนซ์ของหมู่อะโรมาติกพบที่ 8.06 8.09 และ 8.13 ppm ดังแสดงในรูปที่ 2.6 จากเทคนิค TGA และ DSC ทำให้ทราบว่าพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ และพบว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มจำนวนของไดเอทิลีนไกลคอล ซึ่งเป็นผลของความยืดหยุ่นของหมู่เมทิลีนและออกซิเจนของไดเอทิลีนไกลคอลที่มีมากขึ้น



รูปที่ 2.6 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิ(บิวทิลีนเทเรพทาเลต-ไดเอทิลีนไกลคอลเทเรพทาเลต) [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

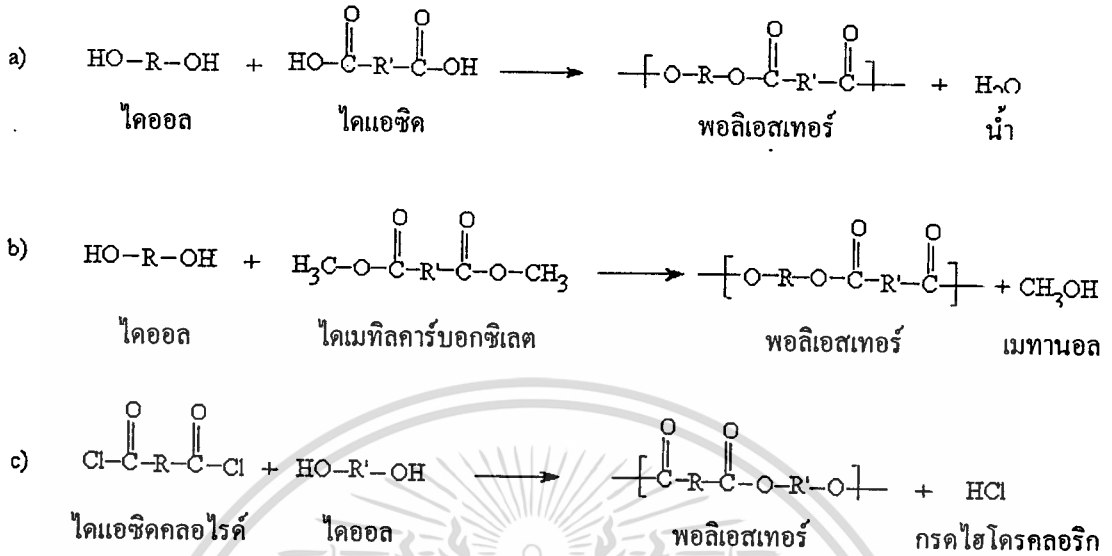
ปี 2001 N. Lotti [12] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิ(บิวทิลีน เทเรพทาเลต-ไตรเอทิลีน เทเรพทาเลต) (Poly(butylene terephthalate-co-triethylene terephthalate), PBT/PTET) ซึ่งเตรียมจากไดเมทิลเทเรพทาเลต 1,4-บิวเทนไดออล และไตรเอทิลีนไกลคอล มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของไตรเอทิลีนไกลคอลดังนี้ 5 10 และ 15 โมลเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ $Ti(OBu)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจะมีการนำสารออกมาหลังจากเริ่มปฏิกิริยาที่เวลาแตกต่างกัน จากการศึกษา ด้วยเทคนิค NMR จะให้สารที่มีองค์ประกอบทางเคมีเหมือนกันแต่จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่างกัน ซึ่งพอลิเมอร์ร่วมที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า เนื่องจากมีเวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่าทำให้เกิดการพอลิเมอไรซ์ได้มาก จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC และ TGA ทำให้ทราบว่าพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ และพบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนของไตรเอทิลีนไกลคอล อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการ เปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะมีค่าลดลง เนื่องจากผลของความยืดหยุ่นของสายโซ่ที่มาจากหมู่เมทิลีนและออกซิเจนของไตรเอทิลีนไกลคอลที่มีมากขึ้น

A. Audrey และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [13] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนออกไซด์/พอลิบิวทิลีน เทเรพทาเลต (Poly(ethyleneoxide)/Poly(butylene terephthalate), PEOT/PBT) เพื่อศึกษาผลของ องค์ประกอบของพอลิเมอร์ร่วมที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติการย่อยสลาย โดยผ่านปฏิกิริยา พอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของพอลิเอทิลีนออกไซด์ ไดเมทิลเทเรพทาเลต และ 1-4 บิวเทนได ออล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำการปั่นกววนปฏิกิริยาตลอดเวลา ภายใต้บรรยากาศ ในโตรเจน 2 ชั่วโมง จึงเพิ่มอุณหภูมิเป็น $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ และลดความดันจนถึง 0.1 mbar เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จึงนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์พบว่า พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มจำนวนพอลิบิวทิลีน เทเรพทาเลตลงไปในปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์ร่วมที่ได้มี สมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น เช่น อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และ พฤติกรรมการย่อยสลายของพอลิเมอร์ร่วมจะสูงถ้าในสายโซ่โมเลกุลมีปริมาณของพอลิเอทิลีน ออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิเอทิลีนออกไซด์ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนซึ่งมีความไว ต่อการย่อยสลายทำให้พอลิเมอร์ร่วมสามารถย่อยสลายได้ง่าย

2.5 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerisation) [6]

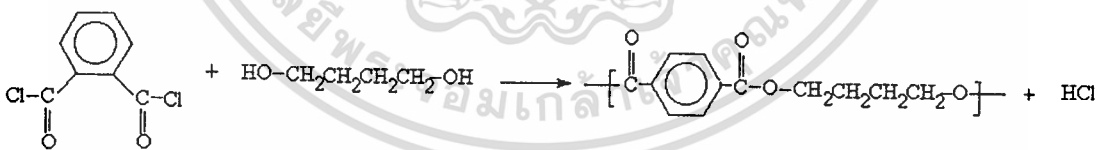
ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น โดยทั่วไปประกอบด้วยสารตั้งต้น 2 ชนิด ซึ่งมี หมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวสองหมู่ในโมเลกุลเดียวกัน เช่น ไดออล ไดแอซิด ไดแอซิดคลอไรด์ เป็นต้น โดยจะมีโมเลกุลเล็กๆ ถูกจัดออกระหว่างเกิดปฏิกิริยา เช่น น้ำ กรดไฮโดรคลอริก และ

เมทานอล เป็นต้น ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นจะมีหมู่แสดงสมบัติเฉพาะตัวเหลือที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปได้เรื่อยๆ จนได้โมเลกุลที่มีมวล โมเลกุลสูง หรือพอลิเมอร์ ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น [6]

ตัวอย่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น เช่น การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ โดยการนำ ออโท-พทาโลอิลไดคลอไรด์ (*o*-Phthaloyl dichloride) ทำปฏิกิริยากับบิวเทนไดออล (Butanediol) โดยมีการขจัดกรดไฮโดรคลอริกออกระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น [6]

การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยทั่วไปจะใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นเพราะวิธีนี้จะสามารถสังเคราะห์เชิงปริมาณได้ และสามารถใช้ได้กับพอลิเมอร์หลายชนิด แต่จะมีข้อเสียหลายอย่าง เช่น ความยุ่งยากในการควบคุมสภาวะของปฏิกิริยา ให้ผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง และใช้อุณหภูมิสูงทำให้พอลิเมอร์บางส่วนเสียสภาพ เป็นต้น การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

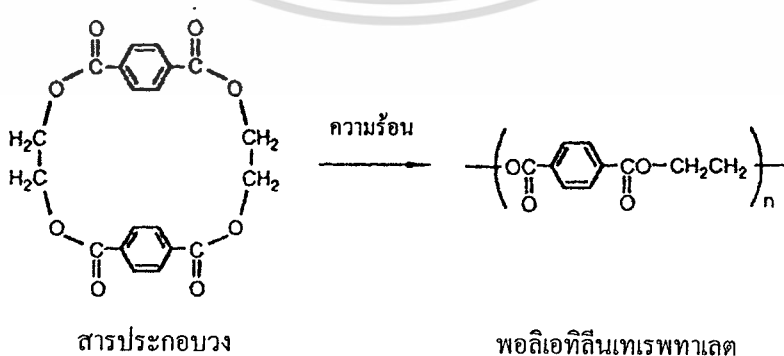
2.6 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening Polymerisation, ROP)

ปฏิกริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงเส้น โดยจะใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบวงในการทำปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งความสามารถในการเกิดปฏิกริยาแบบเปิดวงจะขึ้นกับขนาดของสารประกอบวง ถ้าสารประกอบวงมีขนาดเล็ก (3-4 อะตอม) จะมีผลจากความเครียดภายในวงจึงทำให้เกิดการเปิดวงขึ้น ส่วนสารประกอบวงขนาดกลาง (8-11 อะตอม) จะมีผลจากความเกะกะของหมู่ข้างเคียงซึ่งส่งผลให้เกิดการเปิดวง และสารประกอบวงขนาดใหญ่ (≥ 12 อะตอม) ซึ่งมีความเครียดและความเกะกะภายในวงน้อยมาก ดังนั้นการเปิดวงจะขึ้นกับสมดุลของปฏิกริยา เช่น พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์จากสารประกอบประเภทรวงของเอสเทอร์ (Cyclic ester) โดยการทำให้ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงในสภาวะเข้มข้นสูง ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีองศาการพอลิเมอไรเซชันสูง ซึ่งสมดุลของปฏิกริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 สมดุลของปฏิกริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง [14]

ตัวอย่างการเกิดปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ Cyclic oligo(ethylene terephthalate) [15] โดยนำวงเอทิลีนเทเรพทาเลตใส่ในแผ่นอลูมิเนียมที่มีฝาปิดผนึก และให้ความร้อนที่ $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าได้พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ปฏิกริยาแสดงในรูปที่ 2.10



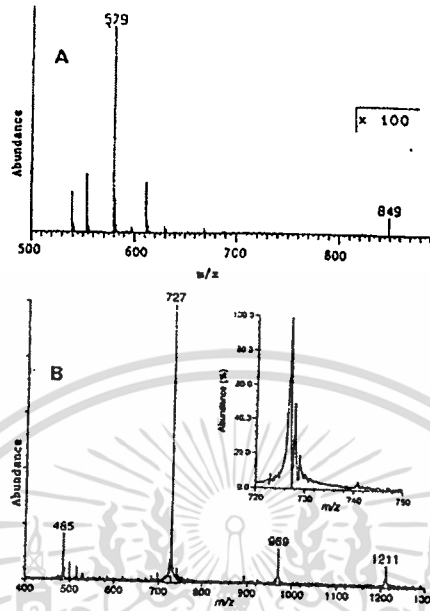
รูปที่ 2.10 ปฏิกริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของวงเอทิลีนเทเรพทาเลต [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

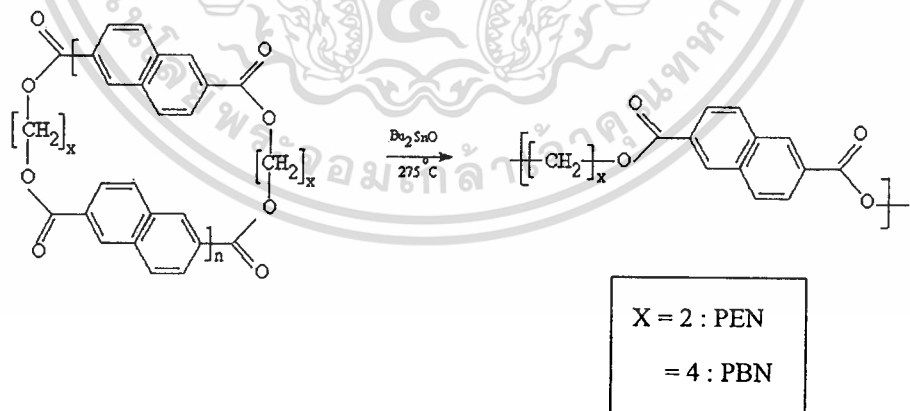
การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยวิธีการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง เป็นอีกแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ตัวอย่างของงานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยวิธีการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง ได้แก่

ในปี 1996 งานวิจัยของ P. Hubbard [16] และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลต (Poly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate), PEN) และพอลิบิวทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลต (Poly(butylene 2,6-naphthalenedicarboxylate), PBN) โดยวิธีการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของวงโอลิโกเมอร์ (Cyclic oligomers) โดยที่วงโอลิโกเมอร์ดังกล่าวสามารถเตรียมได้จาก 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอนิลคลอไรด์ (2,6-naphthalenedicarbonyl chloride) ทำปฏิกิริยากับ 1,4-บิวเทนไดออลในไดคลอโรมีเทน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิบิวทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลตที่เป็นวงโอลิโกเมอร์คิดเป็นร้อยละ 75 และเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ค่า δ ที่ได้คือ 8.7 (2H, s) 8.1 (4H, m) 4.7 (4H, 2) และ 2.2 (4H, s) ppm ในขณะที่ถ้าใช้เอทิลีนไดออล (Ethylene diol) แทน 1,4-บิวเทนไดออล จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลตที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ คิดเป็นร้อยละ 57 และจากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ค่า δ ที่ได้คือ 8.8 (2H, m) 8.2 (4H, m) 5.0 (4H, 2) และ 4.2 (4H, s) ppm และจากเทคนิค MS (รูปที่ 2.11) พบพิกที่ m/z เท่ากับ 579 และ 849 ซึ่งเป็นพิกของวงไดเมอร์และวงไตรเมอร์ของพอลิบิวทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลต ตามลำดับ และที่ m/z เท่ากับ 485 727 969 และ 1211 ซึ่งเป็นพิกของวงไดเมอร์ ไตรเมอร์ของพอลิเอทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลต ตามลำดับ

จากนั้นนำวงโอลิโกเมอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (รูปที่ 2.12) โดยจะนำพอลิบิวทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลตที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ มีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 15 นาที ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิบิวทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลต ซึ่งมีความหนืด 0.28 dL/g และนำพอลิเอทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลตที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $295\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 25 นาที ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลต ที่มีความหนืด 0.50 dL/g



รูปที่ 2.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Mass spectrometry ของวงโพลิโกเมอร์ PBN (A) และ PEN (B) [16]



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PEN และ PBN โดยวิธีการพอลิเมอไรซัแบบเปิดวงของวงโพลิโกเมอร์ [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

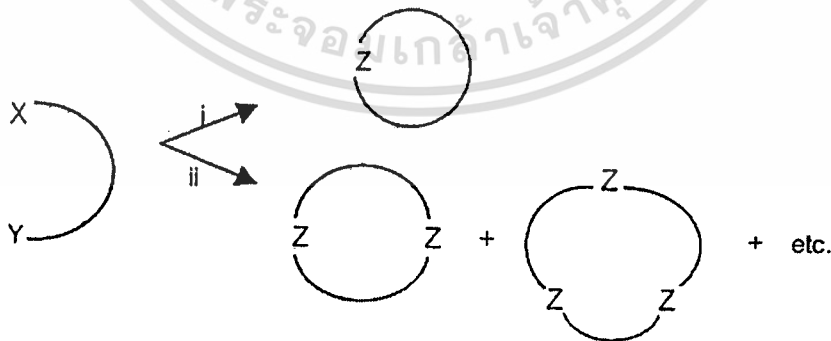
B.H. Abderrazak และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [17] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอีเทอร์-คีโตน (Poly (ether-ketone), PEK) โดยผ่านปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของวงโอลิโกเมอร์ของพอลิอีเทอร์-คีโตน จากนั้นนำวงโอลิโกเมอร์ของพอลิอีเทอร์-คีโตน มาให้ความร้อนที่ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 25 นาที โดยมี potassium 4-benzoylphenoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทิ้งให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นที่มีลักษณะเหนียว และยืดหยุ่น ผลจากเทคนิค DSC พบว่ามีอุณหภูมิการหลอมเหลว $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ และความร้อนของการหลอมเหลว (Enthalpy of fusion) 56 J/g .

ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง เป็นเทคนิคที่ง่าย และปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงแต่มีข้อจำกัดที่ชนิดของสารตั้งต้นซึ่งต้องใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบประเภทวง ทำให้ชนิดของพอลิเมอร์ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงมีข้อจำกัด ซึ่งในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงหลายวิธี ดังจะกล่าวในหัวข้อที่ 2.7-2.9

2.7 ปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation) [18]

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทวง (Cyclic) รูปแบบของสารตั้งต้นจะมีผลต่อรูปแบบของผลิตภัณฑ์ ดังนี้

1. ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ เกิดสารประกอบประเภทวง ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาการปิดวงภายในโมเลกุลเดียวกัน (Intramolecular Cyclisation) หรือเกิดจากปฏิกิริยาการปิดวงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular Cyclisation) ดังรูปที่ 2.13

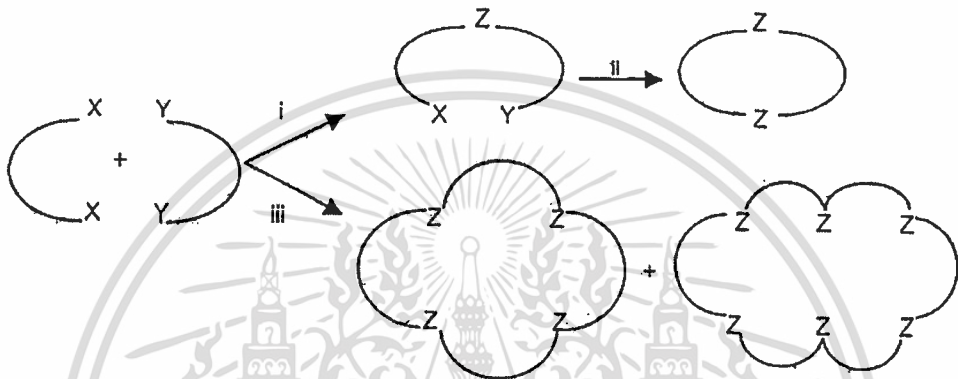


รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ [18]

(i) Intramolecular cyclisation (ii) Intermolecular cyclisation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

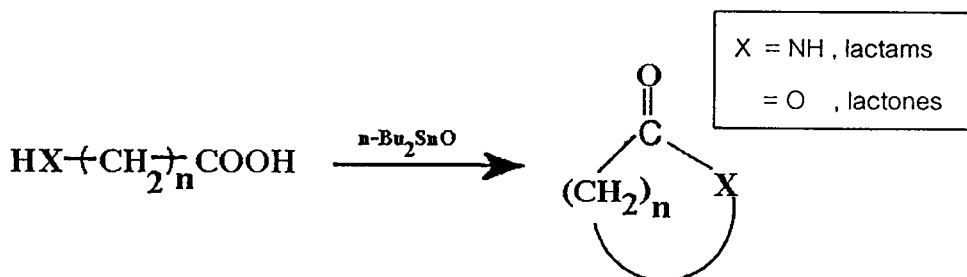
2. ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลต่างชนิดกัน โดยเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างโมเลกุล (Intermolecular condensation) ก่อนแล้วตามด้วยปฏิกิริยาการปิดวงภายในโมเลกุล (Intramolecular cyclisation) เกิดเป็นสารประกอบประเภทวงหรืออาจเกิดปฏิกิริยาการปิดวงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular cyclisation) ทำให้เกิดสารประกอบประเภทวงที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (Macrocyclisation) ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลต่างชนิดกัน [18]

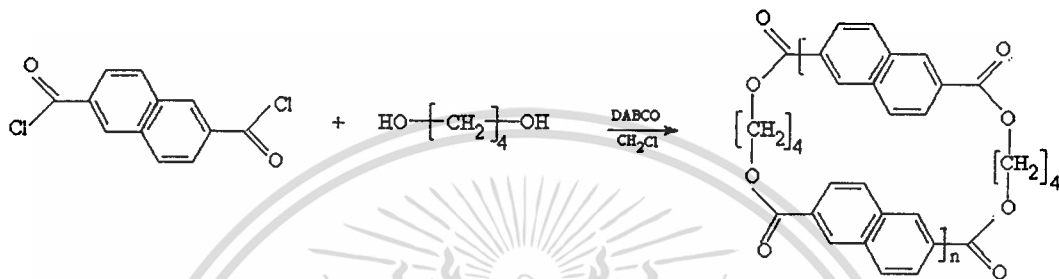
- (i) Intermolecular cyclisation
- (ii) Intramolecular cyclisation
- (iii) Macrocyclisation

ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวง จากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน เช่น การสังเคราะห์แลคโตน (Lactones)[18] และแลคแทม (Lactams) [18] ผ่านปฏิกิริยาการปิดวงโดยใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์ (Dibutyltin oxide, $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวง จากสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน [18]

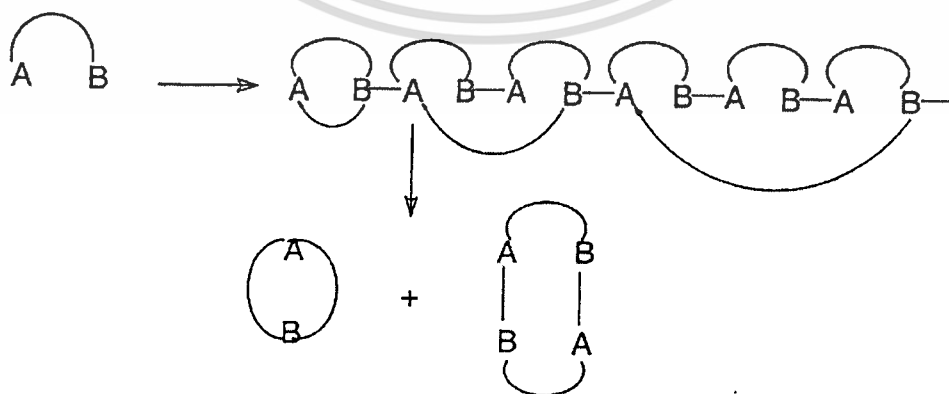
ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวง จากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบสองชนิด เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอนิลคลอไรด์ (2,6-Naphthalenedicarbonyl chloride) กับบิวเทนไดออล (Butanediol) ซึ่งใช้ไดเอโซไซไบไซโคล[2.2.2]ออกเทน (Diazabicyclo[2.2.2]octane, DABCO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิบิวทิลีน 2,6-แนพทาลีนไดคาร์บอกซิเลต (Poly(butylene 2,6-naphthalenedicarboxylate), PBN) [16] ที่เป็นวงโพลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวง จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน [16]

2.8 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclodepolymerisation, CDP) [18]

ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงเป็นเทคนิคที่ใช้กันมานาน ซึ่งเป็นหนึ่งในหลายๆ เทคนิคที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวง หลักการของเทคนิคนี้คือ การทำปฏิกิริยาภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction) ของพอลิเมอร์สายโซ่ตรงเกิดเป็นสารประกอบประเภทวง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีนี้จะเป็น cyclic monomer, cyclic dimer, cyclic trimer และ Cyclic oligomer ที่มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น ดังรูปที่ 2.17

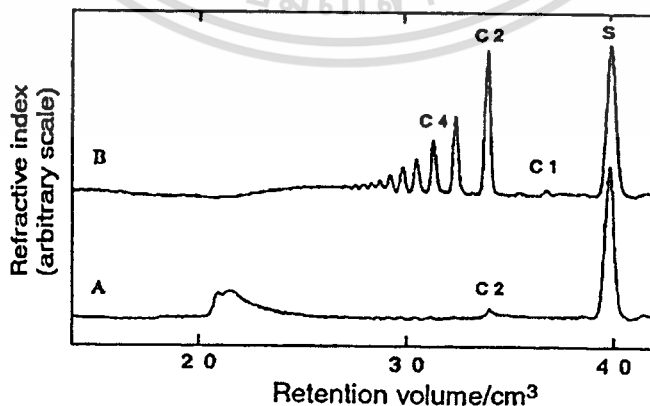


รูปที่ 2.17 การเกิดสารประกอบประเภทวงด้วยวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างไรก็ตาม ในปฏิกิริยาอาจมีสารประกอบโพลิโกเมอร์เชิงเส้นเกิดขึ้นบ้าง ดังนั้นถ้าต้องการให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์เกิดเป็นสารประกอบประเภทวงสูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควรจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดภายในโมเลกุล จากแนวความคิดนี้ เทคนิคสภาวะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution Method) จึงได้ถูกพัฒนาขึ้น ดังจะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 2.9 ตัวอย่างของงานวิจัยที่ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง เช่น

ในปี 1999 C.L. Ruddick และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [19] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการดิพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิอันเดคะโนเอต (Polyundecanoate) ซึ่งพอลิเมอร์สามารถเตรียมได้จากการป็นกวนสารละลาย 11-โบรมออันเดคะโนเอต (11-Bromoundecanoate) ในคลอโรเบนซีน จากนั้นเติมเตตระ-เอ็น-บิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetra-n-butylammonium hydroxide) 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรต่อน้ำหนัก เพื่อทำให้เป็นกลาง โดยมีฟีนอล์ฟทาไลน์เป็นอินดิเคเตอร์ จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C พร้อมกับป็นกวนเป็นเวลา 36 ชั่วโมง ได้พอลิเมอร์เป็นของแข็งสีขาว จากนั้นทำปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยการรีฟลักซ์พอลิเมอร์กับไดคลอโรเบนซีน (Dichlorobenzene) ซึ่งใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ระเหยตัวทำละลายออก นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบในตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า จากเทคนิค GPC (รูปที่ 2.18) พอลิอันเดคาโนเอต (Polyundecanoate) เชิงเส้นที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวนเท่ากับ 23,200 และมีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก 41,600 ผลจากเทคนิค DSC มีจุดหลอมเหลว และอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวคือ 40°C และมากกว่า 193°C ตามลำดับ สำหรับผลิตภัณฑ์วงโพลิโกเมอร์ที่ได้จากการดิพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิอันเดคาโนเอต ผลจากเทคนิค GPC พบพิกที่แสดงให้เห็นถึงความเป็นสารประกอบของวงโพลิโกเมอร์ ซึ่งจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิอันเดคาโนเอตเชิงเส้น ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ผลจากเทคนิค GPC ซึ่งแสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิอันเดคาโนเอตเชิงเส้น (a), วงพอลิอันเดคาโนเอต (b) [19]

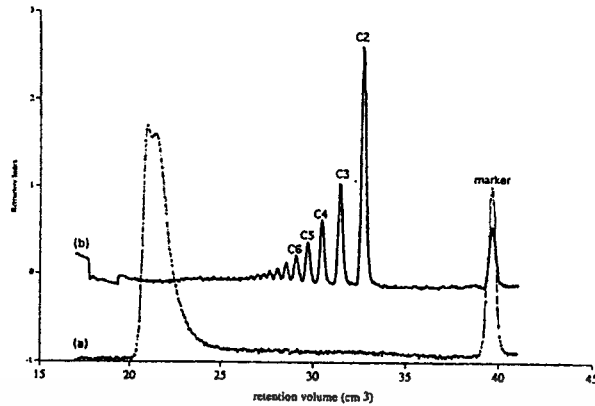
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โพลิโกเมอร์แบบวงที่ได้ ยังสามารถทำการตรวจวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ เปรียบเทียบกับ โพลิโกเมอร์เชิงเส้นทำให้ทราบว่าโพลิโกเมอร์เชิงเส้นแสดงสัญญาณที่ 4.07 ppm ของหมู่ $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$ และ 3.39 ppm ของหมู่ BrCH_2- ซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรด ส่วนสเปกตรัมของโพลิโกเมอร์ชนิดวงนั้นมีสัญญาณที่ 4.07 ppm โดยจะมีความเข้มข้นของสัญญาณสูงกว่าโพลิโกเมอร์เชิงเส้น ซึ่งเป็นการชี้ให้เห็นว่าโมเลกุลโพลิโกเมอร์เกิดเป็นวง ส่วนผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค FTIR ของโพลิโกเมอร์เชิงเส้น แสดงพีกของหมู่ ester carbonyl ที่ 1727 cm^{-1} และพีกที่ 1708 cm^{-1} เนื่องจากความเป็นกรดที่หมู่ปลาย ในขณะที่วงโพลิโกเมอร์แสดงพีกที่ 1729 cm^{-1} และผลจากเทคนิค MALDI-TOF MS แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์เชิงเส้นมีหมู่ Br และ $-\text{CO}_2$ เป็นหมู่ปลาย จะปรากฏพีกตั้งแต่พีกที่เป็น trimer ไปจนถึง 17-mer ส่วนวงโพลิโกเมอร์นั้นจะปรากฏพีกของสารประกอบวงตั้งแต่ cyclic trimer (592) ถึง cyclic 14-mer (2618)

ในปี 2000 A.J. Hall และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [20] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเฮกซาลีนไอโซพทาเลต (Poly(hexylene isophthalate)) และศึกษาปฏิกิริยาการดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซคลิกโพลิโกเมอร์เฮกซาลีนไอโซพทาเลต (Cyclic oligomer(hexylene isophthalate)) โดยการนำกรดไอโซพทาติก (Isophthalic acid) ผสมกับสารละลายเตตระ-เอิน-บิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือไดคาร์บอกซิเลต (Dicarboxylate salt) จากนั้นเติม 1,6-ไดโบรมโหกเซน (1,6-dibromohexane) ที่ละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วจึงทำการรีฟลักซ์พร้อมกับการปั่นกวอย่างรุนแรงเป็นเวลา 78 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการตกตะกอนในเมทานอล ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $50\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดัน 20 mmHg จะได้พอลิเฮกซาลีนไอโซพทาเลตคิดเป็นร้อยละ 72 เมื่อนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่ามีพีกที่เกิดขึ้นที่ค่า δ เท่ากับ 1.56 (4H, m) 1.85 (4H, m) 4.39 (4H, t) 7.55 (1H, s) 8.24 (2H, d) และ 8.70 (1H, m) ppm และผลที่ได้จากเทคนิค FTIR จะได้ค่า V_{max} เท่ากับ 2933, 2896, 2855, 1721, 1302, 1237, 729 cm^{-1} และผลจากการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC พบว่าพอลิเมอร์เชิงเส้นที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักเท่ากับ 1600 (รูปที่ 2.19)

จากนั้นนำพอลิเฮกซาลีนไอโซพทาเลตที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงโดยการรีฟลักซ์พอลิเฮกซาลีนไอโซพทาเลต ใน 1,2-ไดคลอโรเบนซีน เป็นเวลา 7 วัน ทำให้แห้งที่ความดัน 20 mmHg จะได้ของแข็งสีขาวคิดเป็นร้อยละ 97 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าผลจากเทคนิค FTIR จะได้ค่า V_{max} เท่ากับ 2936 2861 1723 1309 1237 1142 1096 1074 และ 727 cm^{-1} จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่ามีพีกเกิดขึ้นที่ค่า δ เท่ากับ 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 และผลจากเทคนิค GPC พบพีกที่แสดงถึงสารประกอบวงโพลิโกเมอร์เฮกซาลีน ไอโซพทาเลต ซึ่งจะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเฮกซาลีนไอโซพทาเลตเชิงเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



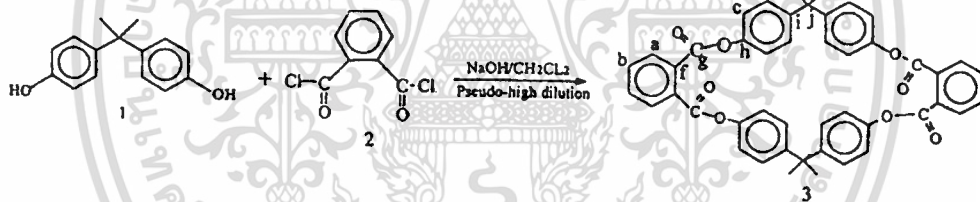
รูปที่ 2.19 ผลจากเทคนิค GPC แสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลตเชิงเส้น (a), สารประกอบวงโพลิโกลิเมอร์เอทิลีนไอโซพทาเลต (b) [20]

2.9 วิธีสถานะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution Method) [14]

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงจากพอลิเมอร์เชิงเส้น โดยใช้วิธีสถานะสารละลายเจือจางสูง มีหลักการว่าเมื่อความเข้มข้นของสายโซ่โมเลกุลในตัวทำละลายต่ำ หมู่ปลายที่ว่องไวของสายโซ่โมเลกุลจะเกิดปฏิกิริยาแบบควบแน่นภายในโมเลกุลมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างโมเลกุล เนื่องจากในสถานะสารละลายเจือจางสูงสายโซ่โมเลกุลแต่ละสายโซ่มีโอกาสที่จะอยู่ห่างกันได้มาก โอกาสที่สายโซ่โมเลกุลจะทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลมีน้อย จึงมีโอกาที่จะเกิดปฏิกิริยาภายในโมเลกุลเดียวกันมากขึ้นส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงในปริมาณมาก ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิคสถานะสารละลายเจือจางสูงเทียม (Pseudo-high Dilution Method) ซึ่งสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีความเสถียรภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยา โดยการรีฟลักซ์ด้วยวิธีสถานะสารละลายเจือจางสูงเทียม ซึ่งสามารถให้เปอร์เซ็นต์ของสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น โดยทั่วไปสารตั้งต้นจะถูกเติมเข้าไประหว่างการทำปฏิกิริยาที่ละน้อยเป็นระยะเวลาสั้น เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของสารที่มีหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัว วิธีนี้เป็นที่รู้จักกันดีในชื่อ Ziegler high-dilution technique [14] ซึ่งมีพารามิเตอร์ที่สำคัญสำหรับวิธีนี้คือ อัตราการเติม (V_p) ซึ่งจะถูกปรับให้มีค่าที่เหมาะสมเพื่อควบคุมปฏิกิริยาให้เกิดปฏิกิริยาแบบปิดวงมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทวง โดยการใช่วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม เช่น การสังเคราะห์วงโพลิโกเมอร์คาร์บอเนต (Oligomer cyclic carbonate) [21-23] โดยเติมสารละลายบิส-ฟีนอลเอ (bis-Phenol A) และบิสคลอโรฟอร์มต (bis-Chloroformate) อย่างช้าๆ ลงในสารละลายผสมของไดคลอโรมีเทน ไตรเอทิลเอมีน และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นวงระหว่าง cyclic dimer ถึง cyclic dodecamer

ในปี 1997 H. Jiang และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [24] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ macrocyclic aromatic ester โดยที่วงโพลิโกเมอร์ดังกล่าว สามารถเตรียมได้จากการนำบิสฟีนอล (Bisphenol) กับอโธ-ฟทาโลอิด ไดคลอไรด์ (*o*-Phthaloyl dichloride) เติมลงในสารละลายผสมของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และไดคลอโรมีเทน ($\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) แล้วทำการรีฟลักซ์พร้อมกับปั่นกววนเป็นเวลานานกว่า 5 ชั่วโมง แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 2.20 วงโพลิโกเมอร์ที่เกิดขึ้นอยู่ในชั้นสารละลายอินทรีย์ นำชั้นสารละลายอินทรีย์มาล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นทำให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวง กิดเป็นร้อยละ 94



รูปที่ 2.20 ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของ macrocyclic aromatic ester [22]

วงไดเมอร์ (Cyclic dimer) ที่ได้มีจุดหลอมเหลว $302\text{-}304\text{ }^{\circ}\text{C}$ และผลที่ได้จากเทคนิค MS (FAB) คือ $717[\text{M}+\text{H}^+]$ ผลจากเทคนิค FTIR พบพีกที่ค่า ν_{max} เท่ากับ $1746\ 1735\ (\text{C}=\text{O})\ 1601\ 1506\ (\text{Aromatic})\ 1271\ 1248\ 1207\ 1171\ (\text{C}-\text{O}-\text{C})\ \text{cm}^{-1}$ ผลจากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ มีค่า δ ที่ $7.97\ (\text{m})\ 7.69\ (\text{m})\ 7.20\ (\text{d})\ 7.08\ (\text{d})\ 1.67\ (\text{s})\ \text{ppm}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ มีค่า δ ที่ $166.0\ (\text{Carbonyl carbon})\ 148.6,\ 148.1,\ 131.6\ (\text{Substituted aromatic})\ 131.7\ 129.5\ 127.9\ 120.8\ (\text{Unsubstituted aromatic})\ 42.6\ (\text{Quaternary carbon})$ และ $31.0\ (\text{Methyl groups})\ \text{ppm}$

จากนั้นนำวงไดเมอร์ที่ได้มาเตรียมเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นตรงโดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบหลอมเหลว โดยนำวงไดเมอร์ผสมกับเตตระบิวทิลแอมโมเนียมเตตระฟีนิลโบเรต (Tetrabutylammonium tetraphenylborate) ในเมทิลีนคลอไรด์ จากนั้นทำการระเหยเมทิลีนคลอไรด์ออก ของแข็งที่เหลืออยู่นำไปอบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในตู้อบสูญญากาศ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ที่อุณหภูมิ $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศไนโตรเจน 40 นาที ซึ่งผลไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากมีการนำไปใช้

จากการตรวจวิเคราะห์พบว่า พอลิเมอร์ที่ได้มีความหนืด 0.48 dl/g มีน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน 51,000 และมีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก 96,000 ผลจากเทคนิค FTIR ได้ค่า ν_{\max} เป็น 2969 ($-\text{CH}_2$) 1765 1732 (C=O) 1598 1579 1505 (Aromatic) 1275-1160 (C-O-C) cm^{-1} และ $^{13}\text{C-NMR}$ มีค่า δ ที่ 165.8 (Carbonyl) 148.6 148.0 131.7 (Substituted aromatic) 129.5 127.9 120.9 (Unsubstituted aromatic) 42.5 (Quaternary carbon) และ 30.9 (Methyl groups) ppm

B.R. wood และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [25] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เอทิลีนไกลคอลซัคซิเนต (Poly(tetraethylene glycol succinate), PTGS) และศึกษาการเตรียมสารประกอบประเภทของ ester-ether โดยใช้พอลิเอสเตอร์เอทิลีนไกลคอลซัคซิเนต ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นระหว่างไดเมทิลซัคซิเนต (Dimethyl succinate) และเตตระเอทิลีนไกลคอล (Tetraethylene glycol) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์เชิงเส้น จากนั้นนำไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 96 ชั่วโมง ทำการเก็บตัวอย่างทุก 24 ชั่วโมง ผลจากเทคนิค GPC พบว่าพอลิเมอร์เชิงเส้นที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักเท่ากับ 4000 และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 2.1 แต่หลังจากการทำปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงผ่านไป 24 ชั่วโมง จะมีสารประกอบประเภทวงเกิดขึ้น และเมื่อเวลาผ่านไป 72 ชั่วโมงพบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นวงโอลิโกเมอร์ที่มีหน่วยซ้ำ 6 หน่วย และได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 90 จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAB-MS เป็นการยืนยันว่ามีวงโอลิโกเมอร์เกิดขึ้น รวมทั้งมีส่วนที่เป็นสายโซ่ตรงอยู่ในปริมาณเล็กน้อย

บทที่ 3

การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 สารเคมี

1. ไดเมทิลอะดิเปต (Dimethyl adipate)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
2. ไดเมทิลเทเรพทาเลต (Dimethyl terephthalate)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
3. ไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
4. ออโร-ไดคลอโรเบนซีน (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
5. คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
6. ไดบิวทิลทินออกไซด์ (Dibutyltin oxide)	(FLUKA)
7. ทิทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium isopropoxide)	(FLUKA)
8. กลอโรฟอร์ม (Chloroform)	เกรดการค้า
9. เมทานอล (Methanol)	เกรดการค้า
10. อะซีโตน (Acetone)	เกรดการค้า
11. ไนโตรเจนเหลว	
12. ก๊าซไนโตรเจน	
13. เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)	เกรด HPLC (LAB-SCAN)
14. 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
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)

รุ่น NMR 300 Ultra Shield ของบริษัท Bruker เป็นเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 300 MHz Chemical shifts อยู่ในหน่วย ppm ในเตตระเมทิลไซเลน (TMS) เป็นสารมาตรฐาน เตรียมตัวอย่างโดยละลายในคลอโรฟอร์ม

2. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR)

รุ่น IFS28 ของบริษัท Bruker เตรียมตัวอย่างโดยนำสารตัวอย่างมาละลายด้วยคลอโรฟอร์ม แล้วหยดลงบนแผ่นโซเดียมคลอไรด์ (NaCl Plate) ทำการระเหยตัวทำละลายเพื่อให้เกิดแผ่นฟิล์มบางๆ

3. เครื่องเจลเพอเมชันโครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography, GPC)

รุ่น Water 150-C ของบริษัท MILLIPORE คอลัมน์เป็น Water Styragel™ (HT3E) ขนาด 7.8 x 300 mm. ของบริษัท MILLIPORE วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลในช่วง 2,630-1,090,000 ใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน ทำการเตรียมตัวอย่างโดยสารตัวอย่างละลายใน THF

■ สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์

สารละลาย	: เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)
อุณหภูมิ detector	: 45 °C
อุณหภูมิ injector	: 45 °C
อุณหภูมิ column	: 35 °C
อัตราการไหล	: 0.3 ml/min
ปริมาณในการฉีด	: 200 μL
เวลาในการวิเคราะห์	: 1 ชั่วโมง

รุ่น Model;BG-20 ของบริษัท Buck-Chrom คอลัมน์เป็น Water Styragel™ (HT3E) ขนาด 7.8 x 300 mm. ของบริษัท MILLIPORE วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลในช่วง 400-40,000 ใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน

■ สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์

สารละลาย	: เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF)
อุณหภูมิ detector	: อุณหภูมิห้อง
อุณหภูมิ injector	: อุณหภูมิห้อง
อุณหภูมิ column	: อุณหภูมิห้อง
อัตราการไหล	: 0.3 ml/min
ปริมาณในการฉีด	: 10 μ L
เวลาในการวิเคราะห์	: 45 นาที

4. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

รุ่น DSC ของบริษัท Perkin เตรียมตัวอย่างโดยนำสารตัวอย่างมาใส่ใน Aluminum pan โดยใช้อินเดียม (Indium) เป็นสารมาตรฐาน

■ สภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์

ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์	: 50 – 300 °C
อัตราการให้ความร้อน	: 10 °C/min
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน	: 20 ml/min
ปริมาณสารตัวอย่าง	: 5 mg

- | | |
|--|----------------------------|
| 5. เครื่องระเหยตัวทำละลาย (Rotary evaporate) | Rotavapor R-114 (BUCHI) |
| 6. เครื่องชั่งอย่างละเอียด | 205A (PRESISA) |
| 7. เครื่องกรองลดความดัน | B-169 (BUCHI) |
| 8. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น | M21/1 (FRAMO) |
| 9. ตู้อบลดความดัน (Vacuum oven) | MODEL 273800 (HOTPACK) |
| 10. เครื่องให้ความร้อนแบบหลอด (Heating mental) | (Electrotheromal Engineer) |
| 11. เครื่องหาจุดหลอมเหลว | Gallenkamp (SANYO) |
| 12. มอเตอร์พร้อมใบพัดปั่นกวน | |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น

1.1 การสังเคราะห์พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET, T100)

- 1.1.1 นำไดเมทิลเทเรพทาเลต 100.0 กรัม (0.51 โมล) และไดเอทิลีนไกลคอล 108.1 กรัม (1.02 โมล) ลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร (อัตราส่วน 1:2 โดยโมล) [26] ต่อเข้ากับชุดเทอร์โมสตัท และชุดกลั่น ทำการป้อนกวนด้วยใบพัดตลอดเวลาให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิประมาณ 120 °C เติมททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ 0.5 กรัม (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไดเมทิลเทเรพทาเลต) [27]
- 1.1.2 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 190 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการลดความดันของปฏิกิริยาโดยใช้ บีมสุญญากาศ และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ปฏิกิริยาใกล้สิ้นสุดโดยสังเกตปริมาณเมทานอลที่ออกมา)
- 1.1.3 หยุดปฏิกิริยา และปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
- 1.1.4 ละลายพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์ม นำสารละลายที่ได้ใส่ลงในกรวยแยก แล้วค่อยๆหยดลงในเมทานอล 600 มิลลิลิตร ที่มีการป้อนกวนอย่างรุนแรงเพื่อทำการตกตะกอน แยกเอาชั้นสารละลายที่ใสออก และเก็บชั้นที่เป็นของเหลวเหนียวไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 1.1.5 ชั่งน้ำหนักและหาร้อยละของผลิตภัณฑ์
- 1.1.6 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR GPC และ DSC

1.2 การสังเคราะห์พอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (PDEA, T0)

- 1.2.1 นำไดเมทิลอะดิเปต 106.2 กรัม (0.61 โมล) และไดเอทิลีนไกลคอล 64.8 กรัม (0.61 โมล) ลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร (อัตราส่วน 1:1 โดยโมล) [26] ต่อเข้ากับชุดเทอร์โมสตัท และชุดกลั่น ทำการป้อนกวนด้วยใบพัดตลอดเวลาให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิประมาณ 100 °C เติมททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ 0.5 กรัม (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไดเมทิลอะดิเปต)
- 1.2.2 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 170 °C ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการลดความดันของปฏิกิริยาโดยใช้ บีมสุญญากาศ และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 190 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ปฏิกิริยาใกล้สิ้นสุดโดยสังเกตปริมาณเมทานอลที่ออกมา)
- 1.2.3 หยุดปฏิกิริยา และปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
- 1.2.4 ละลายพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์ม นำสารละลายผสมที่ได้ใส่ลงในกรวยแยก แล้วค่อยๆหยดลงในเมทานอล 600 มิลลิลิตร ที่มีการป้อนกวนอย่างรุนแรงเพื่อทำ

การตกตะกอน แยกเอาชั้นสารละลายที่ใสออก และเก็บชั้นที่เป็นของเหลวเหนียว
นำไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- 1.2.5 ชั่งน้ำหนักและหาร้อยละของผลิตภัณฑ์
- 1.2.6 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR และ GPC

1.3 การสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต

- 1.3.1 นำไดเมทิลเทเรพทาเลต 150.0 กรัม (0.77 โมล) และไดเอทิลีนไกลคอล 178.4 กรัม (1.68 โมล) ลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร (อัตราส่วน 1:2.2 โดยโมล) ต่อเข้ากับชุดเทอร์โมสตัท และชุดกลั่น ทำการปั่นกวนด้วยใบพัดตลอดเวลา ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิประมาณ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ เติมทีทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ 0.75 กรัม (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไดเมทิลเทเรพทาเลต)
- 1.3.2 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 1.3.3 หยุดปฏิกิริยา และปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
- 1.3.4 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR และ GPC

1.4 การสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต

- 1.4.1 นำไดเมทิลอะดิเปต 159.3 กรัม (0.86 โมล) และไดเอทิลีนไกลคอล 137.1 กรัม (1.29 โมล) ลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร (อัตราส่วน 1:1.5 โดยโมล) ต่อเข้ากับชุดเทอร์โมสตัท และชุดกลั่น ทำการปั่นกวนด้วยใบพัดตลอดเวลา ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิประมาณ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เติมทีทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ 0.79 กรัม (0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไดเมทิลอะดิเปต)
- 1.4.2 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 1.4.3 หยุดปฏิกิริยา และปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
- 1.4.4 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR และ GPC

1.5 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T30 T40 T60 และ T70)

- 1.5.1 นำโอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 1.3 (PDET) และจากข้อ 1.4 (PDEA) โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของโอลิโกไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) แสดงจำนวนอัตราส่วนต่างๆของพอลิเมอร์ร่วม ดังตารางที่ 3.1 ใส่ของผสมลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร ต่อเข้ากับชุดเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมสต์ท และชุดกลั่น ทำการปั่นกวนด้วยใบพัดตลอดเวลา ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิประมาณ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ เติมทีทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 กรัม (0.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น)

ตารางที่ 3.1 การพอลิเมอไรซ์แบบปิววระหว่างพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไดเอทิลีน อะซิเตต ในอัตราส่วนต่างๆ

พอลิเมอร์ร่วม	จำนวนของโพลิโกเมอร์ (กรัม)	
	PDET	PDEA
T70	20.8	8.1
T60	17.9	10.8
T40	11.9	16.2
T30	8.9	18.9

- 1.5.2 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการลดความดันของปฏิกิริยาโดยใช้ ปัมสุญญากาศ และเพิ่มอุณหภูมิเป็น $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ปฏิกิริยาใกล้สิ้นสุดโดยสังเกตปริมาณไดเอทิลีนไกลคอลที่ออกมา)
- 1.5.3 หยุดปฏิกิริยา และปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
- 1.5.4 ละลายพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์ม นำสารละลายผสมที่ได้ใส่ลงในกรวยแยก แล้วค่อยๆหยดลงในเมทานอล 600 มิลลิลิตร ที่มีการปั่นกวนอย่างรุนแรงเพื่อทำการตกตะกอน แยกเอาชั้นสารละลายที่ใสออก และเก็บชั้นที่เป็นของเหลวเหนียวนำไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 1.5.5 ชั่งน้ำหนักและหาร้อยละของผลิตภัณฑ์
- 1.5.6 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR GPC และ DSC

ตอนที่ 2 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง

2.1 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงของพอลิไดเอทิลีนเทรฟทาเลต (T100c, T100cb)

- 2.1.1 นำพอลิไดเอทิลีนเทรฟทาเลตที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 1.1 จำนวน 2.5 กรัม (106 มิลลิโมล) ละลายในอโร-ไดคลอโรเบนซีน 150 มิลลิลิตร [28] (1:60 กรัมของพอลิเมอร์ต่อมิลลิลิตรของตัวทำละลาย) ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร
- 2.1.2 ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.07 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) ทำการรีฟลักซ์สารละลายผสมเป็นเวลา 7 วัน โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบหลุม
- 2.1.3 ทำการกรองขณะร้อนด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- 2.1.4 เก็บผลิตภัณฑ์ที่อยู่บนกระดาษกรอง (T100c) นำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็น เวลา 24 ชั่วโมง
- 2.1.5 นำส่วนที่เป็นสารละลายไปแยกตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องระเหยตัวทำละลาย เก็บส่วนที่เหลือจากการแยกตัวทำละลายไว้ (T100cb)
- 2.1.6 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 2.1.5 ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็น เวลา 24 ชั่วโมง
- 2.1.7 ชั่งน้ำหนักหาร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้
- 2.1.8 ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR GPC และ DSC

2.2 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (T0c)

- 2.2.1 นำพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 1.2 จำนวน 2.5 กรัม (115 มิลลิโมล) ละลายในคลอโรเบนซีน 150 มิลลิลิตร (1:60 กรัมของพอลิเมอร์ต่อมิลลิลิตรของตัวทำละลาย) ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร
- 2.2.2 ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.07 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) ทำการรีฟลักซ์สารละลายผสมเป็นเวลา 7 วัน โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบหลุม
- 2.2.3 ทำการกรองขณะร้อนด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- 2.2.4 นำส่วนที่เป็นสารละลายไปแยกตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องระเหยตัวทำละลาย
- 2.2.5 นำผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากข้อ 2.2.4 ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็น เวลา 24 ชั่วโมง
- 2.2.6 ชั่งน้ำหนักหาร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้
- 2.2.7 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR และ GPC

2.3 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T30c T40c T60c และ T70c)

- 2.3.1 นำพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 1.5 มาจำนวน 2.5 กรัม (68 มิลลิโมล) ละลายในออโร-ไดคลอโรเบนซีน 150 มิลลิลิตร (1:60 กรัมของพอลิเมอร์ต่อมิลลิลิตรของตัวทำละลาย) ใส่ลงในขวดกั้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร
- 2.3.2 เติมตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.07 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) รีฟลักซ์สารละลายผสมเป็นเวลา 7 วัน โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบหมุน
- 2.3.3 ทำการกรองขณะร้อนด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- 2.3.4 นำส่วนที่เป็นสารละลายไปแยกตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องระเหยตัวทำละลาย
- 2.3.5 นำผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากข้อ 2.3.4 ไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2.3.6 ชั่งน้ำหนักห่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้
- 2.3.7 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR GPC และ DSC

2.4 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (cT30 cT40 cT60 และ cT70)

- 2.4.1 ทำการสังเคราะห์สารประกอบวง โดยใช้พอลิเมอร์จากข้อ 1.1 (T100) และข้อ 1.2 (T0) เพื่อศึกษาการเกิดเป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์เมื่อใช้พอลิเมอร์ผสมเป็นสารตั้งต้น โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ดังตารางที่ 3.2 นำมาละลายในออโร-ไดคลอโรเบนซีน (1:60 กรัมของพอลิเมอร์ต่อมิลลิลิตรของตัวทำละลาย)

ตารางที่ 3.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตในอัตราส่วนต่างๆ

วงโพลิโกเมอร์	จำนวนของพอลิเมอร์ (กรัม)	
	PDET	PDEA
CT70	2.1	0.8
CT60	1.8	1.1
CT40	1.2	1.6
CT30	0.9	1.9

- 2.4.2 เติมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบิวทิลทินออกไซด์ 0.08 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) ทำการรีฟลักซ์สารละลายผสมเป็นเวลา 7 วัน โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบหลุม
- 2.4.3 ทำการกรองขณะร้อนด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- 2.4.4 นำส่วนที่เป็นสารละลายไปแยกตัวทำละลายออก โดยใช้เครื่องระเหยตัวทำละลาย
- 2.4.5 นำผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากข้อ 2.4.4 ไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2.4.6 ชั่งน้ำหนักและหาร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้
- 2.4.7 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR GPC และ DSC

ตอนที่ 3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

3.1 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (rT100)

- 3.1.1 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 2.1 (วงโพลิโกเมอร์ของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต) มา 0.2 กรัม และโคบิวทิลทินออกไซด์ 0.02 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) มาละลายด้วยคลอโรฟอร์มใส่ลงในหลอดทดลองขนาดเล็ก
- 3.1.2 นำหลอดทดลองที่ใส่ของผสมมาระเหยเอาคลอโรฟอร์มออก จากนั้นทำให้หลอดทดลองอยู่ในสถานะสุญญากาศโดยใช้ ปัมสุญญากาศ
- 3.1.3 ให้ความร้อนแก่หลอดทดลองที่อุณหภูมิ 220 °C เป็นเวลา 1 3 6 และ 12 ชั่วโมง
- 3.1.4 ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จึงทำการชั่งน้ำหนักและคำนวณหาร้อยละของผลิตภัณฑ์
- 3.1.5 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 3.1.1 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เป็น 230 และ 240 °C ตามลำดับ
- 3.1.6 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR GPC และ DSC

3.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (rT0)

- 3.2.1 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 2.2 (วงโพลิโกเมอร์ของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต) มา 0.2 กรัม และโคบิวทิลทินออกไซด์ 0.02 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) มาละลายด้วยคลอโรฟอร์มใส่ลงในหลอดทดลองขนาดเล็ก
- 3.2.2 นำหลอดทดลองที่ใส่ของผสมมาระเหยเอาคลอโรฟอร์มออก จากนั้นทำให้หลอดทดลองอยู่ในสถานะสุญญากาศโดยใช้ ปัมสุญญากาศ
- 3.2.3 ให้ความร้อนแก่หลอดทดลองที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 1 3 6 และ 12 ชั่วโมง

- 3.2.4 ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จึงทำการชั่งน้ำหนักและคำนวณหาร้อยละของผลิตภัณฑ์
- 3.2.5 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 3.2.1 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 180 และ 190 °C ตามลำดับ
- 3.2.6 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR และ GPC

3.3 การพอลิเมอไรส์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (rT30 rT40 rT50 rT60 และ rT70)

- 3.3.1 เตรียมผลิตภัณฑ์สำหรับการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง คือ
- ทำการเตรียมผลิตภัณฑ์ (rT50) โดยชั่งผลิตภัณฑ์วงที่ได้จากข้อ 2.1 (T100c) มาจำนวน 1.18 กรัม (0.005 โมล) และข้อ 2.2 (T0c) มาจำนวน 1.08 กรัม (0.005 โมล) นำมาผสมให้เข้ากัน (cT50) พร้อมกับชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.06 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) มาละลายด้วยคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อยผสมให้เข้ากันในหลอดทดลอง
 - ทำการเตรียมผลิตภัณฑ์ (rT30 rT40 rT60 และ rT70) โดยชั่งผลิตภัณฑ์วงที่ได้จากข้อ 2.4 (cT30 cT40 cT60 และ cT70) มา 0.2 กรัม และไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.02 กรัม (3 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น) นำมาละลายคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อยผสมให้เข้ากันในหลอดทดลอง
- 3.3.2 นำหลอดทดลองที่ใส่ของผสมมาระเหยคลอโรฟอร์มออก จากนั้นทำให้หลอดทดลองอยู่ในสถานะสุญญากาศโดยใช้ บีมสุญญากาศ
- 3.3.3 ให้ความร้อนแก่ cT30 และ cT40 ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 3 6 และ 12 ชั่วโมง
- 3.3.4 ให้ความร้อนแก่ cT50 cT60 และ cT70 ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 1 3 6 และ 12 ชั่วโมง
- 3.3.5 ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จึงทำการชั่งน้ำหนักและคำนวณหาร้อยละของผลิตภัณฑ์
- 3.3.6 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR FTIR GPC และ DSC

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านการพอลิเมอไรส์แบบควบแน่น

4.1.1 พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (PDET, T100)

การสังเคราะห์พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต ทำได้โดยผ่านการพอลิเมอไรส์แบบควบแน่นระหว่างไดเมทิลเทเรพทาเลตกับไดเอทิลีนไกลคอล ใช้ทิกทานิยมไอโซโพรพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งมีสีเหลืองอ่อนปริมาณ 61 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR GPC และ DSC ซึ่งได้ผลดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.06 (4H,br,aromatic) 4.53 (4H,s, CH_2) 3.90 (4H,s, CH_2) ppm (รูปที่ 4.1, ภาคผนวก ข รูปที่ 1)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 3427 (O-H,s) 2955 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1271,1102 (C-O, s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.8 ก, ภาคผนวก ค รูปที่ 1)

GPC (THF) $M_w = 8100$ $M_n = 5000$ และ $MWD = 1.62$ (ตารางที่ 4.1, ภาคผนวก ง รูปที่ 1)

DSC $T_m = 67^\circ\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 1)

จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบสัญญาณสำคัญ 3 สัญญาณ คือ สัญญาณที่ 3.90 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก อัลฟา-เมทิลีน (α -Methylene) ที่ติดกับ ether-oxygen (สัญญาณ a) สัญญาณที่ 4.52 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก อัลฟา-เมทิลีนที่ติดกับออกซิเจนของ ester linkage ของหมู่เอทิลีนออกไซด์ (สัญญาณ b) และสัญญาณที่ 8.02 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจากหมู่อะโรมาติก (สัญญาณ c) แสดงในรูปที่ 4.1 และผลจากเทคนิค FT-IR พบสัญญาณของ C-O และ C=O ที่ 1271 และ 1719 cm^{-1} เป็นหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ ซึ่งสามารถสมมุติฐานได้ 2 อย่างคือ เป็นหมู่คาร์บอนิลของไดเมทิลเทเรพทาเลตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น หรือหมู่คาร์บอนิลของพอลิเมอร์ จากกราฟ IR ไม่พบสัญญาณที่ 1380 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลของไดเมทิลเทเรพทาเลตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่พบสัญญาณของหมู่เมทิลีน (CH_2) ที่ 2955 cm^{-1} แสดงว่าเกิดเป็นคาร์บอนิลเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.2

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่ามีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก 8100 และน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน 5000 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก และผล
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ยืมได้เห็นหรือใช้ประโยชน์จากการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 พอลิไดเอทิลีนอะซิเตต (PDEA, T0)

การสังเคราะห์พอลิไดเอทิลีนอะซิเตต ทำได้โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นระหว่างไดเมทิลอะซิเตตกับไดเอทิลีนไกลคอล ใช้ทีทาเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืดมีสีเหลืองอ่อนจำนวน 56 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC ซึ่งได้ผลดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 4.26 (4H,s, CH_2) 3.72 (4H,s, CH_2) 2.37 (4H,s, CH_2) 1.67 (4H,s, CH_2) ppm (รูปที่ 4.3, ภาคผนวก ข รูปที่ 2)

FT-IR (NaCl) V_{\max} 3526 (O-H,s) 2951 (C-H,s) 1732 (C=O,s) 1177,1132 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 2)

GPC (THF) $M_w = 6600$ $M_n = 3400$ และ $MWD = 1.94$ (ตารางที่ 4.1, ภาคผนวก ง รูปที่ 2)

จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ (รูปที่ 4.3) พบสัญญาณที่สำคัญ 4 สัญญาณ คือ สัญญาณที่ 1.67 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก เบตา-เมทิลีน (β -Methylene) ของหมู่บิวทิลีน (สัญญาณ d) สัญญาณของโปรตอนที่ 2.37 ppm เป็นสัญญาณของ อัลฟา-เมทิลีนของหมู่บิวทิลีน (สัญญาณ e) สัญญาณของโปรตอนที่ 3.72 ppm เป็นการเกิด chemical shift ของอัลฟา-เมทิลีนที่ติดกับ ether-oxygen ของหมู่เอทิลีนออกไซด์ (สัญญาณ f) และสัญญาณของโปรตอนที่ 4.26 เป็นสัญญาณของอัลฟา-เมทิลีนที่ติดกับออกซิเจนของ ester-linkage ของหมู่เอทิลีนออกไซด์ (สัญญาณ g) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และผลจากเทคนิค FT-IR พบสัญญาณของ C-O และ C=O ที่ 1177 และ 1732 cm^{-1} เป็นหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ ซึ่งสามารถสมมุติฐานได้ 2 อย่างคือ เป็นหมู่คาร์บอนิลของไดเมทิลอะซิเตตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น หรือหมู่คาร์บอนิลของพอลิเมอร์ จากกราฟ IR ไม่พบสัญญาณที่ 1380 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลของไดเมทิลอะซิเตตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่พบสัญญาณของหมู่เมทิลีน (CH_2) ที่ 2951 cm^{-1} แสดงว่าเกิดเป็นคาร์บอนิลเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.4 และพบสัญญาณเล็กน้อยที่ 3526 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกซี (-OH) แสดงถึงหมู่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่ามีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก 6600 และน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน 3400 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC สรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นเป็นพอลิไดเอทิลีนอะซิเตต

4.1.3 โอลิโกเมอร์ของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต

จากการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต โดยการนำไคเมทิลเทเรพทาเลตกับไคเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วน 1:2.2 โดยโมล มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีเหลืองอ่อน 96 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC ได้ผลดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.03 (4H,br,aromatic) 4.72 (H,s,OH) 4.54 (4H,br, CH_2) 3.91 (4H,br, CH_2) 3.74 (4H,br, CH_2) 3.60 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 3)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 3528 (O-H,s) 2955 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1271,1103 (C-O,s) 729 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 3)

GPC (THF) $M_w = 1200$ $M_n = 500$ และ $MWD = 2.60$ (ภาคผนวก ง รูปที่ 3)

ผลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่านอกจากจะมีสัญญาณที่เหมือนกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100) ที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 4.1.1 แล้วยังมีสัญญาณที่ 3.60 และ 3.74 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนที่อัลฟาและเบตา-เมทิลีนที่ติดกับ ether-oxygen ของไคเอทิลีนไกลคอล และสัญญาณที่ 4.71 ppm ที่เข้มข้นเป็นสัญญาณของโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซีของไคเอทิลีนไกลคอล แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีหมู่ปลายสายโซ่มากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตจากข้อ 4.1.1 เมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบสัญญาณของ C-O และ C=O ที่ 1271 และ 1719 cm^{-1} เป็นหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ ซึ่งสามารถสมมุติฐานได้ 2 อย่างคือ เป็นหมู่คาร์บอนิลของไคเมทิลเทเรพทาเลตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น หรือหมู่คาร์บอนิลของพอลิเมอร์ จากกราฟ IR ไม่พบสัญญาณที่ 1380 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลของไคเมทิลเทเรพทาเลตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่พบสัญญาณของหมู่เมทิลีน (CH_2) ที่ 2955 cm^{-1} แสดงว่าเกิดเป็นคาร์บอนิลเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ และพบสัญญาณที่ 3528 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี ($-\text{OH}$) แสดงถึงหมู่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์

จะเห็นได้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ผลไปในทำนองเดียวกันคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้พบสัญญาณของหมู่ปลายสายโซ่มากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตจากข้อ 4.1.1 ซึ่งแสดงถึงน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต และผลจากเทคนิค GPC ยืนยันว่าเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจริง ($M_w = 1200$) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC จึงสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

4.1.4 โอลิโกเมอร์ของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต

จากการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต ทำโดยนำไดเมทิลอะดิเปต กับ ไดเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วน 1:1.5 โดยโมล ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีเหลืองจำนวน 98 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิค NMR FT-IR และ GPC ได้ผลดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 4.26 (4H,s, CH_2) 3.73 (4H,s, CH_2) 3.60 (3H,s, CH_3) 3.30 (H,br,OH) 2.38 (4H,s, CH_2) 1.67 (4H,s, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 4)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 3526 (O-H,s) 2952 (C-H,s) 1732 (C=O,s) 1255,1133 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 4)

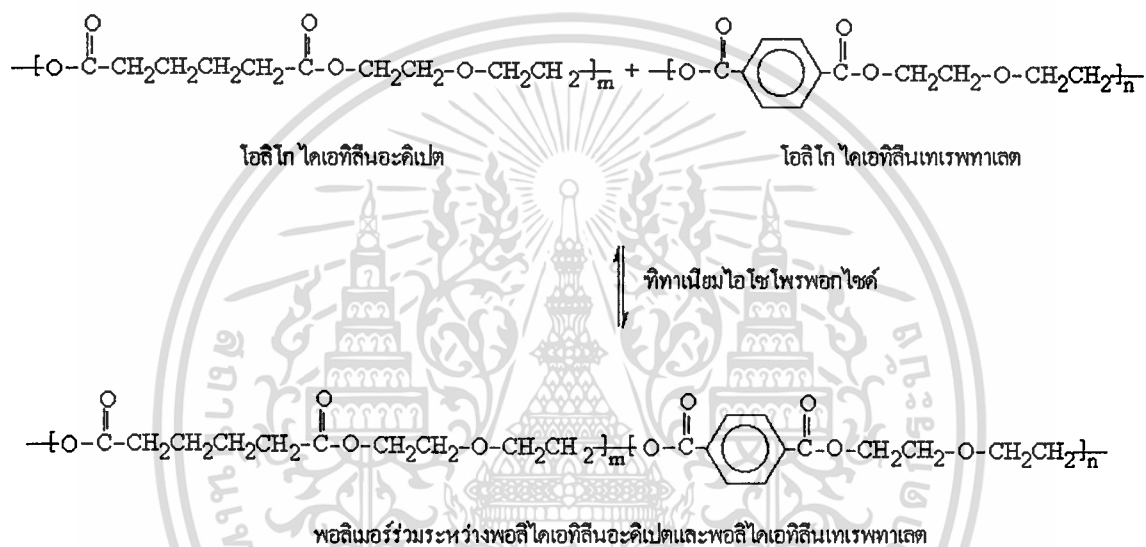
GPC (THF) $M_w = 1000$ $M_n = 400$ และ $MWD = 2.50$ (ภาคผนวก ง รูปที่ 4)

ผลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่านอกจากจะมีสัญญาณที่เหมือนกับพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (PDEA) ที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 4.1.2 แล้วยังมีสัญญาณที่ 3.62 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลีนที่ติดกับ ether-oxygen ของไดเอทิลีนไกลคอล และสัญญาณที่ 4.71 ppm ที่เข้มข้นซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิลของไดเอทิลีนไกลคอล แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีหมู่ปลายสายโซ่มากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตจากข้อ 4.1.2 เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบสัญญาณของ C-O และ C=O ที่ 1255 และ 1732 cm^{-1} เป็นหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ ซึ่งสามารถสมมุติฐานได้ 2 อย่างคือ เป็นหมู่คาร์บอนิลของไดเมทิลอะดิเปตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น หรือหมู่คาร์บอนิลของพอลิเมอร์ จากกราฟ IR ไม่พบสัญญาณที่ 1380 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลของไดเมทิลอะดิเปตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่พบสัญญาณของหมู่เมทิลีน (CH_2) ที่ 2952 cm^{-1} แสดงว่าเกิดเป็นคาร์บอนิลเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ และพบสัญญาณที่ 3526 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) แสดงถึงหมู่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์

จะเห็นได้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ผลไปในทำนองเดียวกันคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้พบสัญญาณของหมู่ปลายสายโซ่มากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตจากข้อ 4.1.2 ซึ่งแสดงถึงน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต และผลจากเทคนิค GPC ยืนยันว่าเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจริง ($M_w = 1000$) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC จึงสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

4.1.5 พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T30 T40 T60 และ T70)

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของโพลิโกเมอร์ 2 ชนิด คือ โอลิโกไดเอทิลีนอะดิเปตและโอลิโกไดเอทิลีนเทเรพทาเลตด้วยอัตราส่วนที่ต่างกัน (30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.5 โดยใช้ททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งขุ่นสีน้ำตาล ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.5 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต

ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ร่วมที่ได้จากการสังเคราะห์โดยผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น มีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 49-58 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4.1) และจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่า พอลิเมอร์ร่วมมีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักอยู่ในช่วง 14000-16800 (ตารางที่ 4.1, ภาคผนวก ง รูปที่ 5-8)

ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC ของพอลิเมอร์ร่วมในอัตราส่วนต่างๆ โดยผ่านการพอลิเมอไรส์แบบควบแน่น

Copolymer	Yield (%)	PDET content in copolymer		M_w^b	M_n^b	MWD ^c
		Input (% wt)	Analysis by NMR ^d (% mol)			
T0	56	0	0	6600 ^d	3400 ^d	1.94
T30	49	30	33	16800	10400	1.62
T40	50	40	37	14000	9100	1.54
T60	55	60	60	16500	11900	1.38
T70	58	70	72	14700	9400	1.56
T100	61	100	100	8100 ^d	5000 ^d	1.62

^a แสดงการคำนวณในภาคผนวก ก

^b หาได้โดยใช้เทคนิค GPC ซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน

^c หาได้จากการนำค่า M_w/M_n

^d พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าพอลิเมอร์ร่วมเนื่องจากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า

นำพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วนต่างๆ (T30 T40 T60 และ T70) ไปทดสอบลักษณะทางโครงสร้างโดยใช้เทคนิค ¹H-NMR FT-IR และ DSC ได้ผลดังนี้

T30

¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.07 (4H,br,aromatic) 4.52 (4H,s,CH₂) 4.25 (4H,s,CH₂) 3.90 (4H,br,CH₂) 3.85 (4H,br,CH₂) 3.75 (4H,br,CH₂) 3.70 (4H,br,CH₂) 2.35 (4H,s,CH₂), 1.66 (4H,s,CH₂) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 5)

FT-IR (NaCl) V_{max} 3431 (O-H,s) 2954 (C-H,s) 1722 (C=O,s) 1272,1103 (C-O, s) 730 (C-H,s) cm⁻¹ (ภาคผนวก ก รูปที่ 5)

DSC ไม่พบ T_m

T40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.08 (4H,br,aromatic) 4.52 (4H,s, CH_2) 4.24 (4H,s, CH_2) 3.91 (4H,br, CH_2) 3.85 (4H,br, CH_2) 3.75 (4H,br, CH_2) 3.70 (4H,br, CH_2) 2.35 (4H,s, CH_2) 1.67 (4H,s, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 6)

FT-IR (NaCl) V_{max} 3445 (O-H,s) 2954 (C-H,s) 1728 (C=O,s) 1272,1124 (C-O, s) 731 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 6)

DSC ไม่พบ T_m

T60

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.08 (4H,br,aromatic) 4.52 (4H,s, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.90 (4H,br, CH_2) 3.85 (4H,br, CH_2) 3.75 (4H,br, CH_2) 3.69 (4H,br, CH_2) 2.35 (4H,s, CH_2) 1.66 (4H,s, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 7)

FT-IR (NaCl) V_{max} 3430 (O-H,s) 2954 (C-H,s) 1722 (C=O,s) 1272,1103 (C-O, s) 730 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 7)

DSC ไม่พบ T_m

T70

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.08 (4H,br,aromatic) 4.52 (4H,s, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.90 (4H,br, CH_2) 3.85 (4H,br, CH_2) 3.75 (4H,br, CH_2) 3.67 (4H,br, CH_2) 2.34 (4H,s, CH_2) 1.65 (4H,s, CH_2) ppm (รูปที่ 4.6, ภาคผนวก ข รูปที่ 8)

FT-IR (NaCl) V_{max} 3431 (O-H,s) 2955 (C-H,s) 1721 (C=O,s) 1271,1103 (C-O, s) 729 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 8)

DSC ไม่พบ T_m

สัญญาณหลักที่ได้จากเทคนิค NMR และ FT-IR แสดงดังนี้

ก. สัญญาณจากนิวเคลียสเมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม

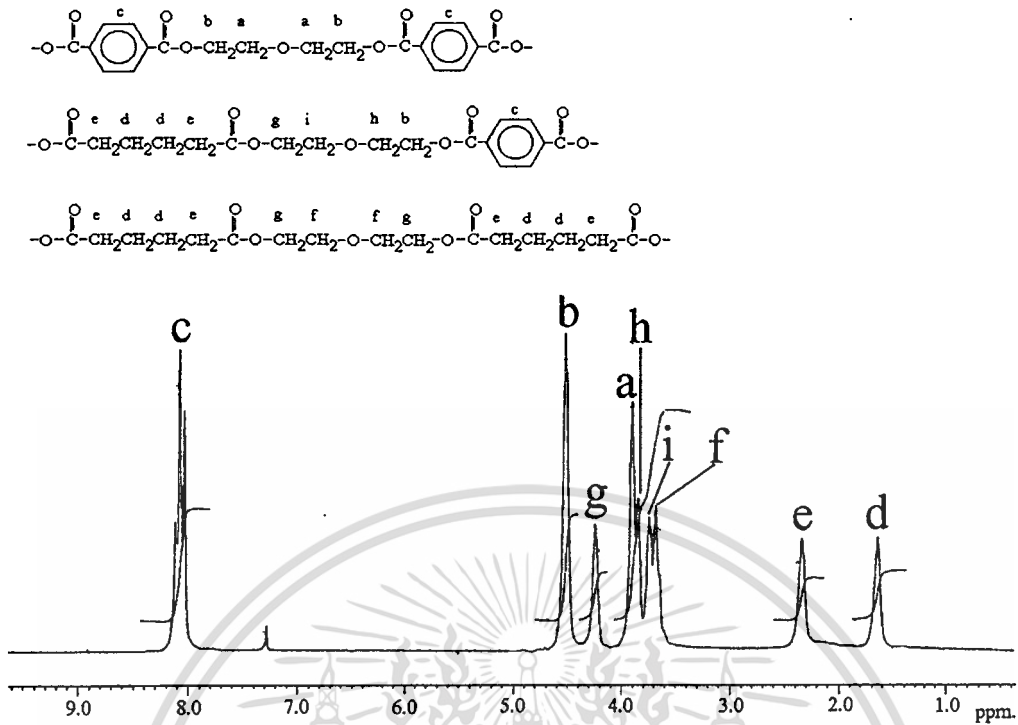
- δ 1.6 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่เป็น β -methylene ของหมู่ butylene
- δ 2.3 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่เป็น α -methylene ของหมู่ butylene
- δ 3.7 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่เป็น α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen จาก PDEA
- δ 3.9 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่เป็น α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen จาก PDET
- δ 4.2 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่เป็น β -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen จาก PDEA

- δ 4.5 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่ β -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen จาก PDET
- δ 8.0 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนที่ aromatic ring

ข. สัญญาณจากอินฟราเรดสเปกตรัม

- 870-670 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ aromatic ring
- 1300-1000 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C-O stretching
- 1710-1530 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C=O stretching
- 3000-2800 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C-H stretching
- 3500-3250 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ O-H stretching

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมที่ได้ (รูปที่ 4.6) พบว่าพอลิเมอร์ร่วมในทุกอัตราส่วน (T30 T40 T60 และ T70) ให้ผลไปในทางเดียวกัน คือพบสัญญาณที่ 1.65 และ 2.34 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก อัลฟา และเบตา-เมทิลีนของหมู่บิวทิลีนซึ่งเป็นองค์ประกอบในพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (สัญญาณ d และ e ตามลำดับ) สัญญาณที่ 8.08 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจากหมู่อะโรมาติกซึ่งเป็นองค์ประกอบในพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (สัญญาณ c) และเมื่อพิจารณาหมู่ไดเอทิลีนไกลคอล ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$) พบสัญญาณสำคัญ 6 สัญญาณ คือ สัญญาณที่ 3.67 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen มีหมู่ข้างเคียงทั้งสองข้างเป็นหมู่บิวทิลีน (สัญญาณ f) สัญญาณที่ 3.75 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนจาก α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen มีหมู่ข้างเคียงเป็นหมู่บิวทิลีนกับหมู่อะโรมาติก ซึ่งจะอยู่ใกล้หมู่บิวทิลีน (สัญญาณ i) สัญญาณที่ 3.85 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen มีหมู่ข้างเคียงเป็นหมู่บิวทิลีนกับหมู่อะโรมาติก ซึ่งจะอยู่ใกล้หมู่อะโรมาติก (สัญญาณ h) สัญญาณที่ 3.90 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen มีหมู่ข้างเคียงทั้งสองข้างเป็นหมู่อะโรมาติก สัญญาณที่ 4.25 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก β -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen ซึ่งเป็นองค์ประกอบในพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (สัญญาณ g) และสัญญาณที่ 4.52 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก β -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen ซึ่งเป็นองค์ประกอบในพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (สัญญาณ b) และเมื่อตรวจวิเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (T30 T40 T60 และ T70) ด้วยเทคนิค FT-IR พบสัญญาณของ C-O และ C=O ที่ 1272 และ 1722 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ และพบสัญญาณช่วง 3250-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี และผลจากเทคนิค DSC ไม่พบอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกของพอลิเมอร์ร่วมในทุกอัตราส่วน เนื่องจากพอลิเมอร์ร่วมมีลักษณะเป็นแบบอสัณฐาน



รูปที่ 4.6 สเปกตรัมของ ¹H-NMR ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิโคเอเททิลีนอะดิเปตและพอลิโคเอเททิลีนเทเรพทาเลต (T70)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR FT-IR GPC และ DSC สรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นระหว่างโพลิโคเอเททิลีนอะดิเปตและโพลิโคเอเททิลีนเทเรพทาเลต เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิโคเอเททิลีนอะดิเปตและพอลิโคเอเททิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ โดยมีอัตราส่วนโครงสร้างของพอลิโคเอเททิลีนเทเรพทาเลตในพอลิเมอร์ร่วม T30 T40 T60 และ T70 เป็น 33 37 60 และ 72 % mol ตามลำดับ

4.2 การตีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

4.2.1 สารประกอบวงของ PDET (T100c, T100cb)

จากการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงของพอลิโคเอเททิลีนเทเรพทาเลต ด้วยปฏิกิริยาการตีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง โดยการรีฟลักซ์พอลิโคเอเททิลีนเทเรพทาเลตในออร์โท-ไดคลอโรเบนซีน เป็นเวลา 7 วัน ซึ่งใช้โคบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงนำไปกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกของแข็งสีขาว (T100c) จำนวน 40 % โดยน้ำหนัก และนำสารละลายที่ได้จากการกรองไปแยกตัวทำละลายออก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง (T100cb) จำนวน 50 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิค ¹H-NMR FT-IR GPC และ DSC ได้ผลดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่ต่อผู้อื่น และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

T100c

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.06 (4H,br,aromatic) 4.53 (4H,s, CH_2) 3.91 (4H,s, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 9)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 2962 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1276, 1125 (C-O, s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.9 ข, ภาคผนวก ค รูปที่ 9)

GPC (THF) $M_w = 400$ $M_n = 300$ และ $MWD = 1.33$ (ภาคผนวก ง รูปที่ 9)

DSC $T_m = 221$ $^{\circ}\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 2)

T100cb

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.06 (4H,br,aromatic) 4.53 (4H,s, CH_2) 3.90 (4H,s, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 10)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 2904 (C-H,s) 1720 (C=O,s) 1275, 1103 (C-O, s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (รูปที่ 4.9 ค, ภาคผนวก ค รูปที่ 10)

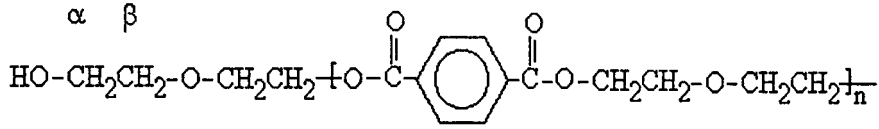
GPC (THF) $M_w = 800$ $M_n = 400$ และ $MWD = 2.00$ (ภาคผนวก ง รูปที่ 10)

DSC $T_m = 217$ $^{\circ}\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 3)

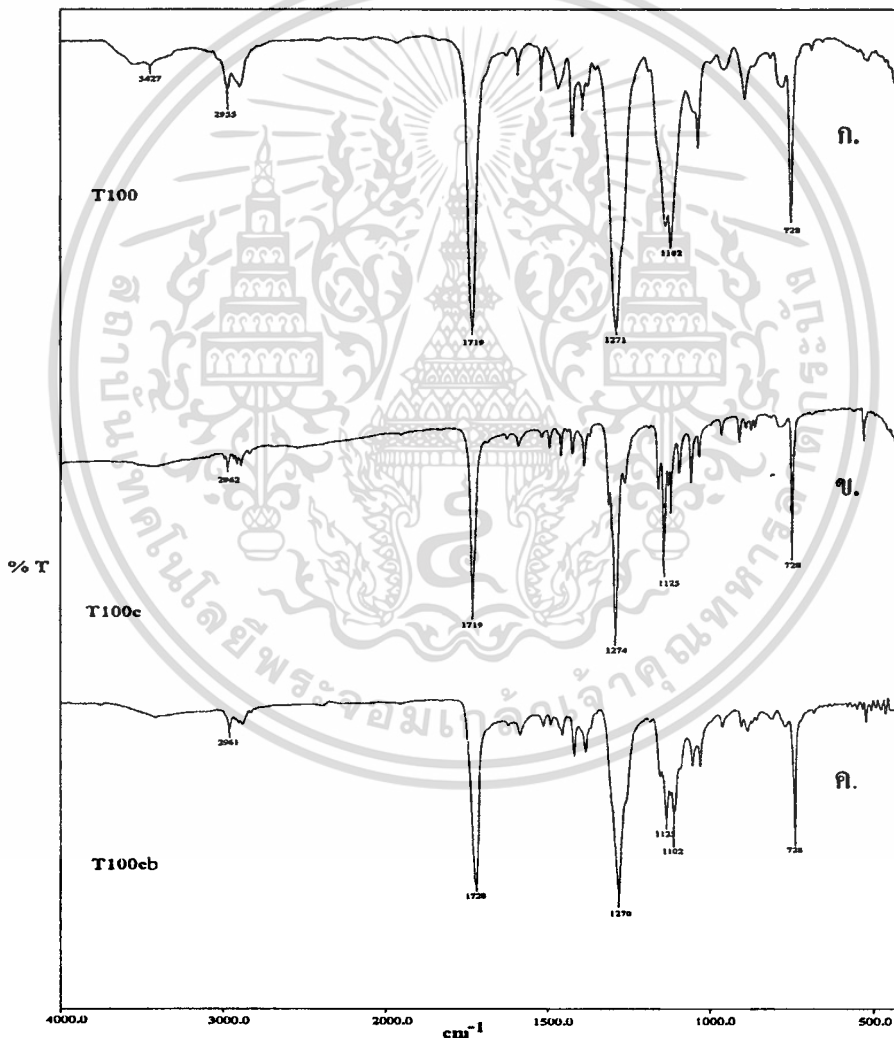
นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าการทำปฏิกิริยาคีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง ได้ผลิตภัณฑ์เป็น T100 และ T100c ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และ 800 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลมีค่าน้อยกว่าพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้นที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ($M_w = 8100$) และจากเทคนิค DSC พบว่าผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกสูงกว่าพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้นที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากโครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีความเป็นระเบียบของโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น จึงสามารถเกิดผลึกได้มากกว่าพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้นซึ่งมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่ที่ไม่สม่ำเสมอ เกิดลักษณะเกี่ยวพันระหว่างสายโซ่ ทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุล

เมื่อนำสารประกอบวงที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบสัญญาณที่ 3.65 และ 3.98 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนจาก α และ β ของหมู่เมทิลีนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซี (ดังรูปที่ 4.7) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตที่สังเคราะห์ได้จากการพอลิเมอไรส์แบบควบแน่น (T100) และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ไม่พบสัญญาณในช่วง $3250\text{-}3500$ cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ (รูปที่ 4.8 ข.-ค.) จะเห็นได้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ผลไปในทางเดียวกันว่า หลังจากการทำปฏิกิริยาคีพอลิเมอไรส์แบบปิดวงแล้วไม่พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่หรือพบน้อยมาก

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR GPC และ DSC สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงเป็นสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100c และ T100cb) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้นที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.9

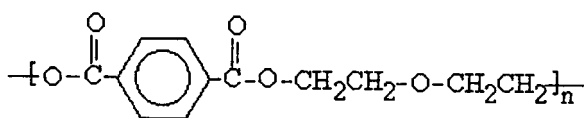


รูปที่ 4.7 ตำแหน่งของ α และ β โปรตอนในพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต

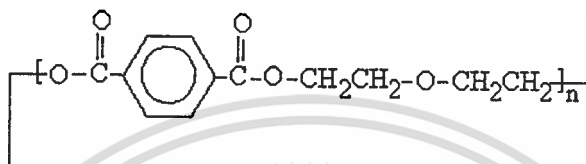
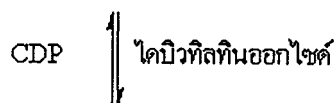


รูปที่ 4.8 สเปกตรัมของ FT-IR โดย ก. คือ พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตที่สังเคราะห์โดยปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบควมแน่น (T100) ข. คือ สารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100c) และ ค. คือ สารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100cb)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



พอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต



วง โอลิโกเมอร์ของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต

รูปที่ 4.9 ปฏิกริชาติพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต

4.2.2 สารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต (TOc)

การทำปฏิกริชาติพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต โดยการรีฟลักซ์พอลิไคเอทิลีนอะดิเปตในคลอโรเบนซีน เป็นเวลา 7 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีน้ำตาล 90 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC ได้ผลดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 4.23 (4H,br, CH_2) 3.69 (4H,br, CH_2) 2.37 (4H,s, CH_2) 1.67 (4H,s, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 11)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 2951 (C-H,s) 1731 (C=O,s) 1177,1132 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 11)

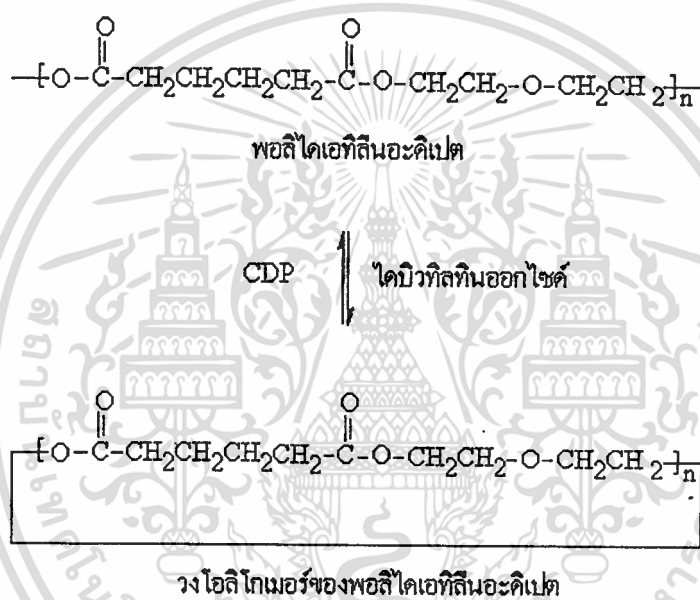
GPC (THF) $M_w = 1200$ $M_n = 500$ และ $MWD = 2.40$ (ภาคผนวก ง รูปที่ 11)

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าการทำปฏิกริชาติพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ทำให้พอลิไคเอทิลีนอะดิเปตเชิงเส้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($M_w = 6600$) เปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ($M_w = 1200$) และเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าให้ผลในทำนองเดียวกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้นที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่สัญญาณของโปรตอนจาก α และ β ของหมู่เมทิลีนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซี มีค่าน้อยมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารหลวงวนเวสต์ หรือบริการเชิงอื่นเพื่อการวิจัยเท่านั้น เมื่อผู้ยืมคืนให้นำเอกสารคืนแก่ผู้ยืม
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเทียบกับพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตที่สังเคราะห์ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น (T0) และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR ไม่พบสัญญาณในช่วง $3250-3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ จะเห็นได้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ผลไปในทางเดียวกันคือ หลังจากการทำปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรซ์แบบปัดวงแล้วไม่พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่หรือพบน้อยมาก

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบปัดวงเป็นสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (T0c) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตเชิงเส้นที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรซ์ของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (T0c)

ในการสังเคราะห์สารประกอบวงรวม โอลิโกไดเอทิลีนอะดิเปตและ โอลิโกไดเอทิลีนเทเรพทาเลต เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการพอลิเมอไรซ์แบบปัดวง โดยสารประกอบวงรวมสามารถสังเคราะห์ได้ 2 วิธี คือ การดิพอลิเมอไรซ์แบบปัดวงของพอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้น (T30c T40c T60c และ T70c) และการดิพอลิเมอไรซ์แบบปัดวงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต 30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (cT30 cT40 cT60 และ cT70) ซึ่งจะแสดงในหัวข้อ 4.2.3 และ 4.2.4 ตามลำดับ

4.2.3 สารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T30c T40c T60c และ T70c)

การสังเคราะห์สารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ จากนั้นทำการรีฟลักซ์ในอินโซ-ไดคลอโรเบนซีน เป็นเวลา 7 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมในอัตราส่วนต่างๆ โดยผ่านปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

Cyclic Oligomer	Yield (%)	PDET content in copolymer		M_w^b	M_n^b	MWD ^c
		Input (% wt)	Analysis by NMR ^a (% mol)			
T30c	64	30	40	500	400	1.25
T40c	67	40	48	600	400	1.50
T60c	70	60	67	400	400	1.00
T70c	69	70	72	300	200	1.50

^a แสดงการคำนวณในภาคผนวก ก

^b หาได้โดยใช้เทคนิค GPC ซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน

^c หาได้จากการนำค่า M_w/M_n

จากตารางที่ 4.2 สารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมที่ได้จากการสังเคราะห์โดยผ่านปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 64-70 เปอร์เซ็นต์ และจากการตรวจวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าวงโอลิโกเมอร์ของพอลิเมอร์ร่วมมีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 300-600. (ภาคผนวก ง. รูปที่ 12-15) จากนั้นนำวงโอลิโกเมอร์ร่วมในอัตราส่วนต่างๆ มาตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยเทคนิค ¹H-NMR FT-IR และ DSC ได้ผลดังนี้

T30c

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.55 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.73 (4H,br, CH_2) 2.38 (4H,br, CH_2) 1.72 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 12)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2959 (C-H,s) 1720 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 12)

DSC $T_m = 184\text{ }^\circ\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 4)

T40c

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.55 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.73 (4H,br, CH_2) 2.37 (4H,br, CH_2) 1.71 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 13)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2956 (C-H,s) 1720 (C=O,s) 1275,1124 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 13)

DSC $T_m = 186\text{ }^\circ\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 5)

T60c

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.55 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.73 (4H,br, CH_2) 2.37 (4H,br, CH_2) 1.72 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 14)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2955 (C-H,s) 1720 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 14)

DSC $T_m = 191\text{ }^\circ\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 6)

T70c

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.55 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.73 (4H,br, CH_2) 2.37 (4H,br, CH_2) 1.72 (4H,br, CH_2) ppm (รูปที่ 4.11, ภาคผนวก ข รูปที่ 15)

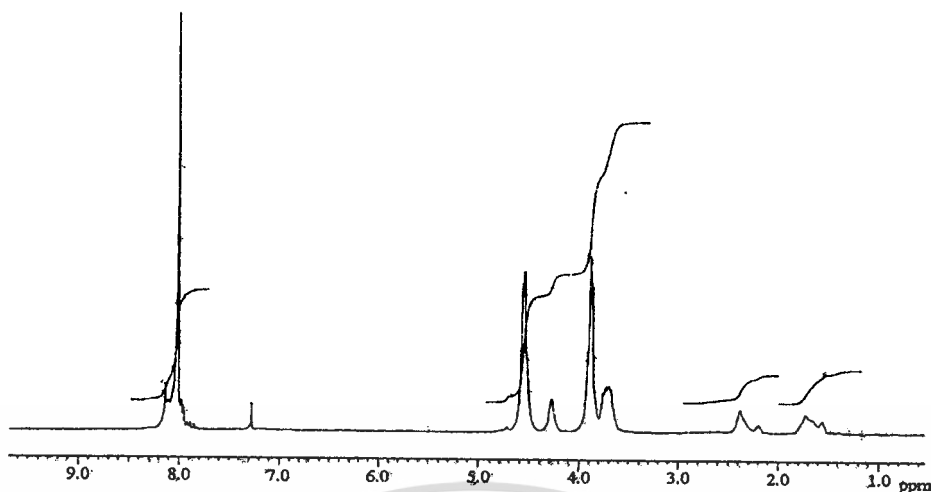
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FT-IR (NaCl) V_{\max} 2956 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1274,1124 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 15)

DSC $T_m = 193\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 7)

จากการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ทำให้พอลิเมอร์ร่วมที่ใช่เป็นสารตั้งต้น ($M_w = 14000-16800$) เปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ($M_w = 300-600$) และจากเทคนิค DSC พบว่าผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก 183-194 $^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากโครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีความเป็นระเบียบของโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น จึงสามารถเกิดผลึกได้เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้นที่ใช่เป็นสารตั้งต้น (ไม่พบอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกของพอลิเมอร์ร่วมเพราะมีสถานะเป็นแบบอสัณฐาน) และจะสังเกตเห็นว่าเมื่อเพิ่มจำนวนพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตจะทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกมีค่าลดลงเนื่องมาจากผลของความยืดหยุ่นของสายโซ่ที่มาจากหมู่บิวทิลีนที่เพิ่มมากขึ้น

และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบว่าให้ผลไปในทำนองเดียวกับพอลิเมอร์ร่วมที่ใช่เป็นสารตั้งต้น (T30 T40 T60 และ T70) แต่สัญญาณที่ 3.65 และ 3.98 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนจาก α และ β ของหมู่เมทิลีนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซีมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น และสัญญาณที่ 3.8 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen จะไม่เกิดการแยกของพิกซึ่งต่างจากพอลิเมอร์ร่วมที่ใช่เป็นสารตั้งต้น สามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน (สารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต และสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต) มากกว่าที่จะเกิดเป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วม เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ไม่พบสัญญาณในช่วง $3250-3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ จะเห็นได้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ผลไปในทางเดียวกันว่า หลังจากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงแล้วไม่พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่หรือพบน้อยมาก



รูปที่ 4.11 สเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ (T70c)

จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR GPC และ DSC สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยผ่านปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ (T30c T40c T60c และ T70c) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิเมอร์ร่วมที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่จะพบว่าขั้นตอนในการสังเคราะห์สารประกอบวงจากพอลิเมอร์ร่วมค่อนข้างซับซ้อนเนื่องจากต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้นก่อนถึงจะนำไปทำการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ดังนั้นจึงทำการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต เพื่อศึกษาการเกิดเป็นสารประกอบวงเมื่อใช้พอลิเมอร์ผสมเป็นสารตั้งต้นและเป็นการลดขั้นตอนในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้น ผลที่ได้ดังแสดงในข้อ 4.2.4

4.2.4 สารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต ในอัตราส่วนต่างๆ (cT30 cT40 cT60 และ cT70)

การสังเคราะห์สารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต และพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จากนั้นทำการรีฟลักซ์ในอซิโดคลอโรเบนซีน เป็นเวลา 7 วัน และใช้โคบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง แสดงผลดังตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 เปรอ์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต และพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต ในอัตราส่วนต่างๆ โดยผ่านการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

Cyclic Oligomer	Yield (%)	PDET content in copolymer		M_w^b	M_n^b	MWD ^c
		Input (% wt)	Analysis by NMR ^a (% mol)			
CT30	72	30	32	500	300	1.67
CT40	71	40	41	600	400	1.50
CT60	77	60	64	700	400	1.75
CT70	80	70	72	900	500	1.80

^a แสดงการคำนวณในภาคผนวก ก

^b หาได้โดยใช้เทคนิค GPC ซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน

^c หาได้จากการนำค่า M_w/M_n

จากตารางที่ 4.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงได้ผลิตภัณฑ์ร้อยละ 71-80 และจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ทำให้ทราบว่าวงโพลิโเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักอยู่ในช่วง 500-900 (ภาคผนวก ง. รูปที่ 16-19) จากนั้นนำวงโพลิโเมอร์ของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ มาตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยเทคนิค ¹H-NMR FT-IR และ DSC ได้ผลดังนี้

CT30

¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.54 (4H,br,CH₂) 4.24 (4H,s,CH₂) 3.89 (4H,br,CH₂) 3.69 (4H,br,CH₂) 2.37 (4H,br,CH₂) 1.67 (4H,br,CH₂) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 16)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 2955 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm⁻¹ (ภาคผนวก ค รูปที่ 16)

DSC $T_m = 185$ °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

cT40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.54 (4H,br, CH_2) 4.24 (4H,s, CH_2) 3.89 (4H,br, CH_2), 3.69 (4H,br, CH_2) 2.37 (4H,br, CH_2) 1.67 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 17)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2955 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 17)

DSC $T_m = 187^\circ\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 9)

cT60

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.55 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.74 (4H,br, CH_2) 2.35 (4H,br, CH_2) 1.66 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 18)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2956 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1274,1124 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 18)

DSC $T_m = 192^\circ\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 10)

cT70

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.54 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.74 (4H,br, CH_2) 2.34 (4H,br, CH_2) 1.65 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 19)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2956 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1274,1124 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 19)

DSC $T_m = 195^\circ\text{C}$ (ภาคผนวก จ รูปที่ 11)

จากการวิเคราะห์ห่าน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงทำให้พอลิเมอร์เชิงเส้นที่ใช่เป็นสารตั้งต้น ($M_w = 6600$ และ 8100) เปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ($M_w = 500-900$) และจากเทคนิค DSC พบว่าผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก $185-195^\circ\text{C}$ ซึ่งจะสังเกตเห็นว่าเมื่อมีจำนวนพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตเพิ่มขึ้นจะทำให้

อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกมีค่าลดลง เนื่องมาจากผลของความยืดหยุ่นของสายโซ่ที่มาจากหมู่บิวทิลีนที่เพิ่มมากขึ้น

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่า สัญญาณที่ 3.8 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนจาก α -methylene ที่ติดกับ ether-oxygen จะไม่พบการแยกของพีคที่แสดงถึงการเกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วม ซึ่งสามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิไดเอทิลีนอะซิเตต จะไม่เกิดเป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมแต่จะเกิดเป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน คือ สารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต และสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะซิเตต นอกจากนี้ยังพบสัญญาณของโปรตอนจากอัลฟาและเบตาเมทิลีนซึ่งเป็นหมู่ปลายสายโซ่จะมีสัญญาณน้อยมาก เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR ไม่พบสัญญาณในช่วง $3250\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ จะเห็นได้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ผลไปในทางเดียวกันว่า หลังจากการทำปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงแล้วไม่พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่หรือพบน้อยมากจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR GPC และ DSC สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยผ่านปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงเป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ (cT30 cT40 cT60 และ cT70) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

4.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

4.3.1 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ PDET (rT100)

การสังเคราะห์พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้น โดยนำสารประกอบวงที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 4.2.1 (T100c) มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง โดยใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจากการหาอุณหภูมิหลอมเหลวของสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตด้วยเทคนิค DSC พบว่าอุณหภูมิหลอมเหลวมีค่า $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ ฉะนั้นในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์เพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดี จึงเลือกใช้อุณหภูมิที่ $220\text{-}240\text{ }^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวของสารเป็นช่วงที่สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้ดี ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 3 6 และ 12 ชั่วโมง ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 เปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิไดเอทิลีน เทเรพทาเลตที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	เปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์	M_w^a	M_n^a	MWD ^b
T100c	220	1	80	1200	500	2.40
		3	84	2700	1800	1.50
		6	90	5300	3500	1.51
		12	93	19300	11600	1.66
	230	1	84	2200	1200	1.83
		3	89	4200	3500	1.20
		6	90	- ^c	- ^c	- ^c
		12	93	22000	14900	1.47
	240	1	84	3200	1200	2.60
		3	89	9100	6500	1.40
		6	92	20600	18300	1.13
		12	94	52000	30600	1.69

^a หาได้โดยใช้เทคนิค GPC ซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และใช้พอลิสไตรีนเป็นมาตรฐาน

^b หาได้จากการนำค่า M_w/M_n

^c ไม่ได้ทำการทดลองหา M_w

จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้ม มีเปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 80-94 % และจากการตรวจวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC (ภาคผนวก ง รูปที่ 20-30) พบว่าเมื่อใช้เวลาและอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะทำให้สารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ($M_w = 300$) เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ($M_w = 1200-52000$) และจากกราฟ GPC พบว่าไม่มีสารที่น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 300 ซึ่งเป็นน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงไม่มีสารประกอบวงเหลืออยู่ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.13

จากตารางที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 220 °C เวลา 12 ชั่วโมง ปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์เกิดได้ดีมากกว่าใช้เวลา 6 ชั่วโมง เนื่องจากมีเวลามากขึ้นในการที่สายโซ่จะเกิดการชนกัน จึงทำให้การพอลิเมอไรซ์สูงขึ้น และเมื่อเราให้อุณหภูมิสูงขึ้นสายโซ่สามารถเคลื่อนตัวได้ง่าย ทำให้อัตราการชนกันของโมเลกุลเพิ่มขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์จึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว จากเทคนิคข้างต้นสามารถสมมุติฐานได้ว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงทำให้สารประกอบวงของ

ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

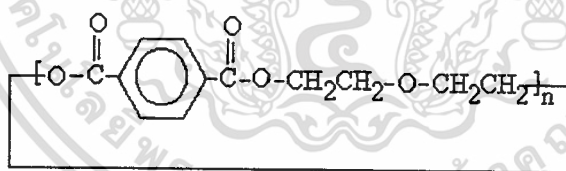
พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตเปลี่ยนเป็นพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้น จึงจำเป็นที่จะต้องใช้การวิเคราะห์อื่นประกอบเพื่อเป็นการยืนยันว่าเกิดเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นจริง จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิ 220 °C เวลา 12 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ DSC ได้ผลดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.01 (4H,br,aromatic) 4.52 (4H,s, CH_2) 3.89 (4H,s, CH_2) ppm (รูปที่ 4.14 ภาคผนวก ข รูปที่ 20)

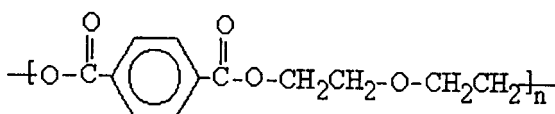
FT-IR (NaCl) ν_{max} 3427 (O-H,s) 2955 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1271,1102 (C-O, s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 20)

DSC $T_m = 64$ °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 12)

ผลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่านอกจากจะมีสัญญาณที่เหมือนกับสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตแล้ว ยังมีสัญญาณที่ 3.7 และ 4.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมทิลีนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซีเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับสัญญาณของสารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และผลจากเทคนิค FT-IR พบสัญญาณช่วง 3250-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR สนับสนุนสมมุติฐานที่ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้นซึ่งจะพบหมู่ไฮดรอกซีที่เป็นหมู่ปลายสายโซ่เพิ่มมากขึ้น

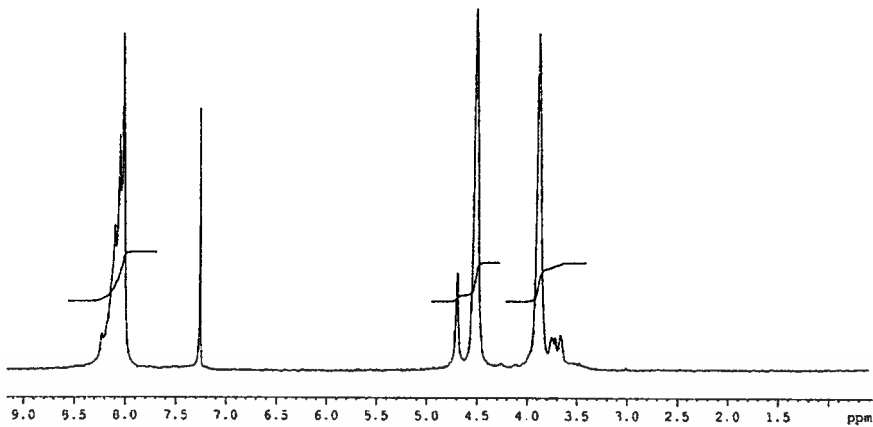


วงโพลิโอมเมอร์ของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต



พอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต

รูปที่ 4.12 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (rT100)

สมบัติทางความร้อนที่ทดสอบด้วยเทคนิค DSC ได้อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกได้เท่ากับ $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้นที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 4.1.1 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR GPC และ DSC สรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงเป็นพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้น (rT100) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าสารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (T100c)

4.3.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ PDEA (rT0)

การสังเคราะห์พอลิไคเอทิลีนอะดิเปตเชิงเส้น โดยนำสารประกอบวงที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 4.2.2 (T0c) มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง โดยใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตเป็นของเหลวซึ่งไม่มีอุณหภูมิการหลอมเหลว จึงพิจารณาการใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ จากงานวิจัยที่ใช้สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปตในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับสารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดี คืออุณหภูมิที่ $170\text{-}190\text{ }^{\circ}\text{C}$ และทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 3 6 และ 12 ชั่วโมง ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 เปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิไคเอทิลีน
อะดิเปตที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	เปอร์เซนต์ ผลิตภัณฑ์	M_w^a	M_n^a	MWD ^b
T0c	170	1	86	2600	1200	2.16
		3	90	4200	2000	2.10
		6	90	- ^c	- ^c	- ^c
		12	95	12500	6800	1.89
	180	1	89	3500	1500	2.33
		3	91	- ^c	- ^c	- ^c
		6	92	9200	4300	2.13
		12	96	14200	7500	1.89
	190	1	90	4400	1900	2.31
		3	93	12600	7400	1.70
		6	94	15500	10600	1.46
		12	97	22300	11700	1.90

^a หาได้โดยใช้เทคนิค GPC ซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และใช้พอลิสไตรีนเป็นมาตรฐาน

^b หาได้จากการนำค่า M_w/M_n

^c ไม่ได้ทำการทดลองหา M_w

จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แบบเปิดวงได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้ม มีเปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 86-97 % และจากการตรวจวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC (ภาคผนวก ง รูปที่ 31-40) พบว่าเมื่อใช้เวลาและอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะทำให้สารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ($M_w = 1200$) เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ($M_w = 2600-22300$) และจากกราฟ GPC พบว่าไม่มีสารที่น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1200 ซึ่งเป็นน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แบบเปิดวงไม่มีสารประกอบวงที่เป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่

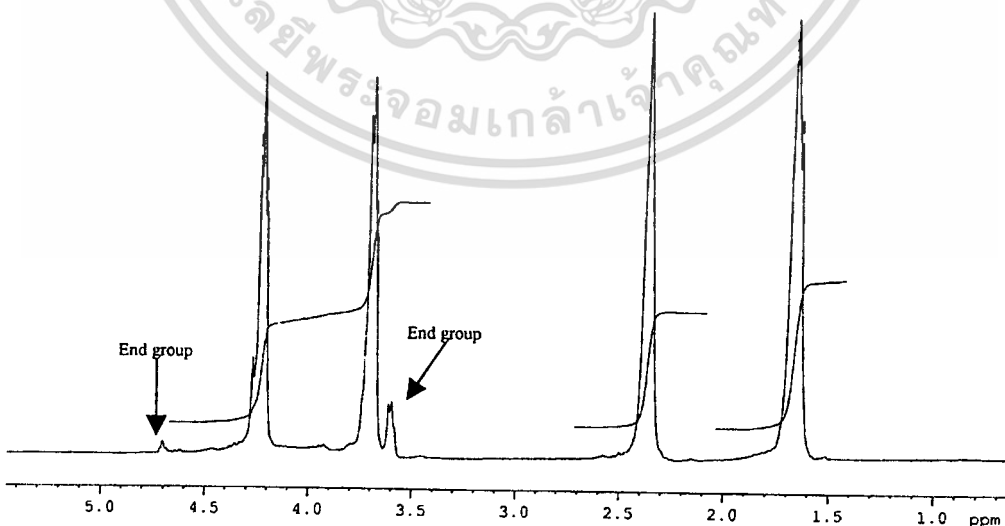
จากตารางที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 170 °C เวลา 12 ชั่วโมง ปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์เกิดได้ดีมากกว่าใช้เวลา 3 ชั่วโมง เนื่องจากมีเวลามากขึ้นในการที่สายโซ่จะเกิดการชนกัน จึงทำให้การพอลิเมอไรส์สูงขึ้น และเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นสายโซ่สามารถเคลื่อนตัวได้ง่าย ทำให้อัตราการชนกันของโมเลกุลเพิ่มขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาการพอลิเมอไรส์จึงเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว จากเทคนิคข้างต้นสามารถอนุมานได้ว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แบบเปิดวงทำให้สารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตเปลี่ยนเป็นพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตเชิงเส้นที่ จึงจำเป็นที่จะต้องใช้การวิเคราะห์อื่นการคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประกอบเพื่อเป็นการยืนยันว่าเกิดเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นจริง โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ที่อุณหภูมิ 170 °C เวลา 12 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR ได้ผลดังนี้

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 4.23 (4H,br, CH_2) 3.69 (4H,br, CH_2) 2.37 (4H,s, CH_2) 1.67 (4H,s, CH_2) ppm (รูปที่ 4.15 ภาคผนวก ข รูปที่ 21)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 3526 (O-H,s) 2951 (C-H,s) 1732 (C=O,s) 1255,1132 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 21)

ผลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่านอกจากจะมีสัญญาณที่เหมือนกับสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตแล้ว ยังมีสัญญาณที่ 3.7 และ 4.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมทิลีนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับสัญญาณของสารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และผลจากเทคนิค FT-IR พบสัญญาณช่วง 3250-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR สนับสนุนสมมุติฐานที่ว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตเชิงเส้นซึ่งจะพบหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นหมู่ปลายสายโซ่เพิ่มมากขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ GPC สรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงเป็นพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตเชิงเส้น (rTO) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (TOc)



รูปที่ 4.14 สเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (rTO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 การพอลิเมอไรส์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ (rT30 rT40 rT50 rT60 และ rT70)

ในการที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้น โดยผ่านปฏิกิริยาการพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง จะต้องใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบวง ซึ่งจากผลการดีพอลิเมอไรส์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ร่วม (T30c T40c T60c และ T70c) และการดีพอลิเมอไรส์แบบปิดวงระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (cT30 cT40 cT60 และ cT70) พบว่าสารประกอบวงที่ได้จากการสังเคราะห์จากทั้ง 2 เทคนิคให้ผลในทำนองเดียวกัน และจะเห็นได้ว่าการดีพอลิเมอไรส์แบบปิดวงระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตสามารถนำพอลิเมอร์เชิงเส้นมาทำการสังเคราะห์เป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมได้โดยไม่ต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้นก่อน ซึ่งจะทำให้เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์น้อยลง ดังนั้น จึงเลือกใช้ cT30 cT40 cT60 และ cT70 มาทำการพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง และได้ทำการพอลิเมอไรส์แบบเปิดวงระหว่างสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (T0c) และสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100c) ในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล (cT50) เพื่อเป็นแนวทางสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม โดยผ่านการพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง ซึ่งใช้สารประกอบวงเป็นสารตั้งต้น

จากนั้นจึงนำสารประกอบวง cT30 cT40 cT50 cT60 และ cT70 มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง โดยใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเลือกใช้อุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่งจากผลของการทดลองข้อ 4.3.1 และ 4.3.2 พบว่าถ้าให้อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของสารตั้งต้นจะทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนตัวได้ดีและมีการชนกันของโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นทำให้การพอลิเมอไรส์เกิดได้ดี แต่ถ้าให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์ต่ำจะทำให้พอลิเมอร์ร่วมที่มีหมู่เทเรพทาเลตอยู่ในสายโซ่มาก (cT50 cT60 และ cT70) เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์ได้ไม่ดี เนื่องจากสายโซ่จะมีโครงสร้างแข็งแรงมากกว่าพอลิเมอร์ร่วมที่มีหมู่เทเรพทาเลตอยู่ในสายโซ่น้อย (cT30 และ cT40) จึงต้องใช้อุณหภูมิในการพอลิเมอไรส์ที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 190 °C สำหรับ cT30 cT40 และอุณหภูมิ 200 °C สำหรับ cT50 cT60 cT70 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 3 6 และ 12 ชั่วโมง ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.6

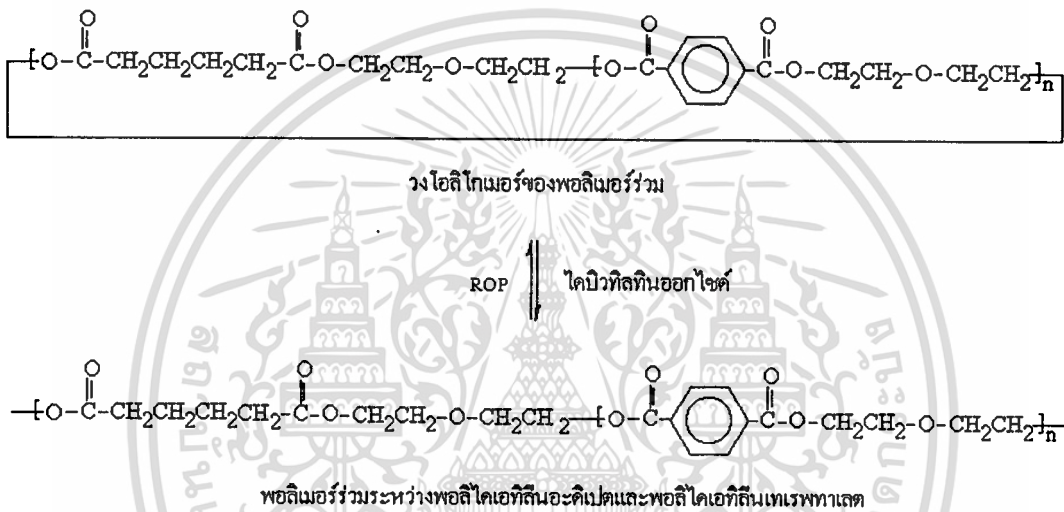
ตารางที่ 4.6 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิเมอร์ระหว่าง พอลิไดเอทิลีนอะซิเตต และพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ แบบเปิดวง

สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	เปอร์เซ็นต์ ผลิตภัณฑ์	M_w^a	M_n^a	MWD ^b
cT30	190	1	85	1900	1200	1.58
		3	89	4900	2000	2.45
		6	92	10300	3800	2.71
		12	96	28400	17600	1.61
cT40	190	1	81	2100	1300	1.62
		3	84	4100	2000	2.05
		6	88	8300	3600	2.31
		12	92	23000	10600	2.17
cT50	200	1	87	2300	1400	1.64
		3	90	4100	2100	1.95
		6	92	6900	2700	2.56
		12	95	14000	5900	2.37
cT60	200	1	86	2400	1300	1.85
		3	90	3900	1700	2.29
		6	91	5000	2800	1.79
		12	95	12200	5900	2.06
cT70	200	1	88	2800	1600	1.75
		3	90	3700	1800	2.05
		6	93	6800	4400	1.54
		12	96	11400	6400	1.78

^a หาได้โดยใช้เทคนิค GPC ซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และใช้พอลิสไตรีนเป็นมาตรฐาน

^b หาได้จากการนำค่า M_w/M_n

จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งหุ่่นสีน้ำตาลเข้ม มีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 85-96 % และจากการตรวจวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC (ภาคผนวก ง รูปที่ 41-60) พบว่าเมื่อใช้เวลาดำเนินการเพิ่มขึ้นจะทำให้สารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมที่ใช้เป็นสารตั้งต้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ($M_w = 500-900$) เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ($M_w = 1900-28400$) และจากกราฟ GPC พบว่าไม่มีสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 500-900 ซึ่งเป็นน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงไม่มีสารประกอบวงเหลืออยู่ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.15 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิโคเอทีลีนอะดิเปตและพอลิโคเอทีลีนเทเรพทาเลต

จากตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้เวลา 12 ชั่วโมง ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะเกิดได้ดีกว่าเวลา 1 3 และ 6 ชั่วโมง เนื่องจากมีเวลามากขึ้นในการที่สายโซ่จะเกิดการชนกัน จึงทำให้การเกิดพอลิเมอไรซ์สูงขึ้น จะเห็นได้ว่า cT30 และ cT40 ซึ่งใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน 190 °C จะเกิดการพอลิเมอไรซ์ได้ดี เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 6 ชั่วโมง แต่ cT50 cT60 และ cT70 ซึ่งใช้อุณหภูมิในการทำปอลิเมอไรซ์ 200 °C จะได้น้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักน้อยกว่า cT30 และ cT40 เมื่อใช้เวลา 12 ชั่วโมง เนื่องจาก cT50 cT60 และ cT70 มีโครงสร้างที่มีหมู่เทเรพทาเลตอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่ลดลง จึงทำให้ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งจะต่างจาก cT30 cT40 คือ ภายในสายโซ่ของ cT30 และ cT40 จะมีหมู่อะดิเปตซึ่งเป็นหมู่ที่ช่วยให้สายโซ่มีความหุ่่นตัวและเคลื่อนที่ได้ดี ดังนั้นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจึงเกิดได้เร็ว จากเทคนิคข้างต้นสามารถสมมุติฐานได้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ว่า ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักสูงกว่าสารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้น จึงจำเป็นที่จะต้องใช้การวิเคราะห์อื่นประกอบเพื่อเป็นการยืนยันว่าเกิดเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้น จึงนำผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้ทุกอัตราส่วน (rT30 rT40 rT50 rT60 และ rT70) ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ DSC ได้ผลดังนี้

rT30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.01 (4H,br,aromatic) 4.55 (4H,br, CH_2) 4.24 (4H,s, CH_2) 3.89 (4H,br, CH_2) 3.69 (4H,br, CH_2) 2.36 (4H,br, CH_2) 1.66 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 22)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2956 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 22)

DSC ไม่พบ T_m

rT40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.54 (4H,br, CH_2) 4.24 (4H,s, CH_2) 3.89 (4H,br, CH_2) 3.69 (4H,br, CH_2) 2.36 (4H,br, CH_2) 1.67 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 23)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2955 (C-H,s) 1720 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 23)

DSC ไม่พบ T_m

rT50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.01 (4H,br,aromatic) 4.54 (4H,br, CH_2) 4.24 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.74 (4H,br, CH_2) 2.35 (4H,br, CH_2) 1.66 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 24)

FT-IR (NaCl) V_{max} 2956 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 24)

DSC ไม่พบ T_m

rT60

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.55 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.74 (4H,br, CH_2) 2.35 (4H,br, CH_2) 1.66 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 25)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 2955 (C-H,s) 1720 (C=O,s) 1275,1125 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 25)

DSC ไม่พบ T_m

rT70

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02 (4H,br,aromatic) 4.54 (4H,br, CH_2) 4.25 (4H,s, CH_2) 3.88 (4H,br, CH_2) 3.75 (4H,br, CH_2) 2.34 (4H,br, CH_2) 1.65 (4H,br, CH_2) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 26)

FT-IR (NaCl) ν_{max} 2956 (C-H,s) 1719 (C=O,s) 1275,1124 (C-O,s) 728 (C-H,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ค รูปที่ 26)

DSC ไม่พบ T_m $T_g = -23^\circ\text{C}$

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมที่ได้ พบว่านอกจากพอลิเมอร์ร่วมในทุกอัตราส่วน (rT30 rT40 rT50 rT60 และ rT70) จะได้ผลไปในทำนองเดียวกันกับพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์โดยการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นแล้ว จะมีสัญญาณที่ 3.7 และ 4.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมทิลีนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซีเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับสัญญาณของสารประกอบวงที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และผลจากเทคนิค FT-IR พบสัญญาณช่วง 3200-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR สนับสนุนสมมุติฐานที่ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตเชิงเส้น ซึ่งพบหมู่ไฮดรอกซีที่เป็นหมู่ปลายสายโซ่เพิ่มขึ้น

สมบัติทางความร้อนที่ทดสอบด้วยเทคนิค DSC ไม่พบอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกของพอลิเมอร์ร่วมในทุกอัตราส่วน (rT30 rT40 rT50 rT60 และ rT70) เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 4.1.3 (T30 T40 T50 T60 และ T70) เนื่องจากพอลิเมอร์ร่วมมีพื้นฐานวิทยาเป็นแบบอสัณฐาน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR GPC และ DSC สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงเป็นพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ โดยมีอัตราส่วนโครงสร้างของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตในพอลิเมอร์ร่วม rT30 rT40 rT50 rT60 และ rT70 เป็น 46 52 57 65 และ 76 % mol ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างโพลิโกลิโคไคเอทิลีนอะดิเปตและโพลิโกลิโคไคเอทิลีนเทเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ (มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของโพลิโกลิโคไคเอทิลีนเทเรพทาเลต 30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) โดยผ่านการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง และการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาสมบัติทางความร้อน องค์ประกอบทางเคมี และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้ ซึ่งผลที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 การพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น

จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น โดยใช้ทิตาเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR ของพอลิเมอร์ร่วมทุกอัตราส่วนมีองค์ประกอบของพอลิโกลิโคไคเอทิลีนอะดิเปตและพอลิโกลิโคไคเอทิลีนเทเรพทาเลต และยังพบสัญญาณที่บ่งบอกถึงการเกิด ester linkage ของพอลิเมอร์ร่วม ผลจากเทคนิค GPC พบว่ามีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก และผลจากเทคนิค DSC ไม่พบอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก เนื่องจากพอลิเมอร์ร่วมมีพื้นฐานวิชาเป็นแบบอสัณฐาน

5.1.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

เมื่อนำพอลิเมอร์เชิงเส้นมาทำการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเป็นเวลา 7 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าสารตั้งต้น และผลจากเทคนิค DSC พบว่าพอลิเมอร์ร่วมมีอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก 183-195 °C เนื่องจากโครงสร้างของสารประกอบวงมีความเป็นระเบียบของโมเลกุลเพิ่มขึ้น จึงสามารถเกิดผลึกได้เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์เชิงเส้นที่เป็นสารตั้งต้นซึ่งมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่ไม่เป็นระเบียบ

การสังเคราะห์สารประกอบวง โดยการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้น (T30c T40c T60c และ T70c) และการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิโกลิโคไคเอทิลีนเทเรพทาเลตและพอลิโกลิโคไคเอทิลีนอะดิเปต (cT30 cT40 cT60 และ cT70) จากทั้ง 2 กระบวนการ พบว่าจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบวงของพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน คือ สารประกอบวงของพอลิโกลิโคไคเอทิลีนเทเรพทาเลต และสารประกอบวงของพอลิโกลิโคไคเอทิลีนอะดิเปต แม้จะใช้สารตั้งต้นที่เป็นพอลิเมอร์ร่วมหรือพอลิเมอร์ผสมก็ตาม

5.1.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงโดยใช้สารประกอบวงเป็นสารตั้งต้น ผลจากเทคนิค GPC พบว่าเมื่อใช้เวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีเวลานานในการที่สายโซ่จะชนกันและเมื่ออุณหภูมิสูงสายโซ่จะเคลื่อนตัวได้ดี ดังนั้นการพอลิเมอไรซ์จึงดีขึ้น และจากเทคนิค DSC ไม่พบอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกของพอลิเมอร์ร่วมเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงจะเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น ซึ่งจะเห็นได้ว่าการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ร่วมใช้เวลาการพอลิเมอไรซ์ 12 ชั่วโมง จะได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักมากกว่าพอลิเมอร์ร่วมที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เนื่องจากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงทำปฏิกิริยาในระบบปิด และที่สภาวะความเข้มข้นสูงจึงทำให้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบวงเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องโดยไม่มีการขจัดออกของโมเลกุลเล็ก จึงทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงมีขนาดสายโซ่ที่ยาวกว่าพอลิเมอร์ที่เกิดจากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น

ในขั้นการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเมอร์ร่วม จะเห็นได้ว่าการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงระหว่างสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตสามารถนำสารประกอบวงของพอลิเมอร์ 2 ชนิด มาทำการสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ร่วมเชิงเส้นได้เช่นเดียวกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น

จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม พอลิ(ไดเอทิลีนอะดิเปต-ไดเอทิลีนเทเรพทาเลต) โดยการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น และการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ คือ มีลักษณะคล้ายยาง ยืดหยุ่นได้ แต่สามารถขึ้นรูปได้หลายครั้งคล้ายเทอร์โมพลาสติก และสามารถย่นขึ้นได้จากอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ที่พบมีค่าต่ำเหมือนยาง ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR โครงสร้างประกอบด้วยสองส่วน คือ ส่วนอ่อน (soft segment) จะมีหมู่บิวทิลีนและ ether-oxygen ที่ให้ความยืดหยุ่นกับสายโซ่และส่วนแข็ง (hard segment) มีหมู่อะโรมาติกซึ่งจะเป็นส่วนที่เหมือนจุดเชื่อมโยงเชิงกล ยึดสายโซ่โมเลกุลที่ยืดหยุ่นให้ติดกันคล้ายโครงสร้างร่างแหของยางที่มีการเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาเคมี แต่การเชื่อมโยงเชิงกลจะถูกทำลายเมื่อได้รับความร้อนในการขึ้นรูป และกลับมาเชื่อมโยงใหม่ได้เมื่อเย็นตัว

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการศึกษางานวิจัยนี้ต่อไปเรื่องที่น่าสนใจในการศึกษาคือ

1. ศึกษาถึงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวงที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์โดยใช้เวลา 1 3 และ 5 วัน เพื่อให้ทราบถึงปริมาณของผลิตภัณฑ์ เมื่อลดเวลาในการสังเคราะห์สารประกอบวง
2. ศึกษาถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง และการพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวงที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ และน้ำหนักโมเลกุล เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น
3. ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง โดยใช้สารประกอบวงของพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ สารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะซิเตต (T0c) และสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100c) โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต 30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อให้ทราบถึงอัตราส่วนที่มีผลต่อโครงสร้างทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ร่วมที่ได้
4. ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อนำไปปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้ดีขึ้นและเหมาะสมกับการใช้งานด้านต่าง ๆ

เอกสารอ้างอิง

1. รายงานสถานการณ์มลพิษของประเทศไทย พ.ศ. 2543 กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม
2. A. Ulrich, Introduction to industrial polymer, Hanser Publisher, 2nd edition, London, 1993
3. Y. Doi, Microbial Polyester, VCH Publisher, New York, 1990
4. R.T. Morrison, R.N. Boyd, Organic Chemistry, Prentice Hall, 6th edition, London, 1992
5. P. Stevens, Polymer Chemistry, Malco Publisher, New York, 1999
6. ผศ.ดร. มาลินี ชัยศุกกิจสินธ์ เคมีพอลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
7. N.S. Allen, M. Edge, K. Jones, Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate), Polym. Degrad. Stab., 43(2), 1994, 229-237
8. T.E. Rudakova, G.E. Zailkov, The kinetic specificity of polyethylene terephthalate degradation in the living body, J. Polym. Sci., 66, 1979, 277-281
9. H.J. Kag, S.S. Park, Synthesis and Characterization and biodegradability of Poly(butylene adipate-co-succinate)/Poly(butylene terephthalate) Copolyester, J. of Appl. Polym. Sci., 72, 1999, 593-603
10. M. Nagata, H. Goto, W. Sakai, Synthesis and enzymatic degradation of poly(tetramethylene succinate)copolymers with terephthalic acid, Polymer, 41, 2000, 4373-4376
11. N. Lotti, L. Finell, M. Fiorini, Synthesis and Characterization of Poly(butylene terephthalate-co-diethylene terephthalate) Copolyesters, Polymer, 41, 2000, 5297-5304
12. N. Lotti, L. Finell, M. Fiorini, Synthesis and Characterization of Poly(butylene terephthalate-co-triethylene terephthalate) Copolyesters, J. of Appl. Polym. Sci., 81, 2001, 981-990
13. A. Audrey, W. Grijpma, Poly(ethylene oxide)/poly(butylene terephthalate) segmented block copolymer: the effect of copolymer composition on physical properties and degradation behavior, Polymer, 42, 2001, 9335-9345
14. M.B. Smith, Organic Synthesis, Mc. Graw-Hill, international edition, New York, 1994, 611-621
15. R. Nagahata, J. Sugiyama, Thermal polymerization of uniform macrocyclic ethylene terephthalate dimer, Polymer, 42, 2001, 1275-1279

16. P. Hubbard, W.J. Brittain, Synthesis and Ring-opening polymerization of Poly(alkylene2,6 naphthalenedicarboxylate) Cyclic Oligomers, *Macromolecules*, 29, 1996, 8304-8307
17. B. Adberrazak, M.C. Haward and P. Hodge, Preparation and Polymerization of Poly(ether-ketone) Cyclic Oligomer, *J. Mater. Chem.*, 10, 2000, 2011-2028
18. B. Dietrich, P. Viout, *Macrocyclic Chemistry*, VCH Publisher, New York, 1993
19. C.L. Ruddick, P.Hodge, Y. Zhuo and M. Helliwell, Synthesis Structure and Ring-opening Polymerization of Polyundecanoate, *J. Mater. Chem.*, 9, 1999, 2399-2405
20. A.J. Hall, P. Hodge and C.S. Mcgrail, Synthesis of a series of oligo(alkylidene isophthalate)s by cyclo-depolmerizztion, *Polymer*, 41, 2000, 1239-1249
21. D.J. Brunelle, G. Shannon, Remarkably Selective Formation of Macrocyclic aromatic carbonate : Versatile New Intermediates for the synthesis of aromatic polymer, *Macromol. Chem.*, 42, 1991, 155-166
22. D.J. Brunelle, G. Shannon, Preparation and Polymerization of Bisphenol A Cyclic Oligomeric Carbonates, *Macromolecules*, 24, 1991, 3035-3047
23. D.J. Brunelle, E.P. Boden, Preparation and Ring-opening polymerization of cyclic oligomer aromatic carbonate, *Macromol. Chem.*, 54, 1992, 397-412
24. H. Jiang, T. Chem and J. Xu, Synthesis Structure and Ring-opening Polymerization of Macrocyclic Aromatic Ester : A new Route to High-performance Polyacrylates, *Macromolecules*, 30, 1997, 2839-2843
25. B.R. wood, J.A. Semlyen, Preparation and characterization of large ether-ester ring, *Polymer*, 38, 1997, 2287-2290
26. J. In Kwon, L. Kwang Hee, Properties of biodegradable copolyesters of succinic acid-1,4-Butanediol/succinic acid-1,4-Cyclohexanedimethanol, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 72, 1999, 553-561
27. O. Masahiko, O. Yasunari and A. Keigo, Synthesis and Degradabilities of polyester from 1,4:3,6-Dianhydrohexitols and Aliphatic Dicarboxylic acid, *J. of Polym. Sci.*, 33, 1995, 2813-2820
28. แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม Principles and Techniques of Instrumental analysis พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพฯ:โรงพิมพ์ชวนพิมพ์ พ.ศ. 2534

ภาคผนวก ก

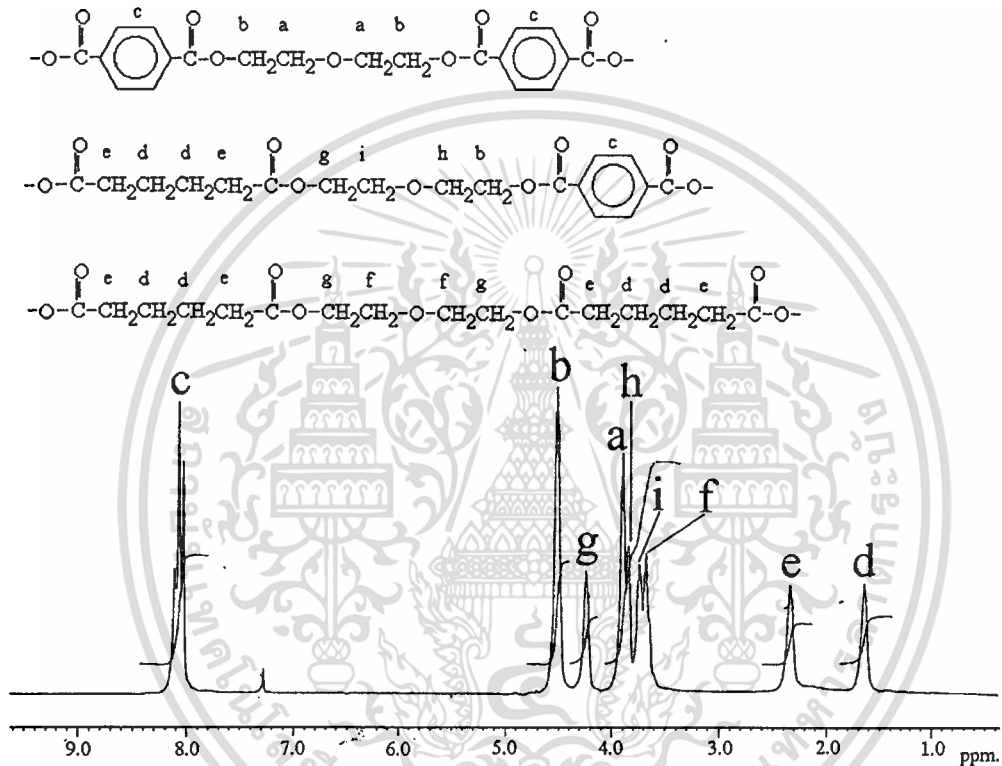
การคำนวณอัตราส่วนโครงสร้างของพอลิเมอร์ร่วม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลตซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต 30 40 60 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถคำนวณหาอัตราส่วนของโครงสร้างพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้ ดังนี้

ตัวอย่างการคำนวณหาอัตราส่วนของโครงสร้างพอลิเมอร์ร่วม (T70)



รูปที่ ก.1 สเปกตรัม ¹H-NMR ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T70)

จากการอินทิเกรตได้พีควงแหวนเบนซีน (b) ได้เท่ากับ 2.80

จากการอินทิเกรตได้พีคหมู่เมทิลีน (e) ได้เท่ากับ 1.17

$$\text{สามารถหาอัตราส่วนได้จาก } \frac{B}{B + E} = \frac{2.80}{2.80 + 1.17} = 0.7099$$

ดังนั้น พอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้จะมีอัตราส่วนโครงสร้างของพอลิไดเอทิลีนเทเรพทา

เลตในพอลิเมอร์ร่วม 71 % mol

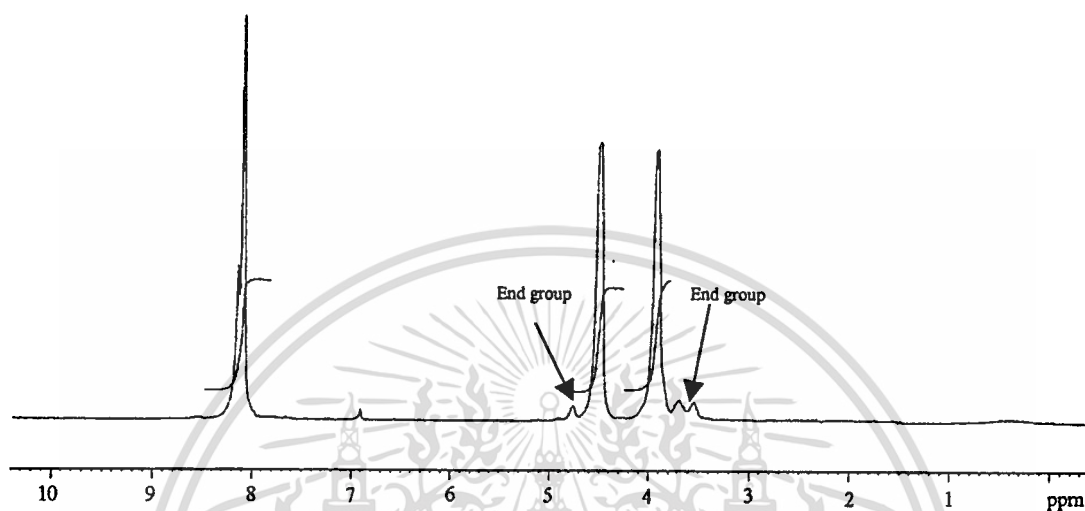
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

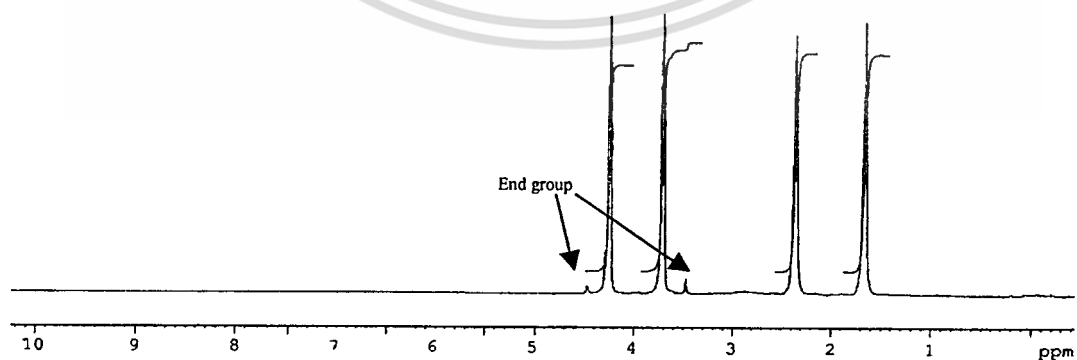
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

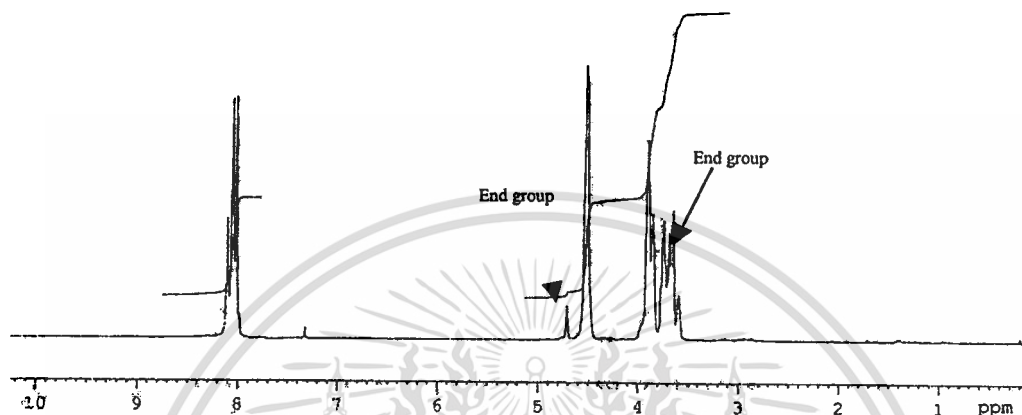


รูปที่ ข.1 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิไธโอเทอราฟทาเลต (T100)

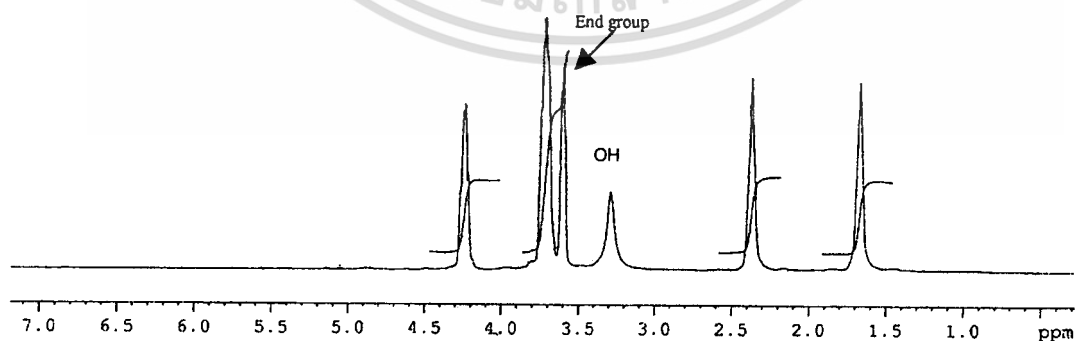


รูปที่ ข.2 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิไธโอเทอราฟทาเลต (T0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

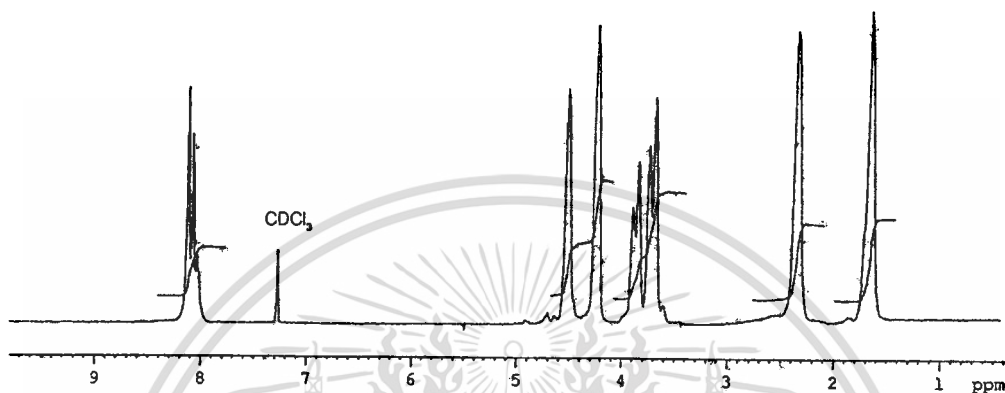


รูปที่ ข.3 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของโพลิโกไดเอทิลีนเทรพทาเลต

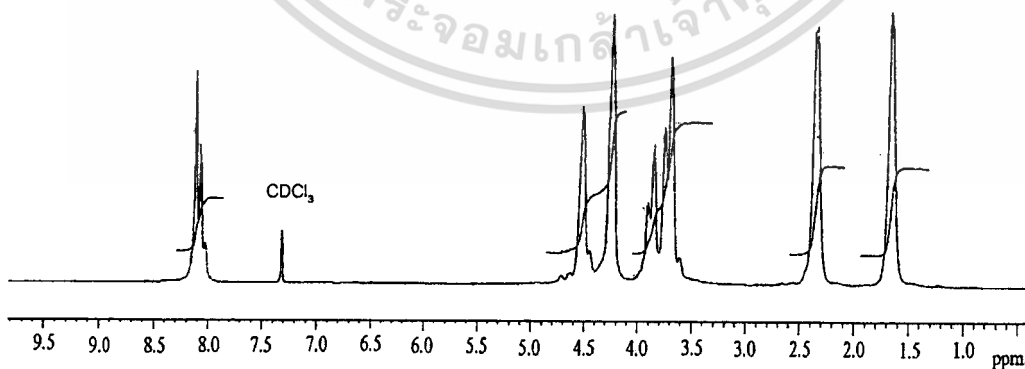


รูปที่ ข.4 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของโพลิโกไดเอทิลีนอะดิเปต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

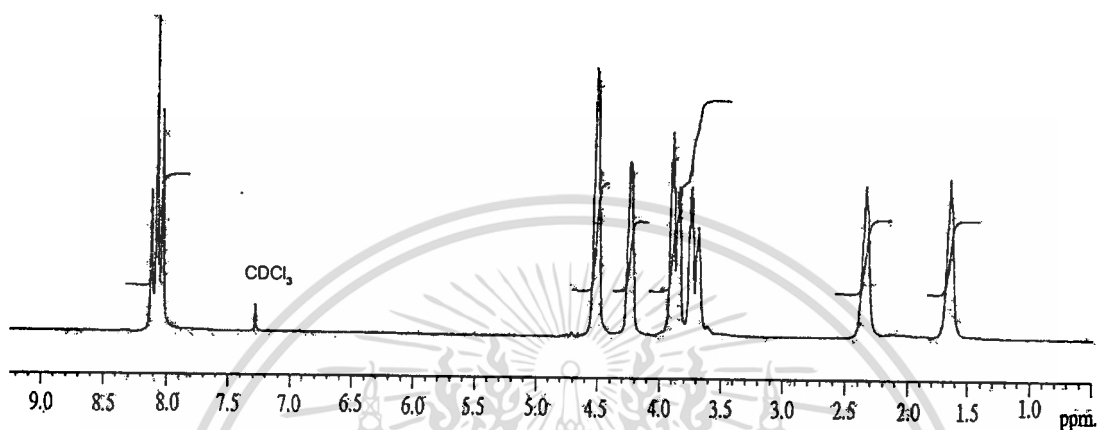


รูปที่ ข.5 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทีลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทีลีน เทเรพทาเลต (T30)

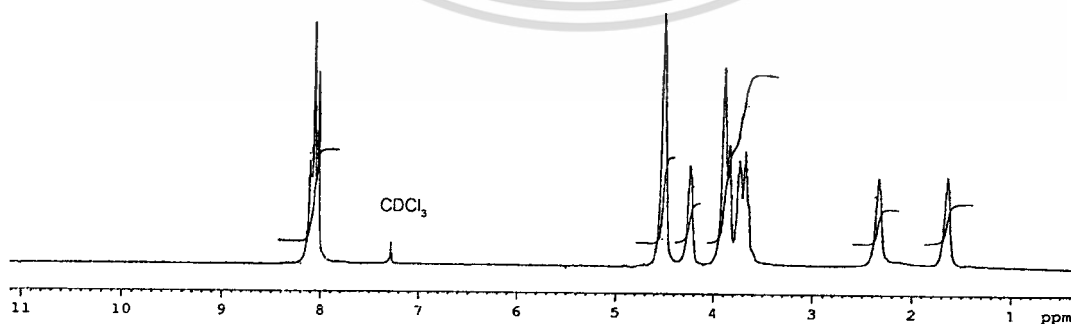


รูปที่ ข.6 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทีลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทีลีน เทเรพทาเลต (T40)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

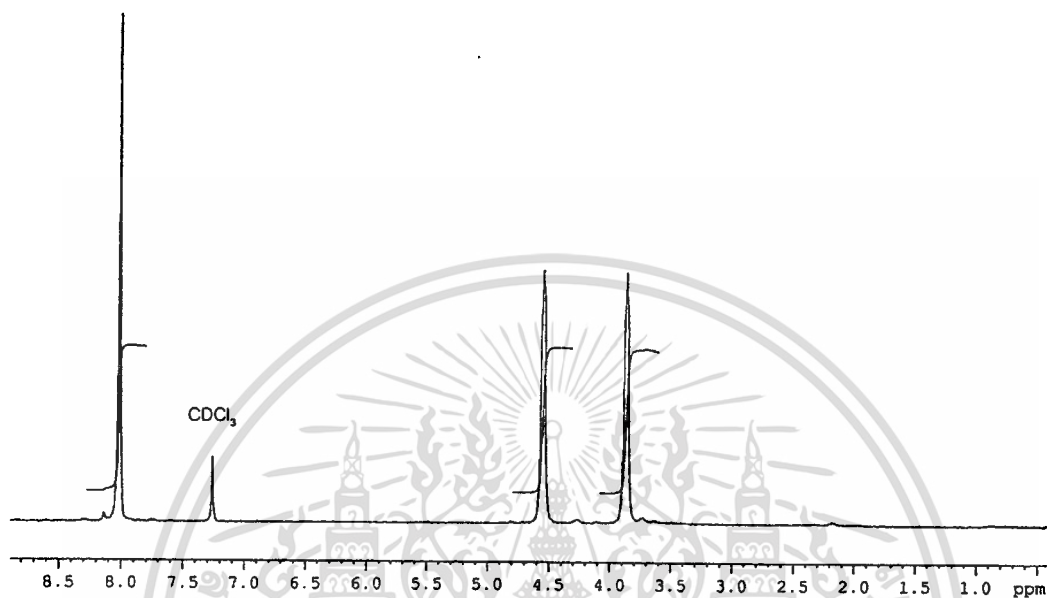


รูปที่ ข.7 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีน เทเรพทาเลต (T60)

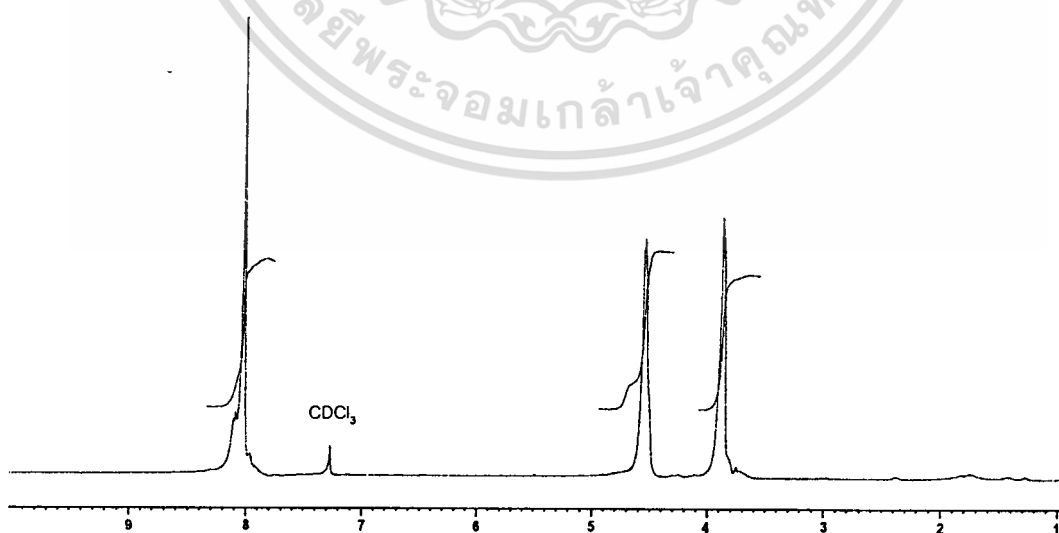


รูปที่ ข.8 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีน เทเรพทาเลต (T70)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



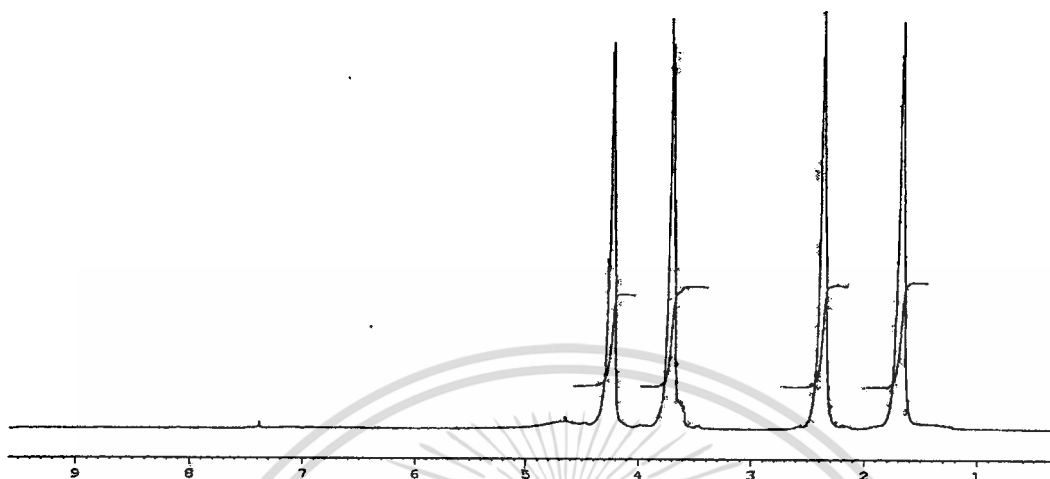
รูปที่ ข.9 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิโคเอทิลินเทรพทาเลด (T100c)



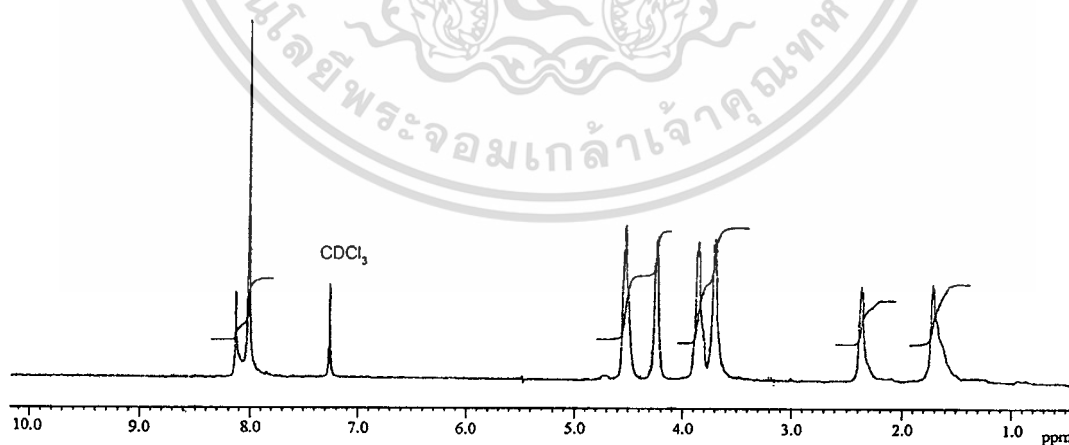
รูปที่ ข.10 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิโคเอทิลินเทรพทาเลด (T100cb)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

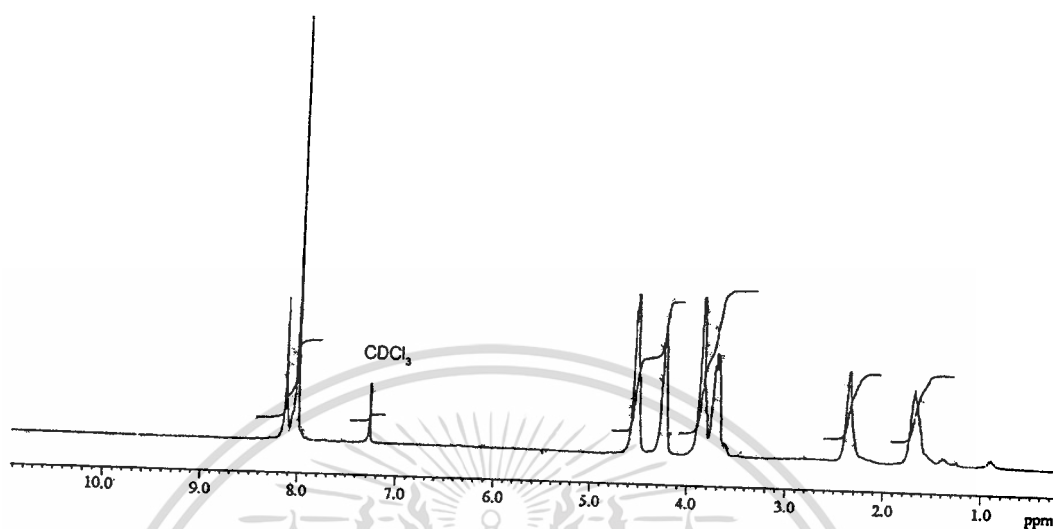


รูปที่ ข.11 สเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะดิเปต (T0c)

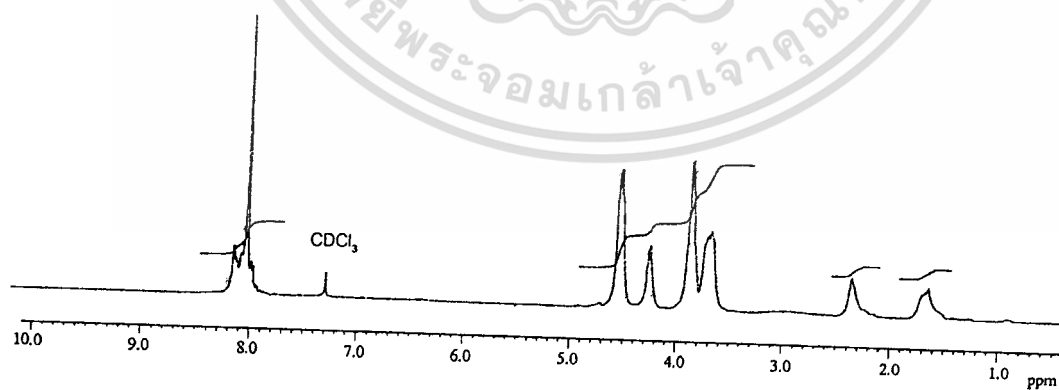


รูปที่ ข.12 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T30c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

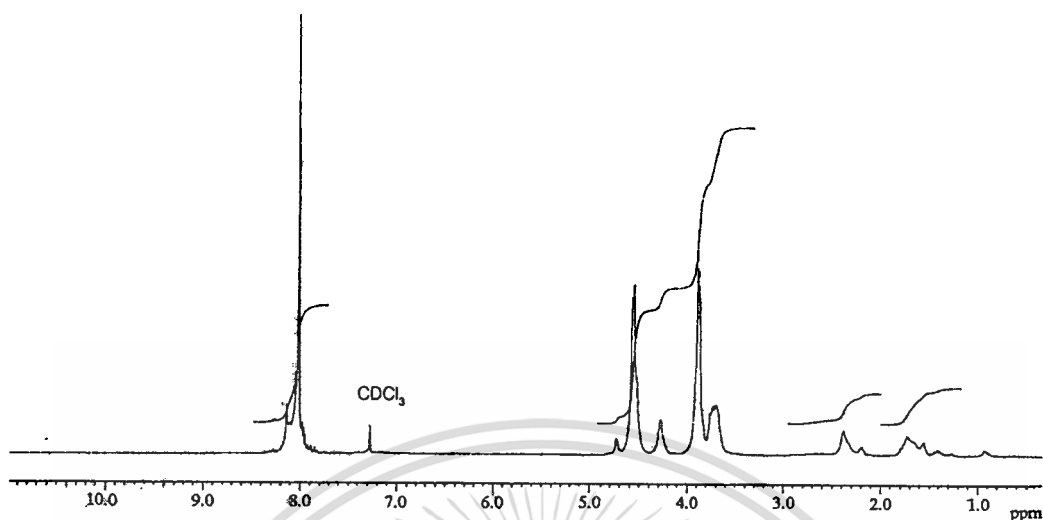


รูปที่ ข.13 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (T40c)

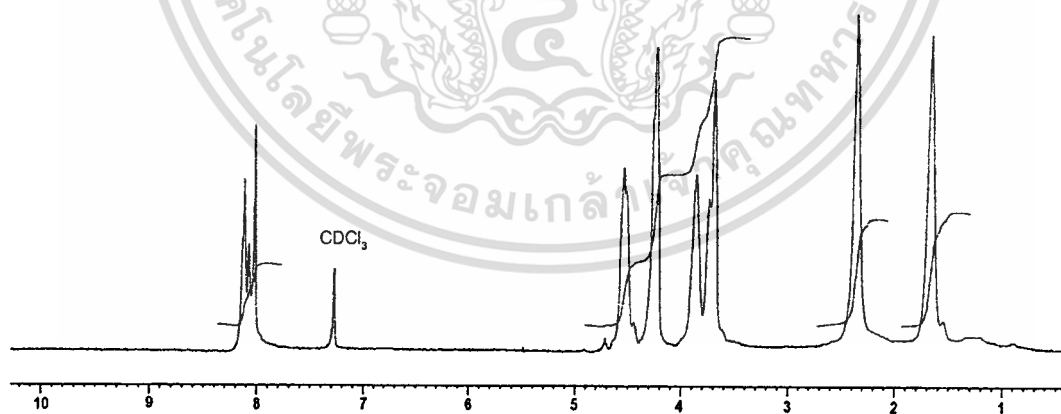


รูปที่ ข.14 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (T60c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

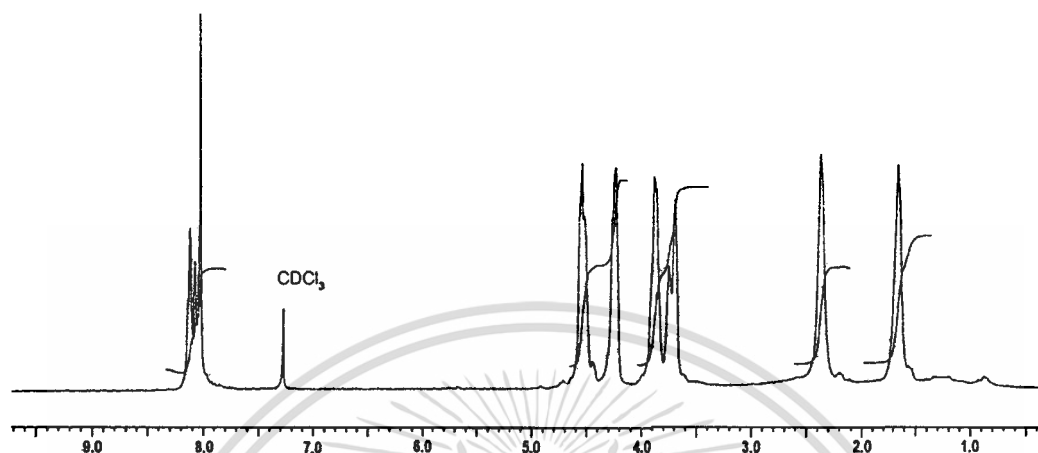


รูปที่ ข.15 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทรพทาเลต (T70c)

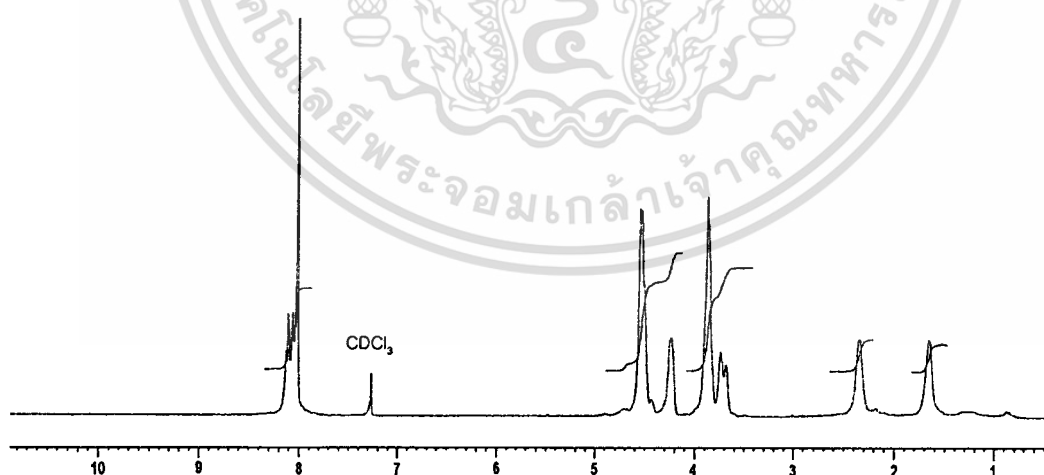


รูปที่ ข.16 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทรพทาเลต (cT30)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

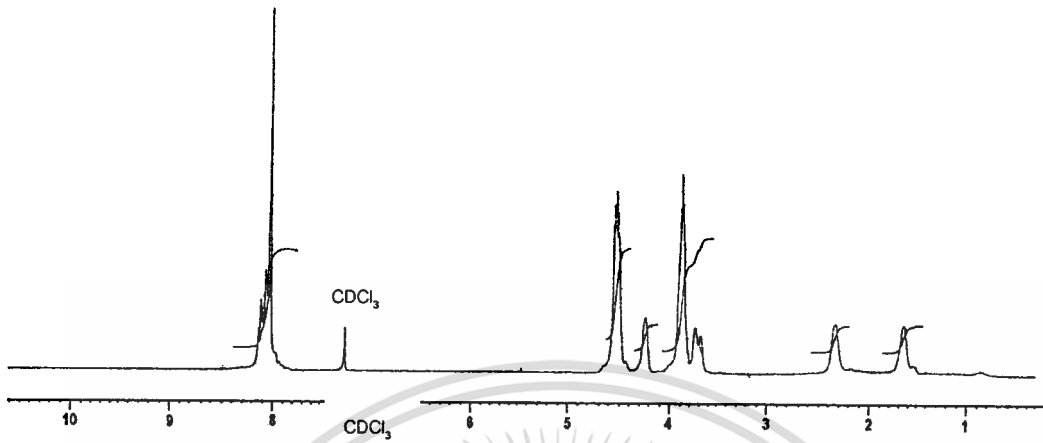


รูปที่ ข.17 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไธเอทิลอะซิเตต กับพอลิไธเอทิลเมทาครีเลต (cT40)

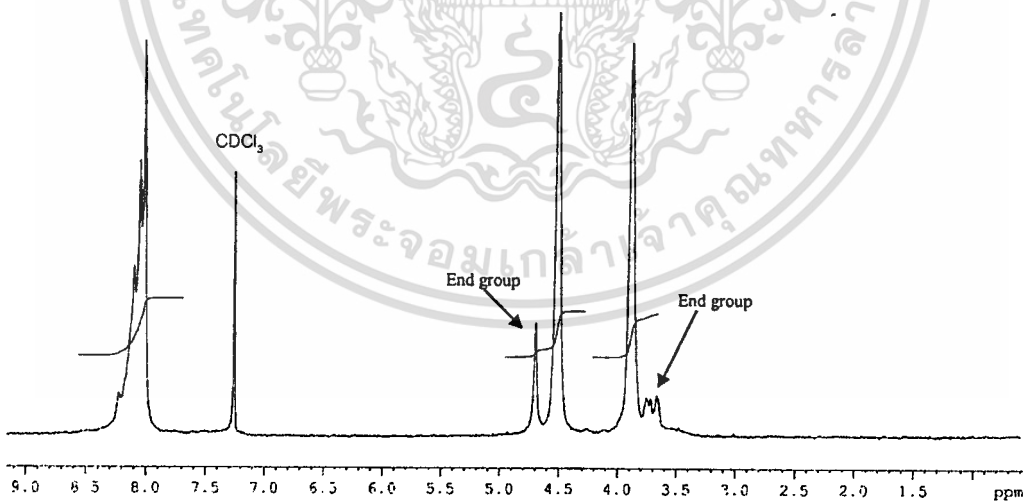


รูปที่ ข.18 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไธเอทิลอะซิเตต กับพอลิไธเอทิลเมทาครีเลต (cT60)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

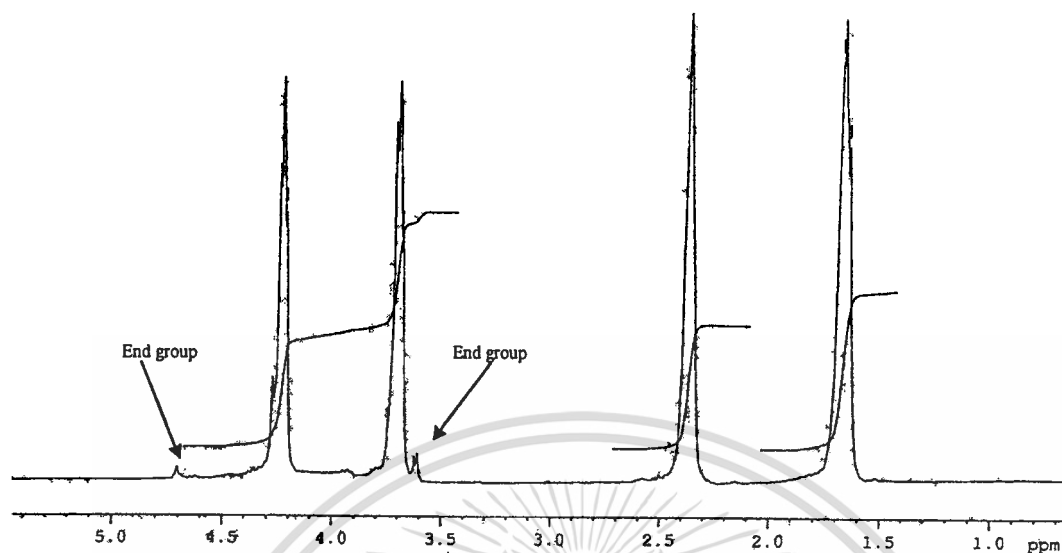


รูปที่ ข.19 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทีลีนอะซิเปต กับพอลิไคเอทีลีนเทเรพทาเลต (cT70)

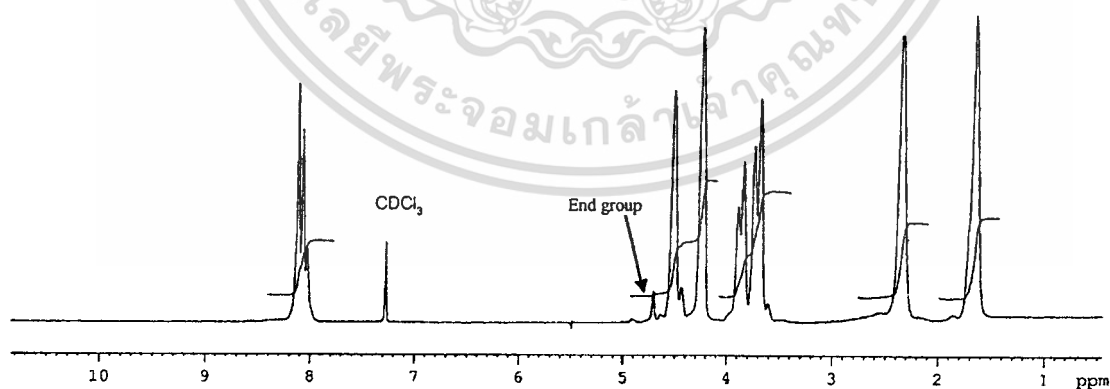


รูปที่ ข.20 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิไคเอทีลีนเทเรพทาเลต (rT100)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

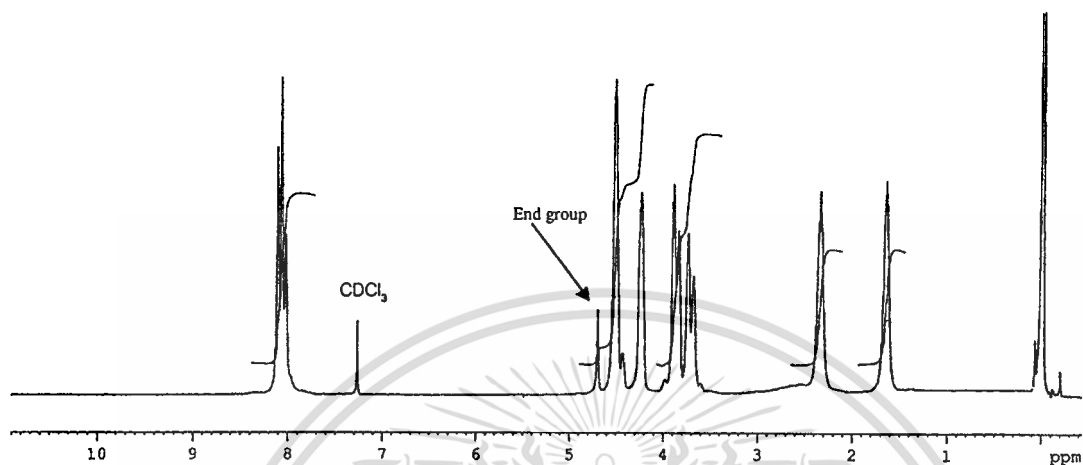


รูปที่ ข.21 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิไคเอทีเอ็นอะดิเปต (rT0)

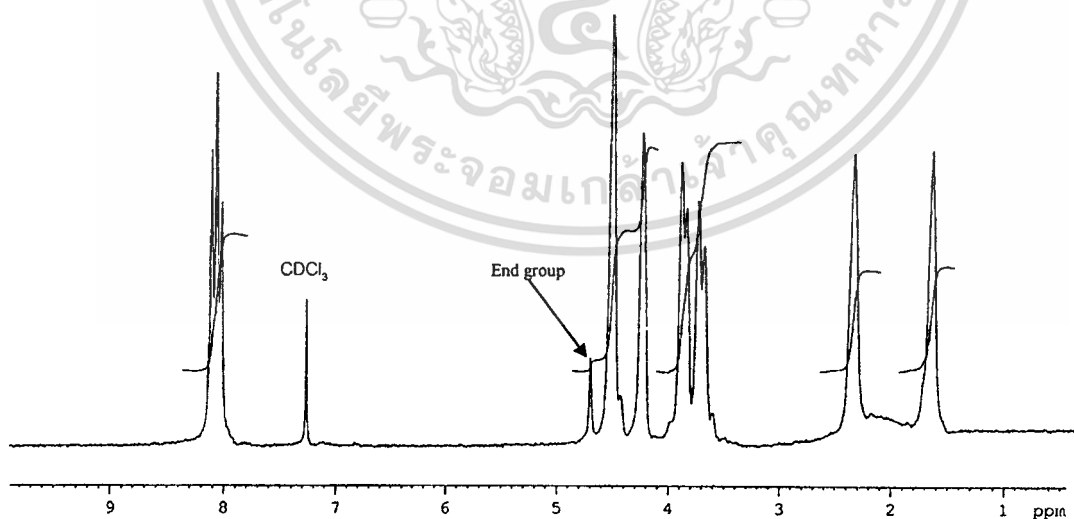


รูปที่ ข.22 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทีเอ็นอะดิเปตกับพอลิไคเอทีเอ็นเทเรพทาเลต (rT30)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

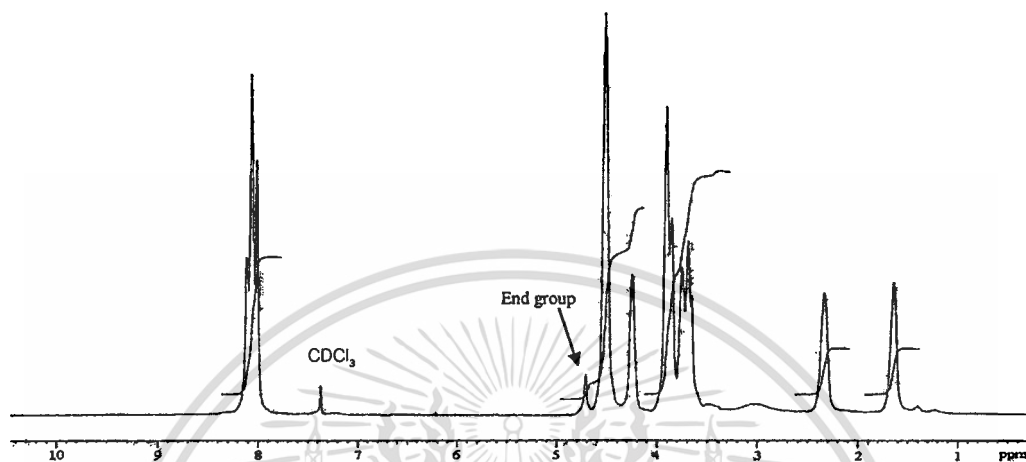


รูปที่ ข.23 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีน เทเรพทาเลต (rT40)

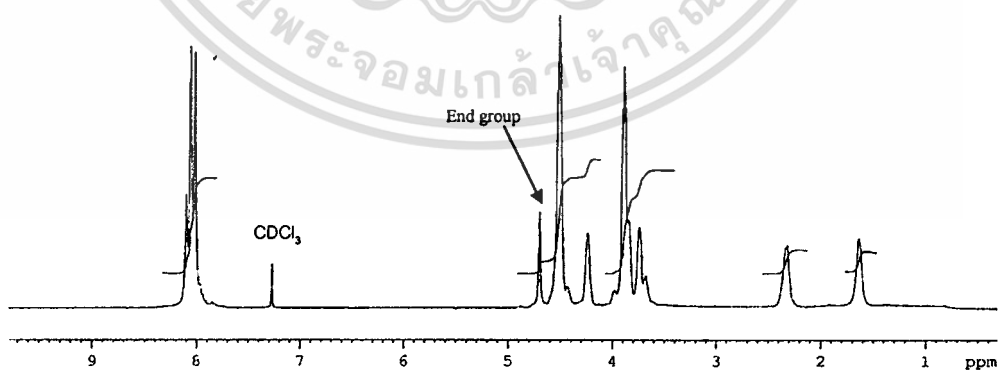


รูปที่ ข.24 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีน เทเรพทาเลต (rT50)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.25 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีน เทเรพทาเลต (rT60)



รูปที่ ข.26 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีน เทเรพทาเลต (rT70)

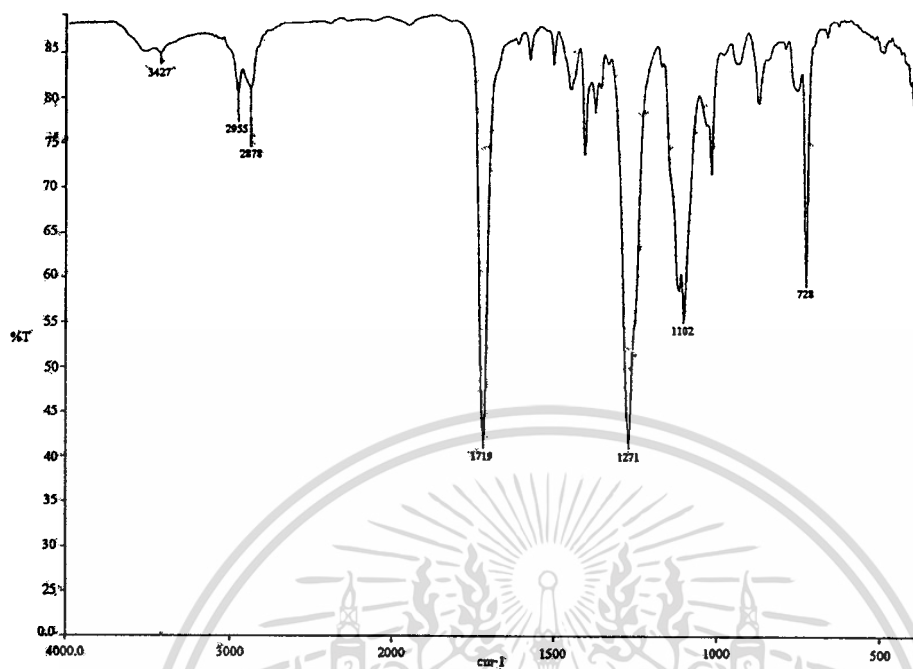
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

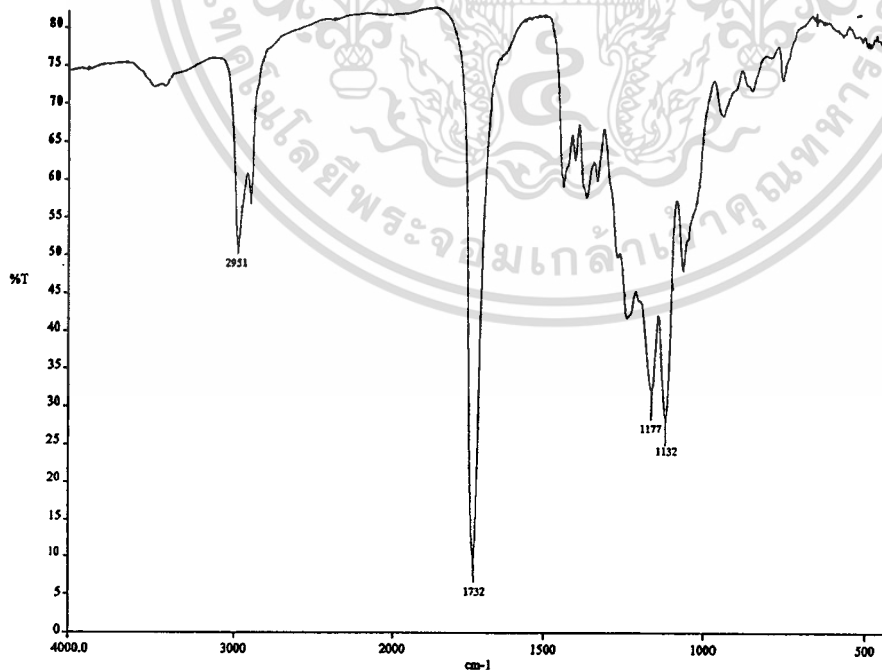
อินฟารดสเปกตรา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

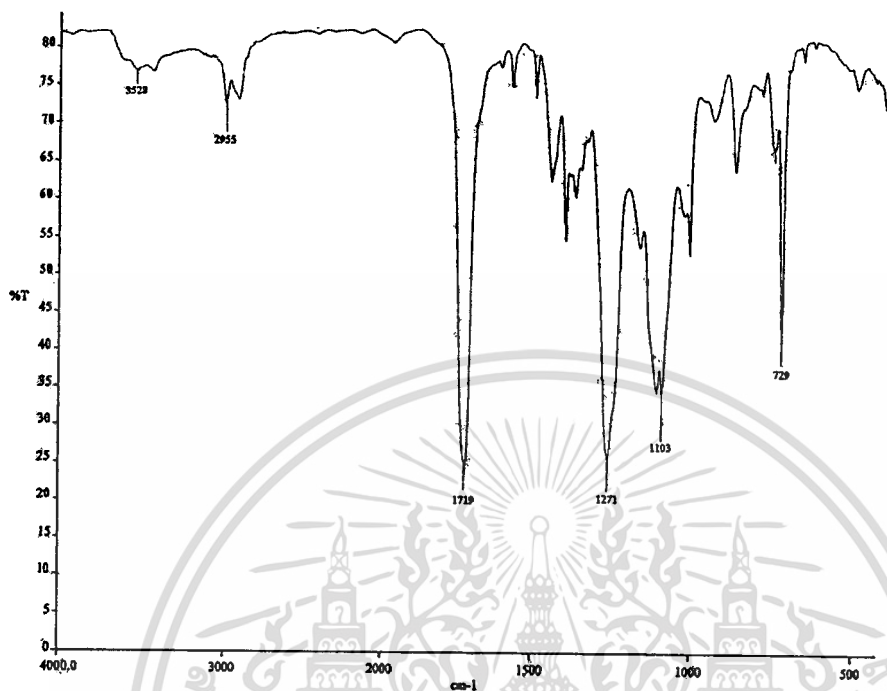


รูปที่ ก.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิไคเอทีลีนเทเรพทาเลต (T100)

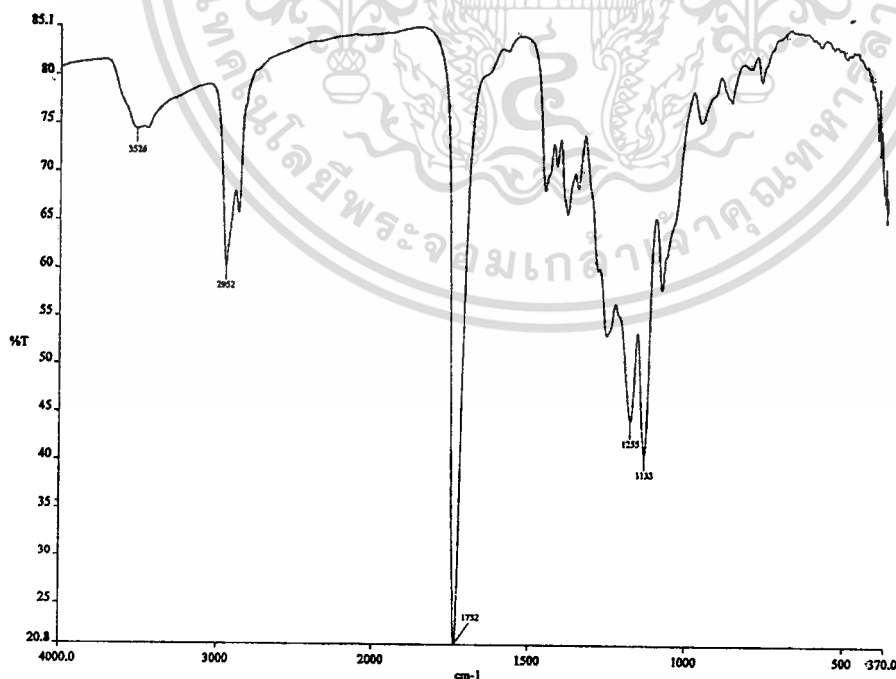


รูปที่ ก.2 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิไคเอทีลีนเทเรพทาเลต (T0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

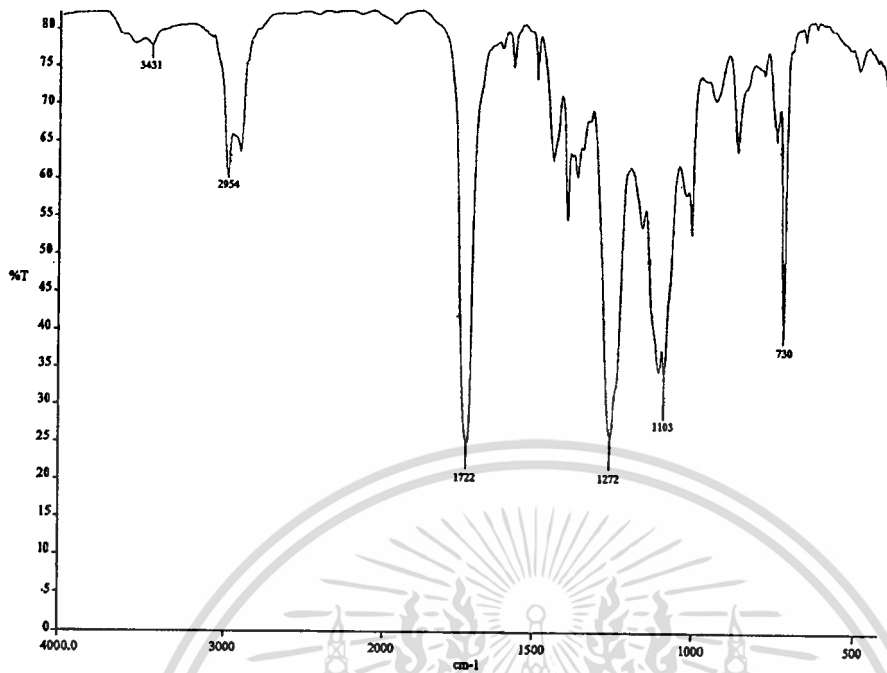


รูปที่ ค.3 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ โอลิโกไดเอทิลีนเทรพทาเลต

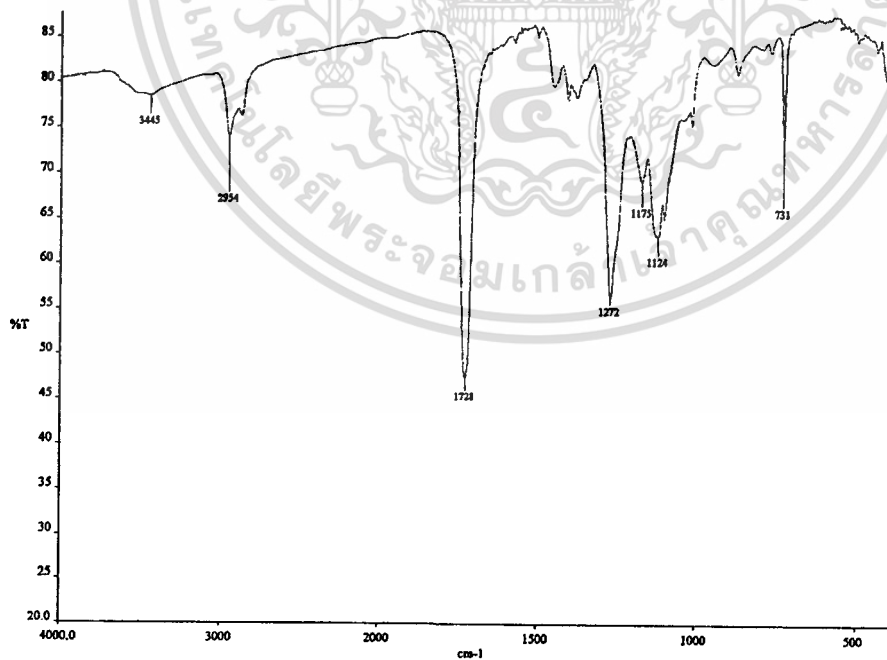


รูปที่ ค.4 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ โอลิโกไดเอทิลีนอะดิเปต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

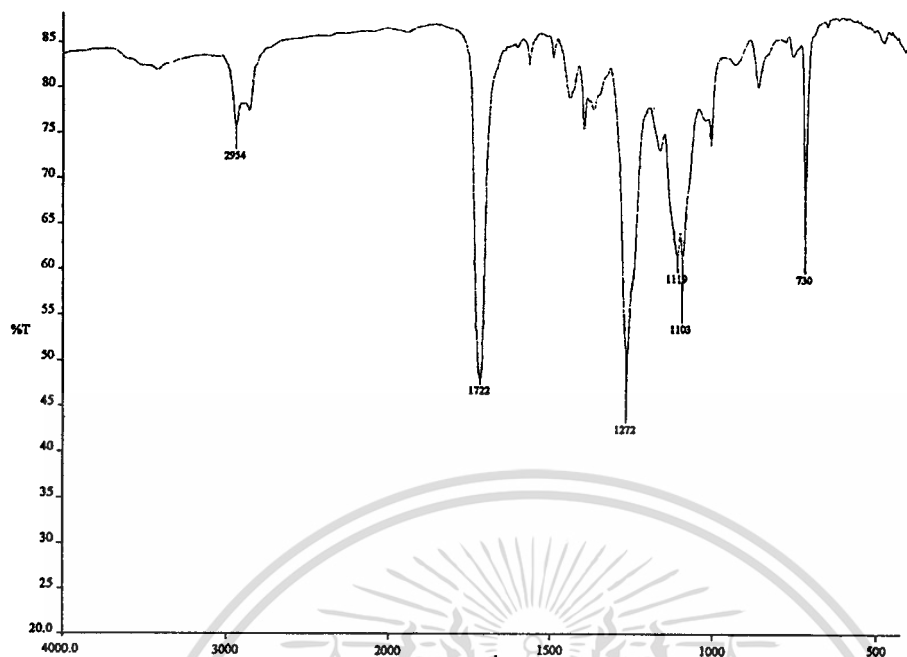


รูปที่ ค.5 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T30)

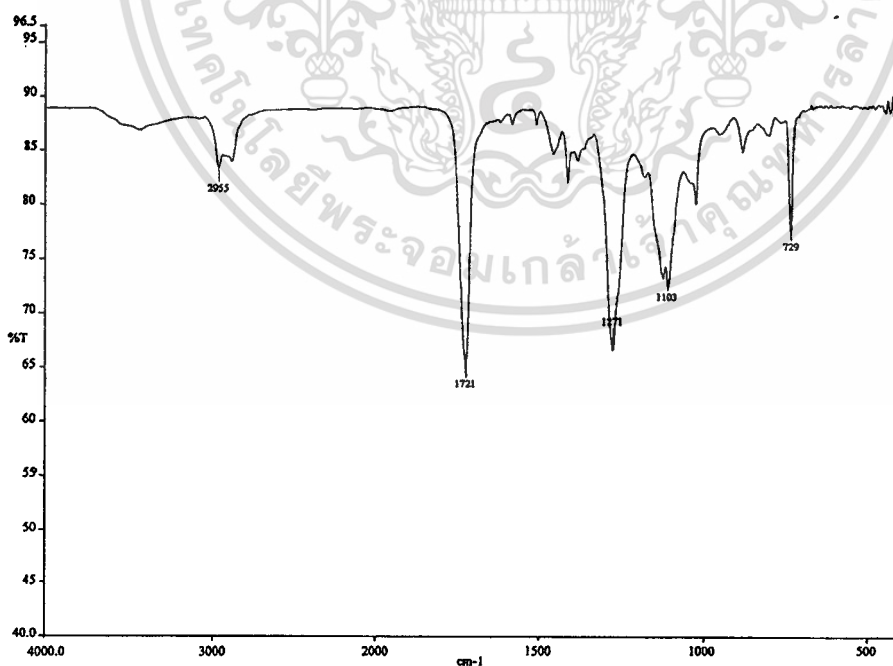


รูปที่ ค.6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T40)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

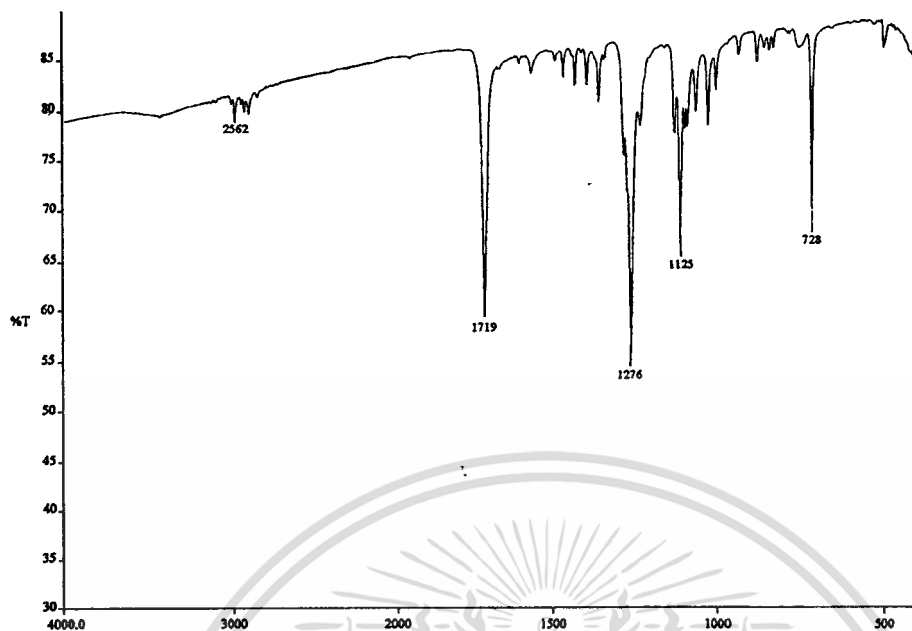


รูปที่ ค.7 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะครีเลตกับพอลิไคเอทิลีนเมทาครีเลต (T60)

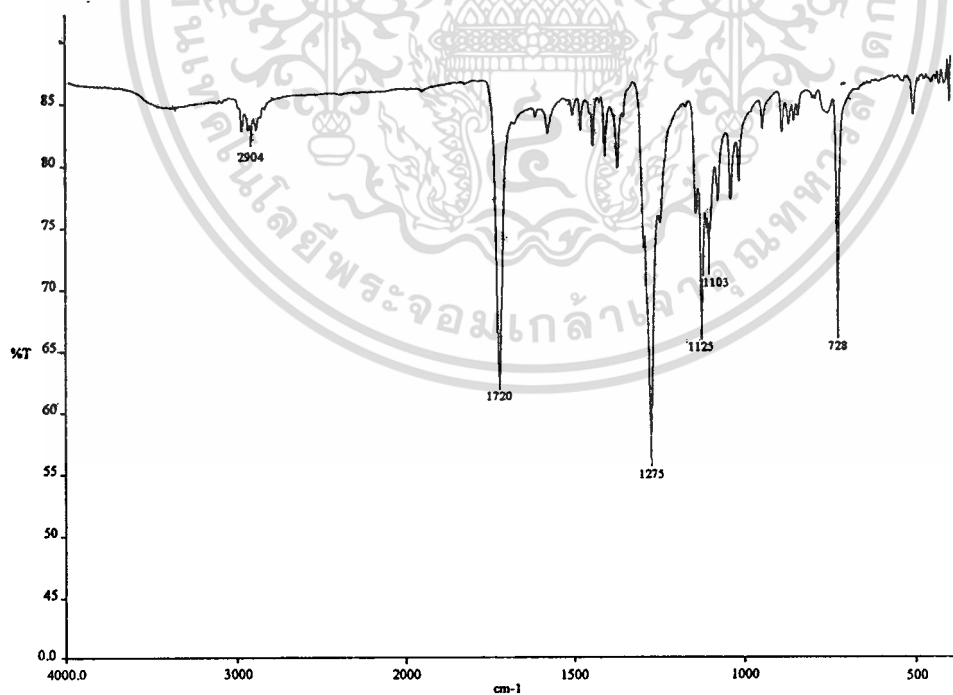


รูปที่ ค.8 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะครีเลตกับพอลิไคเอทิลีนเมทาครีเลต (T70)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

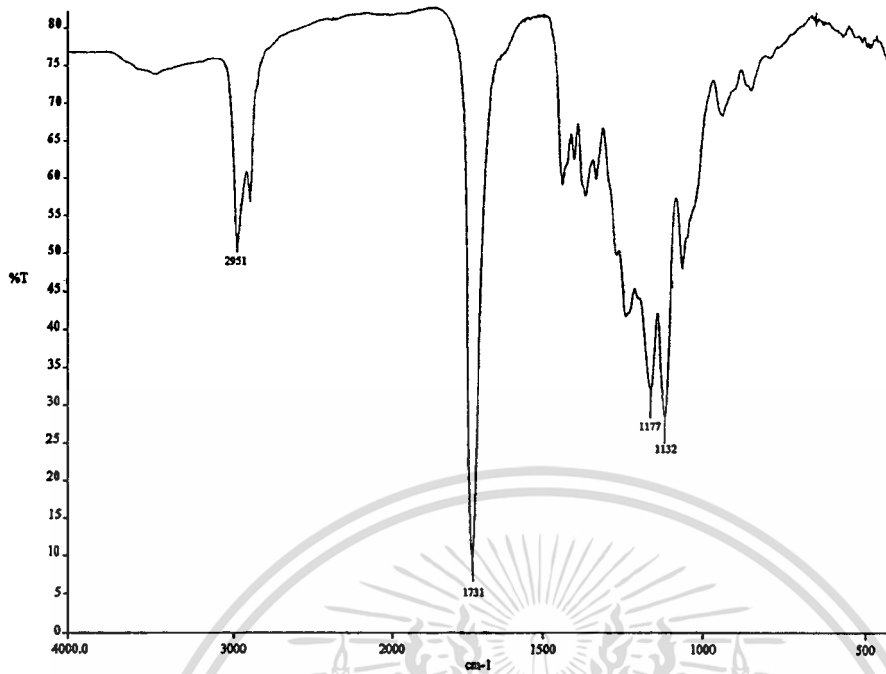


รูปที่ ค.9 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100c)

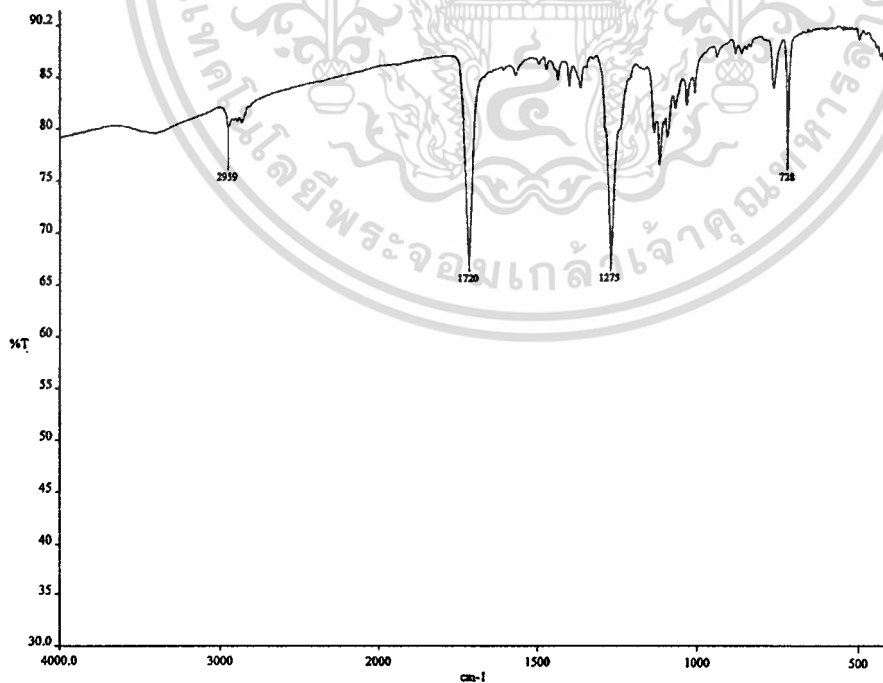


รูปที่ ค.10 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (T100cb)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

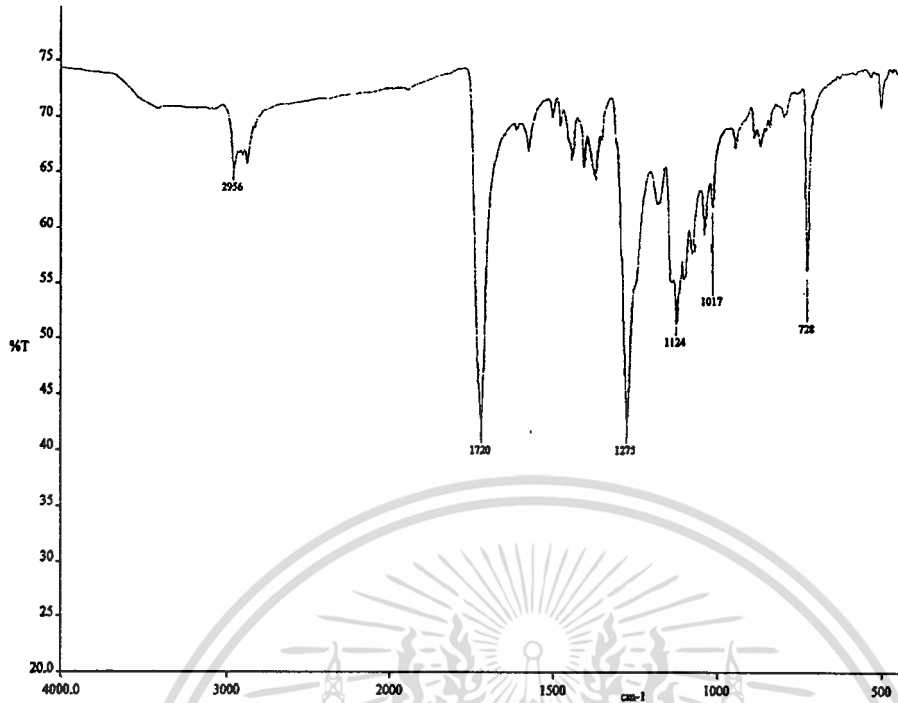


รูปที่ ค.11 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิไดเอทิลีนอะซิเตต (T0c)

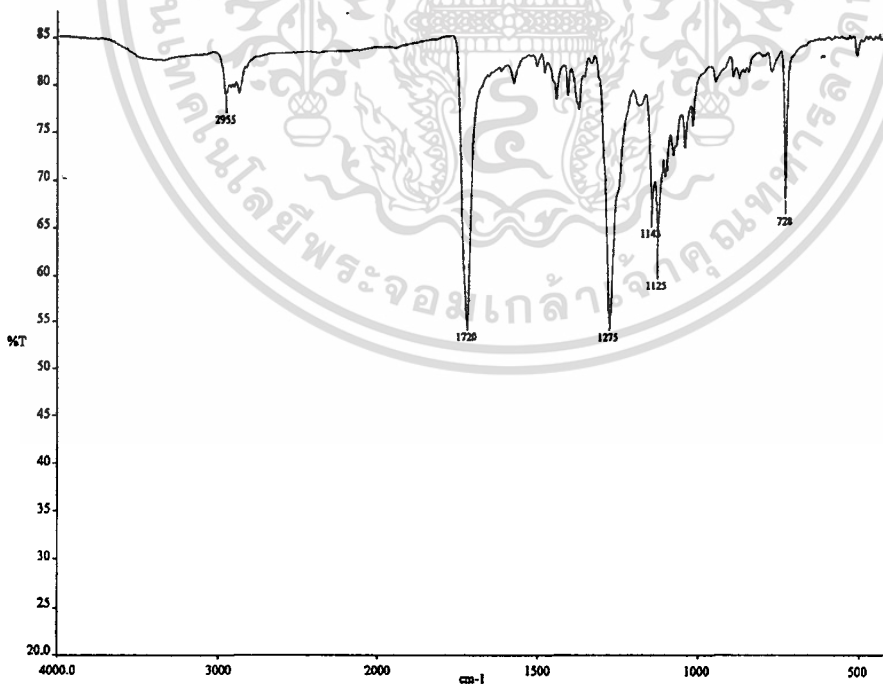


รูปที่ ค.12 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะซิเตตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T30c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการค้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

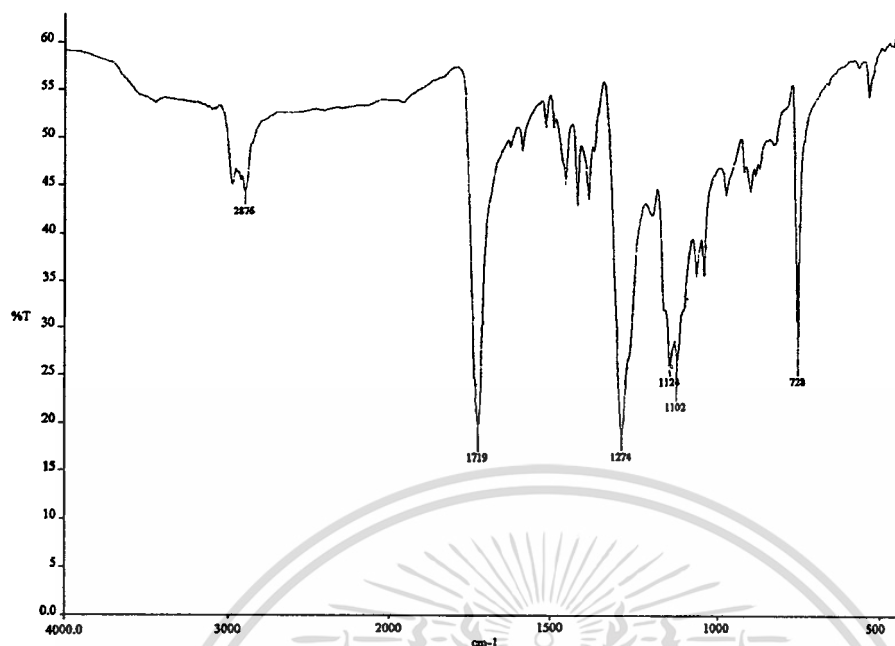


รูปที่ ค.13 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T40c)

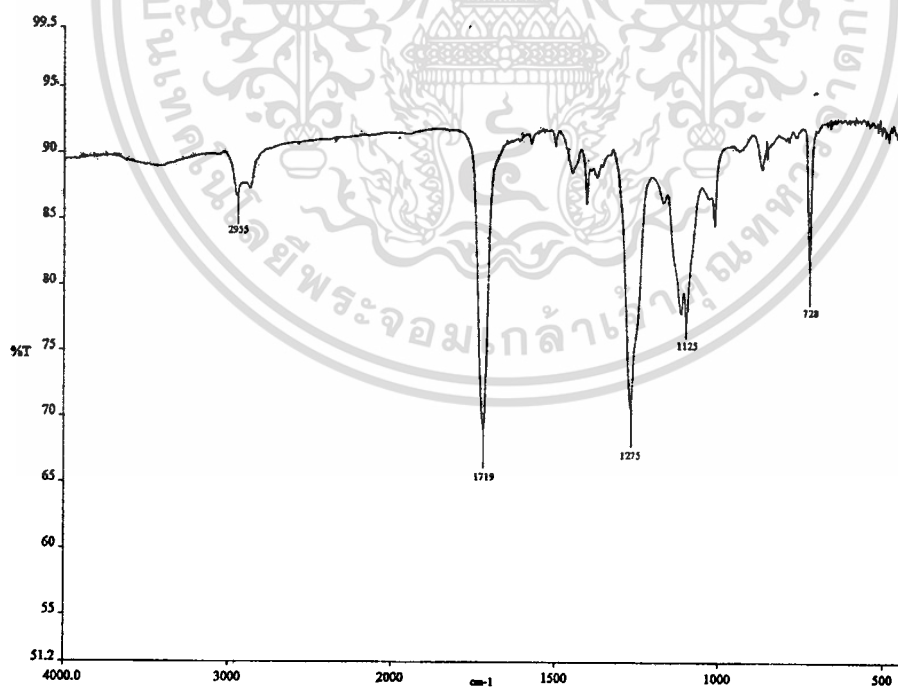


รูปที่ ค.14 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไดเอทิลีนเทเรพทาเลต (T60c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

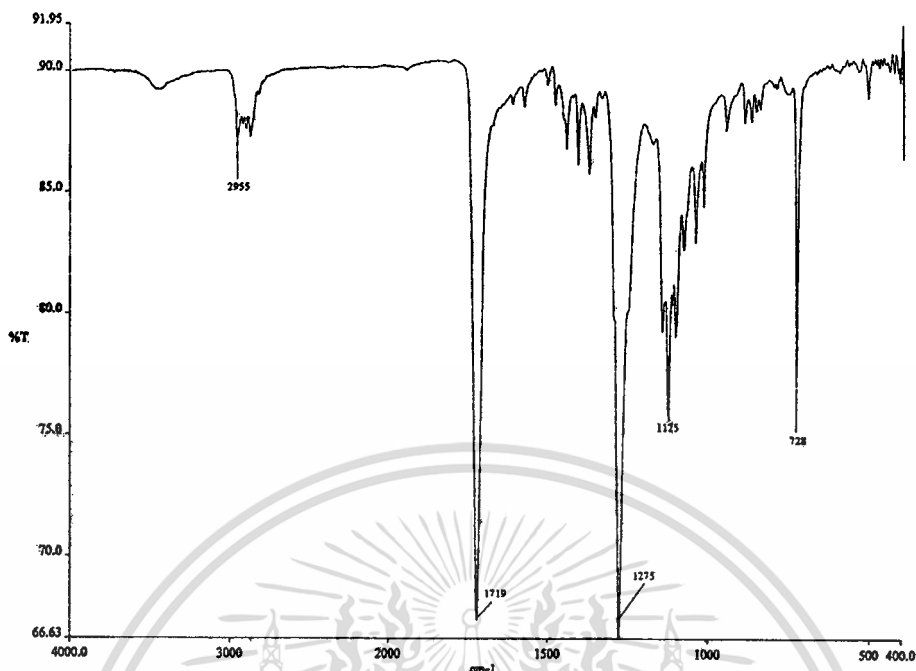


รูปที่ ค.15 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (T70c)

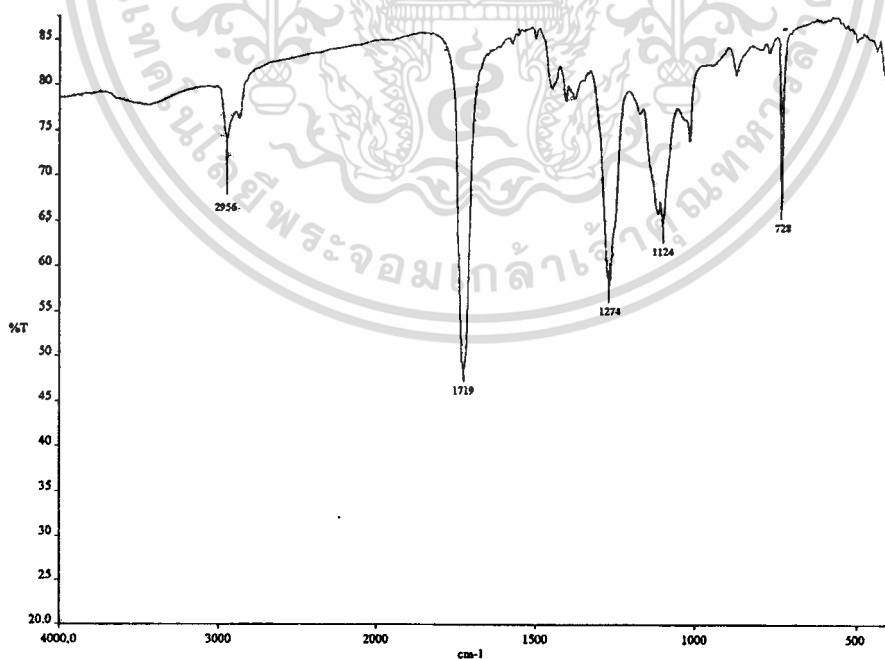


รูปที่ ค.16 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (cT30)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

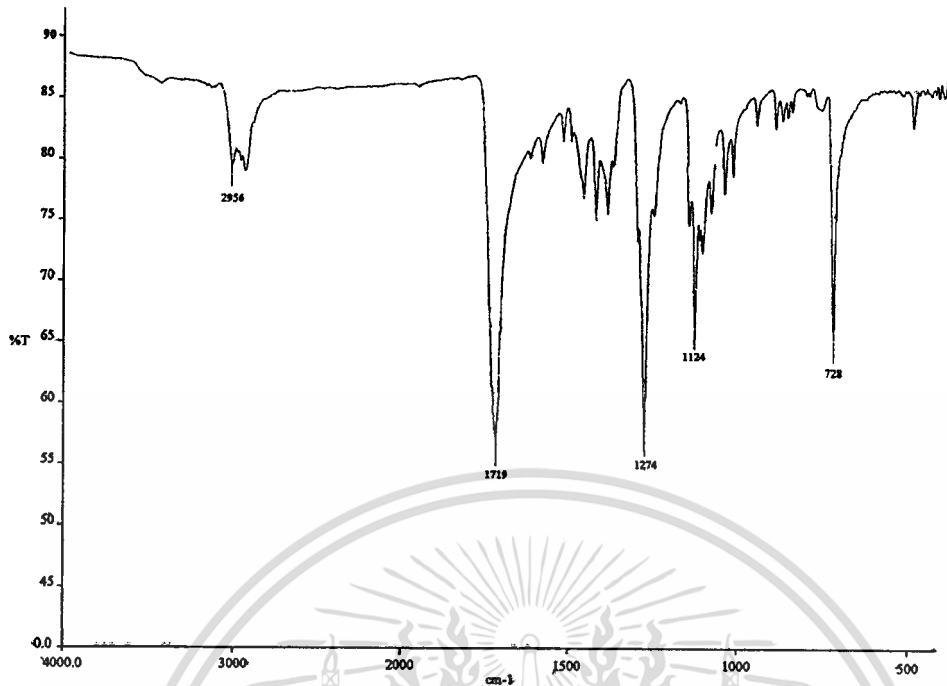


รูปที่ ค.17 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (cT40)

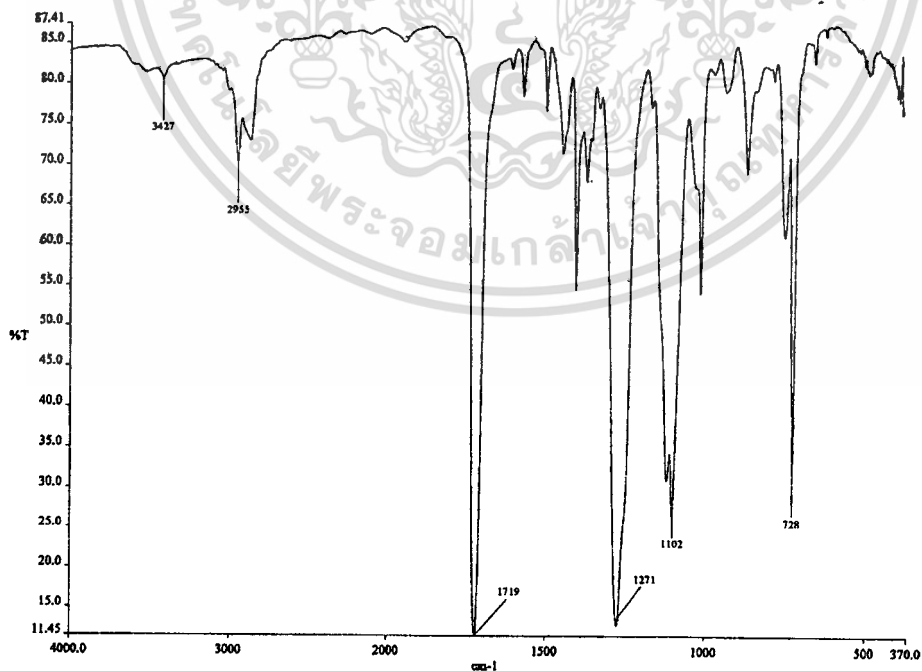


รูปที่ ค.18 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีนเทรพทาเลต (cT60)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

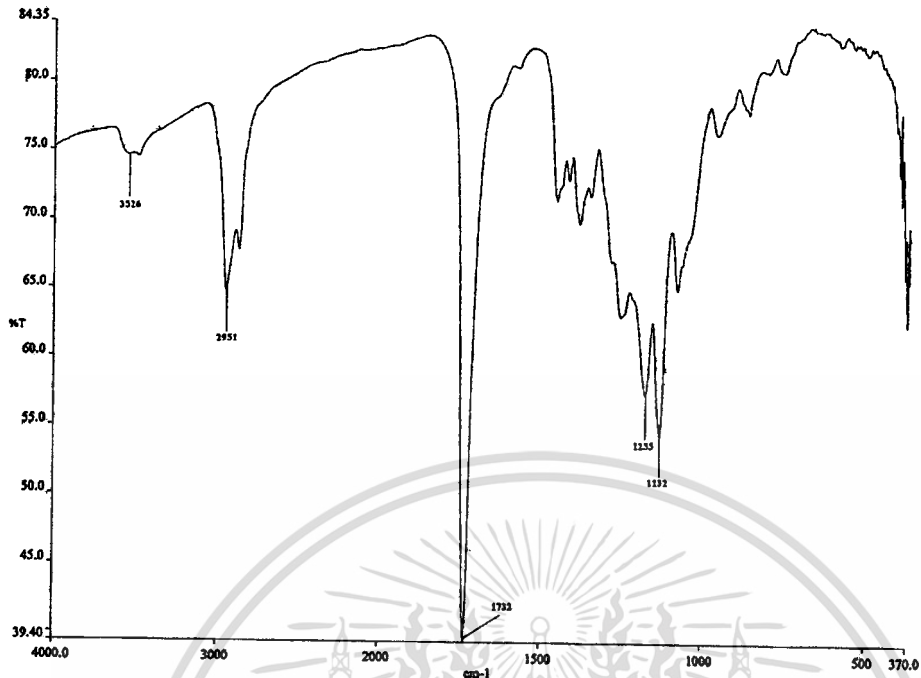


รูปที่ ค.19 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบวงของพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไคเอทิลีนอะดิเปตกับพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (cT70)

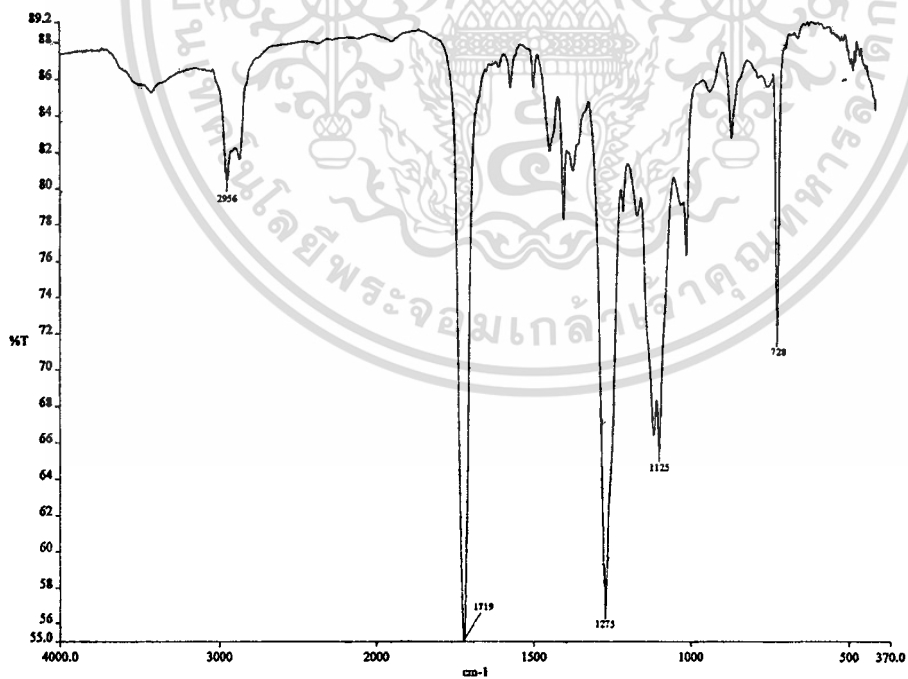


รูปที่ ค.20 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต (rT100)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

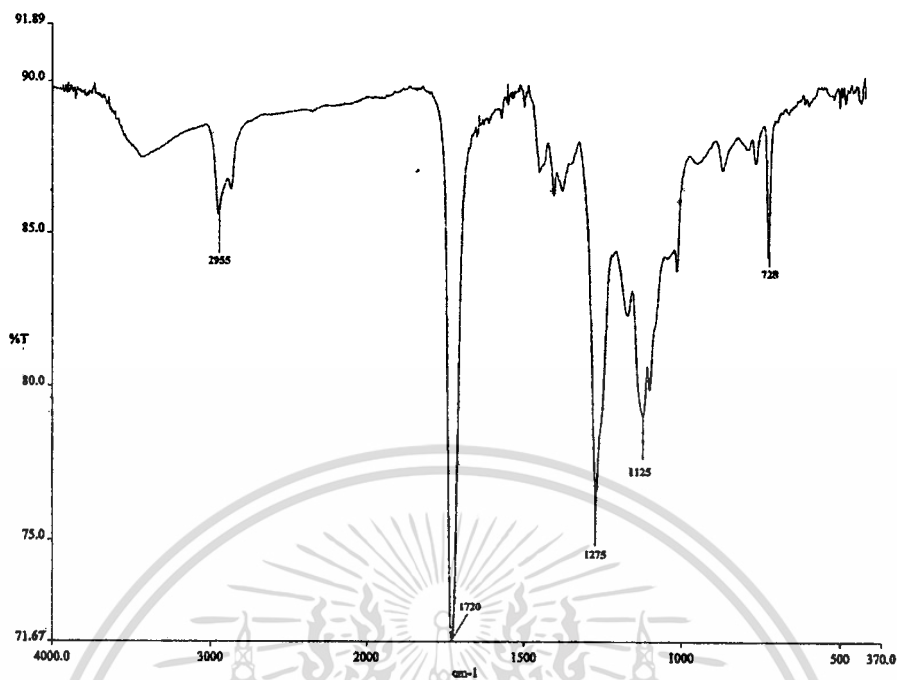


รูปที่ ค.21 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิ ไดเอทิลีนอะดิเปต (rT0)

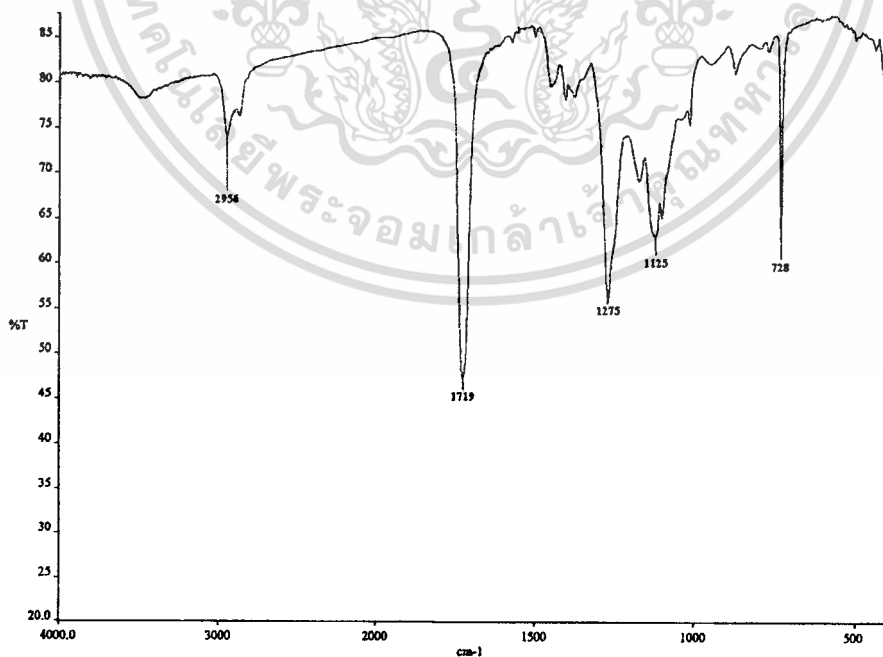


รูปที่ ค.22 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไดเอทิลีนอะดิเปตและพอลิไดเอทิลีนเทรฟทาเลต (rT30)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

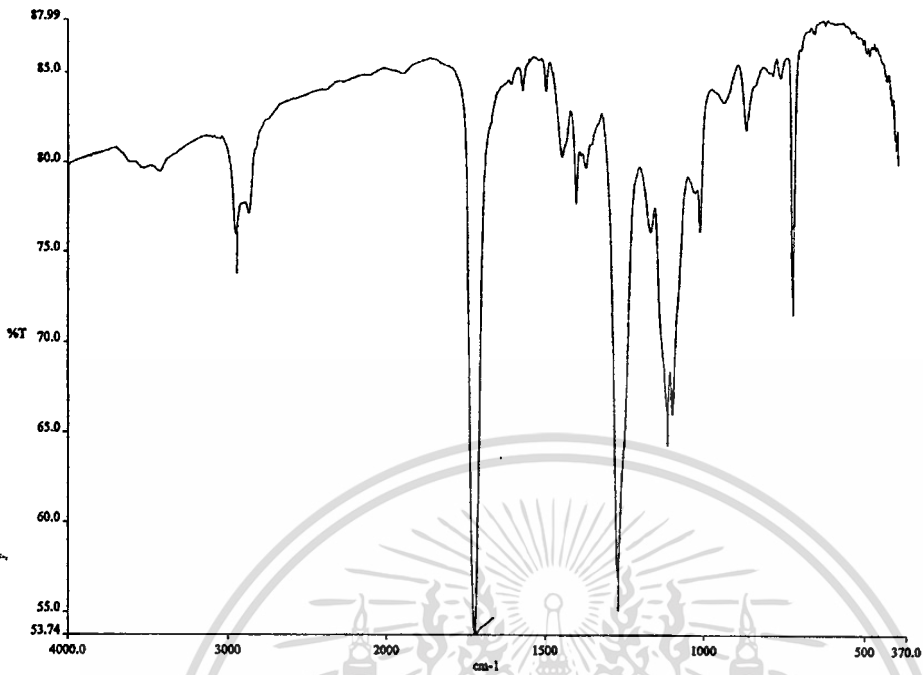


รูปที่ ค.23 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิโคเอทิลีนอะคิเลตและพอลิโคเอทิลีนเมทาคราเลต (rT40)

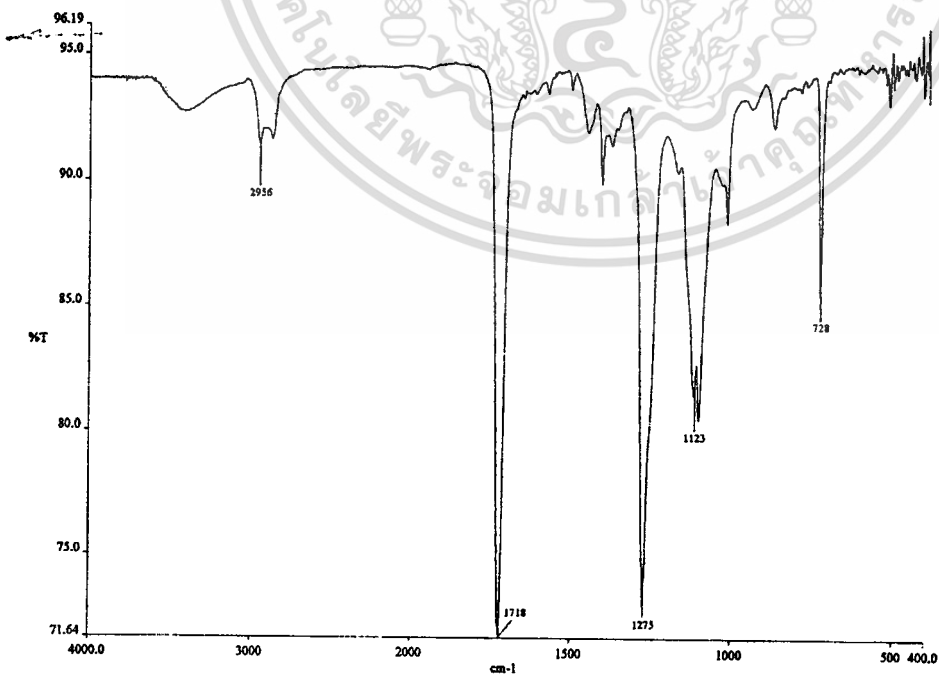


รูปที่ ค.24 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิโคเอทิลีนอะคิเลตและพอลิโคเอทิลีนเมทาคราเลต (rT50)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค.25 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทีลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทีลีนเทเรพทาเลต (rT60)



รูปที่ ค.26 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิไคเอทีลีนอะดิเปตและพอลิไคเอทีลีนเทเรพทาเลต (rT70)

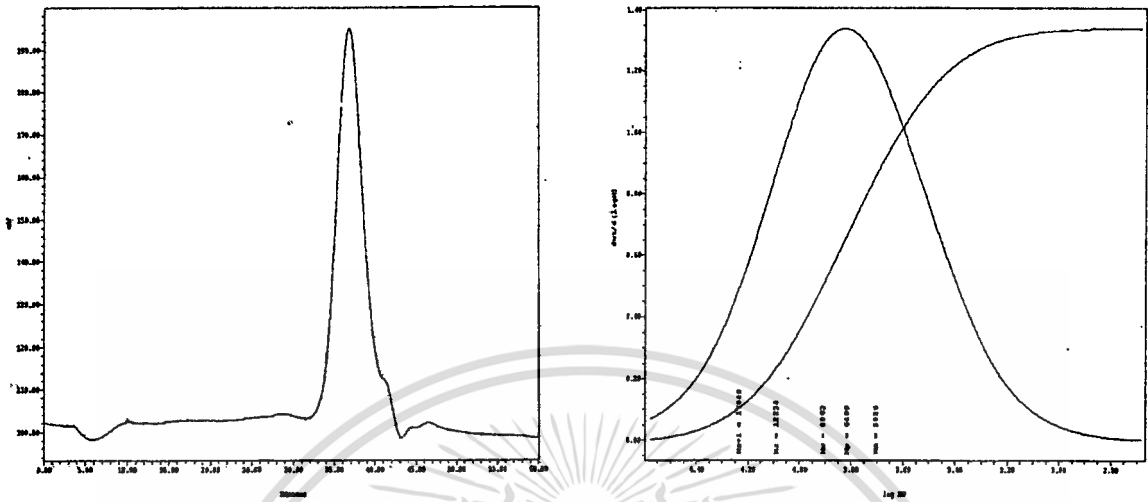
เอกสารนี้เป็นเอกสารเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

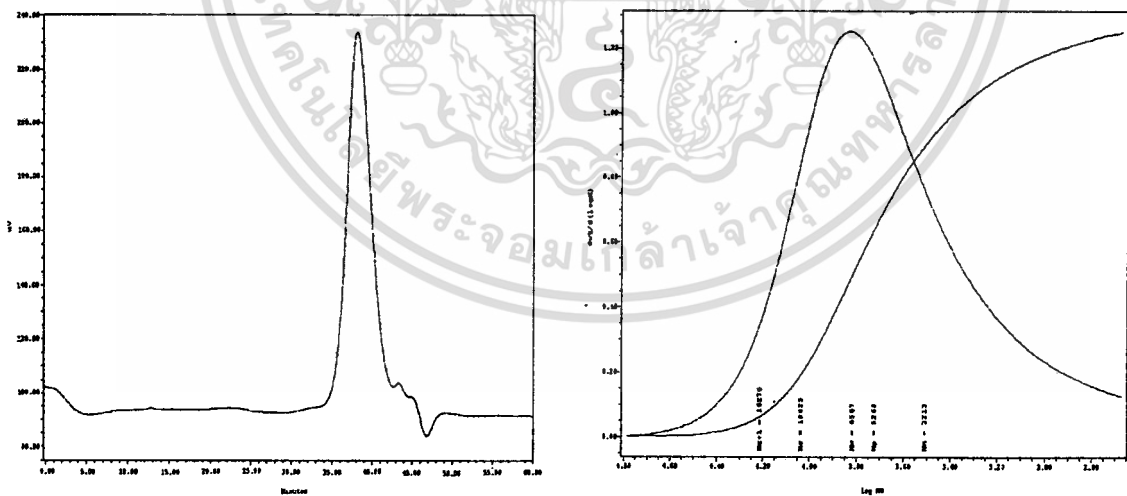
๒. โดอะแกรมจากเครื่องเจดเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

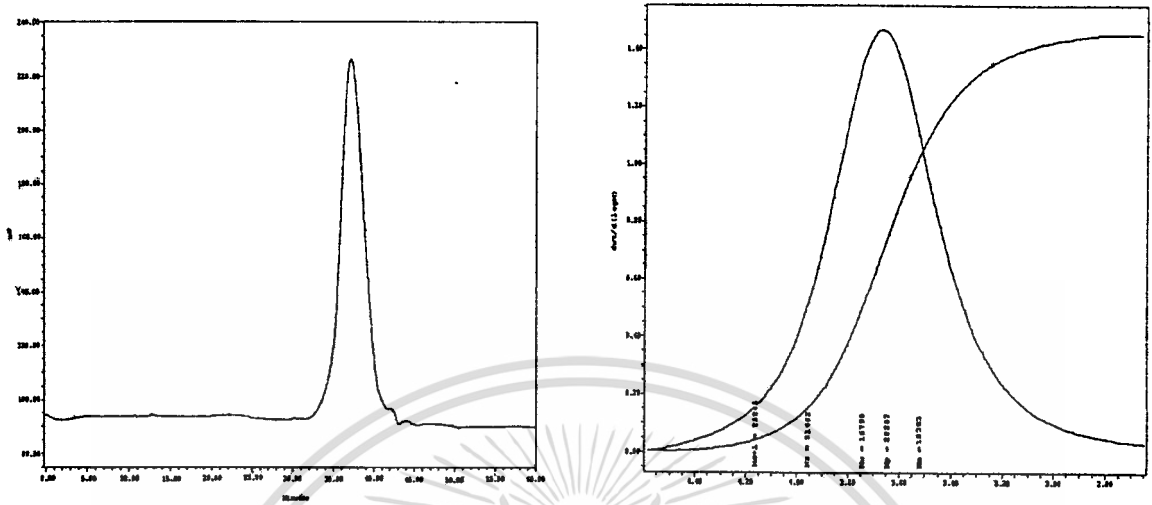


รูปที่ ๑.1 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไคเอทิลีนเทเรพทาเลต

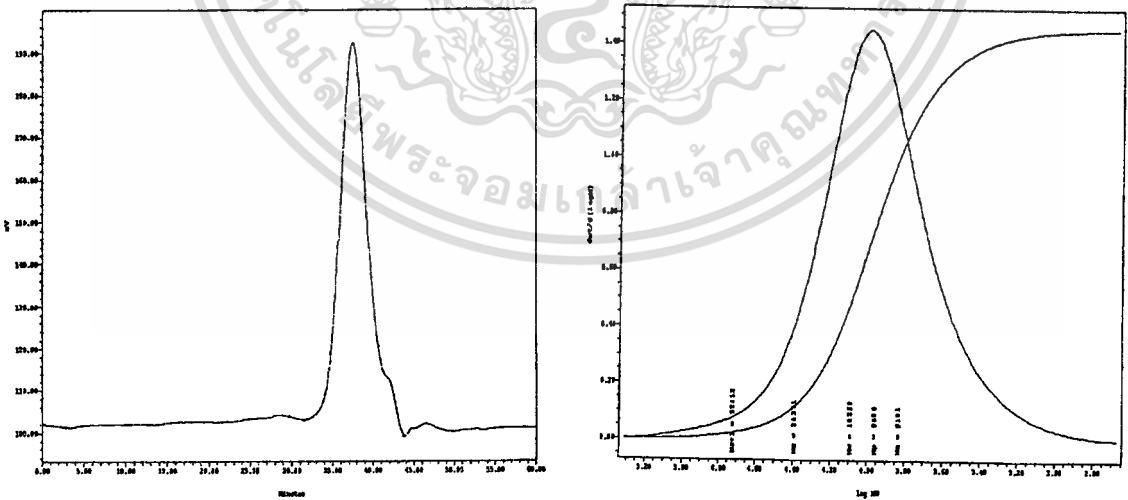


รูปที่ ๑.2 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไคเอทิลีนอะดิเปต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

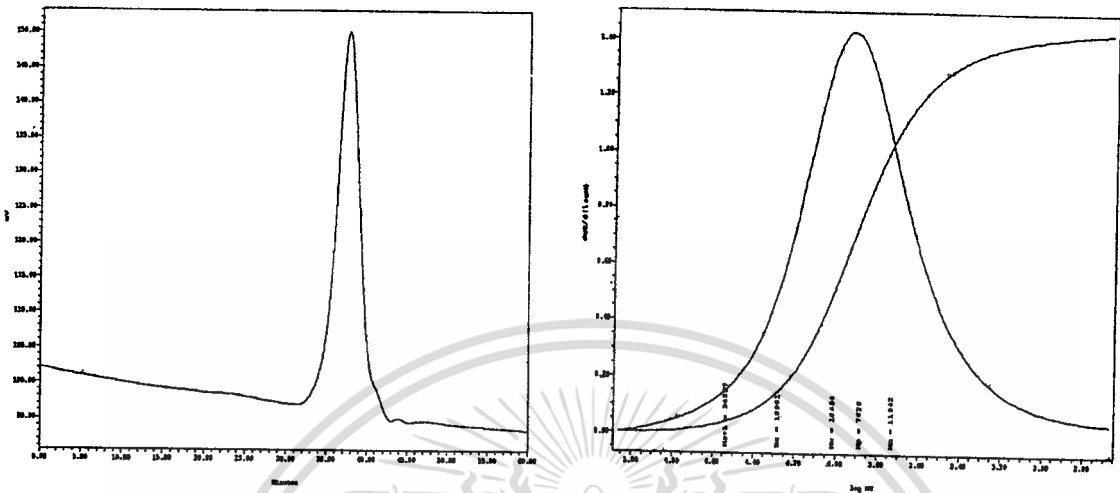


รูปที่ 3.3 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T30

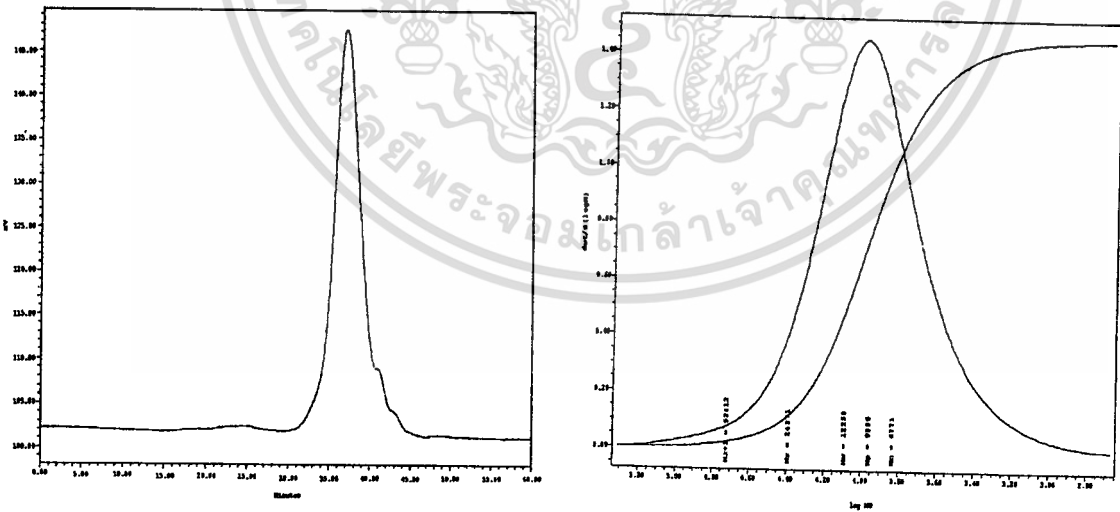


รูปที่ 3.4 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

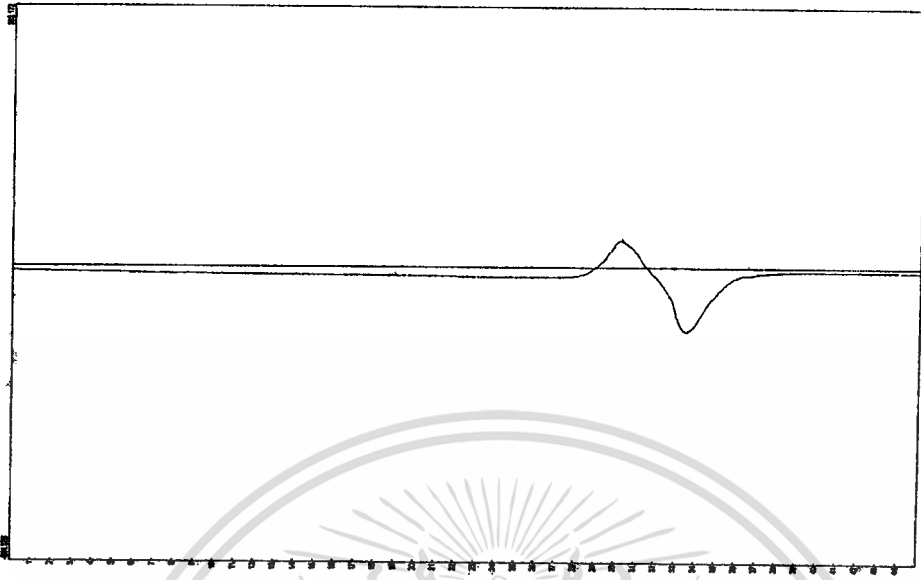


รูปที่ ๕.๕ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T60

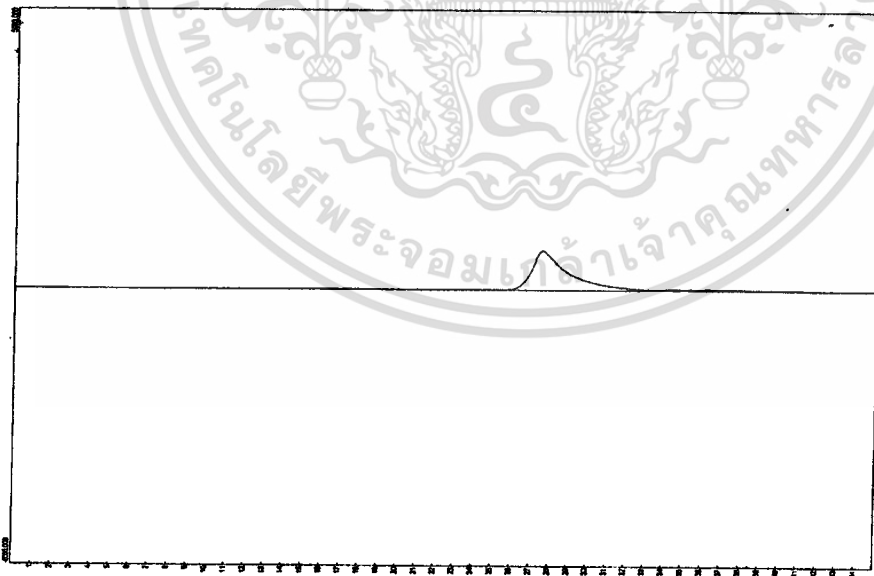


รูปที่ ๕.๖ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

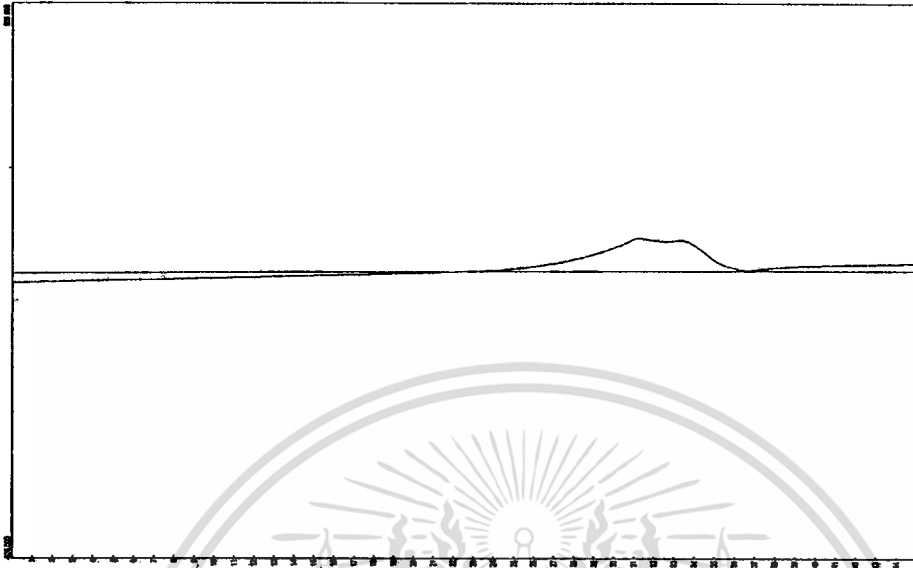


รูปที่ ง.7 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T100c

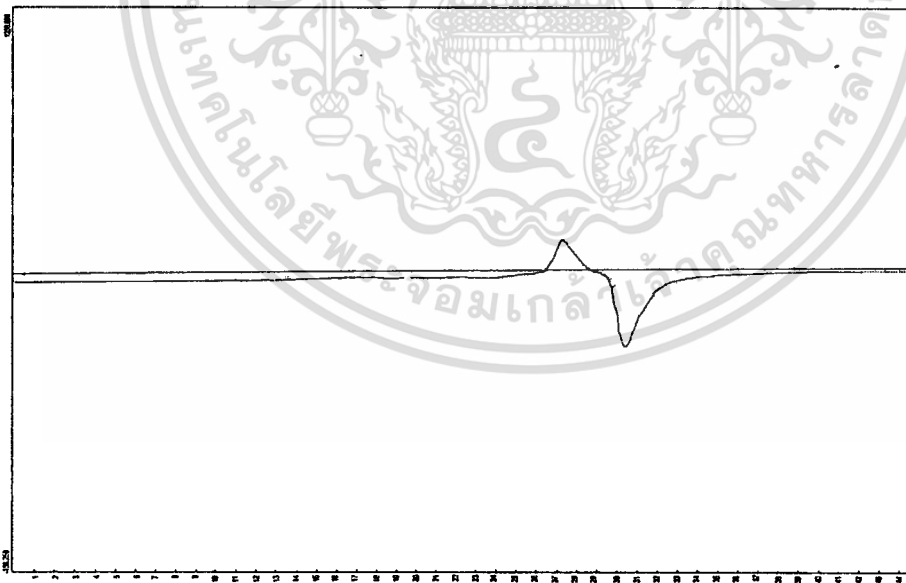


รูปที่ ง.8 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T100cb

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

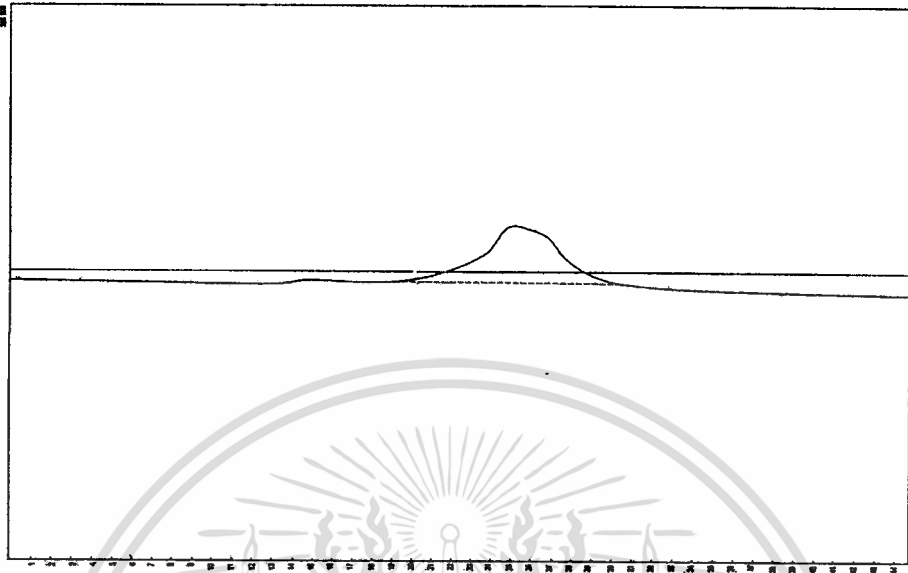


รูปที่ ๙.๑ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ TOC

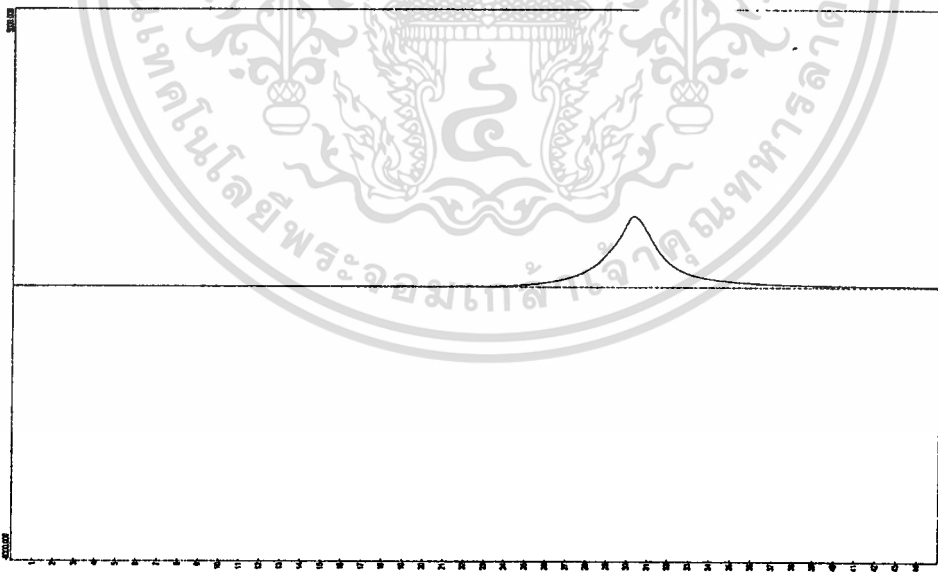


รูปที่ ๙.๑๐ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T30c

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

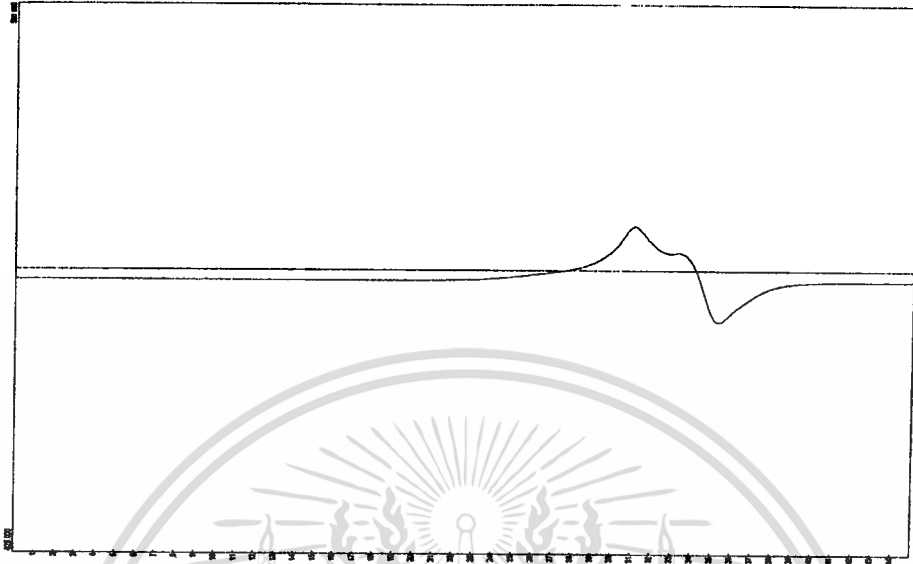


รูปที่ ง.11 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T40c

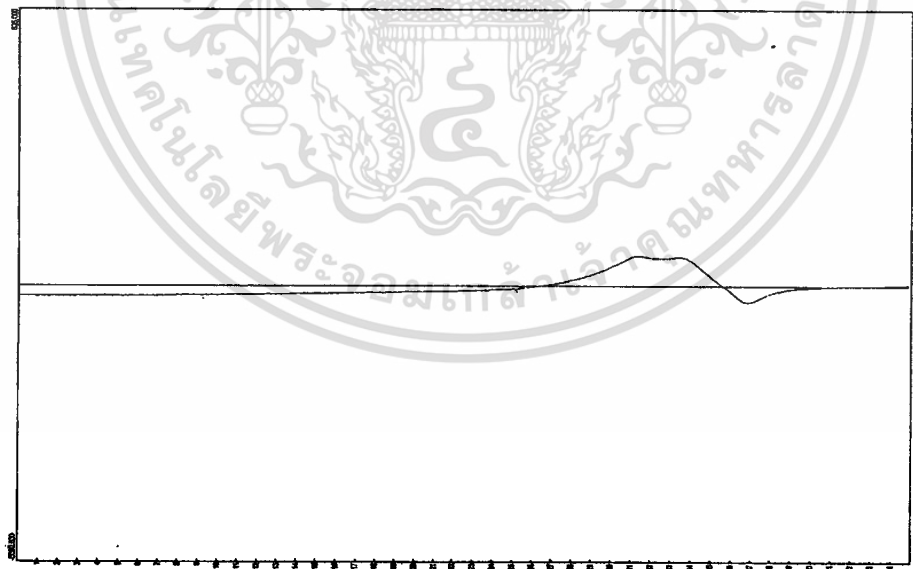


รูปที่ ง.12 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T60c

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

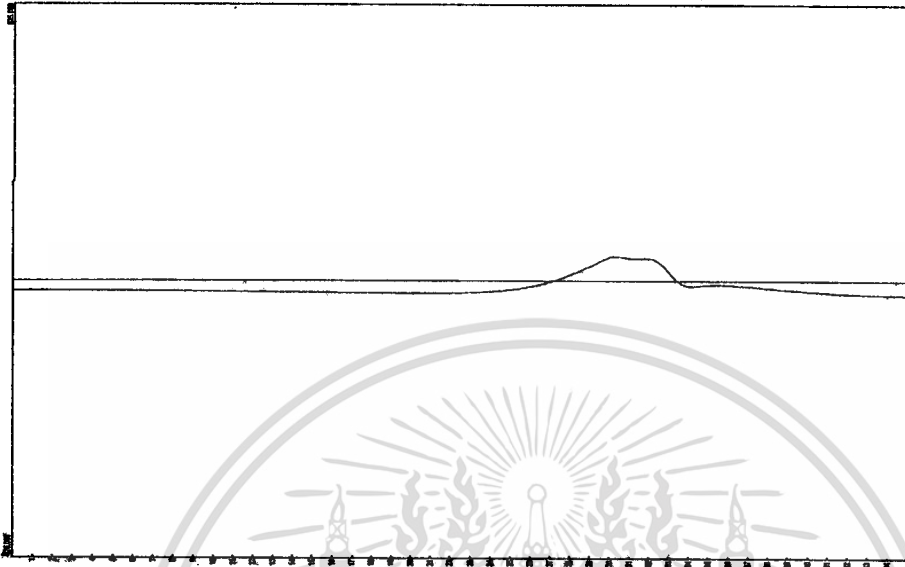


รูปที่ ง.13 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ T70c

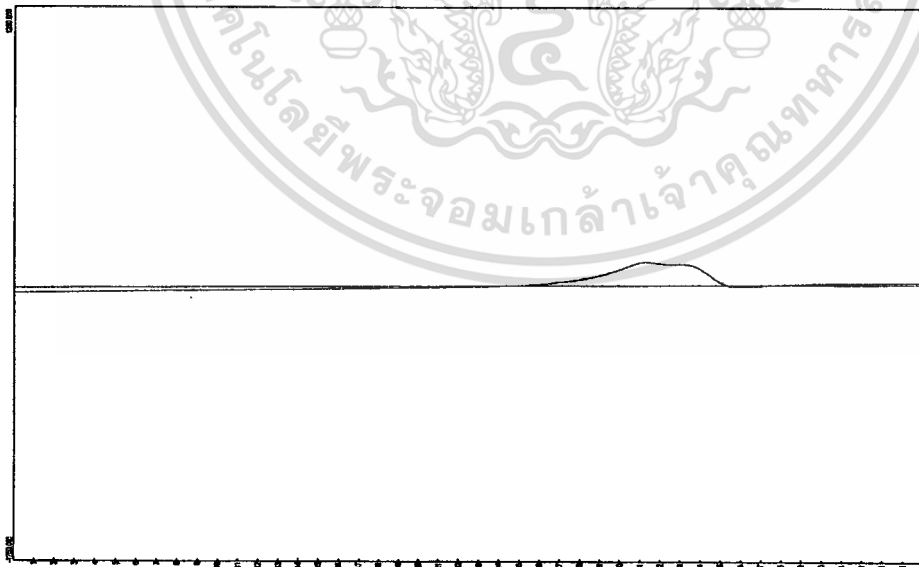


รูปที่ ง.14 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ cT30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

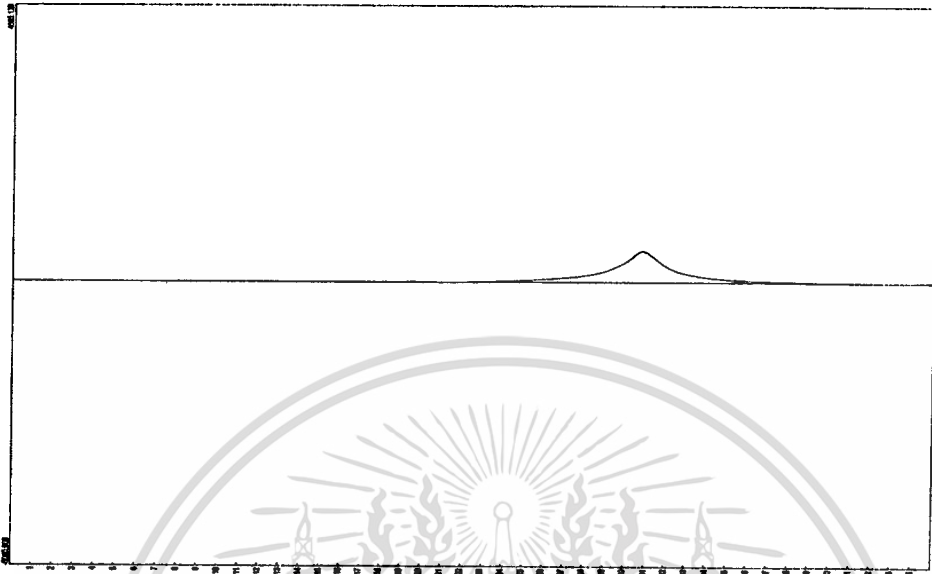


รูปที่ ง.15 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ cT40



รูปที่ ง.16 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ cT60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

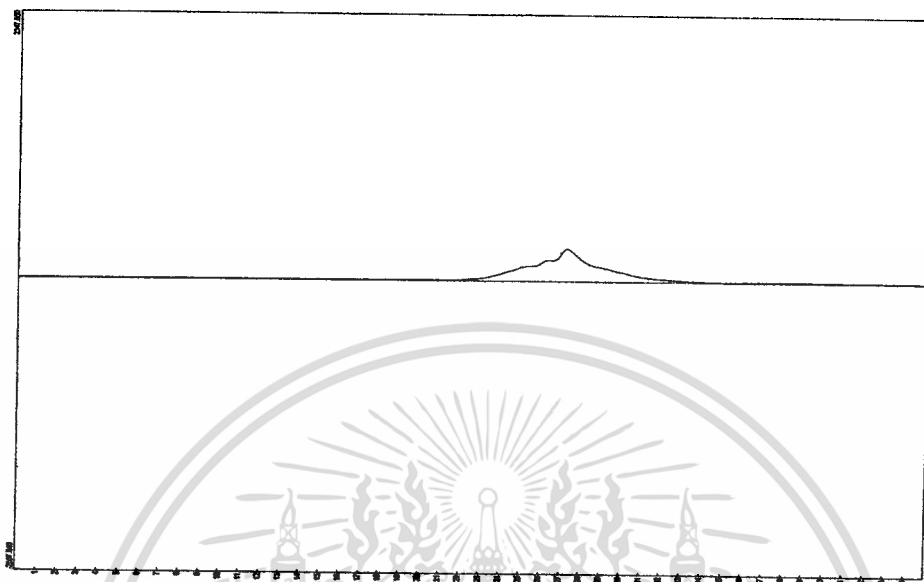


รูปที่ ง.17 แสดงนำหน้าโมเดลของ cT70



รูปที่ ง.18 แสดงนำหน้าโมเดลของ rT100 220-1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

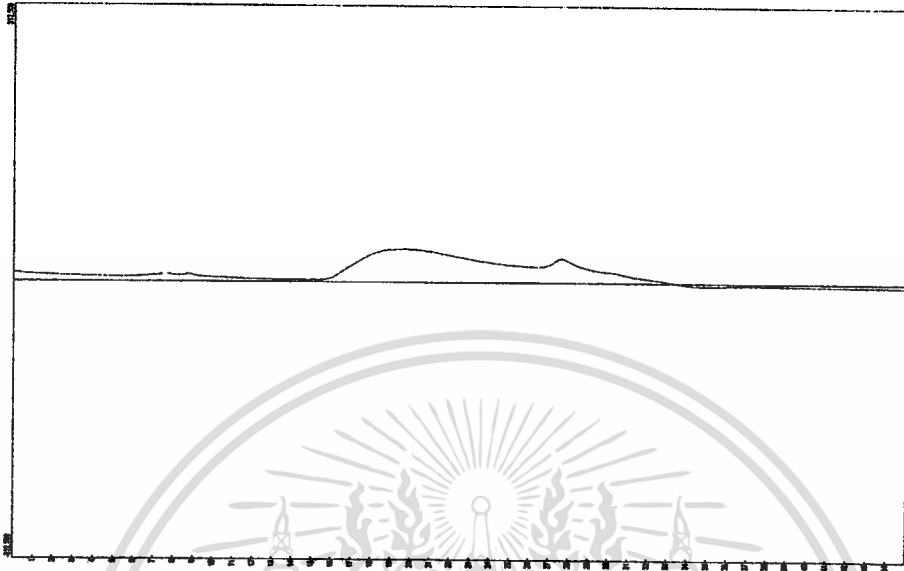


รูปที่ ง.19 แสดงน้ำหนักโมเล็กุลของ rT100 220-3

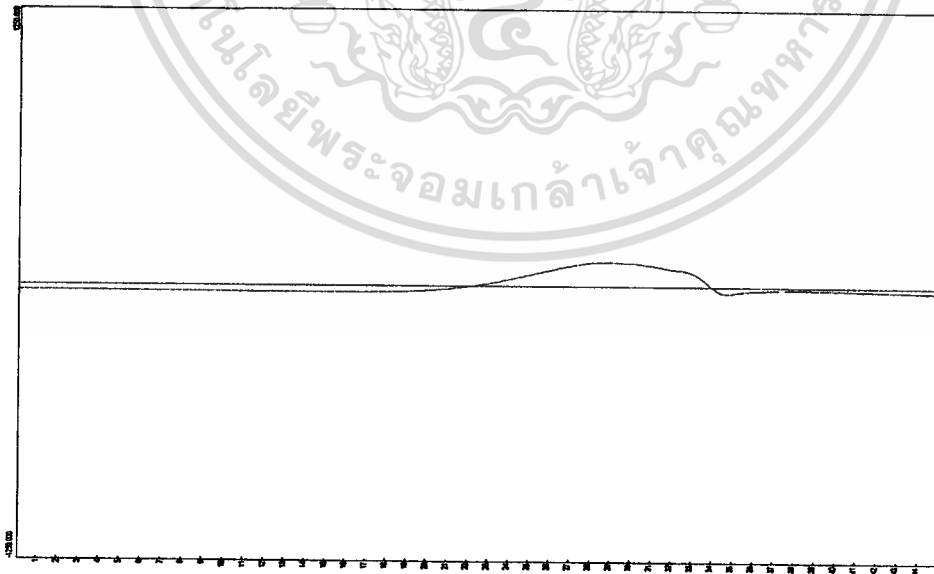


รูปที่ ง.20 แสดงน้ำหนักโมเล็กุลของ rT100 220-6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

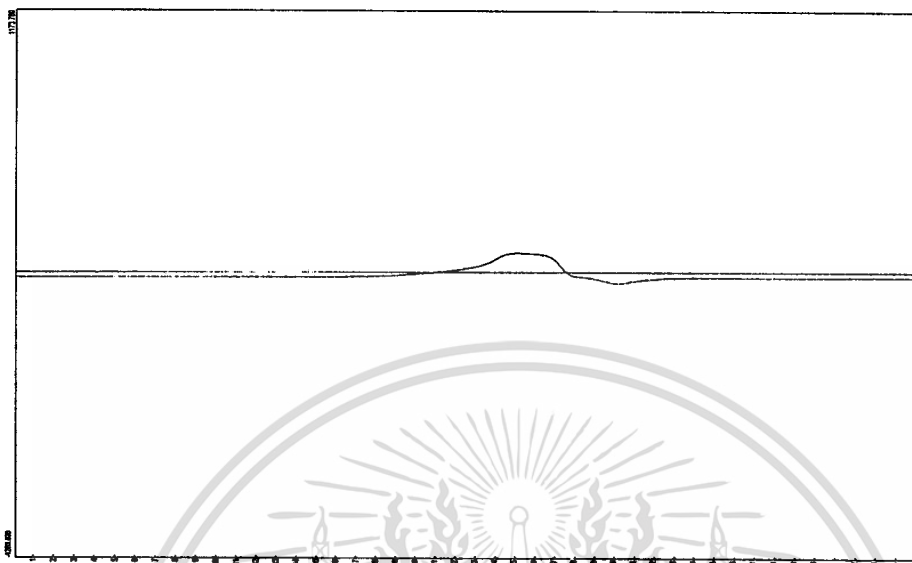


รูปที่ ง.21 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT100 220-12

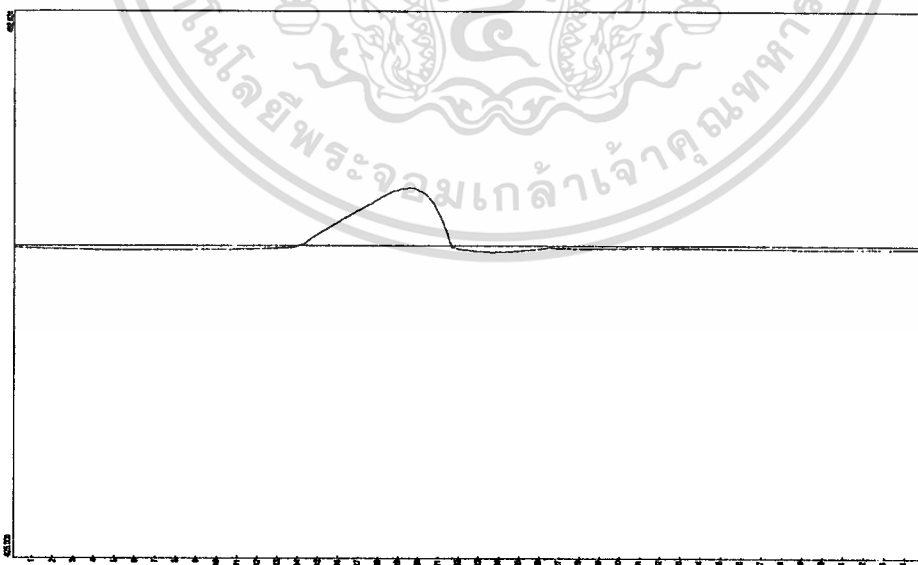


รูปที่ ง.22 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT100 230-1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

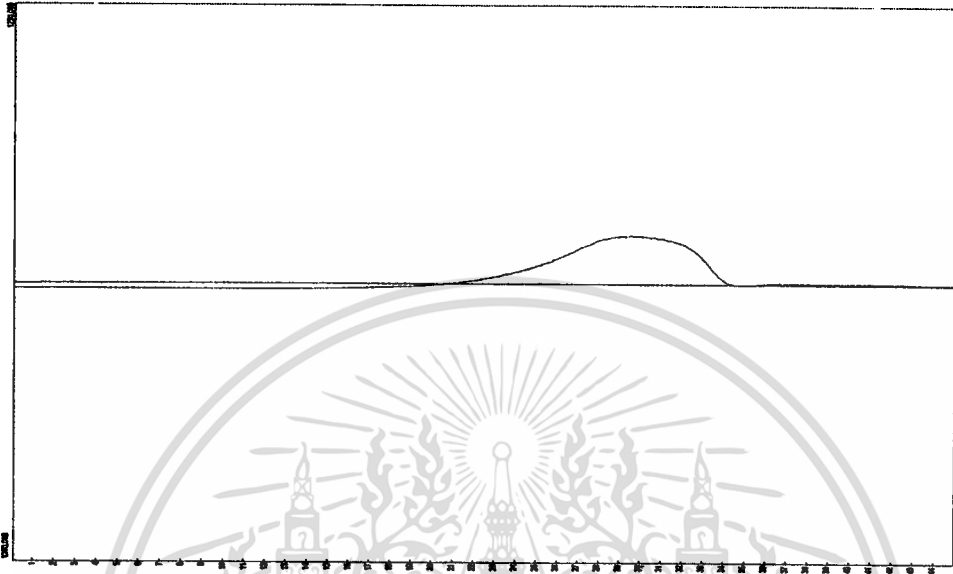


รูปที่ ง.23 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT100 230-3

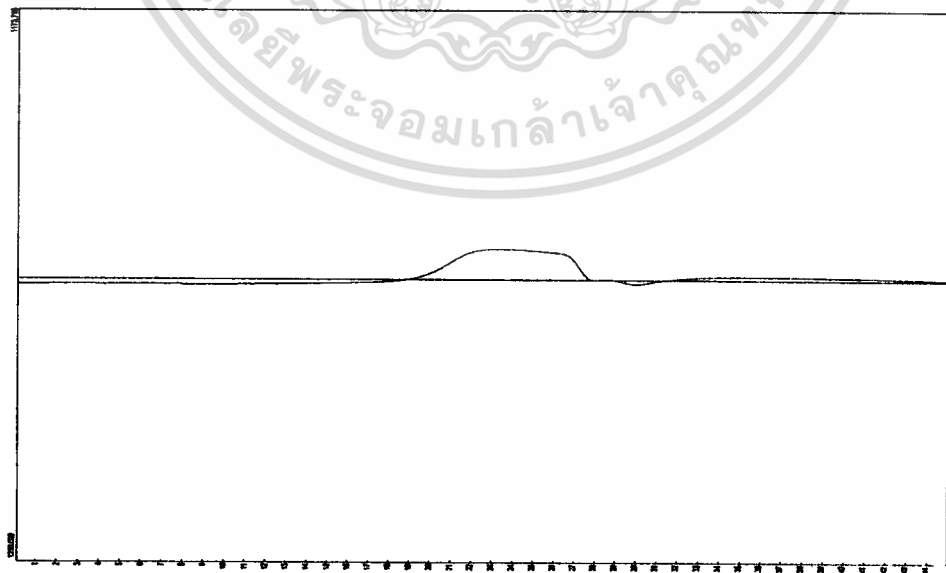


รูปที่ ง.24 แสดงน้ำหนัก โมเลกุลของ rT100 230-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



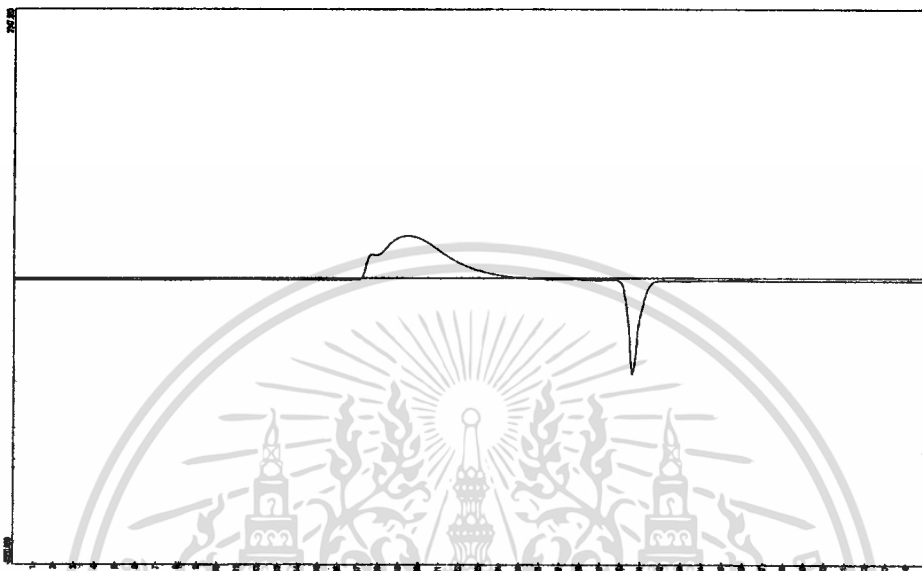
รูปที่ ง.25 แสดงหน้าหนักโมเลกุลของ rT100 240-1



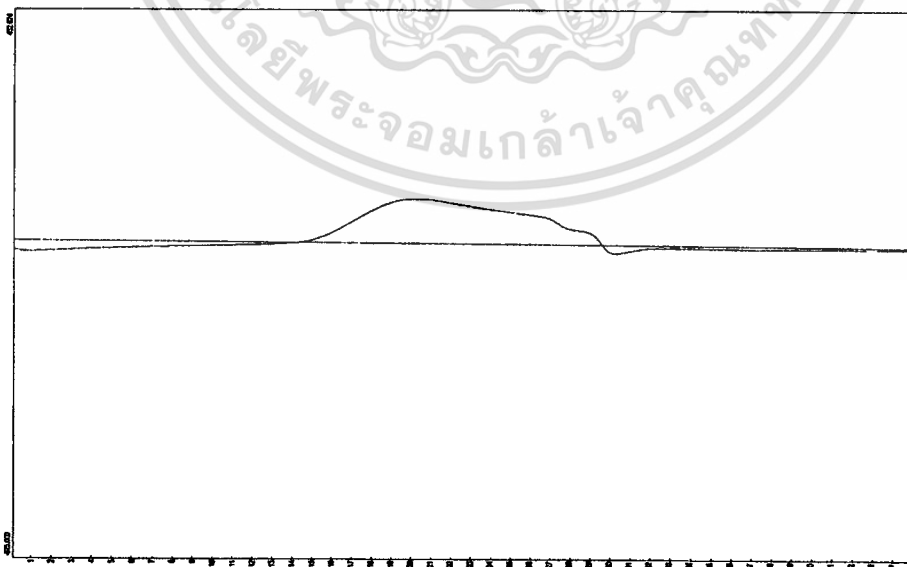
รูปที่ ง.26 แสดงหน้าหนักโมเลกุลของ rT100 240-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

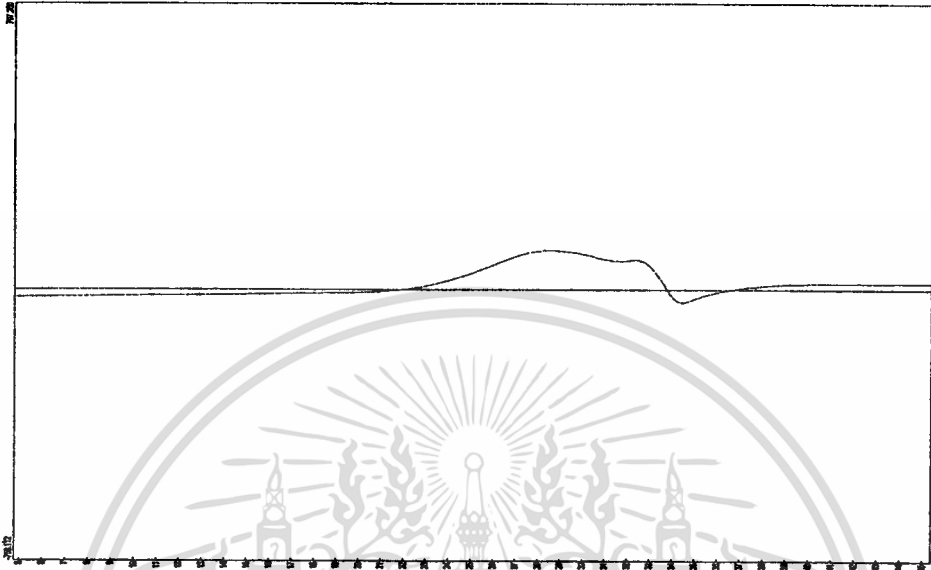


รูปที่ ง.27 แสดงหน้าหลักไมโครชิปของ rT100 240-6

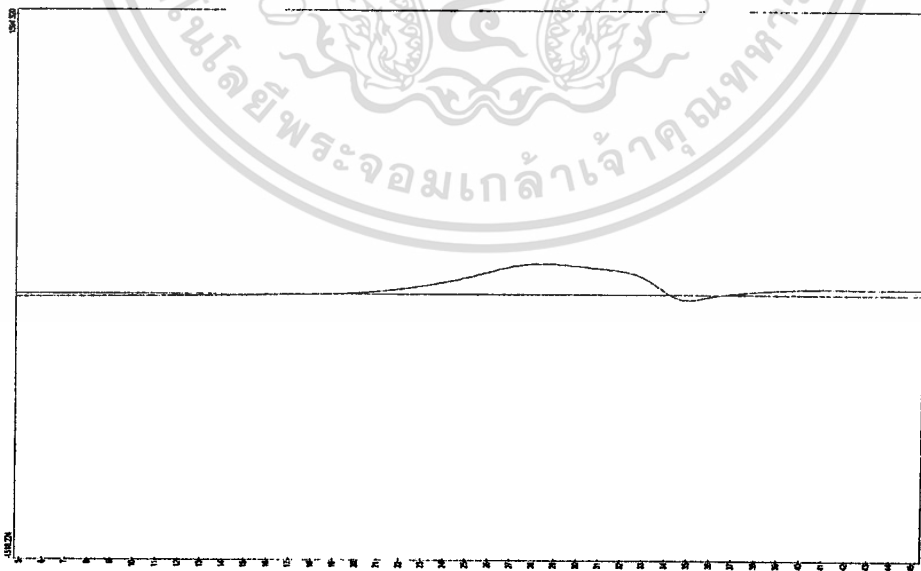


รูปที่ ง.28 แสดงหน้าหลักไมโครชิปของ rT100 240-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

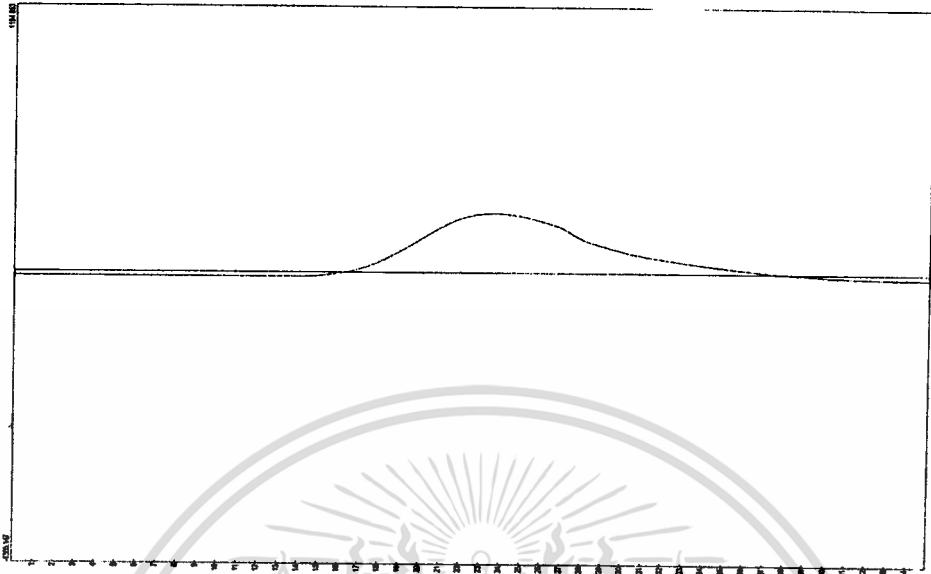


รูปที่ ง.29 แสดงหน้าหนักโมเดลของ rTO 170-1

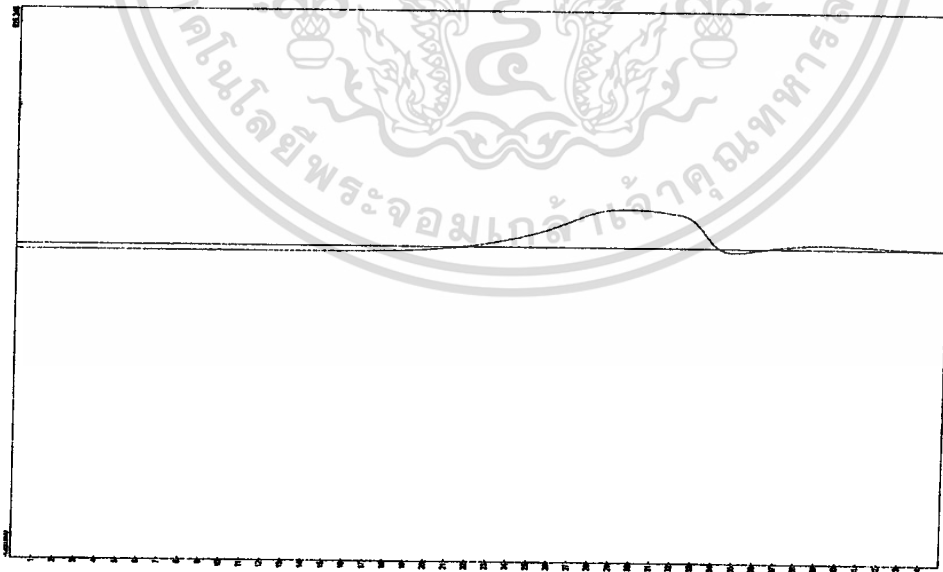


รูปที่ ง.30 แสดงหน้าหนักโมเดลของ rTO 170-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

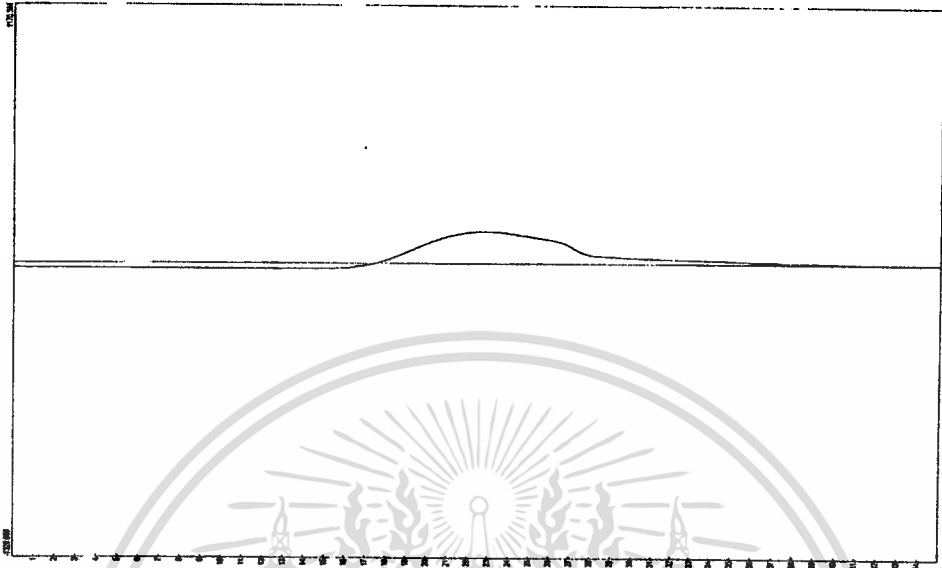


รูปที่ ง.31 แสดงน้ำหนักรโมเลกุลของ rTO 170-12

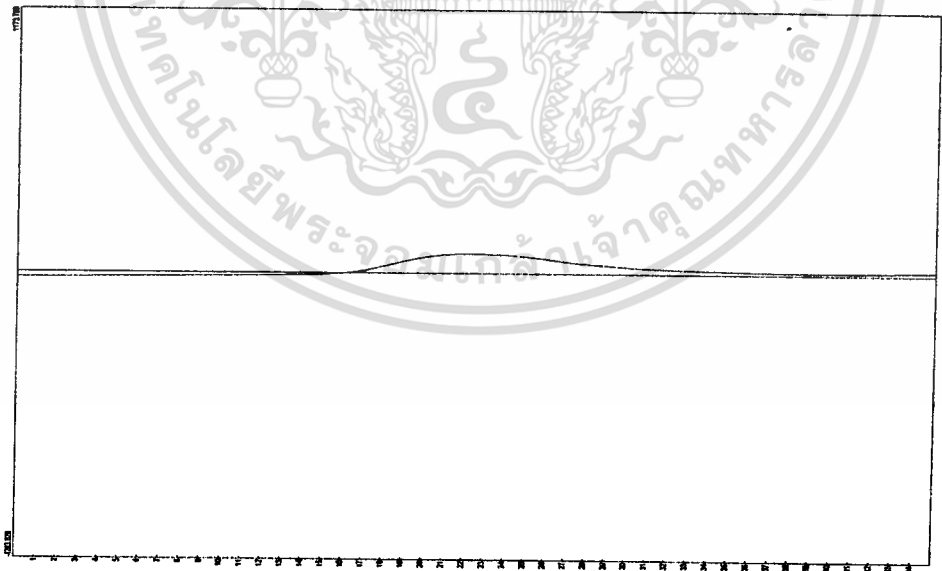


รูปที่ ง.32 แสดงน้ำหนักรโมเลกุลของ rTO 180-1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

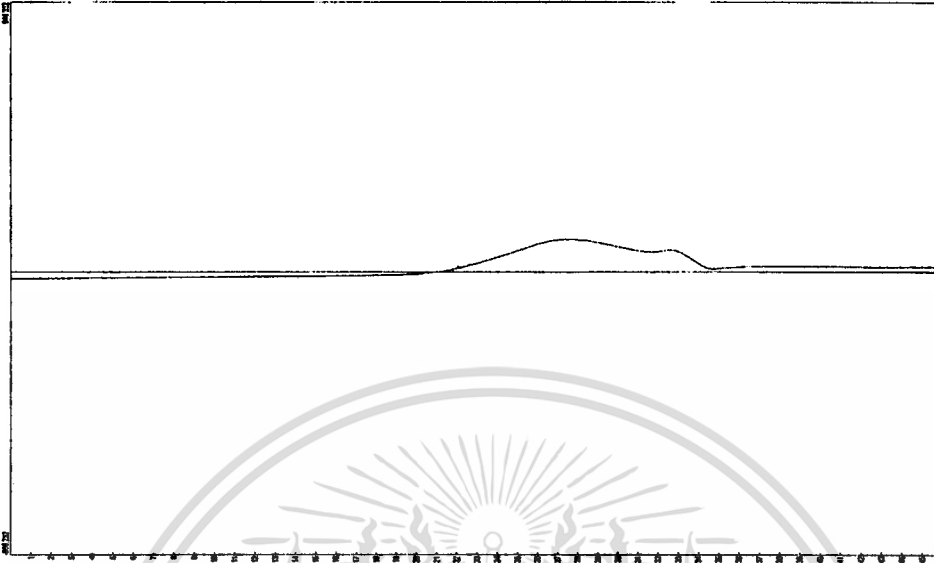


รูปที่ ง.33 แสดงน้ำหนักโมเดลของ rTO 180-6

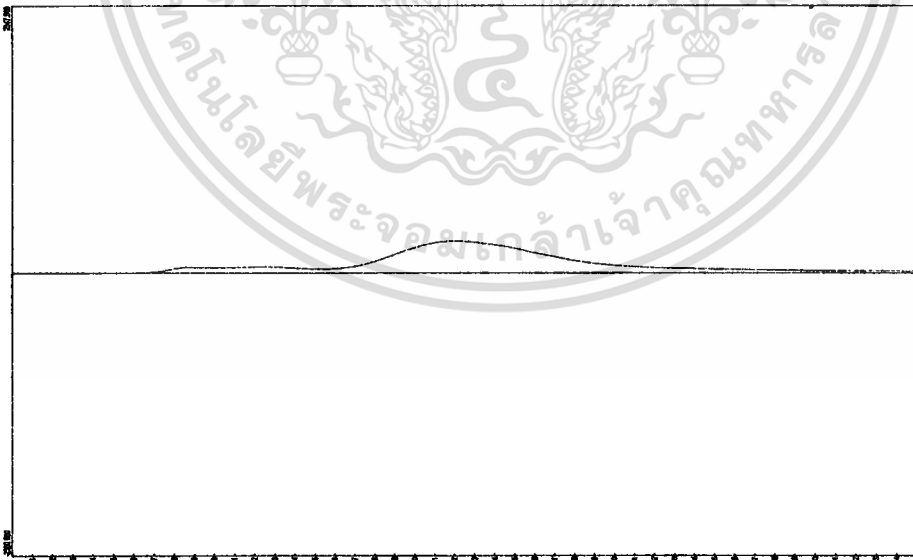


รูปที่ ง.34 แสดงน้ำหนักโมเดลของ rTO 180-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

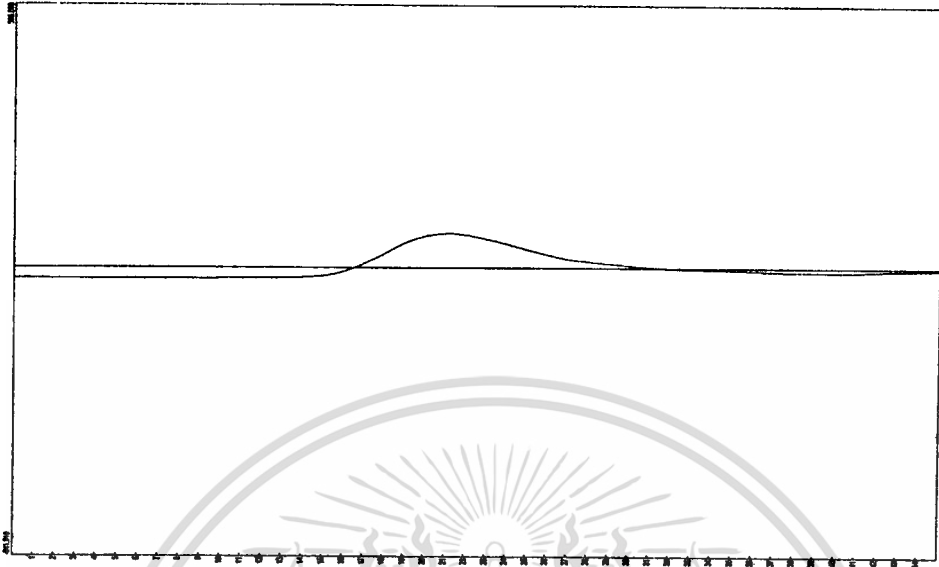


รูปที่ ง.35 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT0 190-1



รูปที่ ง.36 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT0 190-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

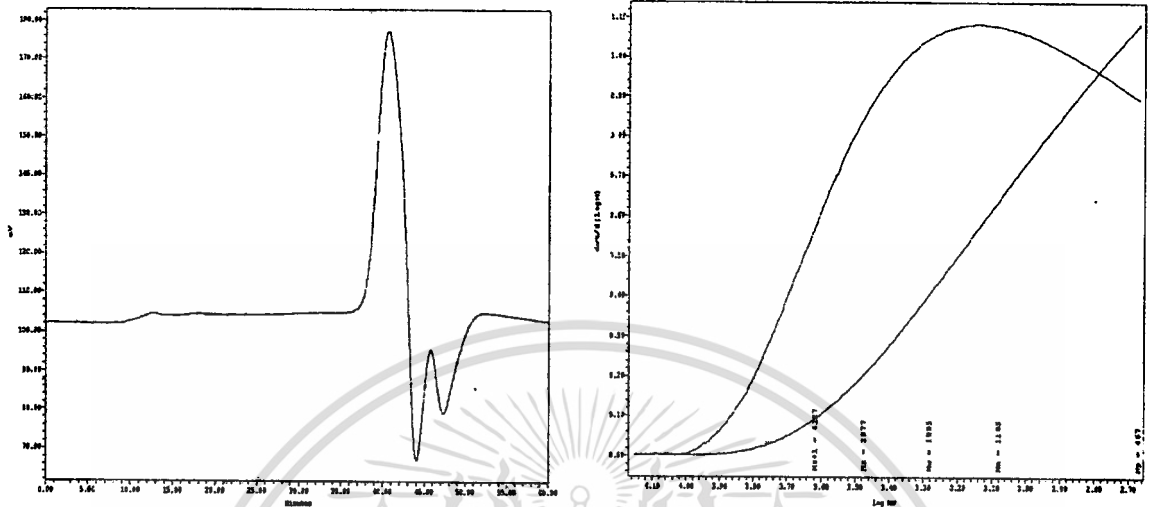


รูปที่ ๓.๓๗ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rTO 190-6

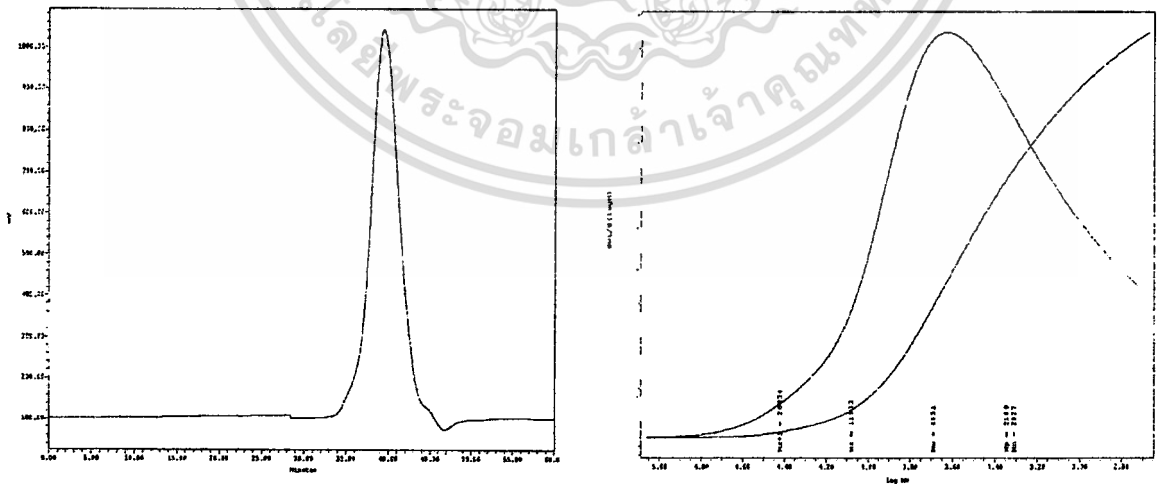


รูปที่ ๓.๓๘ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rTO 190-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

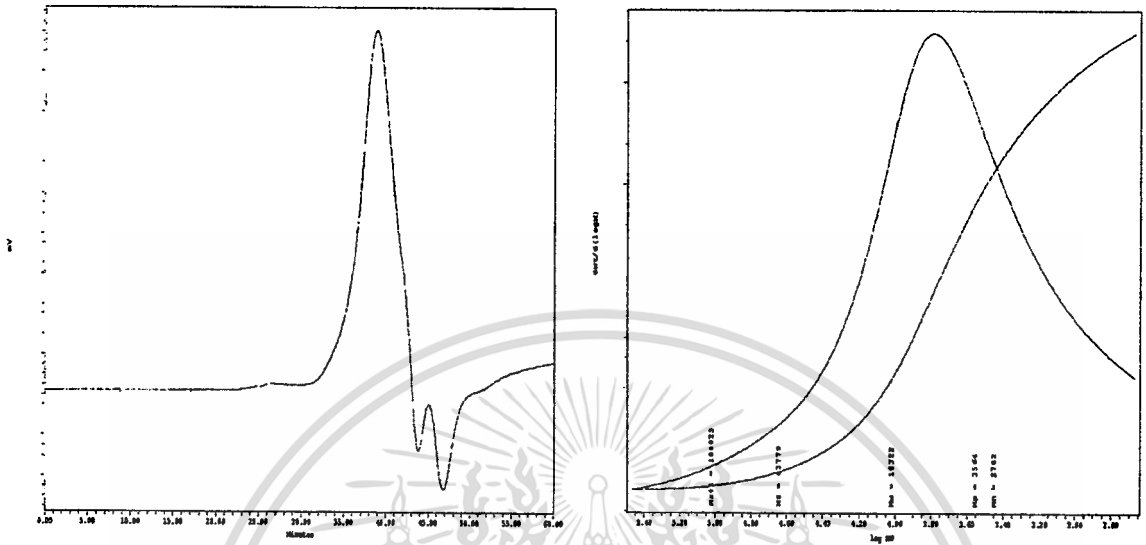


รูปที่ 39 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT30 190-1

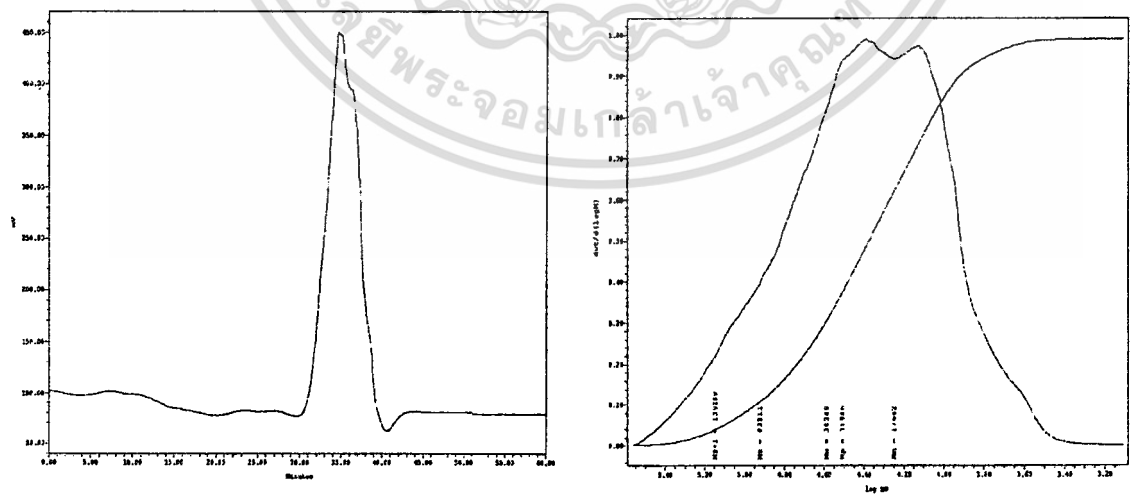


รูปที่ 40 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT30 190-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

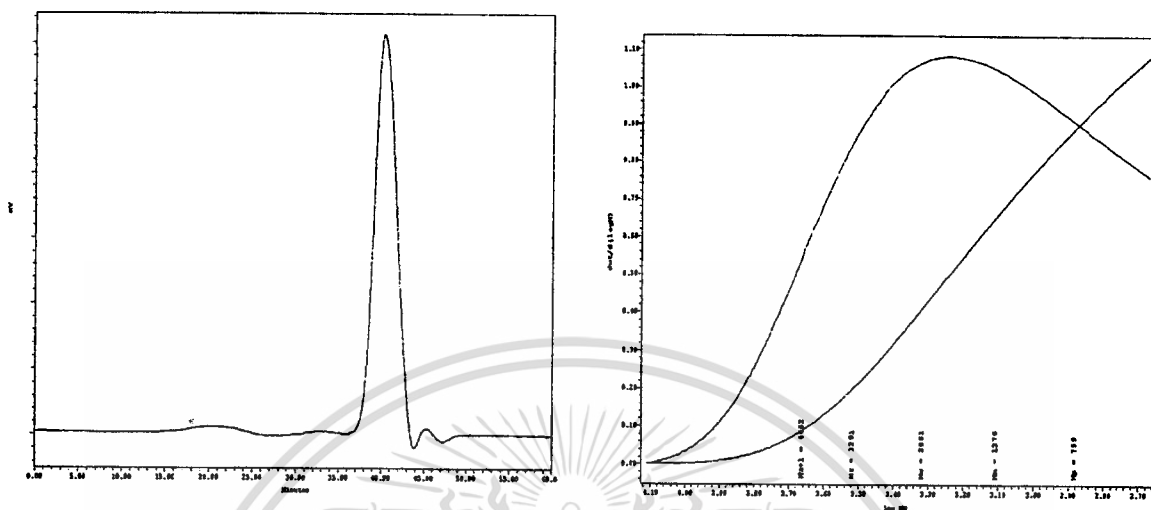


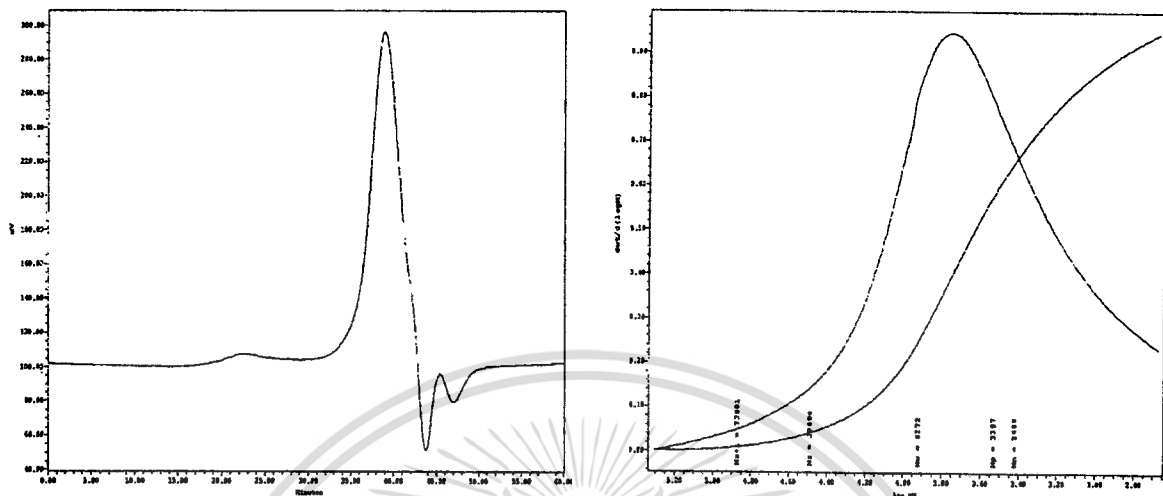
รูปที่ ๓.๔๑ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT30 190-6



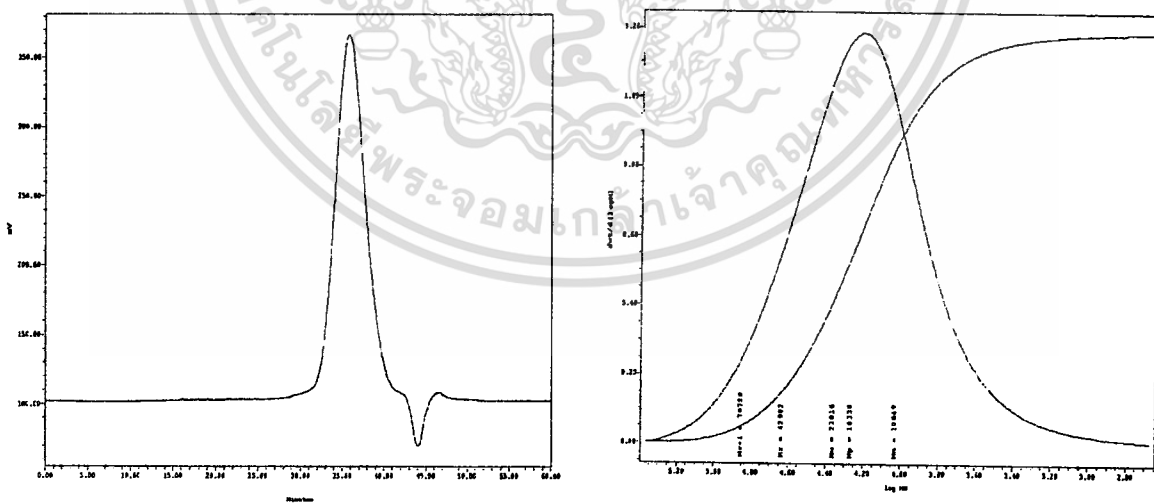
รูปที่ ๓.๔๒ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT30 190-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



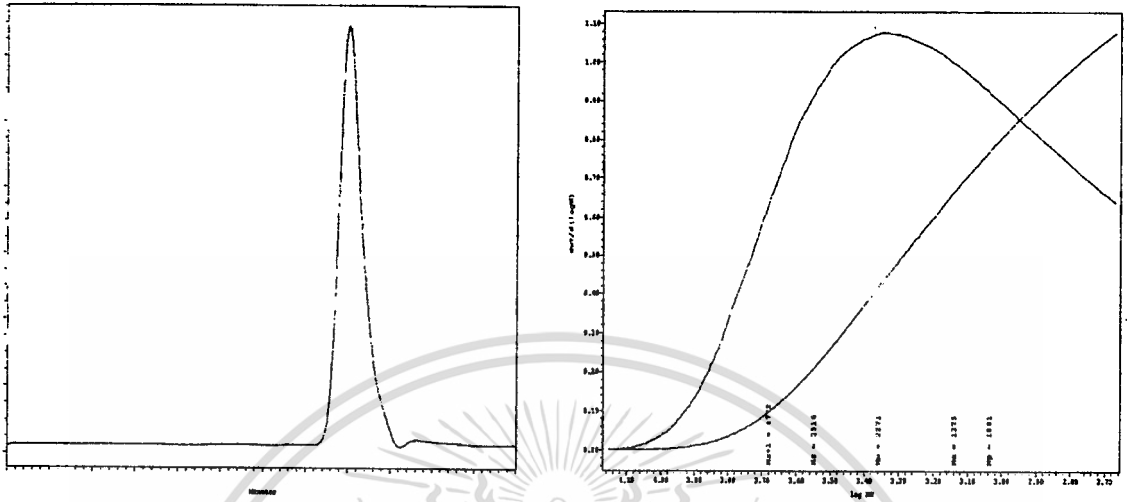


รูปที่ ง.45 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT40 190-6

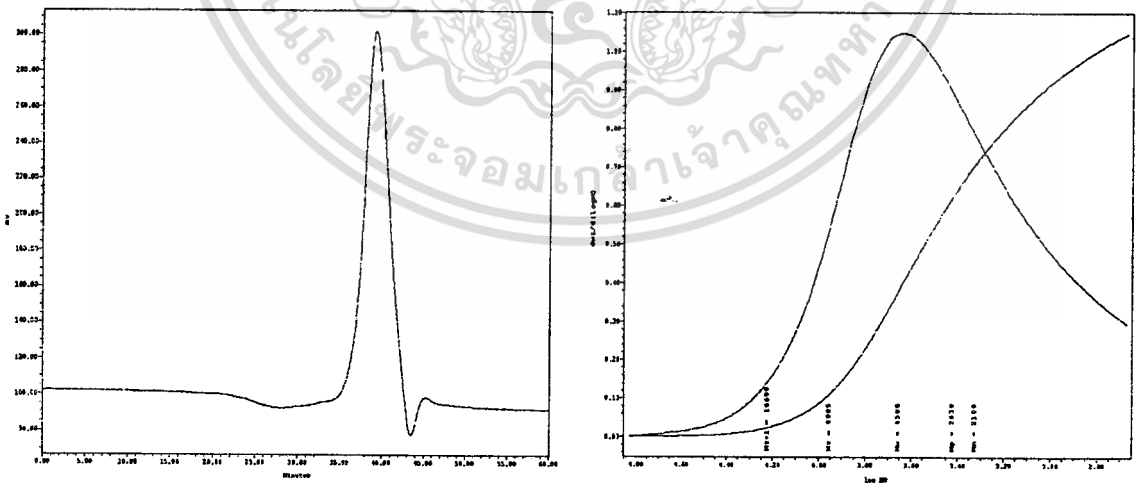


รูปที่ ง.46 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT40 190-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

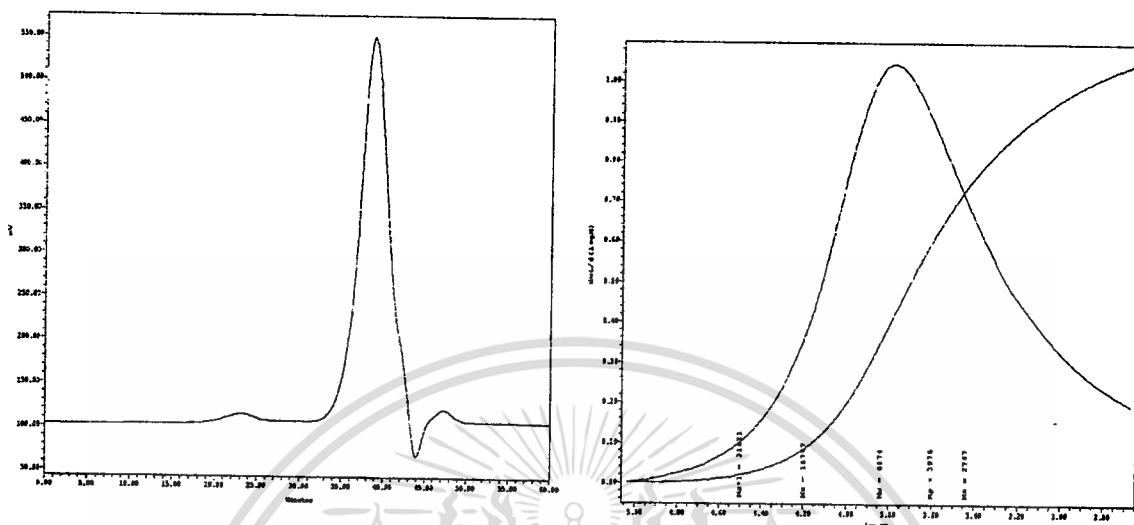


รูปที่ ๔.๔๗ แสดงน้ำหนัก โมเลกุลของ rT50 200-1

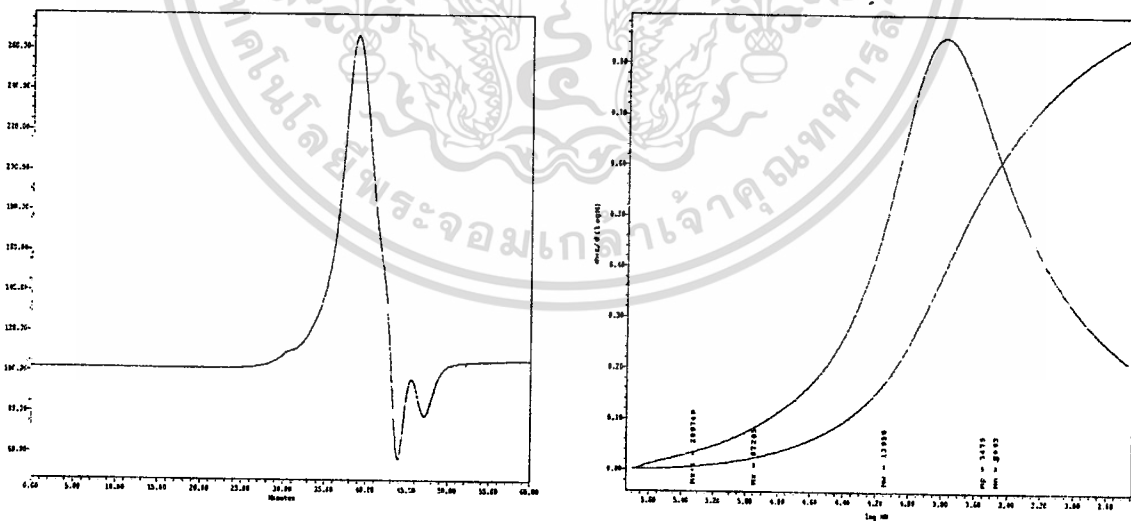


รูปที่ ๔.๔๘ แสดงน้ำหนัก โมเลกุลของ rT50 200-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

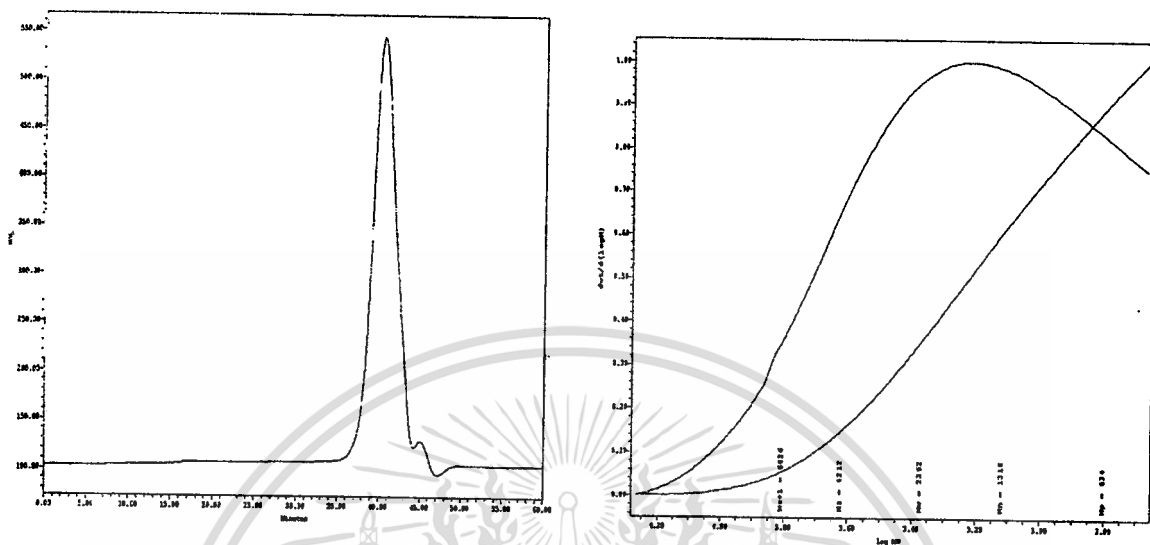


รูปที่ ง.49 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT50 200-6

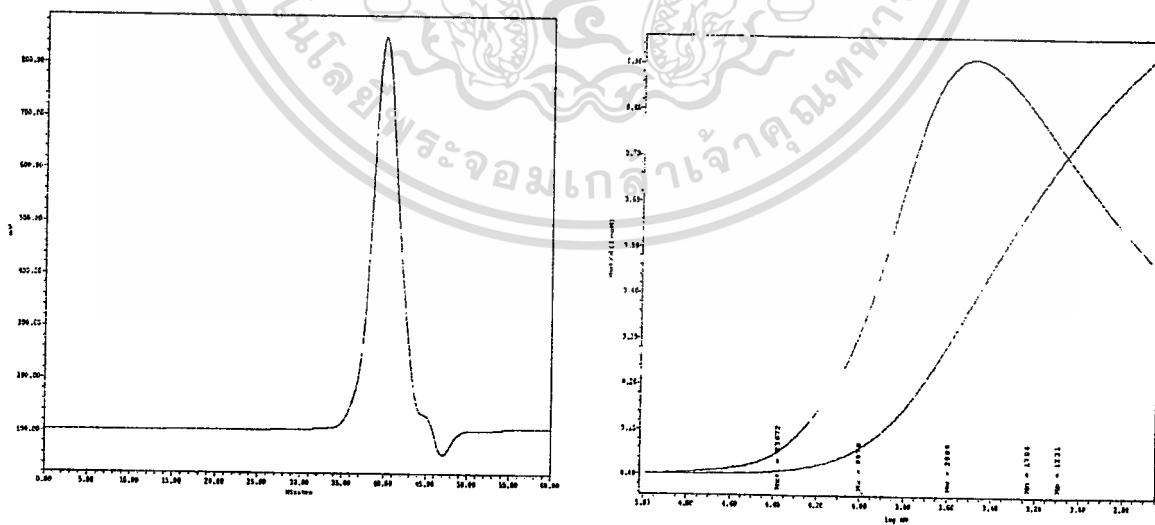


รูปที่ ง.50 แสดงน้ำหนัก โมเลกุลของ rT50 200-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

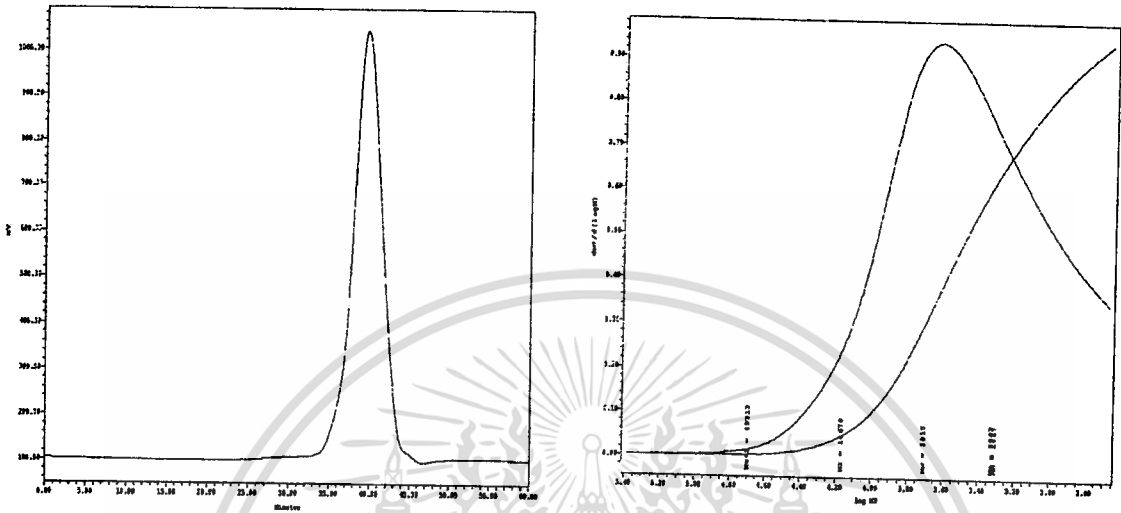


รูปที่ ๕.๕๑ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT60 200-1

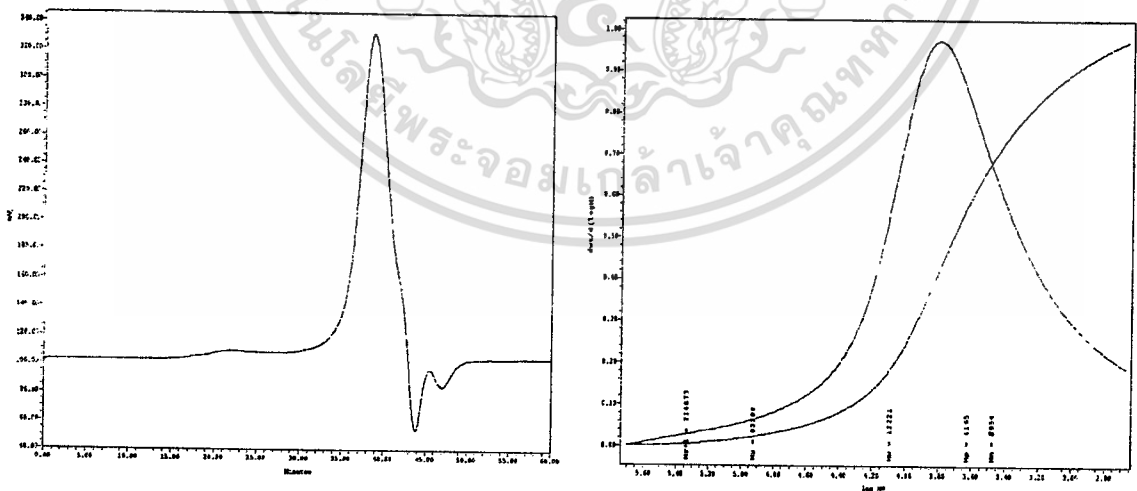


รูปที่ ๕.๕๒ แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT60 200-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

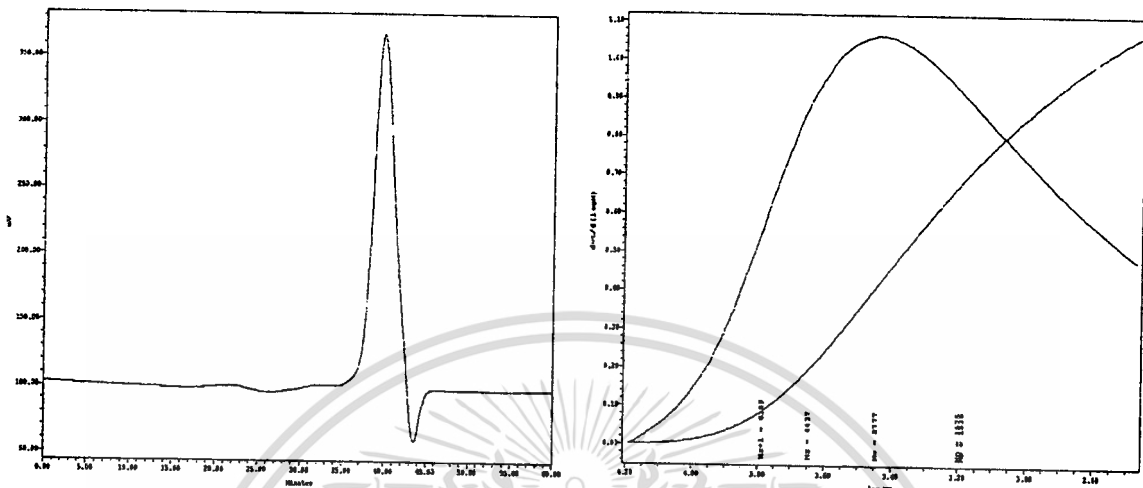


รูปที่ 5.53 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT60 200-6

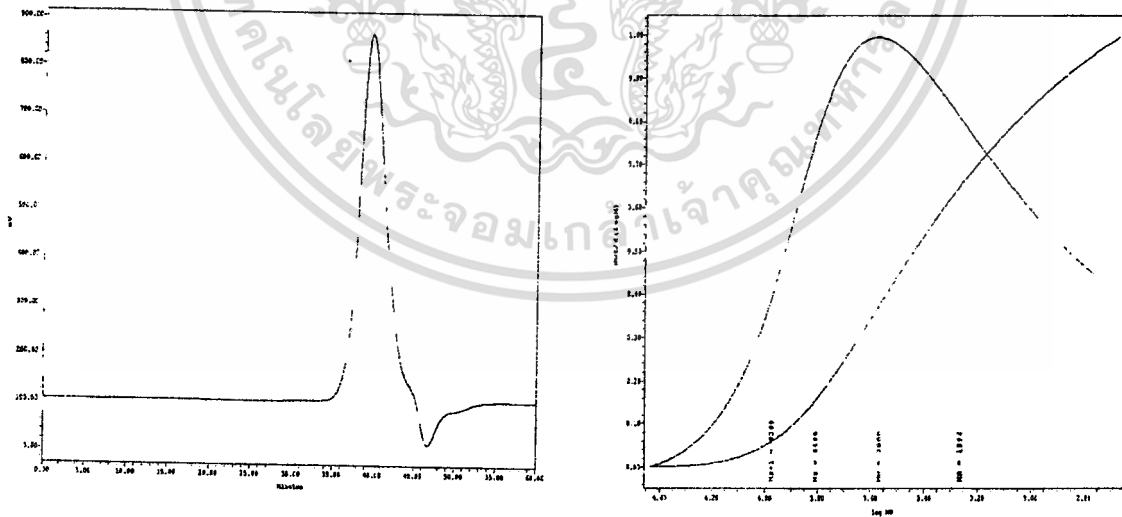


รูปที่ 5.54 แสดงน้ำหนัก โมเลกุลของ rT60 200-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

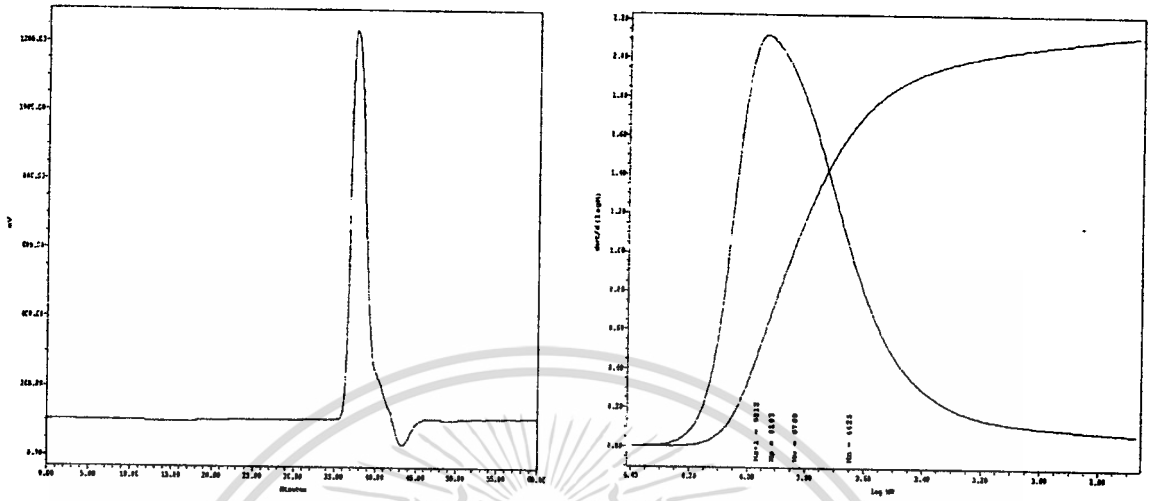


รูปที่ ๓.55 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT70 200-1

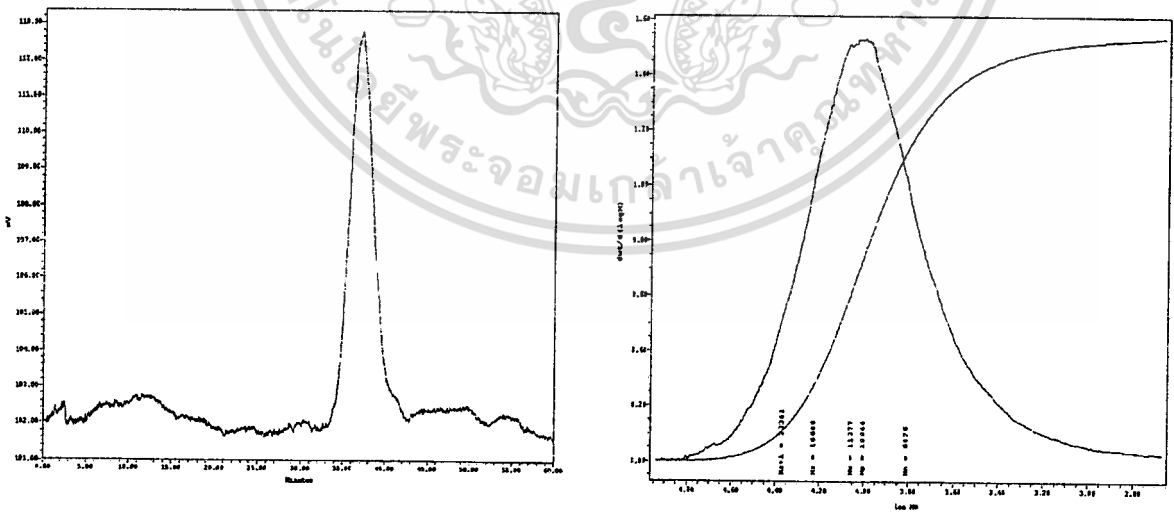


รูปที่ ๓.56 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT70 200-3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ง.57 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT70 200-6



รูปที่ ง.58 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ rT70 200-12

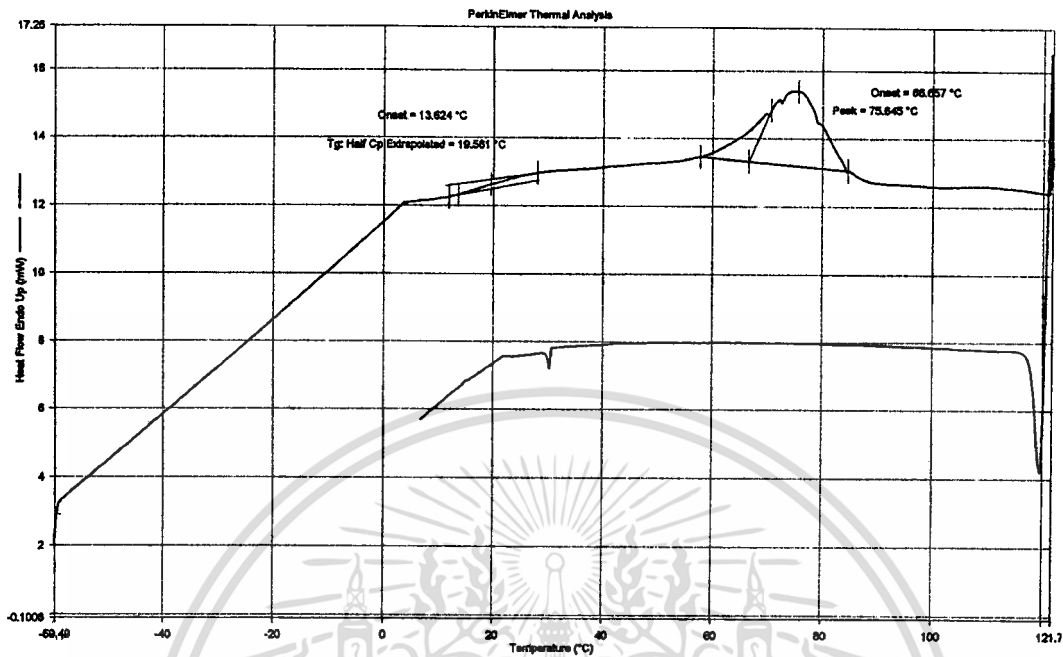
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

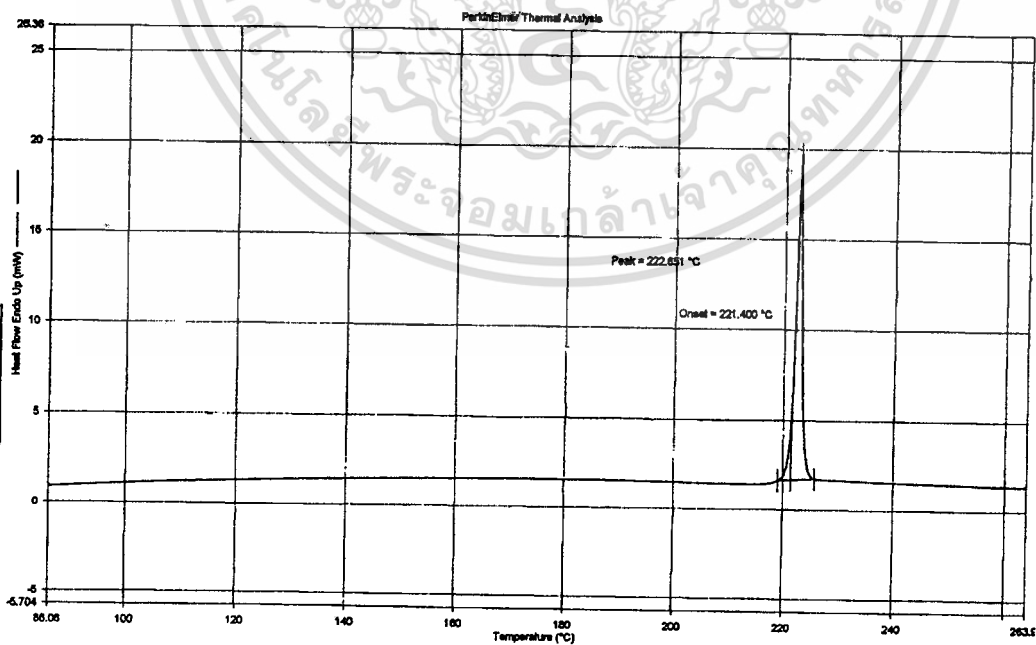
โปรแกรมจากเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

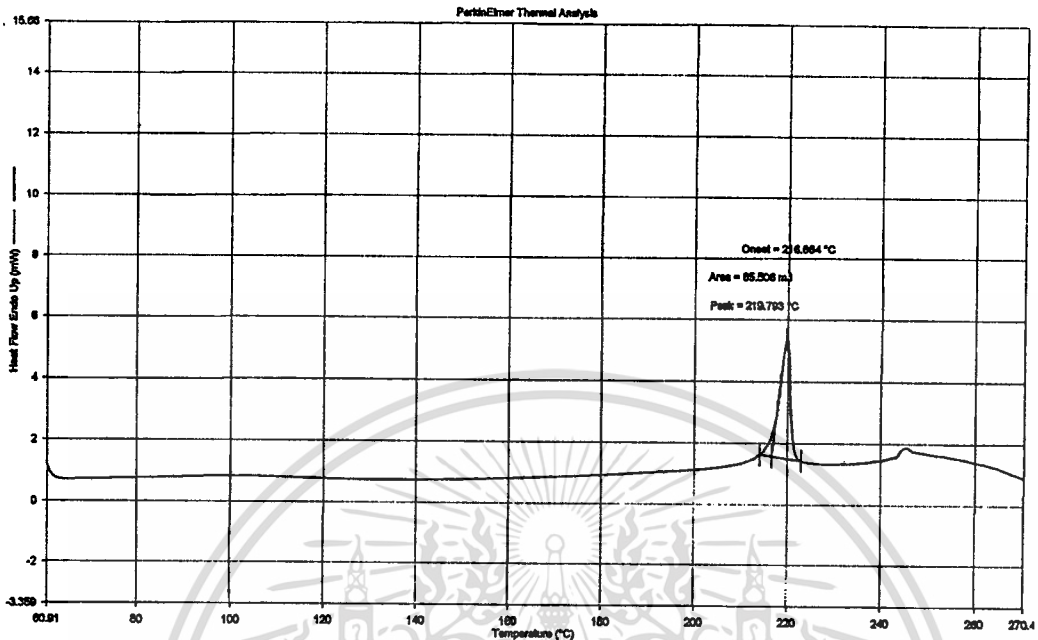


รูปที่ จ.1 DSC ไคอะแกรมของ T100

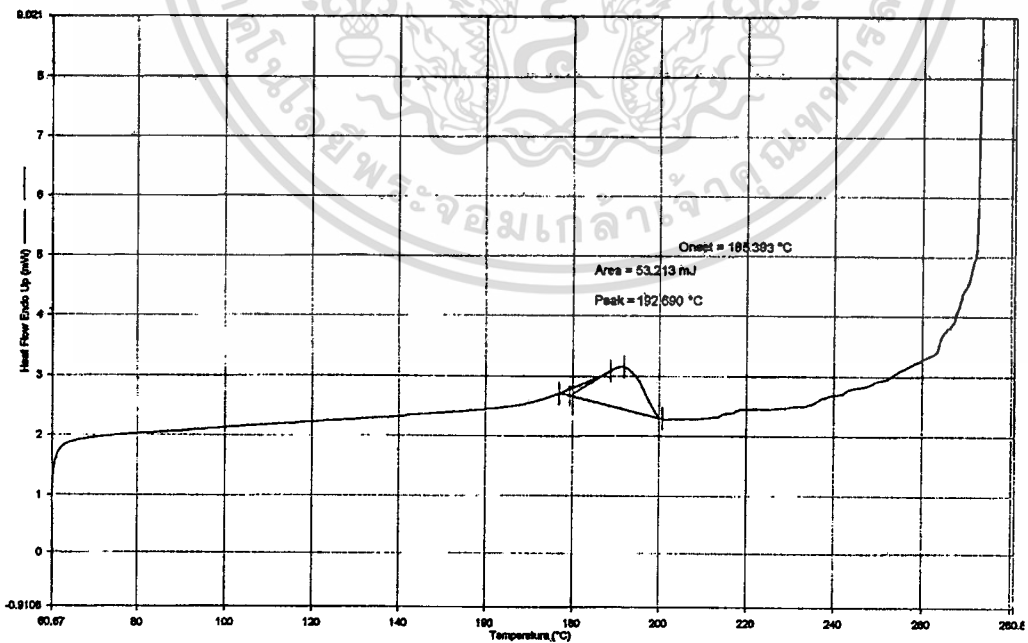


รูปที่ จ.2 DSC ไคอะแกรมของ T100c

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

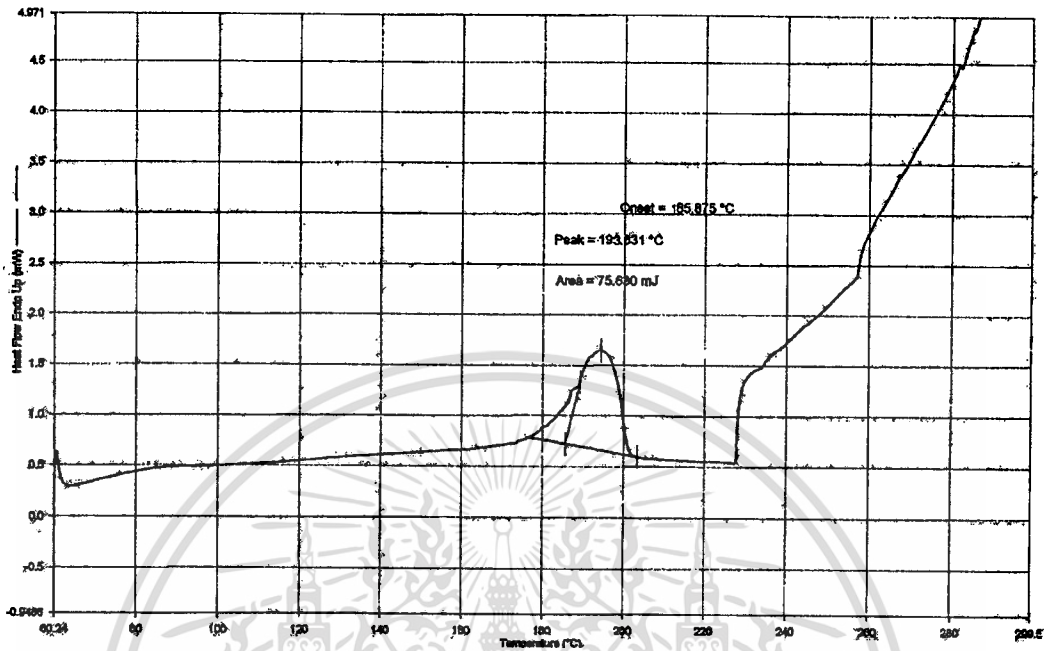


รูปที่ 3 DSC ไดอะแกรมของ T100cb

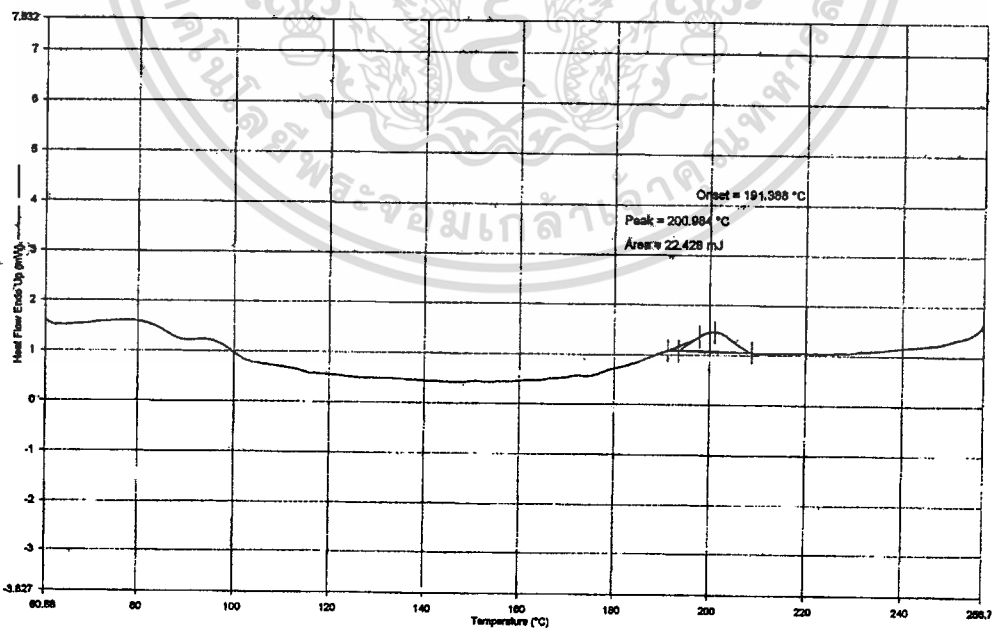


รูปที่ 4 DSC ไดอะแกรมของ T30c

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

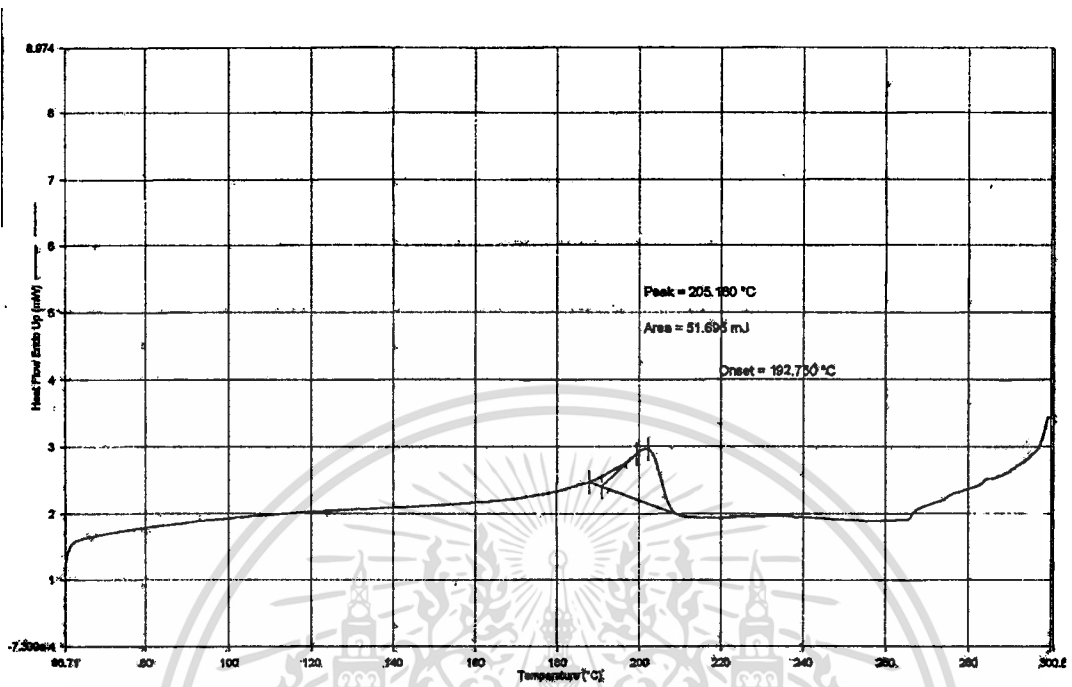


รูปที่ จ.5 DSC ไคอะแกรมของ T40c

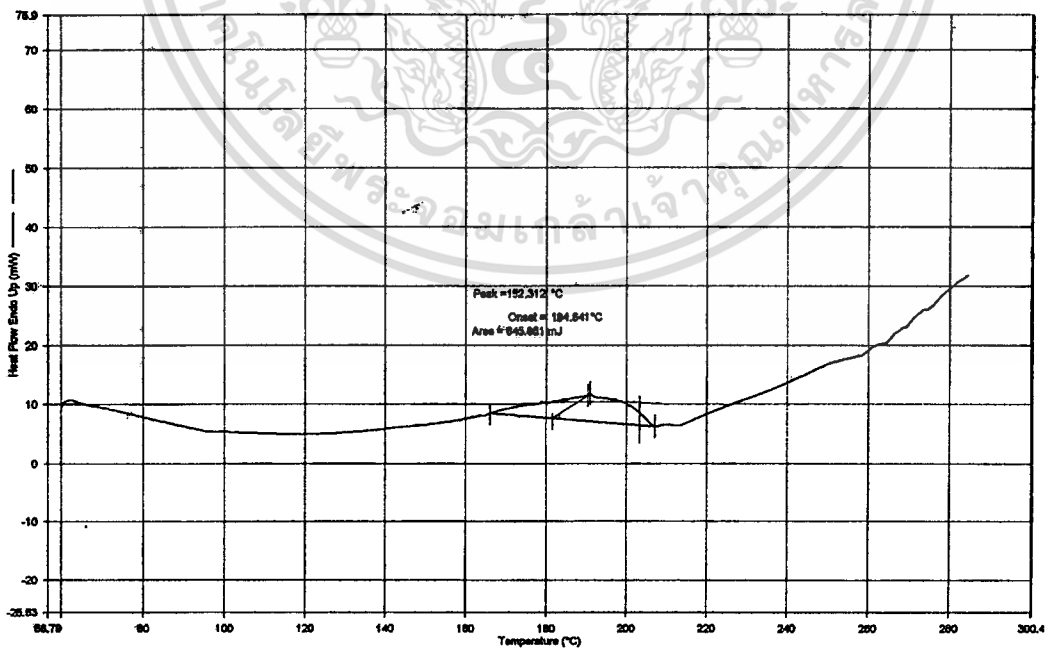


รูปที่ จ.6 DSC ไคอะแกรมของ T60c

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

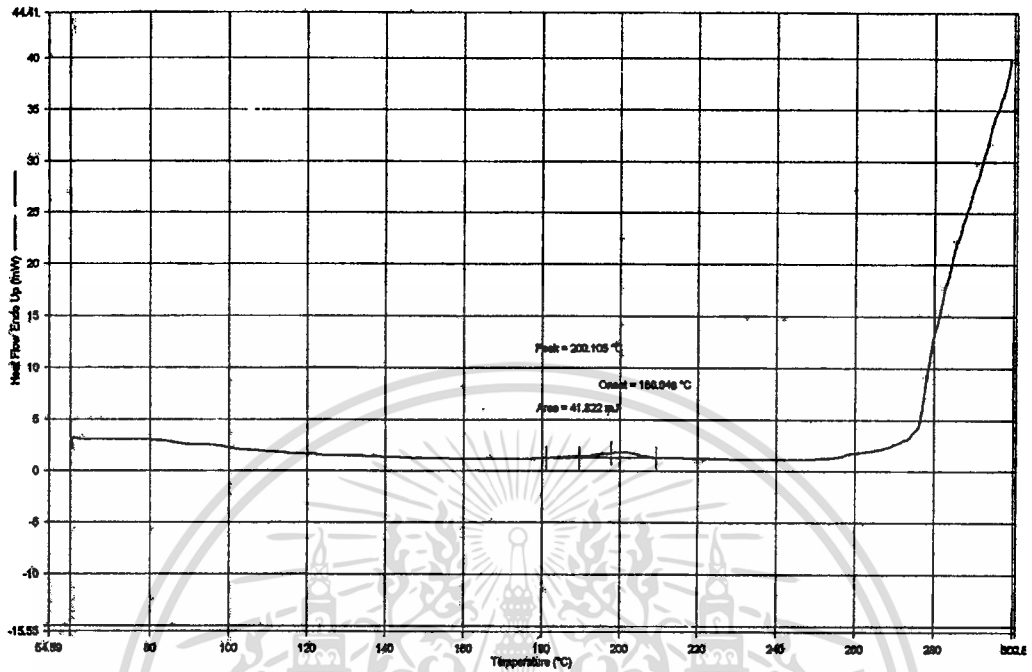


รูปที่ จ.7 DSC ไคอะแกรมของ T70c

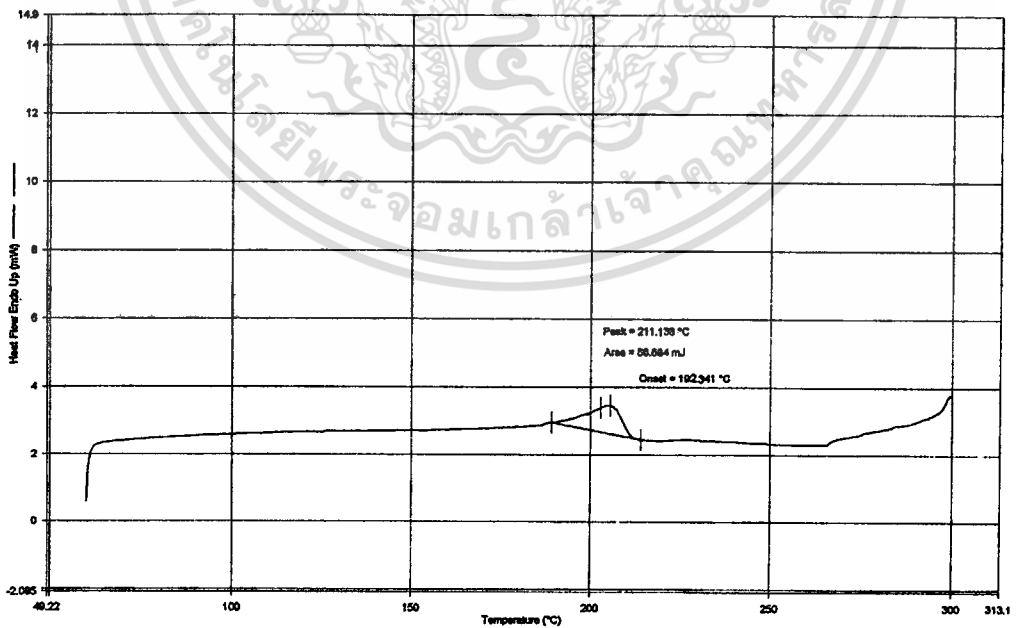


รูปที่ จ.8 DSC ไคอะแกรมของ cT30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

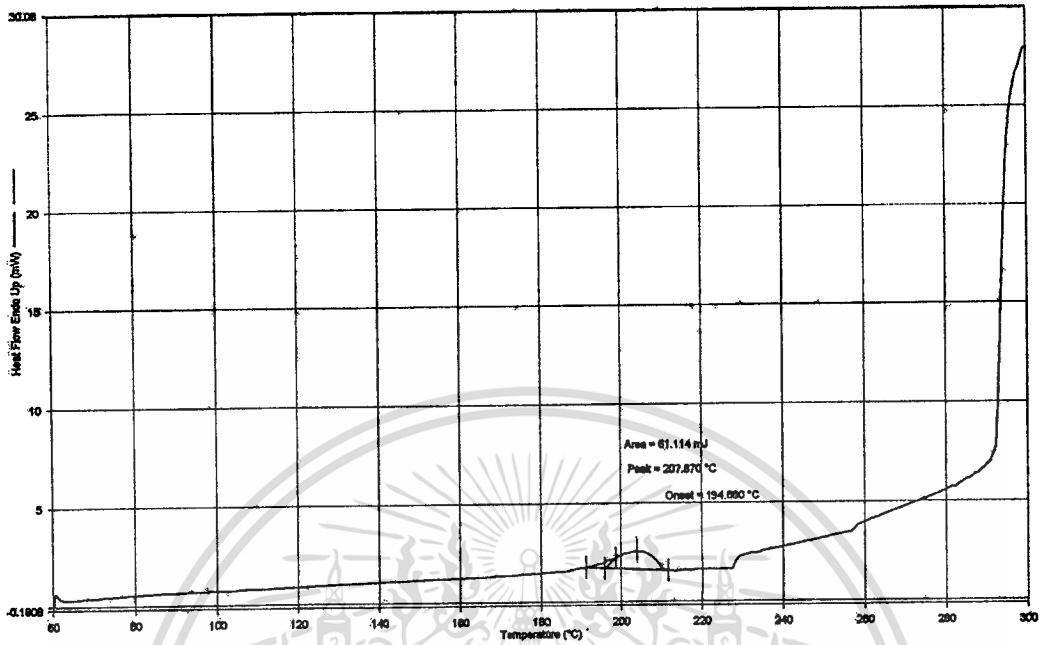


รูปที่ จ.9 DSC ไดอะแกรมของ cT40

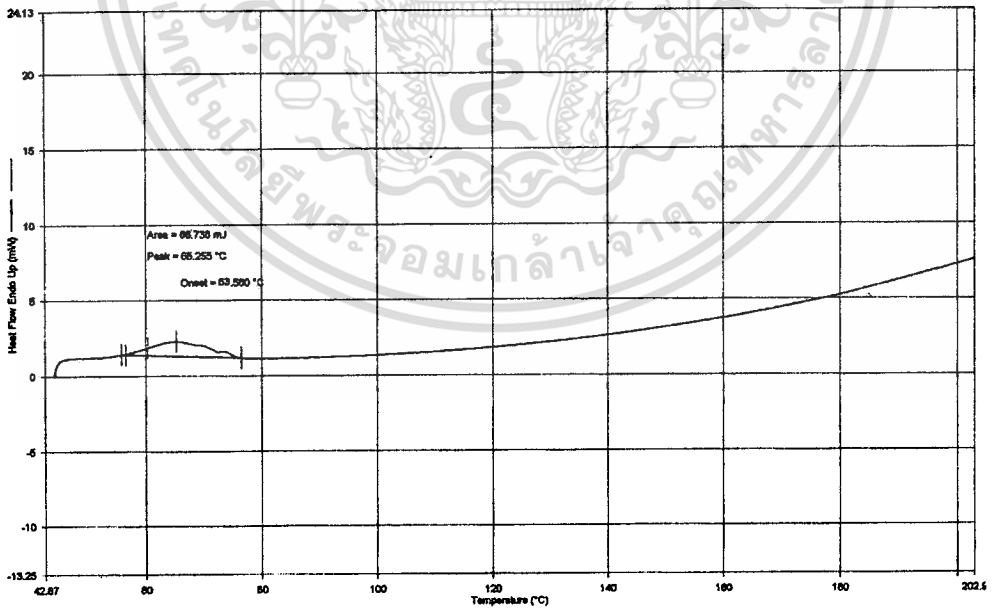


รูปที่ จ.10 DSC ไดอะแกรมของ cT60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

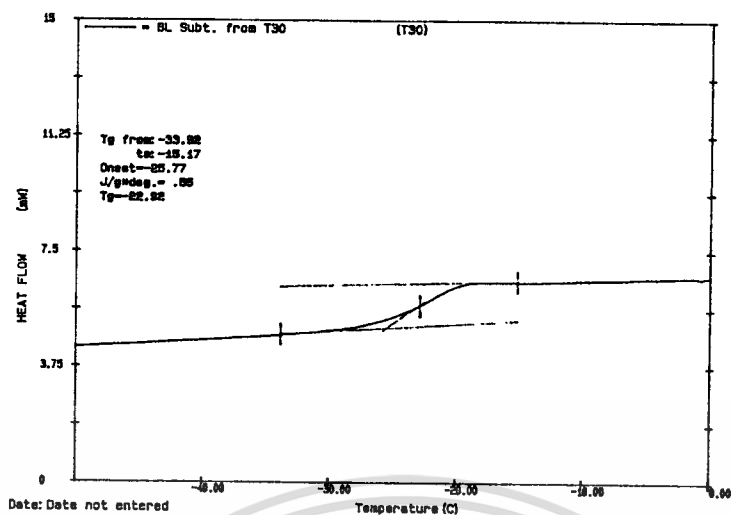


รูปที่ จ.11 DSC ไคอะแกรมของ cT70



รูปที่ จ.12 DSC ไคอะแกรมของ rT100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ จ.13 DSC ไดอะแกรมของ rT70



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

นางสาวทัศนีย์ อินทวิเชียร เกิดเมื่อวันที่ 3 มิถุนายน พ.ศ. 2521 ที่โรงพยาบาลรามาริบดี จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาวិทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้