

การสังเคราะห์เอสเทอร์โอลิโกเมอร์แบบวงด้วยเทคนิคโพลิเมอร์ไรเซชันแบบ  
เปิดวง และการประยุกต์ในปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง

SYNTHESIS OF CYCLIC OLIGOESTER BY  
CYCLODEPOLYMERIZATION TECHNIQUE AND ITS APPLICATION  
FOR RING-OPENING POLYMERIZATION

พิทยา เหลืองวนิชประภา  
PITTAYA LOUNGVANIDPRAPA

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีโพลีเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2546

ISBN 974-324-005-2

การสังเคราะห์เอสเทอร์โพลิโกเมอร์แบบวงด้วยเทคนิคดีพอลิเมอไรเซชันแบบ  
เปิดวง และการประยุกต์ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

SYNTHESIS OF CYCLIC OLIGOESTER BY  
CYCLODEPOLYMERIZATION TECHNIQUE AND ITS APPLICATION  
FOR RING-OPENING POLYMERIZATION



พิทยา เหลืองวนิชประภา  
PITTAYA LOUNGVANIDPRAPA

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน **48935**  
วัน, เดือน, ปี **13** ส.ค. 2547

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
บัณฑิตวิทยาลัย  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2546

ISBN 974-324-905-2

SYNTHESIS OF CYCLIC OLIGOESTER BY  
CYCLODEPOLYMERIZATION TECHNIQUE AND ITS APPLICATION  
FOR RING-OPENING POLYMERIZATION

PITTAYA LOUNGVANIDPRAPA

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

ISBN 974-324-905-2

COPYRIGHT 2003

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES





KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

**บัณฑิตวิทยาลัย**  
**สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง**  
**ใบรับรองวิทยานิพนธ์**

---

**หัวข้อวิทยานิพนธ์**      การสังเคราะห์เอสเทอร์โอลิโกเมอร์แบบวงด้วยเทคนิคคีโพลิเมอไรเซชันแบบปิดวง  
และการประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง  
SYNTHESIS OF CYCLIC OLIGOESTER BY CYCLODEPOLYMERIZATION  
TECHNIQUE AND ITS APPLICATION FOR RING-OPENING  
POLYMERIZATION

**ชื่อนักศึกษา**            นายพิทยา เหลืองวนิชประภา  
**รหัสประจำตัว**            43065608  
**ปริญญา**                    วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
**สาขาวิชา**                เทคโนโลยีพอลิเมอร์  
**อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์**    ดร.ภัทราวุธ            มนต์วิเศษ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ตะวัน	สุชน้อย	
รศ.ดร.ปราณี	ภิญโญชีพ	
ดร.ชลลดา	ฤตวิรุพห์	
ดร.ภัทราวุธ	มนต์วิเศษ	

วัน/เดือนปี ที่สอบ 29 กันยายน 2546 เวลา 10.30-12.30 น.  
สถานที่สอบ ณ อาคารจุฬารามวลัยลักษณ์ 1 ชั้น 6 ห้อง 602

  
บัณฑิตวิทยาลัยรับรองแล้ว  
(รศ.ดร.บุญวัฒน์ อัครชู)  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่..... 2 .....เดือน..... ธันวาคม..... พ.ศ..... 2546.....

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์เอสเทอร์โอลิโกเมอร์แบบวง ด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง และการ ประยุกต์ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง
นักศึกษา	นายพิทยา เหลืองวนิชประภา
รหัสประจำตัว	43065608
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีพอลิเมอร์
พ.ศ.	2546
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	ดร.ภัทธราช มนต์วิเศษ

### บทคัดย่อ

การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบวงโอลิโกเอสเทอร์ [-อะดิเปต (C-PEA), -ไอโซพทาเลต (C-PEI) และเทเรพทาเรต (C-PET)] ทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูง ซึ่งมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย และเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์สารประกอบวงที่ได้นำไปวิเคราะห์สมบัติโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FTIR) เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (NMR) เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ (MS) เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC) เครื่องเจลเพอเมอชันโครมาโทกราฟี (GPC) และ Ubbelohde viscometer จากการทดลอง C-PEA สามารถสังเคราะห์ที่อัตราส่วน 1:20 เวลาปฏิกิริยา 5 วัน (51% ผลผลิต)  $M_w < 467$ ,  $T_m = 46^\circ\text{C}$  และประกอบด้วยวงมอนอเมอร์ วงไดเมอร์และวงไตรเมอร์ การทดลอง C-PEI สามารถสังเคราะห์ที่อัตราส่วน 1:10 เวลาปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง (44% ผลผลิต) โดย C-PEI ละลายใน THF และ  $\text{CHCl}_3$  มี  $M_w$  อยู่ในช่วง 380-2550,  $T_m = 319-327^\circ\text{C}$  และประกอบด้วยวงมอนอเมอร์และวงไดเมอร์ การทดลอง C-PET สภาวะที่อัตราส่วน 1:40 เวลาปฏิกิริยา 4 วัน มี 81% ผลผลิต C-PET ละลายใน THF และ  $\text{CHCl}_3$  มี  $M_w$  อยู่ในช่วง 800-2100,  $T_m = 225-242^\circ\text{C}$  และประกอบด้วยวงโอลิโกเมอร์ตั้งแต่ 3-9 เมอร์

จากนั้นนำสารประกอบวงไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ (R-PEA, R-PEI และ R-PET) และพอลิเมอร์ร่วม (Co-PEA/PET และ Co-PEI/PET) โดยใช้เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP) ภายใต้สภาวะความเข้มข้นสูง โดยมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์สมบัติโดยใช้เทคนิค FTIR, NMR, MS, DSC, GPC และ Ubbelohde viscometer จากการทดลอง R-PEA มีเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ 99  $M_w$  อยู่ในช่วง 5000-60000,  $T_m = 46^\circ\text{C}$  การทดลอง R-PEI สังเคราะห์ได้ทุกสภาวะ ที่อุณหภูมิ  $290^\circ\text{C}$  เวลา

ปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง (87% ผลิตกัณฑ์)  $T_m=429^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta_{inh}= 8.20 \text{ dL/g}$  R-PEI ไม่ละลาย THF และ  $\text{CHCl}_3$  การทดลอง R-PET สังเคราะห์ได้ทุกสภาวะ ที่อุณหภูมิ  $265^{\circ}\text{C}$  เวลาปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง (96% ผลิตกัณฑ์)  $\eta_{inh}=3.98 \text{ dL/g}$ ,  $T_m= 240^{\circ}\text{C}$  R-PET ไม่ละลาย THF และ  $\text{CHCl}_3$  ผล Co-PEA/PET ทำปฏิกิริยาที่  $250^{\circ}\text{C}$  เวลาปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง (97% ผลิตกัณฑ์) มี  $M_w=46000$  ไม่มี  $T_m$  จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ ผล Co-PEI/PET ทำปฏิกิริยาที่  $290^{\circ}\text{C}$  เวลาปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง (70% ผลิตกัณฑ์) มี  $T_d= 415^{\circ}\text{C}$  และ  $\eta_{inh}=28.92 \text{ dL/g}$

Thesis title	Synthesis of Cyclic Oligoester by Cyclodepolymerization Technique and its Application for Ring-opening Polymerization
Student	Mr.Pittaya Loungvanidprapa
Student ID.	43065608
Degree	Master of Science
Programme	Polymer Technology
Year	2003
Thesis Advisor	Dr.Pathavuth Monvisade

### ABSTRACT

This thesis aimed to study the synthesis of some cyclic oligo(ethylene ester)s [-adipate (C-PEA), -isophthalate (C-PEI) and -terephthalate (C-PET)] by cyclo-depolymerization techniques (CDP). The synthesis of cyclic oligomers are carried out by CDP of corresponding polymer under high dilution conditions in the presence of dibutyltin oxide as a catalyst by varying ratio of polymer to solvent and reaction times. The cyclic products are then characterized by the combination of Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR), Mass Spectrometer (MS), Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Gel Permeation Chromatography (GPC). C-PEA contained the majority of cyclic monomer to cyclic trimer, was conveniently prepared by CDP of poly (ethylene adipate) at 1:20 (polymer: solvent ratio w/v) and reaction time of 5 days with yield of 51%. It had  $T_m = 46^{\circ}\text{C}$  and  $M_w < 467$  g/mol. C-PEI contained mostly cyclic dimer, was conveniently prepared by CDP of poly (ethylene isophthalate) at 1:10 and reaction time of 12 hrs with yield of 44%. It had  $T_m = 319-327^{\circ}\text{C}$  and  $M_w = 380-2550$  g/mol. C-PET contained cyclic trimer upto cyclic nonamer, was prepared by CDP of poly (ethylene terephthalate) at 1:40 and reaction time of 4 days with 81% yield. It had  $T_m = 225-242^{\circ}\text{C}$  and  $M_w = 800-2100$  g/mol.

The crude cyclic were ring-opening polymerized (ROP) under high concentration conditions in the presence of the same catalyst to yield corresponding polymers (R-PEA, R-PEI and R-PET) and their copolymers (Co-PEA/PET and Co-PEI/PET). The polymers collected were also characterized by FTIR, NMR, MS, DSC, GPC and Ubbelohde viscometer. R-PEA can be obtained in the yield of upto 99% with  $M_w = 5000-60000$  g/mol and  $T_m = 46^{\circ}\text{C}$ . R-PEI, obtained under the condition of yield upto 87%, was reaction temperature  $290^{\circ}\text{C}$  and reaction time of 12

hrs. It had intrinsic viscosity,  $\eta_{inh} = 8.20$  dL/g and  $T_m = 429^\circ\text{C}$ . R-PET can be synthesized by the optimize condition of reaction temperature  $265^\circ\text{C}$  and reaction time of 12 hrs in yield upto 96%. It had  $\eta_{inh} = 3.98$  dL/g and  $T_m = 240^\circ\text{C}$ . Co-PEA/PET was synthesized at temperature of  $250^\circ\text{C}$  and reaction time of 8 hrs with yield 97%. It had  $M_w = 46000$  g/mol. Co-PEI/PET was synthesized at reaction temperature of  $290^\circ\text{C}$  and reaction time of 12 hrs with yield of 70%. It had  $T_d = 415^\circ\text{C}$  and  $\eta_{inh} = 28.92$  dL/g.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำและคำปรึกษาต่างๆที่เป็นประโยชน์ต่อผู้วิจัยจากบุคคลและองค์กรต่างๆ

ขอขอบพระคุณ ดร.ภัทรารุช มนต์วิเศษ อาจารย์ที่ปรึกษาที่กรุณาให้ความรู้ ความเข้าใจใ้ อบรมการทำการทดลองให้มีความเป็นระบบระเบียบ ความรอบคอบ และกรุณาตรวจทาน แก้ไข วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ปราณี ภิญโญชีพ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย และ ดร.ชลลดา ฤตวิรุพห์ อาจารย์คณะกรรมการที่ให้ความกรุณาตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความครบถ้วน สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน เจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) และ ท่านอาจารย์ สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ วิทยาลัยปิโตรเคมี ที่อนุเคราะห์การใช้เครื่องมือ

ขอขอบพระคุณบิดา-มารดา และเพื่อนๆที่แสนดีทุกท่าน ที่คอยให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และคำแนะนำต่างๆ

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลืออีกมากมายซึ่งมิได้กล่าวถึง ทางผู้วิจัย ขอขอบคุณเป็นอย่างสูง

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

พิทยา เหลืองวนิชประภา

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง .....	X
สารบัญรูป .....	XI
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	XIV
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญ และที่มาของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 พอลิเอสเทอร์ (Polyesters).....	3
2.1.1 อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์.....	4
2.1.2 อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์.....	5
2.2 ปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation).....	6
2.2.1 การเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลชนิดเดียวกัน.....	6
2.2.2 การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง โมเลกุลต่างชนิดกัน.....	6
2.3 สภาวะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution technique).....	9
2.3.1 สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม (Pseudo-high Dilution).....	10
2.4 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง (Cyclo-depolymerization, CDP).....	12
2.5 การพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP).....	12
2.6 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยเทคนิค ROP.....	14
2.7 การตรวจวิเคราะห์พอลิเมอร์และสารประกอบประเภทวงด้วยเทคนิคต่างๆ.....	16
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17



## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.2.1 วงโพลิโกเอทีลีนอะดิเปต Cyclic oligo (ethylene adipate), C-PEA.....	38
4.2.2 วงโพลิโกเอทีลีนไอโซพทาเลต Cyclic oligo (ethylene isophthalate) , C-PEI.....	40
4.2.3 วงโพลิโกเอทีลีนเทเรพทาเลต cyclic oligo (ethylene terephthalate) , C-PET.....	41
4.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP).....	43
4.3.1 พอลิเมอไรซ์.....	43
4.3.1.1 พอลิเอทีลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA.....	43
4.3.1.2 พอลิเอทีลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate) , R-PEI .....	44
4.3.1.3 พอลิเอทีลีนเทเรพทาเลต Poly (ethylene terephthalate) , R- PET.....	46
4.3.2 พอลิเมอไรซ์รวม.....	52
4.3.2.1 พอลิเมอไรซ์รวมระหว่างพอลิเอทีลีนอะดิเปต (PEA) และพอลิเอทีลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEA/PET .....	54
4.3.2.2 พอลิเมอไรซ์รวมระหว่างพอลิเอทีลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทีลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET.....	57
บทที่ 5 สรุปผลงานวิทยานิพนธ์และข้อเสนอแนะ.....	60
5.1 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์เชิงเส้น.....	60
5.1.1 พอลิเอทีลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), PEA.....	60
5.1.2 พอลิเอทีลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), PEI.....	60
5.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclo-depolymerization, CDP).....	60
5.2.1 วงโพลิโกเอทีลีนอะดิเปต Cyclic oligo (ethylene adipate), C-PEA.....	60
5.2.2 วงโพลิโกเอทีลีนไอโซพทาเลต Cyclic oligo (ethylene isophthalate) , C-PEI .....	60
5.2.3 วงโพลิโกเอทีลีนเทเรพทาเลต Cyclic oligo (ethylene terephthalate) , C- PET.....	60

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

5.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP).....	61
5.3.1.พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA.....	61
5.3.2.พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI.....	61
5.3.3 พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต Poly (ethylene terephthalate), R- PET.....	61
5.3.4 พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปต (PEA) และพอลิเอทิลีนเท- เรพทาเลต (PET), Co-PEA/PET.....	61
5.3.5พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต(PEI) และพอลิเอทิลีน- เทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET.....	62
5.4 ข้อเสนอแนะ .....	62
เอกสารอ้างอิง.....	63
ภาคผนวก ก.อินฟราเรดสเปกตรัม.....	65
ภาคผนวก ข.นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม.....	80
ภาคผนวก ค. โครมาโตแกรมจากเครื่อง GPC.....	93
ภาคผนวก ง.เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC.....	96
ภาคผนวก จ. โครมาโตแกรมจากเครื่อง MS.....	106
ภาคผนวก ฉ. การคำนวณและอื่นๆ.....	108
ประวัติผู้เขียน.....	114

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตัวอย่างพอลิเอสเทอร์เชิงเส้นทางการค้า.....	3
2.2 พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค ROP.....	13
2.3 ผลจากการพอลิเมอไรเซชันของ UL และ LL.....	15
2.4 ผลการสังเคราะห์ Poly (alkylidene isophthalate)s เชิงเส้นเชิงเส้น.....	24
3.1 อุณหภูมิที่ต้องการศึกษาของพอลิเมอร์แต่ละชนิด.....	34
4.1 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ในการสังเคราะห์สารประกอบวง C-PEA.....	38
4.2 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ในการสังเคราะห์สารประกอบวง C-PEI.....	40
4.3 ผลการทดลองผลิตภัณฑ์ในการสังเคราะห์สารประกอบวง C-PET.....	42
4.4 ผลการทดลองผลิตภัณฑ์ในการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ C-PEA.....	43
4.5 ผลการทดลองผลิตภัณฑ์ในการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ C-PEI.....	45
4.6 การเปรียบเทียบค่า Inherent viscosity, $\eta_{inh}$ ระหว่าง ขวด PET PEI และ R-PEI.....	46
4.7 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ในการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ C-PET.....	47
4.8 การเปรียบเทียบค่า Inherent viscosity, $\eta_{inh}$ ระหว่าง ขวด PET และ R-PET.....	48
4.9 การเปรียบเทียบค่า Inherent viscosity, $\eta_{inh}$ ระหว่าง Co-PEI/PET ขวดPET R-PET และ R-PEI.....	58

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET).....	5
2.2 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกัน.....	6
2.3 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลต่างชนิดกัน.....	6
2.4 ก) Cyclisation of $\omega$ -bromoalkanoate ions ข) Cyclisation of triethylene glycol กับ bis (2-chloroethyl) ether.....	7
2.5 ตัวอย่างการเกิดสารประกอบประเภทวงโดยใช้ Polymer-Support ของพอลิเอสเตอร์.....	8
2.6 การสังเคราะห์ cyclic oligoesters ด้วยเทคนิค Polymer-support.....	9
2.7 การเกิดวงของ some macrocyclic (arylene ether sulfone) oligomers ภายใต้สภาวะสารละลาย เจือจางสูงเทียม.....	11
2.8 การเกิดวงของ cyclic oligomer aryl carbonates โดยใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม.....	11
2.9 การเกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ (Intramolecular reaction).....	12
2.10 สมดุลปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น Cyclic และ ผลิตภัณฑ์ Polymer.....	14
2.11 การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ macrocyclic ether ketones.....	16
2.12 การวิเคราะห์ GPC ของ tetraethylene succinate oligomers ที่เวลา (a) 0 (b) 12 และ (c) 72 ชั่วโมง.....	17
2.13 การวิเคราะห์ด้วย GPC ของ Polyundecanoate และ Cyclic oligoundecanoates.....	18
2.14 การวิเคราะห์ด้วย MALDI-ToF MS ของ cyclic oligoundecanoates และ linear oligoundec canoates (โคปด้วย $K^+$ cation จาก KBr).....	19
2.15 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของสารประกอบวงโพลิโกเมอร์ของ Poly(alkylene 2,6-naphthalenedicarboxylate).....	21
2.16 สเปกตรัม $^1H$ -NMR โดย a) พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) จากเทคนิค ROP b) พอลิเอทิลีนกลูตาเรต (PEG) จากเทคนิค ROP c) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีน กลูตาเรต และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต, Co-PEG/PET.....	23
2.17 สารประกอบวงที่สังเคราะห์จากการตีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง ของ Poly (alkylidene isophthalate)s.....	25
3.1 ชุดทำปฏิกิริยา ROP.....	29
3.2 Line สำหรับทำชุด ROP เป็นสุญญากาศ.....	30
3.3 ชุดทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น.....	30

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1 ตัวอย่างสัญญาณจาก GPC ของ C-PEA และPEA.....	39
4.2 ตัวอย่าง DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวง โอลิโกเอทิลีน ไอโซพทาเลต, C-PEI.....	41
4.3 ตัวอย่างสัญญาณจาก GPC ของ R-PEA.....	44
4.4 สเปกตรัม FT-IR โดย a) พอลิเอทิลีนอะดิเปต (PEA) สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปต (C-PET) c) พอลิเอทิลีนอะดิเปต (R-PET) จากเทคนิค ROP.....	48
4.5 สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR โดย a) พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), PEA สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิ เปต Poly (ethylene adipate), C-PEA c) พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly(ethylene adipate), R-PEA จากเทคนิค ROP.....	49
4.6 สเปกตรัม FT-IR โดย a) พอลิเอทิลีน ไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), PEI สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีน ไอโซ พทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI c) พอลิเอทิลีน ไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP.....	50
4.7 สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR โดย a) พอลิเอทิลีน ไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), PEI สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีน ไอโซ พทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI c) พอลิเอทิลีน ไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP.....	51
4.8 สเปกตรัม FT-IR โดย a) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) b) พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ROP.....	52
4.9 สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR โดย a) พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) ขวดน้ำดื่มใส b) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) c) พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP.....	53
4.10 สเปกตรัม <sup>1</sup> H-NMR โดย a) พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จากเทคนิค ROP b) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปตและพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต, Co-PEA/PET c) พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP.....	56

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET.....	58
4.12 DSC เทอร์โมแกรม ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET.....	59
4.13 TGA เทอร์โมแกรม ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET.....	59

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

CDP	Cyclodepolymerization
C-PEA	Cyclic oligo (ethylene adipate)
C-PEI	Cyclic oligo (ethylene isophthalate)
C-PET	Cyclic oligo (ethylene terephthalate)
Co-PEA/PET	Copolymer poly (ethylene adipate)/poly (ethylene terephthalate)
Co-PEI/PET	Copolymer poly (ethylene isophthalate)/poly (ethylene terephthalate)
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DMA	Dimethyl adipate
DMI	Dimethyl isophthalate
EG	Ethylene glycol
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
$M_n$	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน
MW	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก
MS	Mass Spectrometry
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PEA	Poly (ethylene adipate)
PEI	Poly (ethylene isophthalate)
PET	Poly (ethylene terephthalate)
ROP	Ring-opening polymerization
R-PEA	Poly (ethylene adipate) from ROP
R-PEI	Poly (ethylene isophthalate) from ROP
R-PET	Poly (ethylene terephthalate) from ROP
THF	Tetrahydrofuran
$T_m$	Melting temperature
$\delta$	Chemical shift
$\nu$	Wave number

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญ และที่มาของวิทยานิพนธ์

สารประกอบอินทรีย์ไฮโดรคาร์บอนประเภทโพลิโกลิเมอร์แบบวงเป็นที่รู้จักกันมานาน โดยในอดีตมีการพบสารจำพวกนี้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบขั้น (Step-growth polymerization) [1] แต่ว่าพบในปริมาณที่น้อยมากประมาณ 2% โดยน้ำหนัก การนำสารประกอบดังกล่าวมาใช้งาน จึงมีข้อจำกัดและมีความยุ่งยากในขั้นตอนการแยกสารให้บริสุทธิ์ ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์โพลิโกลิเมอร์แบบวงนี้ให้มีปริมาณที่มากพอเพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวง (Ring opening polymerization) [2] ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ และมีความยุ่งยากน้อยกว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่น จึงได้มีความสนใจที่จะพัฒนาการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของโพลิโกลิเมอร์แบบวงนี้ วิธีการสังเคราะห์โพลิโกลิเมอร์แบบวงนี้มีด้วยกันหลักๆอยู่ 2 วิธี คือ

- สังเคราะห์โดยตรงจากมอนอเมอร์ ภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูง (High-dilution conditions) [3]
- สังเคราะห์จากพอลิเมอร์เชิงเส้นน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยใช้เทคนิคการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (Cyclo-depolymerization) [4-6]

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบวงโพลิโกลิเมอร์จากพอลิเมอร์เชิงเส้น โดยใช้เทคนิคดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (Cyclo-depolymerization)

พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิเมอร์ที่มีการนำมาใช้งานกันมากชนิดหนึ่งทั้งนี้เพราะโครงสร้างมีความหลากหลายสามารถทำให้มีสมบัติตามที่ต้องการได้ เช่น ความใส การย่อยสลายตามธรรมชาติ ความแข็งแรง ความเหนียว และบางชนิดยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาพอลิเอสเทอร์ 2 ประเภท คือ ประเภทที่มีวงอะโรมาติกในโครงสร้าง และ ประเภทที่มีอะลิฟาติกในโครงสร้าง โดยประเภทอะโรมาติกได้แก่ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) และ พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (Polyethylene isophthalate, PEI) ประเภทอะลิฟาติก ได้แก่ พอลิเอทิลีนอะดิเปต (Polyethylene adipate, PEA) โดยทั่วไปการผลิตพอลิเมอร์ทางการค้าจะใช้เทคนิคการพอลิเมอร์ไรส์แบบควบแน่น (Polycondensation) ทั้งนี้เพราะวิธีนี้จะให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มากและสามารถใช้ได้กับพอลิเมอร์หลายชนิด แต่ว่ากระบวนการนี้มีข้อด้อยที่ต้องใช้อุปกรณ์เฉพาะซึ่งมีความยุ่งยาก และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มของสมบัติไม่ค่อยดี เช่น น้ำหนักโมเลกุลต่ำ การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน และต้องขจัดโมเลกุลขนาดเล็กออกไประหว่างการเกิดปฏิกิริยาด้วย

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบวงเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ทั้งสามชนิด ด้วยปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวง (Cyclo-depolymerization) จากนั้นจึงนำสารประกอบวงที่ได้ไปเป็นมอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening polymerization) เพื่อให้ได้พอลิเอสเทอร์และพอลิเอสเทอร์ร่วม

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 สังเคราะห์โอลิโกเมอร์แบบวง (Cyclic oligomers) จากพอลิเอสเทอร์โดยการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวง (Cyclo-depolymerization)
- 1.2.2 ทราบอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์แบบวง
- 1.2.3 สังเคราะห์พอลิเมอร์และพอลิเมอร์ร่วม โดยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening polymerization)
- 1.2.4 ทราบผลของอุณหภูมิ และเวลาที่มีต่อการสังเคราะห์พอลิเมอร์และพอลิเมอร์ร่วม

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะเน้นศึกษา ปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงและปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ และอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ซึ่งได้แก่ PET, PEI และ PEA ตามลำดับ โดยการหาสภาวะต่างๆที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ ซึ่งได้แก่ อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย เวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์โครงสร้าง สมบัติทางความร้อน น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight,  $M_w$ ) การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution, MWD) และ ค่าความหนืด (Inherent viscosity,  $\eta_{inh}$ )

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.4.1 เพื่อเป็นแนวทางในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นและนำไปสู่การประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรม
- 1.4.2 นำองค์ความรู้ไปประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้

## บทที่ 2

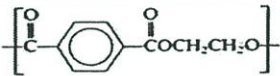

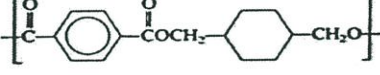
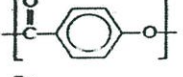
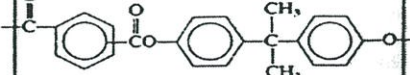

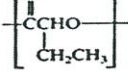
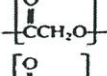
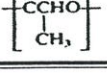
# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 พอลิเอสเตอร์ (Polyesters) [7]

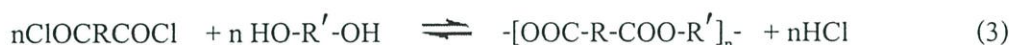
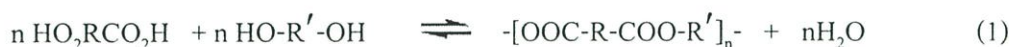
พอลิเอสเตอร์จัดเป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการพอลิเมอไรซ์แบบขั้นที่มีความสำคัญในทางการค้า สังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดย Carothers [8] และผู้ร่วมกลุ่มวิจัยในตอนต้น ค.ศ. 1930 พอลิเอสเตอร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ คือ พอลิเอสเตอร์เชิงเส้นซึ่งจัดเป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก และพอลิเอสเตอร์แบบโครงสร้างร่างแห ซึ่งจัดเป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต สำหรับงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงเฉพาะพอลิเอสเตอร์เชิงเส้น

พอลิเอสเตอร์เชิงเส้นหลายชนิดถูกนำมาใช้ในทางการค้าโดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) ซึ่งถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตขวดน้ำดื่ม เส้นใย และฟิล์มเป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจาก PET เป็นพอลิเอสเตอร์ที่มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่ดี เช่น ค่าความแข็งแรงดึงสูง น้ำหนักเบา โปร่งใส และสมบัติการซึมผ่านก๊าซต่ำ เป็นต้น สำหรับพอลิเอสเตอร์เชิงเส้นชนิดต่างๆในเชิงการค้าแสดงดังตารางที่ 2.1

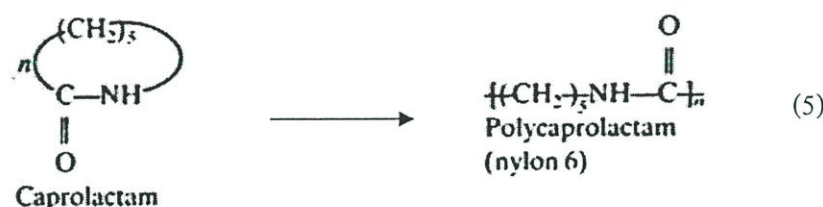
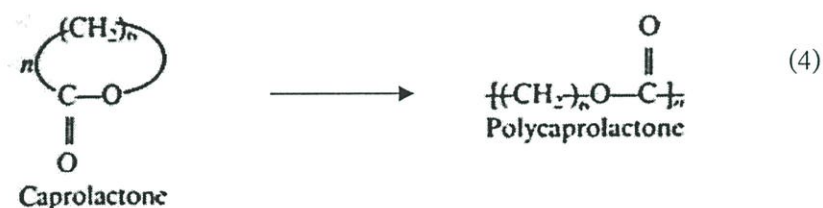
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างพอลิเอสเตอร์เชิงเส้นทางการค้า

Common name	Principal structure
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	
Poly(butylene terephthalate) (PBT)	
Poly(1,4-dihydroxymethylcyclohexyl terephthalate)	
Poly(4-hydroxybenzoate)	
Poly(bisphenol A terephthalate/isophthalate)	
Polycaprolactone	
Poly(2-hydroxybutyric acid) (PHB)	
Poly(glycolic acid)	
Poly(lactic acid)	

การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เชิงเส้นสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ การสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันโดยตรง การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ไดแอซิด (Diacid) และ ไดออล (Diol) หรือปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเตอร์ระหว่าง ไดเอสเตอร์ (Diester) กับ ไดออล (Diol) หรือปฏิกิริยาระหว่างไดแอซิดเฮไลด์ (Diacid halide) กับ ไดออล (Diol) แสดงดังปฏิกิริยาที่ 1-3 ตามลำดับ



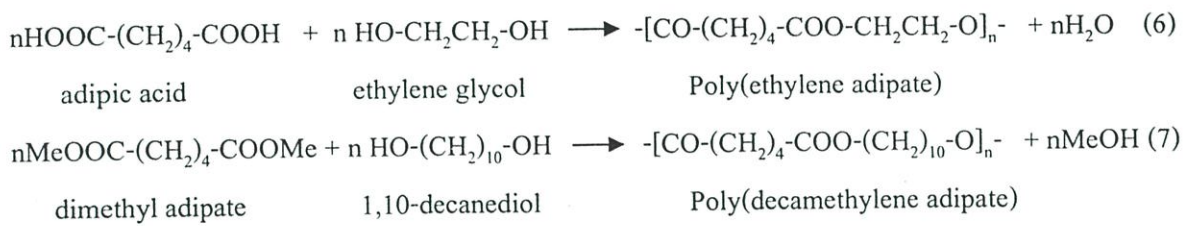
จากปฏิกิริยาข้างต้น เป็นปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น โดยมีการขจัดออกของสารประกอบโมเลกุลเล็กๆ เช่น น้ำ เมทานอล ในระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา เกิดเป็นพอลิเอสเตอร์เชิงเส้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจที่มีการใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เชิงเส้นคือ การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP) ตัวอย่างการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เชิงเส้นด้วยวิธี ROP เช่น การสังเคราะห์พอลิคาโพรแลคโตน และพอลิคาโพรแลคแทม ดังแสดงในสมการที่ 4 และ 5 ตามลำดับ



พอลิเอสเตอร์เชิงเส้นสามารถแบ่งออกได้โดยพิจารณาโครงสร้างทางเคมีเป็น 2 ประเภท คือ อะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์ และอะโรมาติกพอลิเอสเตอร์ ซึ่งกล่าวถึงโดยสังเขปในหัวข้อต่อไป

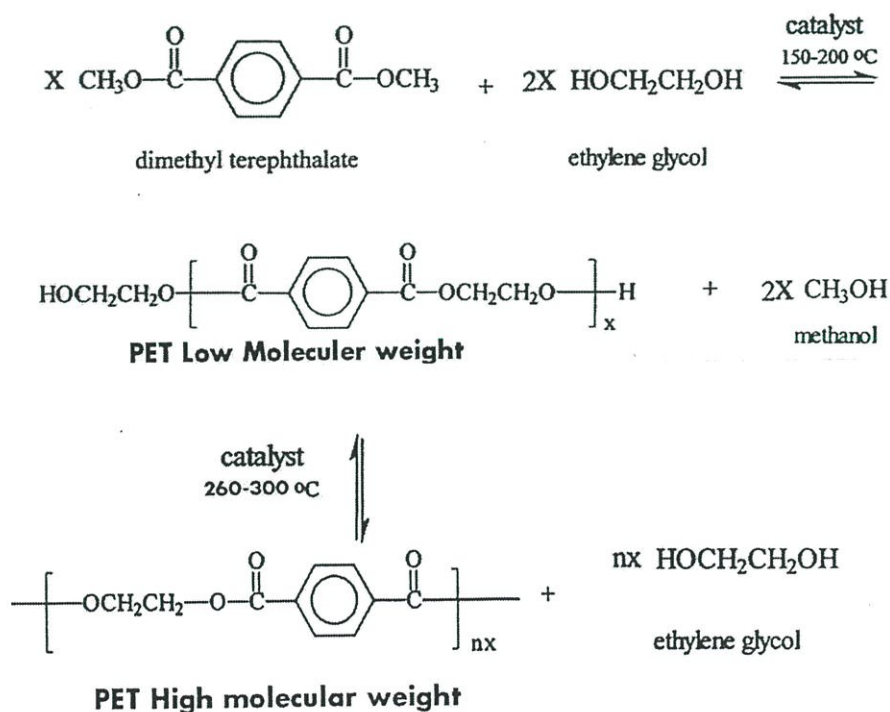
### 2.1.1 อะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์

อะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่ภายในโครงสร้างจะไม่มีส่วนของหมู่อะโรมาติกอยู่ โดยทั่วไปมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าอะโรมาติกพอลิเอสเตอร์ ตัวอย่างของอะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์ เช่น การทำปฏิกิริยาระหว่าง adipic acid กับ ethylene glycol และปฏิกิริยาระหว่าง dimethyl adipate กับ 1,10-decanediol ดังสมการที่ 6 และ 7 ตามลำดับ



### 2.1.2 อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์

อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ที่มีการนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางมากที่สุดคือ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) โดยจะใช้การสังเคราะห์แบบควบแน่นระหว่าง Terephthalic acid และ Ethylene glycol โดยจะต้องใช้ Ethylene glycol ในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน มีการกลั่นเมทานอลออกมาในระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ซึ่งจะได้สารประกอบ โอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จากนั้นจึงให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นภายใต้การลดความดันเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์เกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นโดยปฏิกิริยามีการจัด Ethylene glycol ออก ในปัจจุบันนี้จะนำเอา Dimethyl terephthalate มาสังเคราะห์ PET แทน Terephthalic acid เพราะว่า Terephthalic acid มีจุดหลอมเหลวสูงและมีปัญหาการละลายด้วย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET)

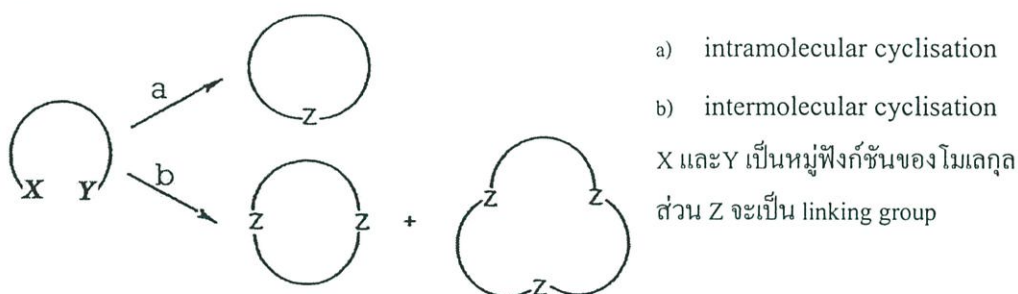
## 2.2 ปฏิกริยาการปิดวง (Cyclization)

ปฏิกริยาการปิดวงโดยทั่วไปสามารถแบ่งออกตามลักษณะของการปิดวงได้เป็น 2 แบบ คือ

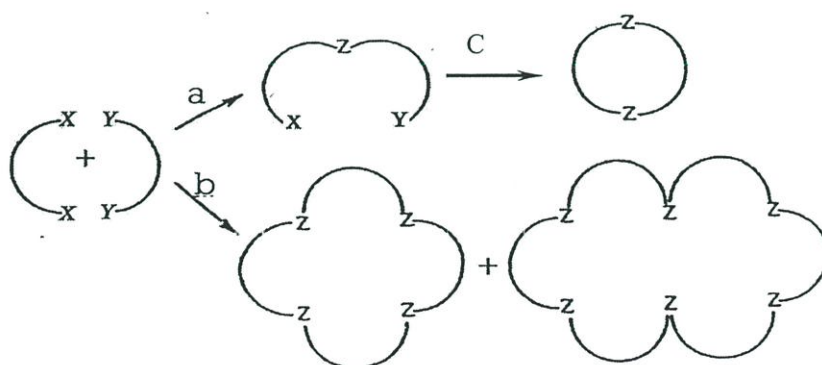
2.2.1 การเกิดปฏิกริยาของโมเลกุลชนิดเดียวกันโดยภายในโมเลกุลนั้นจะต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ที่มีความสามารถในการเกิดปฏิกริยาได้ เช่น -OH หรือ -NH<sub>2</sub> และ -COOH เป็นต้น (รูปที่ 2.2)

2.2.2 การเกิดปฏิกริยาระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกัน โดยแต่ละโมเลกุลประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ชนิดเดียวกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป สารตั้งต้นทั้งสองชนิดจะเข้าทำปฏิกริยากันที่บริเวณหมู่ฟังก์ชันที่ปลายของแต่ละโมเลกุล ทำให้เกิดการปิดวงขึ้น (รูปที่ 2.3)

รูปแบบของผลิตภัณฑ์จากปฏิกริยาการปิดวงของทั้ง 2 แบบจะขึ้นอยู่กับ รูปแบบของการปิดวง และรูปแบบของสารตั้งต้น โดยปฏิกริยาที่เกิดขึ้นนั้นจะมีทั้งปฏิกริยาที่เกิดภายในโมเลกุลเดียวกัน (Intramolecular cyclisation) และปฏิกริยาที่เกิดข้ามโมเลกุล (intermolecular cyclisation) แสดงดังรูปที่ 2.2 และ 2.3



รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาการปิดวงของ โมเลกุลชนิดเดียวกัน



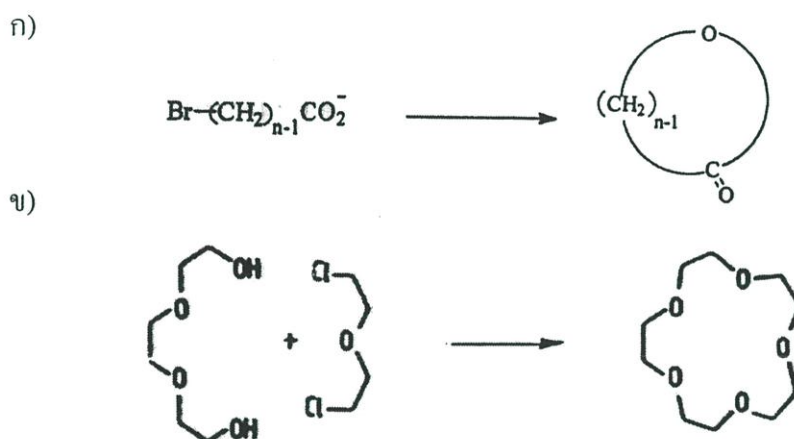
รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาการปิดวงของ โมเลกุลต่างชนิดกัน

a) intramolecular cyclisation      b) สารประกอบวงขนาดใหญ่

c) intermolecular cyclisation

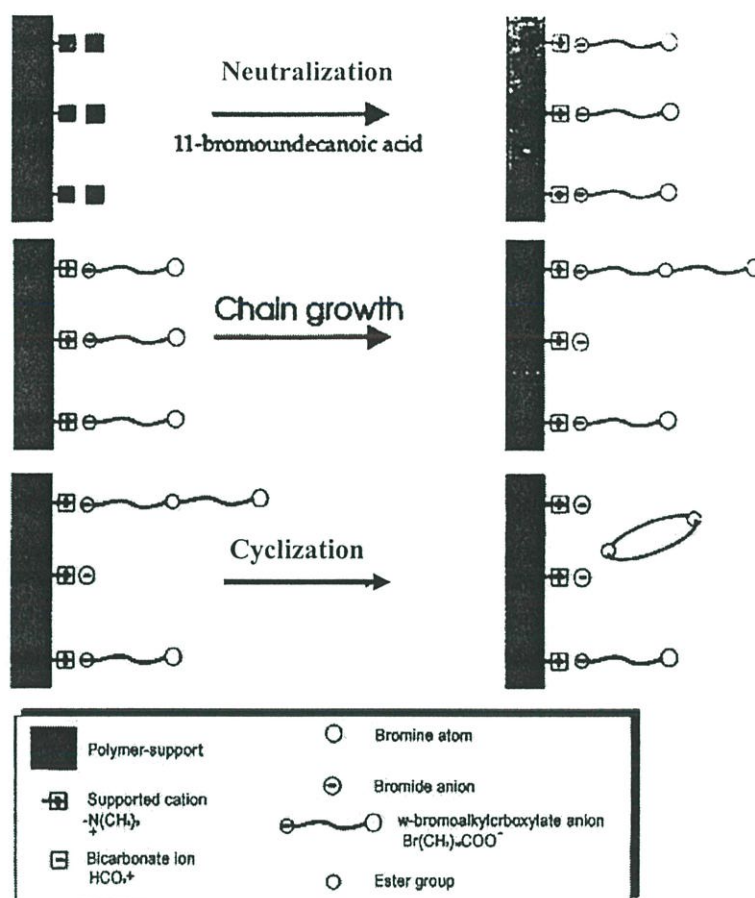
X และ Y เป็นหมู่ฟังก์ชันของแต่ละ โมเลกุล ส่วน Z จะเป็น linking group

ตัวอย่างของปฏิกิริยาการปิดวงของสารชนิดเดียวกัน เช่น  $\omega$ -Bromoalkanoate ions (รูปที่ 2.4 ก.) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาแบบ intermolecular cyclization ระหว่างหมู่โบรมีนและคาร์บอกซิล และตัวอย่างของการปิดวงของสารประกอบสองชนิด เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง triethylene glycol กับ bis (2-chloroethyl) ether (รูปที่ 2.4 ข.) เกิดปฏิกิริยาแบบ intramolecular cyclization ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและคลอรีน [9]



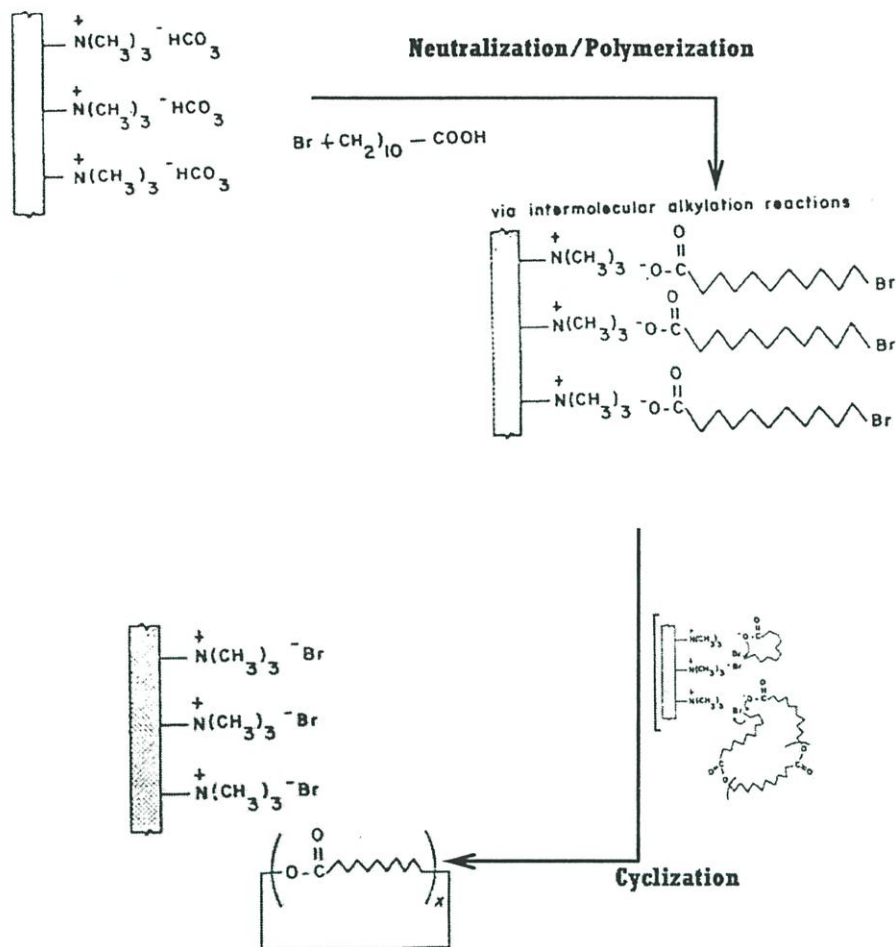
รูปที่ 2.4 ก) Cyclization of  $\omega$ -bromoalkanoate ions ข) Cyclization of triethylene glycol กับ bis (2-chloroethyl) ether

วิธีเริ่มแรกที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบวงคือการใส่ Polymer-Support [11] โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 3 ปฏิกิริยาดังกล่าวคือ 1. Neutralization (การทำให้ประจุเป็นกลาง) โดย polymer-support ที่มีขั้วบวกจะเกิดการดึงดูดกับประจุลบของสารตั้งต้น ซึ่งในขั้นนี้จะทำให้สารตั้งต้นมีอิสระในการเคลื่อนที่น้อยลงทำให้สารตั้งต้นแต่ละตัวอยู่ห่างกัน 2. Chain growth (ปฏิกิริยาการต่อสายโซ่) โดยสารตั้งต้นที่ติดอยู่กับ polymer-support ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอิสระที่ไม่ได้ติดบน polymer-support และ 3. Cyclization (ปฏิกิริยาการเกิดวง) เมื่อสายโซ่ที่ซิดติดกับ polymer-support มีความยาวพอ ปลายสายโซ่ที่มีความอิสระสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยากับปลายอีกด้านหนึ่งที่ติดอยู่กับ polymer-support เกิดสารประกอบวงและหลุดออกจาก polymer-support กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ตัวอย่างการเกิดสารประกอบประเภทวงโดยใช้ Polymer-Support ของพอลิเอสเทอร์

ตัวอย่างงานวิจัยที่มีการใช้เทคนิค Polymer-support ในการสังเคราะห์สารประกอบวงโพลิโกเมอร์ เช่น งานวิจัยของ B.R. Wood และผู้ร่วมงานวิจัย [12] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ Cyclic polyesters ด้วยเทคนิค Polymer-support โดยใช้ 11-Bromoundecanoic acid  $[\text{Br-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}]$  และ Amberlyst A-26 (bicarbonate form) เป็น anion exchange resin (polymer- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{HCO}_3^-$ ) เริ่มต้นด้วยการเกิดปฏิกิริยา Neutralization ด้วย  $[\text{Br-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}]$  และต่อด้วยการเกิดพอลิเมอร์โซ่ยาวขึ้นพอที่จะเกิด intramolecular ส่งผลให้เกิดการปิดวง (Cyclization) ขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.6 จากผลการวิเคราะห์พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีทั้งสารประกอบที่เป็นวงและที่เป็นสายโซ่ตรงด้วย จากผล GPC พบว่า cyclic oligoesters มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ระหว่าง 1300-2800 g/mol และผลจาก Mass spectrometry พบว่า cyclic oligoesters นี้ประกอบด้วยสารประกอบวงมีตั้งแต่ 2-7 mers

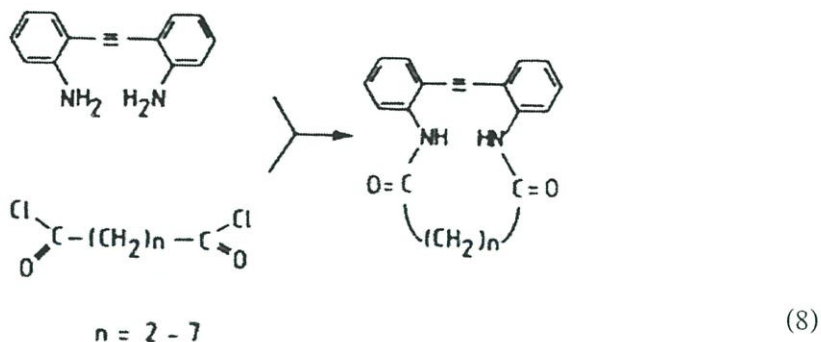


รูปที่ 2.6 การสังเคราะห์ Cyclic oligoesters ด้วยเทคนิค Polymer-support

ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์สารประกอบวงโพลิโกเมอร์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงจำนวนมาก ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาที่เกิดขึ้นภายใน โมเลกุล (Intramolecular reaction) มากกว่าที่จะเป็นปฏิกริยาที่เกิดขึ้นข้าม โมเลกุล (Intermolecular reaction) จึงได้มีงานวิจัย โดยใช้เทคนิคสภาวะสารละลายเจือจางสูงขึ้นในการทำปฏิกริยา CDP

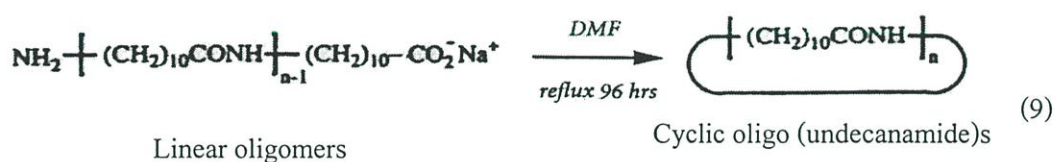
### 2.3 สภาวะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution Technique)

เทคนิคสภาวะสารละลายเจือจางสูงมีการนำมาใช้ครั้งแรกในปี 1912 โดย P.Ruggli โดยเป็นการสังเคราะห์สารประกอบวงของเอไมด์ [13] ดังสมการที่ 8



หลักการทั่วไปคือ การทำให้ความเข้มข้นของสายโซ่โมเลกุลต่ำโดยใช้ตัวทำละลาย หมู่ ฟังก์ชันที่มีความว่องไวบนสายโซ่จะเกิดปฏิกิริยาแบบภายในโมเลกุลของสายโซ่นั้นมากกว่าที่จะเกิดกับสายโซ่โมเลกุลอื่น ทั้งนี้เพราะสภาวะสารละลายเจือจางสูงนี้จะทำให้สายโซ่โมเลกุลอยู่ห่างกันมากจนโอกาสที่จะเจอกับสายโซ่โมเลกุลอื่นเกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดภายในโมเลกุลของสายโซ่เดียวกันจึงเกิดได้มากส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงในปริมาณที่มาก

ตัวอย่างหนึ่งในการใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution Technique) เพื่อสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงได้แก่ งานวิจัยของ Puding Peng และ ผู้ร่วมวิจัย [14] ได้ทำการสังเคราะห์ Cyclic oligo (undecanamide)s จาก linear oligomers คือ 11-aminoundecanoic acid โดยละลายในตัวทำละลาย dimethylformamide (DMF) สมการที่ 9 ในอัตราส่วนระหว่างน้ำหนัก oligomer (g)/ปริมาณตัวทำละลาย (ml) เท่ากับ 0.368/500 จากผลการวิเคราะห์ของสารประกอบประเภทวงที่สังเคราะห์ได้ พบว่า IR:  $\nu_{\max}$  3295 (N-H), 1642 (amide) และ 1553 (amide)  $\text{cm}^{-1}$  GPC พบว่า Cyclic oligo (undecanamide) s จะมีตั้งแต่ monomer จนถึง hexamer

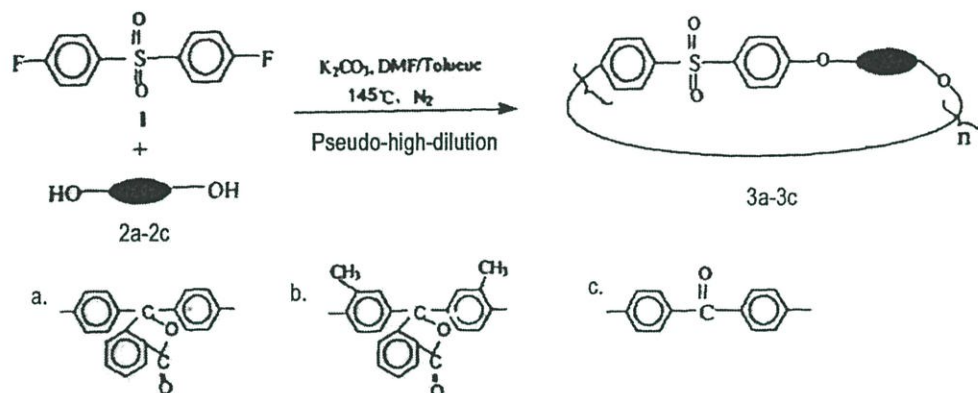


### 2.3.1 สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม (Pseudo-high Dilution)

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยวิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงจะให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์น้อย ถ้าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาโดยวิธีการรีฟลักซ์ วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม (Pseudo-high dilution) สามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อให้ได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยทั่วไปสารตั้งต้นจะถูกเติมลงไปปฏิกิริยาทีละน้อยเป็นระยะเวลานานระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา ทั้งนี้เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของสารที่มีหมู่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ตัวแปรที่สำคัญของวิธีการนี้คืออัตราการเติม ( $V$ ) ซึ่งจะถูกรับให้มี

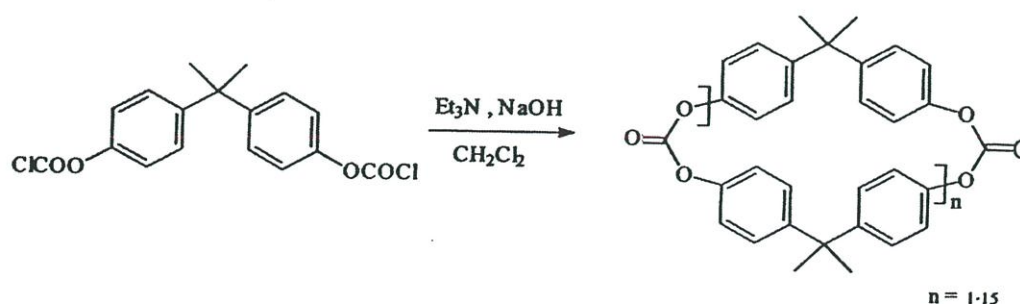
ค่าที่เหมาะสมเพื่อควบคุมปฏิกิริยาให้เกิดปฏิกิริยาแบบปิดวงมากกว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน  
วิธีการนี้เป็นที่รู้จักในชื่อว่า Ziegler high-dilution technique [15]

การสังเคราะห์ Macrocyclic (arylene ether sulfone) oligomers เป็นตัวอย่างหนึ่งที่มีการนำ  
เทคนิคสถานะสารละลายเจือจางสูงเทียมมาใช้ ซึ่งสังเคราะห์โดยกลุ่มวิจัย Hong Yan Jiang [16] การ  
สังเคราะห์ macrocyclic (arylene ether sulfone) oligomers ทำโดย การเติมสารละลาย Bisphenol  
(2a-2c) และ 4,4'-difluorophenylsulfone ลงในสารละลายผสมของ *N,N*-dimethylformamide  
(DMF), Toluene และ  $K_2CO_3$  แสดงดังรูป 2.7



รูปที่ 2.7 การเกิดวงของ macrocyclic (arylene ether sulfone) oligomers ภายใต้สภาวะสาร  
ละลายเจือจางสูงเทียม

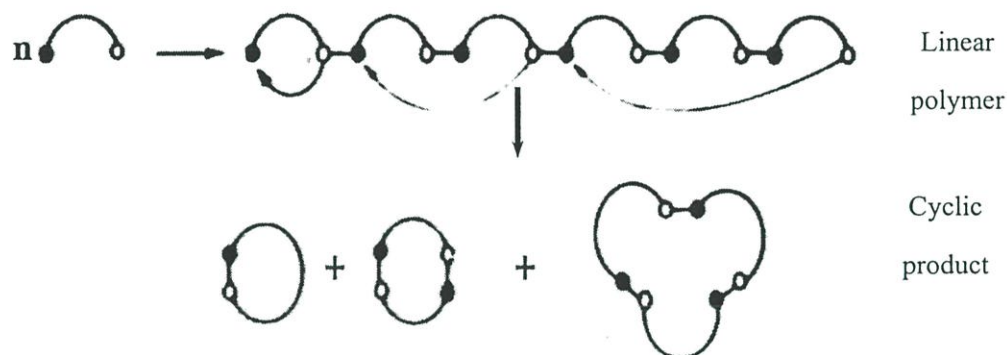
อีกตัวอย่างของงานวิจัยที่เกี่ยวกับสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม คือ การสังเคราะห์  
Oligomer cyclic carbonates ศึกษาโดยกลุ่มวิจัยของ Brunell [17] การเกิด cyclic oligomer aryl  
carbonates ทำโดยการเติมสารละลาย bisphenol A-bischloroformate ซ้ำๆลงในสารละลายผสมของ  
 $CH_2Cl_2$ , triethylamine และ NaOH ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างเป็นวงอยู่ในช่วงระหว่าง cyclic  
dimer ถึง cyclic dodecamer ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การเกิดวงของ cyclic oligomer aryl carbonates โดยใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม

## 2.4 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclo-depolymerization, CDP) [10]

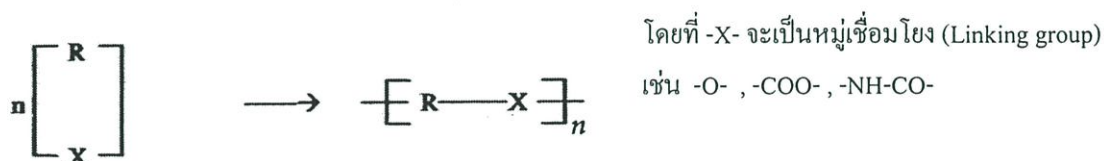
ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงนี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงจากสารตั้งต้นประเภทพอลิเมอร์เชิงเส้น (Linear polymer) โดยหลักการคือ ให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ (Intramolecular reaction) ดังรูปที่ 2.9 โดยสารประกอบประเภทวงที่ได้นี้จะมีทั้งที่เป็น มอนอเมอร์ ไคเมอร์ ไตรเมอร์รวมทั้งสารประกอบโพลิโกเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ด้วย






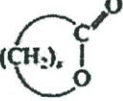
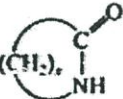

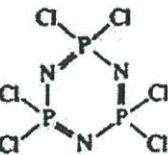
รูปที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ (Intramolecular reaction)

## 2.5 การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP) [18]

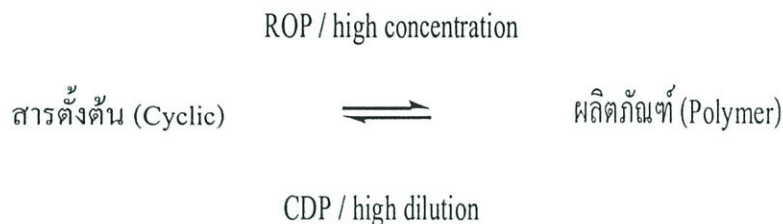
การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงเส้น โดยวิธีนี้จะใช้มอนอเมอร์ที่ลักษณะเป็นวง (Cyclic monomers) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี ROP ดังตารางที่ 2.2



ตารางที่ 2.2 พอลิเมอร์บางชนิดที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ROP

Polymer type	Polymer repeating group	Monomer structure	Monomer type
Polyalkene	$-\{CH=CH(CH_2)_x\}-$		Cycloalkene
Polyether	$-\{CH_2O\}-$		Trioxane
Polyether	$-\{(CH_2)_xO\}-$		Cyclic ether <sup>a</sup>
Polyester	$-\{(CH_2)_xCO\}-$		Lactone
Polyamide	$-\{(CH_2)_xCNH\}-$		Lactam
Polysiloxane	$-\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ Si-O \\   \\ CH_3 \end{array} \right]-$		Cyclic siloxane
Polyphosphazene	$-\left[ \begin{array}{c} Cl \\   \\ P=N \\   \\ Cl \end{array} \right]-$		Hexachlorocyclotriphosphazene <sup>b</sup>

องค์ประกอบที่มีผลต่อการเปิดวงคือ Driving force ของมอนอเมอร์ชนิดวง (Cyclic monomer) โดยคำนึงถึงผลจากความเครียด (Stress) หรือความเกะกะ (Steric) ขององศาพันธะระหว่างกลุ่มของอะตอมที่อยู่ภายในวง ลักษณะของมอนอเมอร์ที่มีขนาด 3-4 เหลี่ยมจะมีผลจากความเครียดภายในวงจึงทำให้เกิดการเปิดวงขึ้น ส่วนมอนอเมอร์ที่มีขนาด 8-10 เหลี่ยม จะมีผลจากความเกะกะของกลุ่มอะตอมภายในวงจึงส่งผลให้เกิดการเปิดวง และมอนอเมอร์ 5-7 เหลี่ยมนั้นจะมีความเครียดและความเกะกะน้อยมากจึงมีโอกาที่จะเกิดการเปิดวงนั้นจึงเป็นไปได้ยากกว่ามอนอเมอร์ 3-4 และ 8-10 เหลี่ยม และได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ในขณะที่สารประกอบวงที่มีขนาดใหญ่โอกาสในการเกิดปฏิกิริยา ROP ขึ้นอยู่กับสมดุลของปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น cyclic กับสารผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ดังรูปที่ 2.10



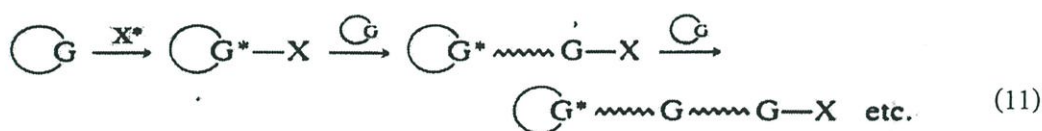
รูปที่ 2.10 สมดุลปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น Cyclic และ ผลิตภัณฑ์ Polymer

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวงนี้จะมีความแตกต่างจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นตรงที่ จะไม่มีการหลุดออกมาของ โมเลกุลเล็ก กลไกการเปิดวงของ ROP มีมากมายและยังไม่มีความแน่ชัดนัก แต่ว่ามีรูปแบบทั่วไป 2 แบบคือ

- สารประกอบไอออนิก หรือ สารประกอบโคออดิเนชัน ( $X^*$ ) จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ที่บริเวณหมู่ฟังก์ชัน (G) จากนั้นจึงเกิดการเปิดวง บริเวณปลายจะเกิดหมู่ที่พร้อมจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อไป ( $G^*$ ) และจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวอื่นให้เกิดการเปิดวงต่อไปดังสมการที่ 10



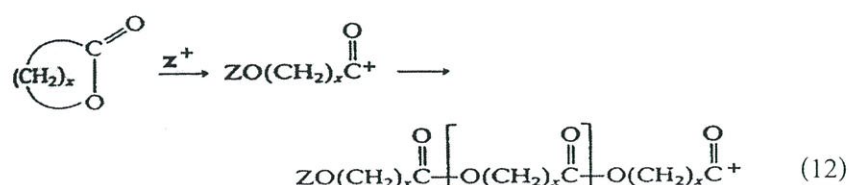
- สารประกอบโคออดิเนชัน ( $X^*$ ) จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ จากนั้นจะเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชัน (ส่วนใหญ่จะเป็นแคตไอออน) จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวต่อไป ดังสมการที่ 11



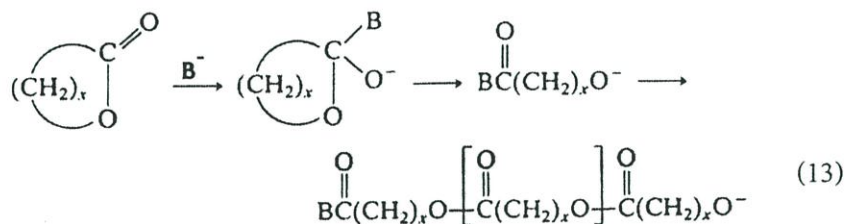
## 2.6 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยเทคนิค ROP

การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยเทคนิค ROP โดยทั่วไปสามารถสังเคราะห์ได้ 3 วิธี คือ จากตัวริเริ่มแคตไอออนิก แอนไอออนิก และสารประกอบโคออดิเนชัน ดังสมการที่ 12-14

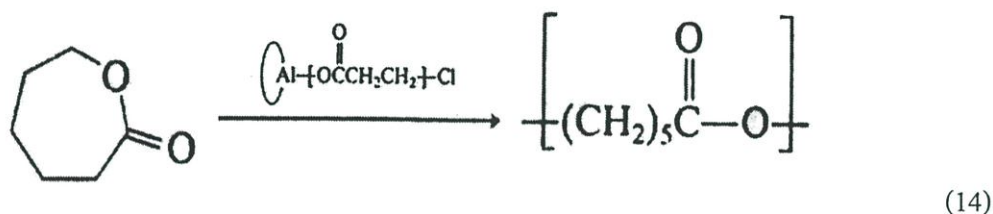
-แคตไอออนิก



-แอนไอออนิก



-สารประกอบโคออดิเนชัน

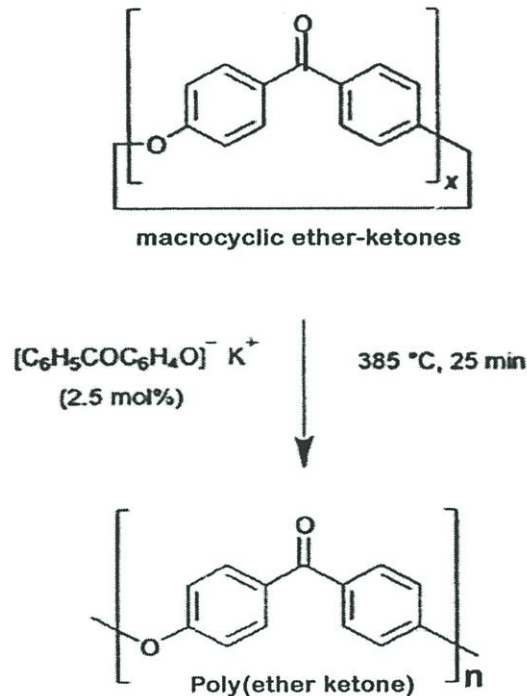


ตัวอย่างของงานวิจัยที่มีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงที่น่าสนใจ เช่น Ryoji Namura และทีมงานวิจัย [19] ได้ทำการศึกษาวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงโดยผ่านแอนไอออนิกของ macrocyclic esters โดยใช้ undecanionic  $\omega$ -lactone, UL และ  $\lambda$ -lauro lactone, LL ศึกษาอุณหภูมิและตัวริเริ่มที่เหมาะสม ผลการทดลองจากตารางที่ 2.3 โดยตัวอย่างที่ 1-4 ของ LL จะใช้ตัวริเริ่มเป็น  $\text{NaOCH}_3$  พบว่าอุณหภูมิที่ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุดคือที่  $120^\circ\text{C}$  (77%) จากนั้นทำการเปลี่ยนตัวริเริ่มเป็น  $\text{LiOCH}_3$  และ  $\text{KOCH}_3$  ใช้อุณหภูมิที่  $120^\circ\text{C}$  ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากเช่นกัน ส่วนผลของ UL จะได้ผลใกล้เคียงกับ LL

ตารางที่ 2.3 ผลจากการพอลิเมอไรเซชันของ UL และ LL

run	lactone	initiator <sup>a</sup>	temp (°C)	yield (%) <sup>b</sup>	$\bar{M}_n^{b,c}$	$\bar{M}_w^{b,c}$
1	LL	$\text{NaOCH}_3$	150	23	7200	9400
2	LL	$\text{NaOCH}_3$	120	77	6100	12000
3	LL	$\text{NaOCH}_3$	90	57	7300	8800
4	LL	$\text{NaOCH}_3$	rt	1	13700	16000
5	LL	$\text{LiOCH}_3$	120	77	11000	16000
6	LL	$\text{KOCH}_3$	120	82	8900	14000
7	UL	$\text{LiOCH}_3$	120	94	7600	9400
8	UL	$\text{NaOCH}_3$	120	89	7300	8900
9	UL	$\text{KOCH}_3$	120	90	6000	8000

Abderrazak Ben-Haida และทีมงานวิจัย [20] ทำการศึกษาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ cyclic oligomers ของ poly (ether ketone) (PEK) โดยใช้ cyclic oligomer PEK และ potassium 4-benzoylphenoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 380°C เป็นเวลา 25 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์บางส่วนละลายอยู่ในกรดซัลฟูริก บอกได้เพียงว่ากระบวนการเปิดวงนี้ประกอบด้วย การเชื่อมโยงเกิดขึ้นไม่มากนักจึงทำให้ได้สารละลายหนืด บอกข้อมูลได้ไม่แน่ชัด แต่ว่าพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเหนียวและยืดหยุ่นมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ประมาณ 370°C และความร้อนของการหลอมเหลว (Enthalpy of fusion) 56 J/g



รูปที่ 2.11 การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ macrocyclic ether ketones

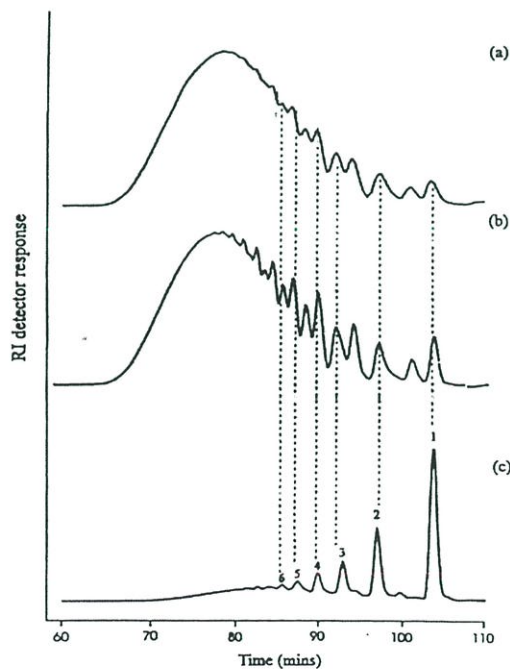
## 2.7 การตรวจวิเคราะห์พอลิเมอร์และสารประกอบประเภทวงด้วยเทคนิคต่างๆ

- <sup>1</sup>H-NMR แยกวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันระหว่างพอลิเมอร์และสารประกอบประเภทวง โดยที่สารที่เป็นวงจะไม่แสดงหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณปลายสายโซ่
- FTIR ตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่บริเวณหมู่ปลายสายโซ่
- DSC วิเคราะห์หาอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก ( $T_m$ )
- MS วิเคราะห์หาความแตกต่างของมวลโมเลกุลระหว่างสารประกอบประเภทวงและโมเลกุลสายโซ่ตรง
- GPC วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบประเภทวงและพอลิเมอร์รวมทั้งสามารถดูการเปลี่ยนแปลงจากพอลิเมอร์ไปเป็นสารประเภทวง
- Ubbelohde viscometer วิเคราะห์ Inherent viscosity  $[\eta]_{inh}$  ของอะโรมาติกพอลิเอสเตอร์

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

B.R Wood และ ทีมงานวิจัย [21] ได้ทำการศึกษาสมบัติและการเตรียมสารประกอบประเภทวงของ Ester-ether โดยใช้ cyclic oligomer ของ tetraethyleneglycol succinate เตรียมจาก ring-chain reaction เริ่มต้นการทดลองด้วยการสังเคราะห์ Poly (tetraethyleneglycol succinate), PTGS ด้วยการพอลิเมอไรส์แบบควบแน่น (Polycondensation) ระหว่าง dimethyl succinate กับ tetraethylene glycol และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น orthotitanate ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพอลิเมอร์เชิงเส้น PTGS จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการรีฟลักซ์ภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูงโดยใช้อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับปริมาณตัวทำละลายเป็น 3/180 (g/ml) โดยตัวทำละลายที่ใช้คือ Chlorobenzene ใช้เวลา 96 ชั่วโมง ทำการเก็บตัวอย่างทุกวัน นำตัวอย่างที่เก็บมาระเหย (Evaporation) ตัวทำละลายออก นำสารที่ได้ไปอบให้แห้ง จากนั้นตรวจวิเคราะห์ด้วย GPC, NMR และ FAB-MS

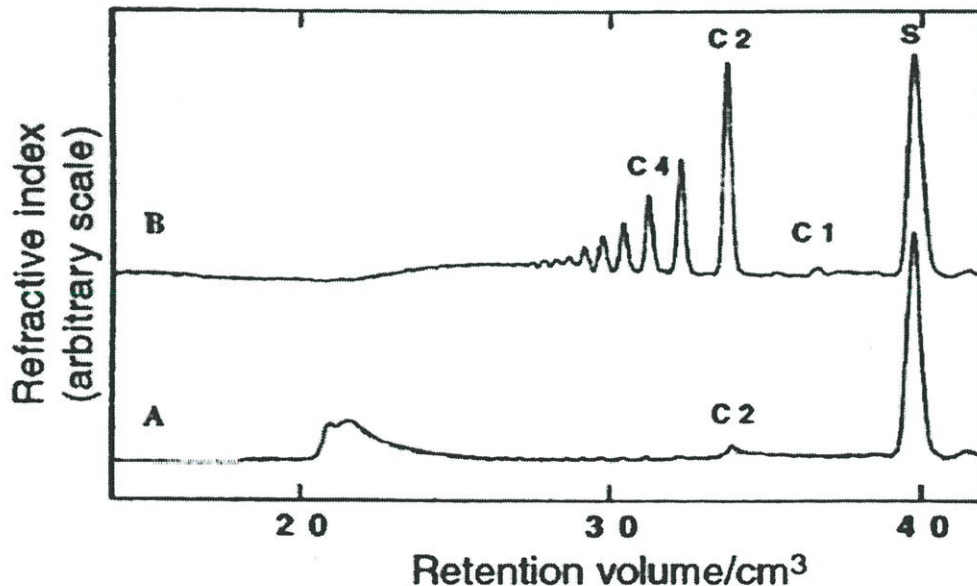
จากผลการวิเคราะห์ด้วย GPC แสดงผลดังรูปที่ 2.12 พบว่าพอลิเมอร์ (a) ที่ได้จากการสังเคราะห์มีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก (Mw) 4000 และ การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลมีลักษณะกว้างประมาณ 2.1 หลังจากการทำปฏิกิริยา ring chain transesterification ภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางต่ำ จากนั้นทำการวิเคราะห์เมื่อเวลาผ่านไป 12 ชั่วโมงสังเกตพบว่า จะมีการเกิดของสารประกอบประเภทวงขึ้น (b) และเมื่อเวลาผ่านไป 72 ชั่วโมงพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ Cyclic oligomer มี 6 repeating units(c) และได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 90 % โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2.12 ผลการวิเคราะห์ GPC ของ tetraethylene succinate oligomers ที่เวลา (a) 0 (b) 12 และ (c) 72 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์ NMR ของสารประกอบที่เป็นวงพบพีกที่น่าสนใจ 4 พีก คือ  $\delta$  2.69 ppm เป็น singlet ซึ่งเป็นของโปรตอน ที่อยู่ติดกับหมู่-C=O ของ ester linkage (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-),  $\delta$  4.27 ppm เป็น triplet ซึ่งเป็นของโปรตอนที่อยู่ติดกับออกซิเจนของ ester linkage (-CH<sub>2</sub>-O-CO-),  $\delta$  3.67 ppm เป็น singlet ซึ่งเป็นของโปรตอนของ oxyethylene backbone (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) และที่  $\delta$  3.72 ppm เป็น triplet ซึ่งเป็นโปรตอนของ oxyethylene ที่อยู่ติดกับ ester linkage (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C=O), จากผล NMR และยืนยันด้วยการตรวจวิเคราะห์ด้วย FAB-MS พบว่ามีสารประกอบที่เป็นวงที่มีหน่วยซ้ำ 4, 5, 6 และโอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น รวมทั้งส่วนที่เป็นสายโซ่ตรงด้วยแต่ว่ามีปริมาณน้อย

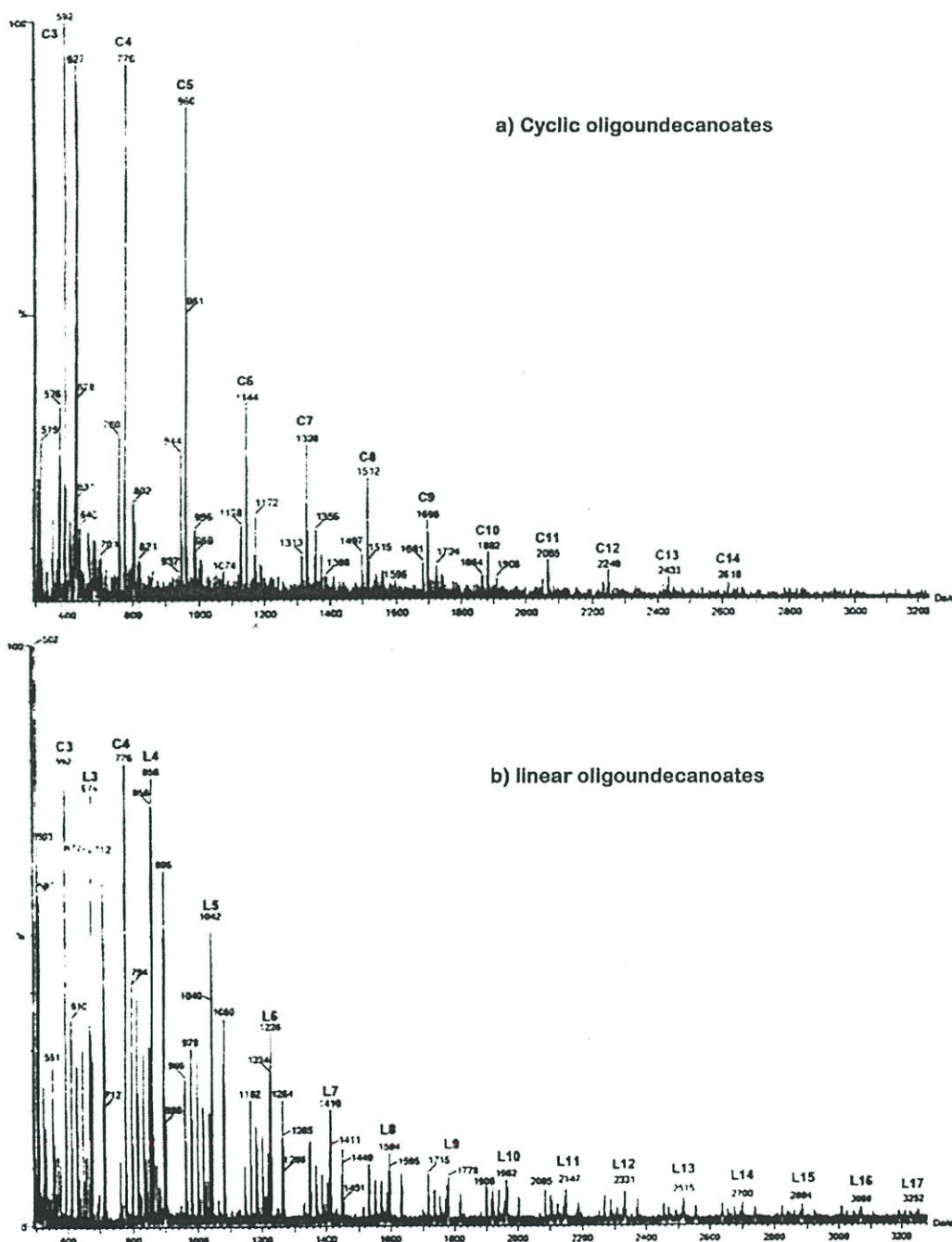
C.L.Ruddick, และทีมวิจัย [22] ได้ทำการศึกษาการดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงของ Polyundecanoate และสมบัติของ cyclic oligoundecanoates เริ่มต้นด้วยการสังเคราะห์ Polyundecanoate ได้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุล Mn 23200 และ Mw 41600 จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันโดยมี dibutoxydibutyltin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมี Chlorobenzene เป็นตัวทำละลาย ได้ผลิตภัณฑ์ cyclic oligomers ประมาณ 90% ผลจากการวิเคราะห์ด้วย GPC แสดงดังรูปที่ 2.13 เมื่อเทียบกับ Polyundecanoate พบว่ามีองค์ประกอบของสารประกอบวงซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ



รูปที่ 2.13 การวิเคราะห์ด้วย GPC ของ Polyundecanoate (A) และ cyclic oligoundecanoates (B)

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย <sup>1</sup>H-NMR ของ linear oligomers จะพบพีกที่  $\delta$  4.07 ppm (-COO-CH<sub>2</sub>-) และที่  $\delta$  3.39 ppm จะเป็นส่วนของ end group (Br-CH<sub>2</sub>-) ซึ่งสัญญาณที่ได้จาก cyclic

oligomers จะมีสัญญาณเข้มที่  $\delta$  4.07ppm ส่วนที่  $\delta$  3.39 ppm จะมีสัญญาณที่อ่อนมากๆ ผลการวิเคราะห์จาก FTIR ของ linear oligomers จะพบพีกที่  $1727\text{ cm}^{-1}$  (C=O) และที่  $1708\text{ cm}^{-1}$  (acid end group) ส่วนผลของ cyclic oligomers จะพบเพียงแค่ว่า  $1729\text{ cm}^{-1}$  (C=O) เท่านั้น ผลจากการวิเคราะห์ด้วย MALDI-TOF MS ของ cyclic oligomers (โดปด้วย  $\text{K}^+$  cation จาก KBr) แสดงให้เห็นว่าสารประกอบประเภทจะมีตั้งแต่ Trimer จนถึง 14-mers แสดงดังรูปที่ 2.14(a) ส่วนผลของ linear oligomers จะแสดงส่วนของหมู่ปลาย Br และ  $-\text{OH}$  แสดงดังรูปที่ 2.14(b)



รูปที่ 2.14 ผลการวิเคราะห์ด้วย MALDI-TOF MS ของ cyclic oligoundecanoates (a) และ linear oligoundecanoates (b) (โดปด้วย  $\text{K}^+$  cation จาก KBr)

งานวิจัยของนางสาว ชลาธร จันทร์ทัต และนาย ชีรวัดน์ เฉลิมสุขศรี [23] ได้ทำการศึกษา ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวง และการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ PET (Poly (ethylene terephthalate)) เพื่อเป็นการนำเอา PET กลับมาใช้ใหม่ โดยมีสภาวะในการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงโดยการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ  $179^{\circ}\text{C}$  โดยมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง โดยหาระยะเวลาที่เหมาะสม ในการทำปฏิกิริยาในสภาวะสุญญากาศในเตาเผาที่อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดิม

ในขั้นตอนการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวง พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ Cyclic PET คือใช้ *o*-dichlorobenzene เป็นตัวทำละลาย ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 วันโดยใช้อัตราส่วน ระหว่างน้ำหนักพอลิเมอร์ต่อปริมาณตัวทำละลายเป็น 1 กรัม ต่อ 40 มิลลิลิตร ซึ่งสภาวะนี้จะได้ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ 76% และเมื่อวิเคราะห์จาก FTIR จะพบพีคที่  $1721\text{ cm}^{-1}$  และ  $1264\text{ cm}^{-1}$  คู่กับ  $1090\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากหมู่ C=O และ C-O ตามลำดับ โดยที่ไม่พบพีคของ-OH ส่วนผลที่ได้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบพีคที่  $\delta$  4.7 ppm (4H, S,  $\text{CH}_2$ ) และ 8.1 ppm (4H, S, aromatic) โดยไม่พบพีคของ -OH และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MS พบว่าสารประกอบวงที่สังเคราะห์ได้มีตั้งแต่ cyclic trimer ไปจนถึง 10-mer ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยผลจาก GPC เท่ากับ 1090 และมี อุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ตรวจวิเคราะห์ด้วย DSC ที่  $320^{\circ}\text{C}$

ส่วนในขั้นตอนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงนั้น เวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ 60 นาที ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ 84% และเมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย FTIR จะพบพีคที่ 1256 1097 ซึ่งเกิดจาก C-O stretching และ  $1716\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ C=O stretching และมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ตรวจ วิเคราะห์ด้วย DSC ที่  $253^{\circ}\text{C}$  และจากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบพีคที่  $\delta$  4.8 ppm (4H, S,  $\text{CH}_2$ ) และ 8.1 ppm (4H, S, aromatic) ซึ่งผลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆพบว่า PET ที่ได้จากปฏิกิริยา พอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงมีผลที่สอดคล้องกับ PET ก่อนทำปฏิกิริยา

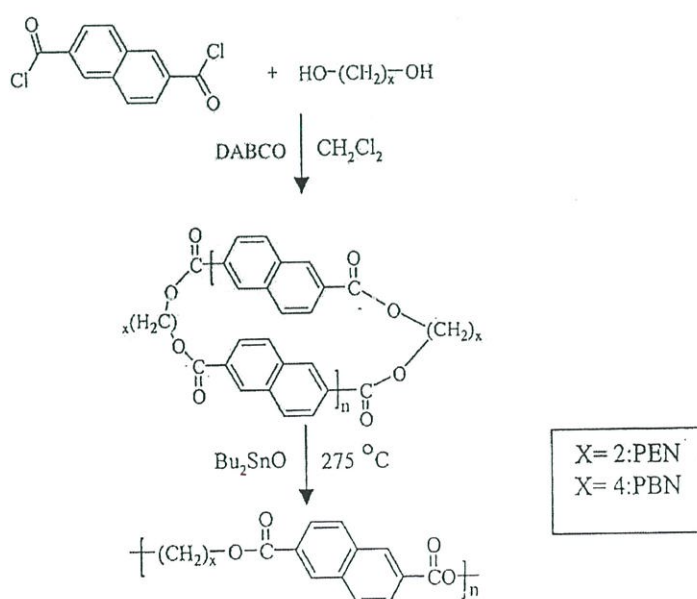
งานวิจัยของ P. Hubbard และ W.J.Brittain [24] เป็นการสังเคราะห์ Poly(alkane 2,6-naphthalenedicarboxylate) โดยวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของวงโอลิโกเมอร์ (Cyclic oligomers) โดยที่วงโอลิโกเมอร์ดังกล่าวสามารถเตรียมได้จาก alkanediol และ 2,6-naphthalenedicarbonyl chloride ที่สังเคราะห์จาก diacid กับ thionyl chloride โดยใช้ diazobicyclo octane (DABCO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของการสังเคราะห์วงโอลิโกเมอร์ และยังทำหน้าที่เป็นตัวรับ กรด (Acid acceptor) ด้วย

ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาให้เป็นวงนั้น ทำได้โดยการนำ 2,6-naphthalenedicarbonyl chloride 0.005 โมล มาทำปฏิกิริยากับอัลเคนไดออล ในไดคลอโรฟอร์ม 100 มิลลิลิตร ที่  $0^{\circ}\text{C}$  โดยเติม DABCO ลงไป 0.0125 โมล ในงานวิจัยนี้ใช้ อัลเคนไดออล 2 ตัว คือ บิวเทนไดออล และอีเทน ไดออล จากปฏิกิริยาระหว่าง 2,6-naphthalenedicarbonyl chloride กับบิวเทนไดออลได้ผลิตภัณฑ์

เป็น Poly(butylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) (PBN) ที่เป็นวงโพลิโเมอร์ โดยมีเปอร์เซ็นต์ผลิตรัตต์เท่ากับ 75% และเมื่อใช้ ethanediol แทน butanediol จะได้ผลิตรัตต์เป็น Poly (ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) (PEN) ที่เป็นวงโพลิโเมอร์ มีเปอร์เซ็นต์ผลิตรัตต์เท่ากับ 57%

เมื่อนำผลิตรัตต์ที่ได้ทั้ง 2 ชนิด มาตรวจสอบด้วยเทคนิค GPC IR  $^1\text{H-NMR}$  และ MS พบว่าให้ผลทำนองเดียวกันคือ จากเทคนิค GPC พบว่าผลิตรัตต์ที่ได้เป็นโพลิโเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไม่พบพิกของหมู่ไฮดรอกซี และไม่พบสัญญาณโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซี ซึ่งเป็นหมู่ปลายสายโซ่ (End group) ของพอลิเมอร์เชิงเส้นในเทคนิค IR และ  $^1\text{H-NMR}$  ตามลำดับ ข้อมูลจาก MS ระบุว่าพิกที่  $m/z$  เท่ากับ 579 และ 849 ซึ่งเป็นพิกของวงไคเมอร์ และวงไตรเมอร์ของ PEN ตามลำดับ จึงยืนยันได้ว่าผลิตรัตต์ที่ได้ทั้ง 2 ชนิดนั้นเป็นสารประกอบวง และจากเทคนิค GPC พบว่า สารประกอบวง PBN มีผลิตรัตต์หลักเป็นวงไตรเมอร์ในขณะที่สารประกอบ PEN มีผลิตรัตต์หลักเป็นวงไคเมอร์

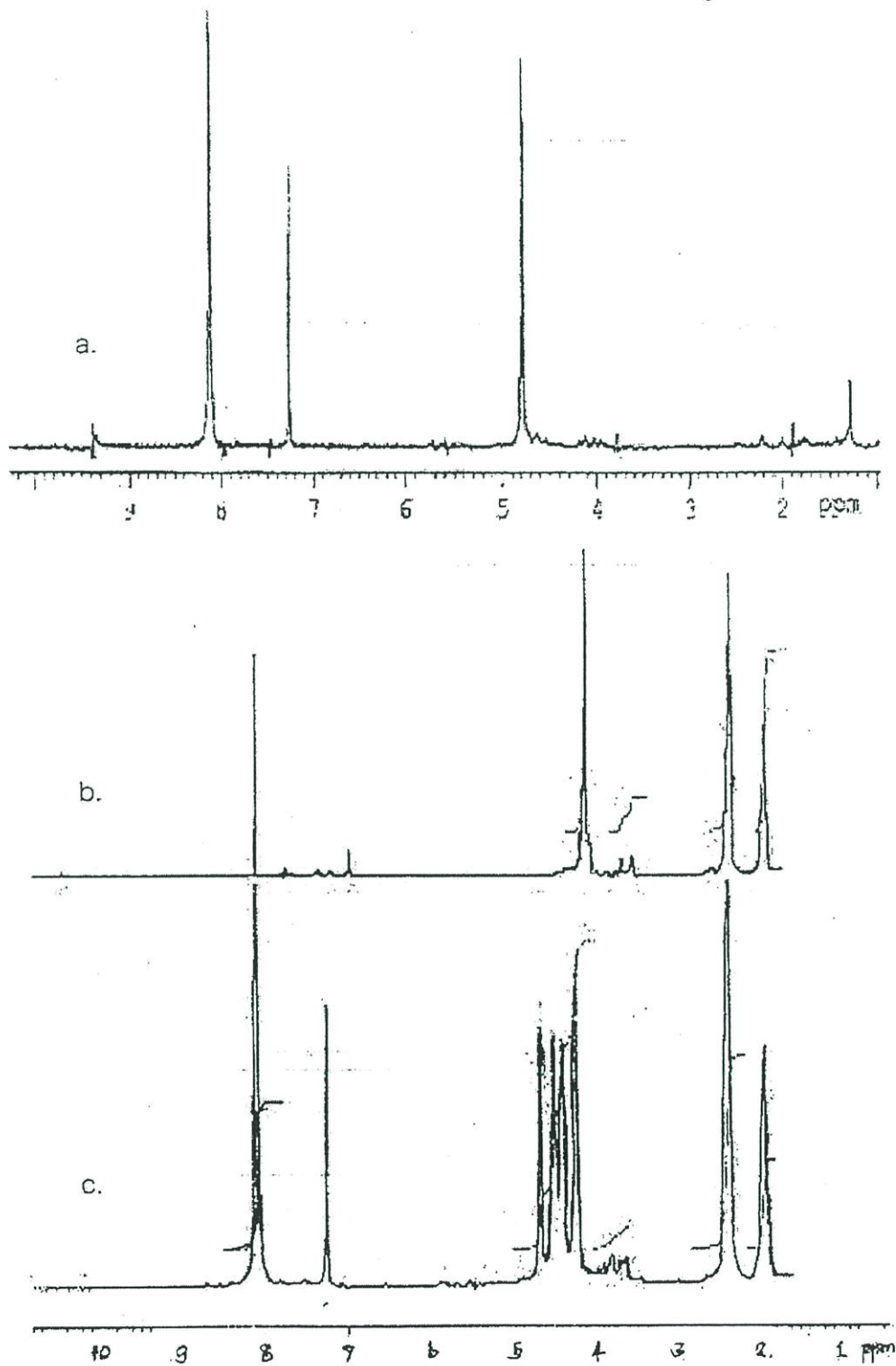
การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของสารประกอบวง PBN ทำได้โดยนำสารประกอบวง PBN มาเติมไดบิวทิลทินออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย ระเหยตัวทำละลาย และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $275^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที ภายใต้สภาวะสุญญากาศ จะได้ผลิตรัตต์เป็น PBN ในทำนองเดียวกัน สารประกอบวง PEN จะใช้ทิทานเนียม (IV) โพรพอกไซด์เป็นตัวเร่ง โดยมีไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย ระเหยตัวทำละลาย และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $295\text{--}300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 25 นาที ภายใต้สภาวะสุญญากาศ จะได้ PEN เป็นผลิตรัตต์



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของสารประกอบวงโพลิโเมอร์ของ

Poly (alkylene 2,6-naphthalenedicarboxylate)

นางสาวกมลวรรณ รัตนภักดิ์ นางสาวพนอ วรรณวงศ์ และนางสาวศิริยา เขียมสกุล [25] ทำการสังเคราะห์ สารประกอบของ Poly (ethylene terephthalate), PET poly (ethylene glutalate), PEG และพอลิเมอร์ร่วม PEG/PET, Co-PEG/PET จากการสังเคราะห์ PEG ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 65 ผลจาก GPC พบว่ามี MW = 4498 ;FTIR  $V_{\max}$  3200-3500 (O-H) 2956 (C-H) 1728 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  และผลจาก  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  4.3 (4H,  $\text{CH}_2$ ) 2.4 (4H,  $\text{CH}_2$ ) 1.9 (2H,  $\text{CH}_2$ ) ppm ผลจากการทำปฏิกิริยา CDP ของ PET โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายเท่ากับ 1:40 ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 86 มี MW ต่ำกว่า 456 ;FTIR  $V_{\max}$  2960 (C-H) 1726 (C=O) 1600, 1505 (C-H aromatic)  $\text{cm}^{-1}$  และผลจาก  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  4.7 (4H,  $\text{CH}_2$ ) 8.1 (4H, aromatic) ppm ผลจากการทำปฏิกิริยา CDP ของ PEG โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายเท่ากับ 1:60 ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 98 มี MW ต่ำกว่า 456 ;FTIR  $V_{\max}$  2959 (C-H) 1729 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  และผลจาก  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  4.7 (4H,  $\text{CH}_2$ ) 2.4 (4H,  $\text{CH}_2$ ) 2.0 (2H,  $\text{CH}_2$ ) ppm หลังจากการทำปฏิกิริยา CDP นำเอาผลิตภัณฑ์ประเภทที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) โดยแบ่งพอลิเมอร์ที่จะสังเคราะห์เป็น 3 ชนิด PEG PET และ Co-PEG/PET ได้ผลการทดลองดังนี้ PET ที่ได้จากเทคนิค ROP ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 57-78 มี  $T_m$  ประมาณ  $239^\circ\text{C}$  ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR และ  $^1\text{H-NMR}$  พบว่ามีผลที่ใกล้เคียงกับขบวนการ PET ที่นำมาใช้ในการทดลอง และ PET ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ROP นี้จะไม่ละลายในคลอโรฟอร์ม ผลการทดลองของ PEG ที่ได้จากเทคนิค ROP ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 61-91 มี  $T_m$  ประมาณ  $99^\circ\text{C}$  เมื่อทำการสังเคราะห์ Co-PEG/PET แล้วนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย  $^1\text{H-NMR}$  (รูปที่ 2.16) ทำให้ทราบว่าปฏิกิริยา ROP ที่เกิดขึ้นระหว่าง C-PEG และ C-PET เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ร่วม



รูปที่ 2.16 ผลสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  โดย a) โพลีเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) จากเทคนิค ROP b) โพลีเอทิลีนกลูตาเรต (PEG) จากเทคนิค ROP c) โพลีเมอร์ร่วมระหว่างโพลีเอทิลีนกลูตาเรตและโพลีเอทิลีนเทเรพทาเลต, Co-PEG/PET

งานวิจัยของ A.J.Hall และ ผู้ร่วมวิจัย [26] เป็นการสังเคราะห์กลุ่มของสารประกอบวง oligo (alkylidene isophthalate)s โดยปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ Poly (alkylidene isophthalate)s เชิงเส้นโดยผ่านกระบวนการ 2 แบบ คือ วิธีแรกใช้สารละลายเกลือคาร์บอกซิเลตและ 1,6 dibromohexane ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ผลการสังเคราะห์ Poly(alkylidene isophthalate)s เชิงเส้น

Polymer	Starting dibromide	Procedure <sup>a</sup>	Reaction time (h)	Yield (%)	$M_n^b$	$M_w^b$	DP <sup>c</sup>
(3a)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Br	I	72	77	1600	2100	17
(4)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Br	II	168	83	5300	10 800	51
(5a)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Br	I	71	98	13 800 <sup>d</sup>	37 700 <sup>d</sup>	125
(6)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -Br	II	168	71	4700	12 400	40
(7)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -Br	I	78	72	15 500	34 000	125
(8)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -Br	II	168	37	2200	3900	17
(9)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -Br	I	162	85	8500	20 700	62
(10)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -Br	I	168	66	6100	18 200	42
(11)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -Br	II	168	51	9400	22 100	62
(12)	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -Br	I	168	96	14 100	39 200	89

<sup>a</sup> Procedure I—chloroform as organic phase; Procedure II—1,2-dichlorobenzene as organic phase (Section 2).

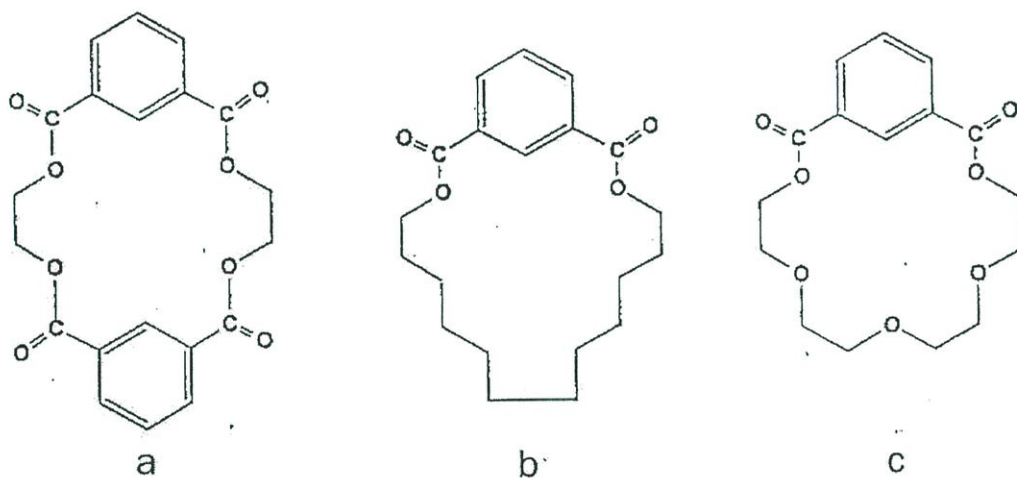
<sup>b</sup> Unless indicated otherwise. GPC was performed using THF as the eluent. Values quoted are relative to polystyrene standards.

<sup>c</sup> Based on  $M_n$  value. DP = Average number of ester linkages formed plus one.

<sup>d</sup> GPC performed using chloroform as eluent (RAPRA).

ส่วนวิธีที่ 2 คือใช้ไดเมทิลไอโซพธทาเลตและเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วน 1: 2.2 ให้ความร้อน 140°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เติมตัวเร่งปฏิกิริยา manganese acetate tetrahydrate และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 190°C ภายในเวลา 20 นาทีและเพิ่มเป็น 230°C เมื่อเวลาผ่านไป 2.5 ชั่วโมง ปฏิกิริยาจะสิ้นสุดโดยสังเกตปริมาณเมทานอลที่กลั่นออกมา เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 83 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นโพลิโกเมอร์เชิงเส้น จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ titanium isopropoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการปั่นกวน ให้อุณหภูมิ 160°C ภายใต้สภาวะสูญญากาศ เพิ่มอุณหภูมิทีละ 10°C จนมีอุณหภูมิถึง 300°C สิ้นสุดปฏิกิริยาโดยสังเกตความหนืดที่จะเพิ่มมากขึ้น เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยทำการตกตะกอนในเมทานอล จากนั้นนำไปกรอง ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 90 จากนั้นนำ Poly (alkylidene isophthalate)s เชิงเส้น ที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงโดยอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายเท่ากับ 1:50 และมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 วัน โดยการรีฟลักซ์ จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำสารที่ได้ไปอบในตู้อบสูญญากาศ ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 97 จากผลการวิเคราะห์ FTIR;  $V_{max}$  2936, 2861, 1723, 1309, 1237, 1142, 1096, 1074 และ 727  $cm^{-1}$  ผล <sup>1</sup>H-MNR;  $\delta$  1.54-1.65 (board m,4H), 1.84 (board m,4H), 4.34-4.41 (board m,4H), 7.57 (board m,H), 8.25 (board m,2H), และ 8.70-8.74 ppm (board m,H) เมื่อทำการแยกกลุ่มสารประกอบวงที่สังเคราะห์ได้พบว่ามี 3 โครงสร้าง ดังรูปที่ 2.17

- a. สารประกอบวงไดเมอร์ พบว่ามี m.p. 333-335 °C ผลการวิเคราะห์ FTIR;  $V_{\max}$  2917, 1719, 1453, 1371, 1247, 1130, 1096, 1074 และ 729  $\text{cm}^{-1}$  ผล  $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  4.73 (s, 4H), 7.65 (t, 1H), 8.35 (dd, 2H) และ 8.94 (s, 1H) ผลจาก MS; m/z (CI) 402 [100% ( $\text{M}+\text{NH}_4^+$ )]
- b. สารประกอบวงมอนอเมอร์ พบว่ามี m.p. 88-89 °C ผลการวิเคราะห์ FTIR;  $V_{\max}$  1715  $\text{cm}^{-1}$  ผล  $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  1.4 (m, 16H), 1.8(m, 4H), 4.4 (t, 4H), 7.55 (t, 1H), 8.3 (d, 2H) และ 8.55 ppm (s, 1H) ผลจาก MS; m/z (CI) 350 [100% ( $\text{M}+\text{NH}_4^+$ )]
- c. สารประกอบวงมอนอเมอร์ พบว่ามี m.p. 87-88 °C ผลการวิเคราะห์ FTIR;  $V_{\max}$  1711  $\text{cm}^{-1}$  ผล  $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  3.75 (s, 8H), 3.8(t, 4H), 4.5 (t, 4H), 7.55 (t, 1H), 8.25 (d, 2H) และ 8.8 ppm (t, 1H) ผลจาก MS; m/z (CI) 342 [100% ( $\text{M}+\text{NH}_4^+$ )]



รูปที่ 2.17 สารประกอบวงที่สังเคราะห์จากการดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง

## บทที่ 3

### การวิจัยและการดำเนินงาน

#### 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เชิงเส้นด้วยการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น

- 1.1 พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), PEA
- 1.2 พอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), PEI
- 1.3 ตรวจสอบวิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย DSC, GPC, FTIR, NMR, เครื่องหาจุดหลอมเหลว และ Ubbelohde viscometer (PEI)

ตอนที่ 2 การดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง

- 2.1 การหาอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาณตัวทำละลาย (มิลลิลิตร)
  - 2.1.1 การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง PET (g) ต่อตัวทำละลาย (ml) ในอัตราส่วน 1/10 1/20 1/30 1/40 1/60 และ 1/100
  - 2.1.2 การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง PEA (g) ต่อตัวทำละลาย (ml) ในอัตราส่วน 1/10 1/20 1/30 และ 1/40
  - 2.1.3 การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง PEI (g) ต่อตัวทำละลาย (ml) ในอัตราส่วน 1/10 1/20 1/30 และ 1/40
- 2.2 การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา
  - 2.2.1 การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของ PET [23] โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 และ 4 วัน
  - 2.2.2 การหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาของ PEA และ PEI โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง 1, 3 และ 5 วัน
- 2.3 ตรวจสอบวิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย DSC, GPC, FTIR, NMR, MS และเครื่องหาจุดหลอมเหลวผลึก

ตอนที่ 3 การพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง

- 3.1 โซโมพอลิเมอร์ (R-PEA, R-PEI และ R-PET)
- 3.2 พอลิเมอร์ร่วม (Co-PEA/PET และ Co-PEI/PET)
- 3.3 ตรวจสอบวิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย DSC, GPC, FTIR, NMR, MS และ Ubbelohde viscometer (R-PEI, R-RET และ Co-PEI/PET)

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

-ขวดพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET)	บริษัทไทยน้ำทิพย์ [28]
$M_w = 50,000$ $M_n = 25,000$	
-ไดเมทิลอะดิเปต (Dimethyl adipate)	(FLUKA)
-ไดเมทิลไอโซพทาเลต (Dimethyl isophthalate)	(FLUKA)
-เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)	เกรดAR (CARLO ERBA)
-ออร์โธ-ไดคลอโรเบนซีน ( <i>o</i> -dichlorobenzene)	เกรดวิเคราะห์ (CARLO ERBA)
-คลอโรฟอร์ม (Chloroform)	เกรดการค้า
-คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene)	เกรดวิเคราะห์ (CARLO ERBA)
-เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)	เกรด HPLC (LAB SCAN)
-ไดบิวทิลทินออกไซด์ (Dibutyl tinoxide)	(FLUKA)
-ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์	(FLUKA)
-เมทานอล (Methanol)	เกรดการค้า
-สารมาตรฐานพอลิสไตรีน	(TOSOH)
-ก๊าซไนโตรเจน	
-ไตรคลอโรเอทิลีน	
-ฟีนอล	(FLUKA)

### 3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

#### 1. เครื่องเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography, GPC)

1.1 รุ่น Water 150-C ของบริษัท Millipore, Water Styragel™ Column (HT6E) ขนาด 7.8 x 300 mm วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลในช่วง 5000-1x10<sup>7</sup> โดยใช้ สารมาตรฐานพอลิสไตรีนของบริษัท TOSOH

สถานะที่ใช้ในการวิเคราะห์

● สารละลาย	เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)
● อัตราการไหล	0.3 ml/min
● ปริมาณในการฉีด	200 $\mu$ L
● เวลาในการวิเคราะห์	60 นาที
● Detector	Reflective index

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

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

- |                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| ● สารละลาย           | เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) |
| ● อุณหภูมิ Detector  | room temp.             |
| ● อุณหภูมิ Injector  | room temp.             |
| ● อุณหภูมิ Column    | room temp.             |
| ● อัตราการไหล        | 0.3 ml/min.            |
| ● ปริมาณในการฉีด     | 10 $\mu$ L.            |
| ● เวลาในการวิเคราะห์ | 45 นาที                |

2. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR)

รุ่น FTIR Spectrum GX บริษัท Perkin Elmer เตรียมตัวอย่างโดยการอัดด้วยโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ช่วงในการวิเคราะห์ 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

3. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)

รุ่น Advanced 300 Ultra Shield บริษัท Bruker ความถี่ 300 MHz, Chemical shifts หน่วย ppm ใช้เตตระเมทิลไซเลน (TMS) เป็นสารมาตรฐาน

4. เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Mass Spectrometer, MS)

4.1 รุ่น VG Autospec model 7070E บริษัท Fison Instruments with VG data system  
Operation Mode: Positive fast atomic bombardment (FAB<sup>+</sup>-MS) มี Glycerol เป็น matrix. CsI เป็น reference, และใช้ Cesium gun เป็น initiator.

4.2 Linear MALDI-TOF บริษัท Bruker ใช้เมตริกเป็น CSA/CHCl<sub>3</sub> และใส่โซเดียมในสารตัวอย่าง

5. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

5.1 รุ่น Pyris Diamond DSC บริษัท Perkin Elmer

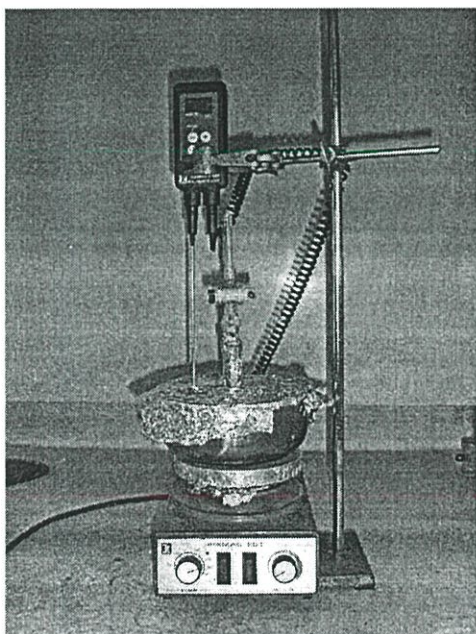
5.2 PERKIN-ELMER DSC7

6. เครื่องระเหยตัวทำละลาย (Rotary evaporators) Rotavapor R-114 (BUCHI)

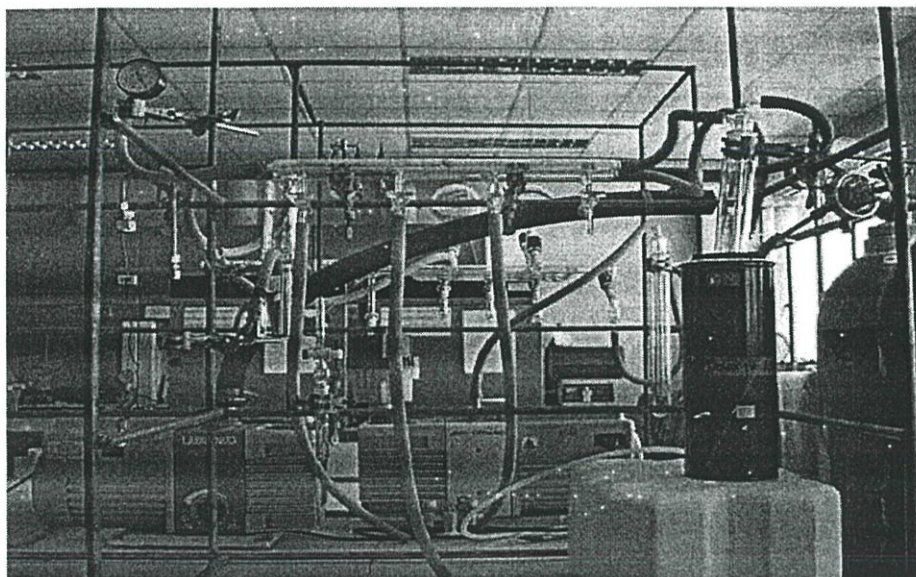
7. เครื่องหาจุดหลอมเหลว Gallenkamp (SANYO)

8. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง Denver Instrument รุ่น TC-254

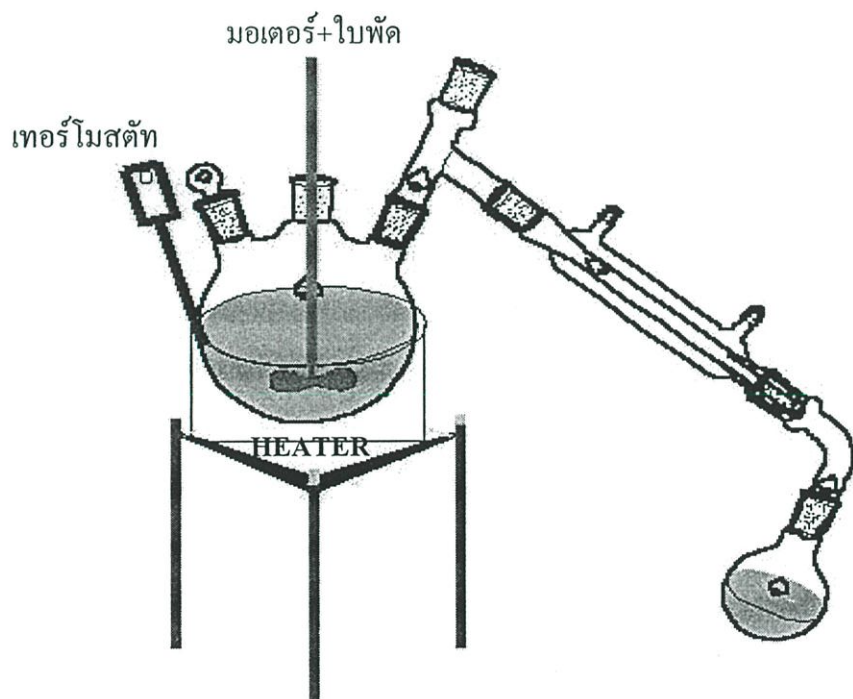
9. เครื่องกรองลดความดัน B-169 (BUCHI)
10. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น
11. เตาเผาความร้อนสูง (Furnace)
12. ตู้อบ (MEMMERT)
13. เครื่องให้ความร้อนแบบหลุม (Heating mental) (Electrotheromal Engineer)
14. แท่งแม่เหล็ก
15. ขวดกั้นกลม
16. คอนเดนเซอร์
17. เทอร์โมสแตท
18. มอเตอร์พร้อมใบพัดปั่นกวน
19. ขวดสามคอ
20. ปีม
21. กระจบอกใส่ไนโตรเจนเหลว
22. ชุดทำปฏิกิริยา ROP (รูปที่ 3.1)
23. Line สำหรับทำให้ชุด ROP เป็นสุญญากาศ (รูปที่ 3.2)
24. ชุดทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (รูปที่ 3.3)
25. เครื่องมือวัดความหนืด Ubbelohde viscometer ตัวทำละลาย คือสารละลายผสมระหว่างไตรคลอโรเอทิลีนกับฟีนอลในอัตราส่วน 40:60 (v/w)



รูปที่ 3.1 ชุดทำปฏิกิริยา ROP



รูปที่ 3.2 Line สำหรับทำให้ชุด ROP เป็นสูญญากาศ



รูปที่ 3.3 ชุดทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น

### 3.4 วิธีการทดลอง

#### 3.4.1 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์เชิงเส้น

##### 3.4.1.1 พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), PEA

- นำเอทิลีนไกลคอล (EG) 20.32 กรัม และ ไดเมทิลอะดิเปต (DMA) 57.1 กรัม (อัตราส่วน 1:1 โดยโมล) ใส่ในขวด 3 คอ ต่อเข้ากับชุดทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (รูปที่ 3.3) ให้ความร้อนจนอุณหภูมิประมาณ  $100^{\circ}\text{C}$  ปั่นกวนด้วยใบพัด
- เติมตัวเร่งปฏิกิริยาทิตาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ) 0.285 กรัม (0.5% wt of DMA) เพิ่มอุณหภูมิเป็น  $170^{\circ}\text{C}$  ภายในเวลา 20 นาที ฟั่นก๊าซไนโตรเจน เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง
- ลดอุณหภูมิลงมาที่ประมาณ  $100^{\circ}\text{C}$  ลดความดันโดยใช้ปั๊ม และเพิ่มอุณหภูมิเป็น  $180^{\circ}\text{C}$  ภายในเวลา 20 นาที โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง (ปฏิกิริยาใกล้สิ้นสุดโดยสังเกตปริมาณของเมทานอลที่ออกมาในขวดก้นกลมที่รองรับ)
- ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
- ละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อยๆ นำสารละลายผสมที่ได้ไปใส่ในกรวยแยก ทำการตกตะกอนโดยค่อยๆหยดลงในเมทานอล (600 ml) พร้อมกับปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างรุนแรง
- ทิ้งให้ตกตะกอน และเทเมทานอลส่วนบนออกให้มียุขน้อยที่สุด
- นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ชั่งน้ำหนักหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์
- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , DSC และ FTIR

##### 3.4.1.2 พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), PEI

- นำเอทิลีนไกลคอล (EG) 36.25 กรัม และ ไดเมทิลไอโซพทาเลต (DMI) 51.07 กรัม (อัตราส่วน 2.2:1 โดยโมล) ใส่ในขวด 3 คอ ต่อเข้ากับชุดกลั่น ให้ความร้อนจนอุณหภูมิประมาณ  $120^{\circ}\text{C}$  จากนั้นทำการปั่นกวนด้วยใบพัด
- เติมตัวเร่งปฏิกิริยาทิตาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ) 0.270 กรัม (0.5% wt of DMI) เพิ่มอุณหภูมิเป็น  $190^{\circ}\text{C}$  ภายในเวลา 20 นาที ฟั่นก๊าซไนโตรเจน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง

- ลดอุณหภูมิลงมาที่ประมาณ  $100^{\circ}\text{C}$  ลดความดันโดยใช้ปั๊ม และเพิ่มอุณหภูมิจนถึง  $220^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ปฏิกิริยาใกล้สิ้นสุดโดยสังเกตปริมาณของเมทานอลที่ออกมา)
- ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
- ละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อยๆ นำสารละลายผสมที่ได้ไปใส่ในกรวยแยก ทำการตกตะกอนโดยค่อยๆหยดลงในเมทานอล (600 ml) พร้อมกับปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างรุนแรง
- ทิ้งให้ตกตะกอนและเทเมทานอลด้านบนออกเหลือปริมาณน้อยที่สุด
- นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ  $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ชั่งน้ำหนักหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์
- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , DSC, Ubbelohde viscometer และ FTIR

### 3.4.2 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง (Cyclo-depolymerization, CDP)

#### 3.4.2.1 วงโอลิโกเอทิลีนอะดิเปต Cyclic oligo (ethylene adipate), C-PEA

- นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาชั่งน้ำหนักโดยให้ได้อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย (คลอโรเบนซีน) 1:10 1:20 1:30 และ 1:40 g/ml ตามลำดับ ใส่ในขวดก้นกลม
- เติมตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ 3% mol ของพอลิเมอร์ ใส่เศษกระเบื้องและแท่งแม่เหล็กในการปั่นกวน
- ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 1 3 และ 5 วันตามลำดับ โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบหุลม (Heating mantle)
- ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- นำสารละลายผสมที่ได้จากการกรองไปแยกตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยแบบลดความดัน (Rotary evaporator)
- นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่  $60^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- หาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ (ใช้ GPC ในการวิเคราะห์)
- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , MS และ FTIR

### 3.4.2.2 วงโพลิเอทิลีนไอโซพทาเลต Cyclic oligo (ethylene isophthalate), C-PEI

- นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาชั่งน้ำหนักโดยให้ได้อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย (ออร์โท-ไดคลอโรเบนซีน) 1:10 1:20 1:30 และ 1:40 g/ml ตามลำดับ ใส่ในขวดก้นกลม
- เติมตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ 3% mol ของพอลิเมอร์ ใส่เศษกระเบื้องและแท่งแม่เหล็กในการปั่นกวน
- ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง 1 3 และ 5 วันตามลำดับ โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบหุ้ม (Heating mantle)
- ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- นำสารละลายผสมที่ได้จากการกรองไปแยกตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยแบบลดความดัน (Rotary evaporator)
- นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ชั่งน้ำหนักหา % Yield
- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC, <sup>1</sup>H-NMR, MS และ FTIR

### 3.4.2.3 วงโพลิเอทิลีนเทเรพทาเลต Cyclic oligo (ethylene terephthalate), C-PET [23]

- นำขวดพลาสติก PET มาตัดเป็นเศษชิ้นเล็กๆ
- นำเศษ PET ที่ตัดได้ไปชั่งน้ำหนัก ให้ได้อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย (ออร์โท-ไดคลอโรเบนซีน) 1:10 1:20 1:30 1:40 1:60 และ 1:100 g/ml ตามลำดับ ใส่ในขวดก้นกลม
- เติมตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ 3% mol ของพอลิเมอร์ ใส่เศษกระเบื้องและแท่งแม่เหล็กในการปั่นกวน
- ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 วัน (ที่อัตราส่วน 1:40 ทำปฏิกิริยาที่ 4 วัน) โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบหุ้ม (Heating mantle)
- ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิ 75°C จากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- นำสารละลายผสมที่ได้จากการกรองไปแยกตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยแบบลดความดัน (Rotary evaporator)
- นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบในเตาอบสุญญากาศที่ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ชั่งน้ำหนักหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์

- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , MS และ FTIR

### 3.4.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP)

#### 3.4.3.1 ไอโซพอลิเมอร์ (R-PEA, R-PEI และ R-PET)

- นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.4.2 อย่างละ 0.2 กรัม
- ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 3 % mol ของพอลิเมอร์  
นำผลิตภัณฑ์และไดบิวทิลทินออกไซด์มาละลายด้วยคลอโรฟอร์มนำไปลงในหลอดทดลองขนาดเล็ก (รูปที่ 3.1)
- นำหลอดทดลองขนาดเล็กที่ใส่ของผสมไประเหยเอาคลอโรฟอร์มออกโดยให้ความร้อนที่  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบสุญญากาศ
- นำหลอดทดลองที่ระเหยคลอโรฟอร์มเรียบร้อยแล้วไปทำให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยใช้ Line สำหรับทำให้ชุด ROP เป็นสุญญากาศ โดยเริ่มจากการดูดอากาศออก 30 นาที ต่อด้วยการเติมก๊าซไนโตรเจน 30 นาที ทำซ้ำสลับกัน 2 ครั้ง จากนั้นดูดก๊าซไนโตรเจนออกให้ระบบเป็นสุญญากาศและปิดวาล์ว (รูปที่ 3.2)
- จากนั้นนำหลอดทดลองไปให้ความร้อนด้วยเตาเผาแบบหลุม (รูปที่ 3.1) ใช้อุณหภูมิในการศึกษาดังตารางที่ 3.1 โดยใช้เวลา 1 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 อุณหภูมิที่ต้องการศึกษาของพอลิเมอร์แต่ละชนิด

พอลิเมอร์	อุณหภูมิ ( $^\circ\text{C}$ )
a) PEA	180 และ 200
b) PEI	270 และ 290
c) PET	250 และ 265

- ทิ้งหลอดทดลองหลังทำปฏิกิริยาให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์มและทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน จากนั้นนำไปอบให้แห้งโดยให้ความร้อนที่  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบสุญญากาศ
- นำไปชั่งน้ำหนักและหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์
- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , DSC, MS, Ubbelohde viscometer และ FTIR

### 3.4.3.2 พอลิเมอร์ร่วม

3.4.3.2.ก) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET

- นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.4.2.2 และข้อ 3.4.2.3 มาชั่งน้ำหนัก อัตราส่วน 1: 1 โดยโมล
- ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 3% mol ของพอลิเมอร์
- นำสารที่เตรียมทั้งหมดผสมลงในหลอดทดลองขนาดเล็ก ละลายให้เข้ากันด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อระเหยคลอโรฟอร์มออก
- นำหลอดทดลองที่ระเหยคลอโรฟอร์มเรียบร้อยแล้วไปทำให้อยู่ในสถานะสุญญากาศโดยใช้ Line สำหรับทำให้ชุด ROP เป็นสุญญากาศ โดยเริ่มจากการดูดอากาศออก 30 นาที ต่อด้วยการเติมก๊าซไนโตรเจน 30 นาที ทำซ้ำสลับกัน 2 ครั้ง จากนั้นดูดก๊าซไนโตรเจนออกให้ระบบเป็นสุญญากาศและปิดวาล์ว
- นำหลอดทดลองไปให้ความร้อนด้วยเตาเผาแบบหลุมโดยใช้เวลาและอุณหภูมิโดยพิจารณาจากสมบัติทางความร้อนแล้วน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการศึกษาในหัวข้อที่ 3.4.3.1
- ทิ้งหลอดทดลองหลังทำปฏิกิริยาให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์มและทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน จากนั้นนำไปอบให้แห้งโดยให้ความร้อนที่ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบสุญญากาศ
- นำไปชั่งน้ำหนักและหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์
- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC, <sup>1</sup>H-NMR, MS, DSC, Ubbelohde viscometer และ FTIR

3.4.3.2.ข) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปต (PEA) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEA/PET

- นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.4.2.1 และข้อ 3.4.2.3 มาชั่งน้ำหนัก อัตราส่วน 1: 1 โดยโมล
- ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 3% mol ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดรวมกัน

- นำสารที่เตรียมทั้งหมดผสมลงในหลอดทดลองขนาดเล็ก ละลายให้เข้ากันด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่  $60^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อระเหยคลอโรฟอร์มออก
- นำหลอดทดลองที่ระเหยคลอโรฟอร์มเรียบร้อยแล้วไปทำให้อยู่ในสถานะสุญญากาศโดยใช้ Line สำหรับทำให้ชุด ROP เป็นสุญญากาศ โดยเริ่มจากการดูดอากาศออก 30 นาที ต่อด้วยการเติมก๊าซไนโตรเจน 30 นาที ทำซ้ำสลับกัน 2 ครั้ง จากนั้นดูดก๊าซไนโตรเจนออกให้ระบบเป็นสุญญากาศและปิดวาล์ว
- นำหลอดทดลองไปให้ความร้อนด้วยเตาเผาแบบหลุมโดยใช้เวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยศึกษาจากหัวข้อที่ 3.4.3.1
- ทิ้งหลอดทดลองหลังทำปฏิกิริยาให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์มและทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน จากนั้นนำไปอบให้แห้งโดยให้ความร้อนที่  $60^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบสุญญากาศ
- นำไปชั่งน้ำหนักหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์
- ทำการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , DSC และ FTIR

## บทที่ 4

### ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เชิงเส้น

##### 4.1.1 พอลิเอทีลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), PEA

สังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ ไดเมทิลอะดิเปต, DMA (57.1 กรัม, 0.328 โมล) และเอทีลีนไกลคอล, EG (20.3 กรัม, 0.328 โมล) เป็นสารตั้งต้น และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทิตานเนียมไอโซโพรพอกไซด์,  $Ti(OiPr)_4$  (0.285 กรัม) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีน้ำตาล มีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 74 เมื่อนำเอาผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้ผลดังนี้

-FT-IR;  $\nu$  3409 (O-H) 2959 (C-H) และ 1734 (C=O)  $cm^{-1}$  (รูปที่ 4.4a)

- $^1H$ -NMR;  $\delta$  1.7 ( $H_{1-4}$ ,  $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ ) 2.4 ( $H_{5-8}$ ,  $CH_2$ - $CH_2$ -C=O) และ 4.3 ( $H_{9-12}$ ,  $CH_2$ -O-C=O) ppm (รูปที่ 4.5a)

-GPC<sup>1,1</sup> (THF);  $M_w=48000$   $M_n=22000$  MWD = 2.2 (ภาคผนวก ค.1)

-เครื่องหาจุดหลอมเหลว;  $T_m = 46^\circ C$

PEA ที่สังเคราะห์ได้จากการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นจะมีส่วนที่เป็นอะลิฟาติกเอสเตอร์เป็นสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ มี  $M_w=48000$

##### 4.1.2 พอลิเอทีลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), PEI

สังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ ไดเมทิลไอโซพทาเลต, DMI (51.07 กรัม, 0.263 โมล) และเอทีลีนไกลคอล, EG (36.25 กรัม, 0.585 โมล) เป็นมอนอเมอร์ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น ทิตานเนียมไอโซโพรพอกไซด์,  $Ti(OiPr)_4$  (0.270 กรัม) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งผง สีขาวครีม มีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 89 เมื่อนำเอาผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้ผลดังนี้

-FT-IR;  $\nu$  3409 (O-H) 2960 (C-H) 1450 (C-Aromatic) และ 1719 (C=O)  $cm^{-1}$  (รูปที่ 4.6a)

- $^1H$ -NMR;  $\delta$  4.7 ( $H_{1-4}$ ,  $CH_2$ - $CH_2$ -O) 7.5 ( $H_7$ , Aromatic) 8.2 ( $H_{5-6}$ , Aromatic) และ 8.7 ( $H_8$ , Aromatic) ppm (รูปที่ 4.7a)

-GPC (THF); N/A (เนื่องจาก PEI ไม่สามารถละลายคลอโรฟอร์มได้)

-DSC<sup>5,1</sup>;  $T_m = 294^\circ$  (ภาคผนวก ง.1)

- $\eta_{inh} = 4.11$  dL/g

PEI ที่สังเคราะห์จากการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น มี  $T_m = 294^\circ C$  เป็นผลจากมีส่วนอะโรมาติกที่อยู่บนสายโซ่หลักพอลิเมอร์ จากผลความหนืด  $\eta_{inh} = 4.11$  dL/g เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ

กับขวด PET (โครงสร้างเป็นอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ที่คล้ายคลึงกัน)  $\eta_{inh}=3.17$  dL/g และ  $M_w=50000$  อาจกล่าวได้ว่า PEI ที่สังเคราะห์ได้นี้มี  $M_w$  ใกล้เคียงหรือมากกว่า 50000

## 4.2 การดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง (Cyclo-depolymerization, CDP)

### 4.2.1 วงโพลิเอทิลีนอะดิเปต Cyclic oligo (ethylene adipate), C-PEA

สังเคราะห์สารประกอบวงโพลิเอทิลีนอะดิเปต, C-PEA โดยทำการทดลองเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย (คลอโรเบนซีน) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 1 3 และ 5 วันตามลำดับ ได้ผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ในการสังเคราะห์สารประกอบวง C-PEA

อัตราส่วนพอลิเมอร์/ตัวทำละลาย	เวลาในการทำปฏิกิริยา (วัน)		
	1	3	5
1:10	8	-	9
1:20	-	-	51
1:30	-	89	88
1:40	91	91	93

- FT-IR;  $\nu$  2952 (C-H) และ 1730 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 4.4b และภาคผนวก ก.)

-  $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  1.7 ( $\text{H}_{1-4}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) 2.4 ( $\text{H}_{5-8}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$ ) และ 4.3 ( $\text{H}_{9-12}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ ) ppm (รูปที่ 4.5b)

- GPC  $^{11}$  (THF);  $M_w < 467$  (ภาคผนวก ค.)

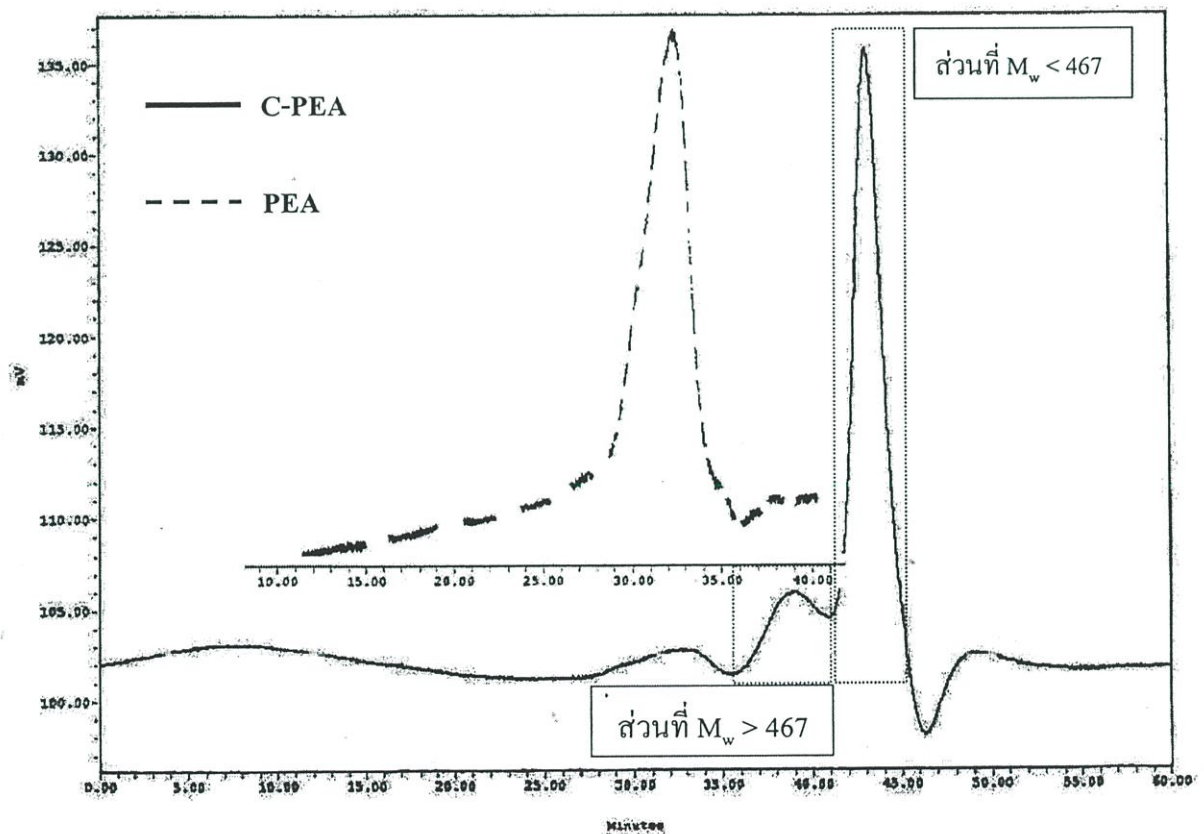
- MS;  $m/z$  173 [Cyclic monomer +  $\text{H}^+$ ] 345 [Cyclic dimer +  $\text{H}^+$ ] 517 [Cyclic trimer +  $\text{H}^+$ ] (ภาคผนวก จ.1)

- เครื่องหาจุดหลอมเหลว;  $T_m = 46^\circ\text{C}$

จากตารางที่ 4.1 พบว่าที่อัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 จะเกิดเป็นสารประกอบวงน้อย ทั้งนี้เกิดจากความเข้มข้นของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวทำละลายสูง และความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PEA ต่ำทำให้ระยะห่างระหว่างสายโซ่น้อย โอกาสที่สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนที่มาปิดวงจึงเป็นไปได้ยาก แต่เมื่อเป็นสภาวะสารละลายเจือจางสูงขึ้น (1:40) พบว่าเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์สูงขึ้น ทั้งนี้เพราะสายโซ่พอลิเมอร์อยู่ห่างกันมากๆ ทำให้โอกาสที่เกิดทำปฏิกิริยาการปิดวงจึงเป็นไปได้สูง จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เริ่มมีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์

สารประกอบวง C-PEA เกิดขึ้นอย่างชัดเจน เริ่มที่อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย เท่ากับ 1:20 และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 5 วัน สารประกอบวง C-PEA ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะ เป็นของแข็งสีน้ำตาล ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) เพียงเล็กน้อยที่ สัญญาณประมาณ  $3200-3500\text{ cm}^{-1}$  มีหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่  $1730\text{ cm}^{-1}$  ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  ไม่พบ สัญญาณของหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ (end-group) ที่ตำแหน่ง  $\delta$  3.7 ppm (รูปที่ 4.5b) ผลจาก MS พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ประกอบไปด้วย วงมอนอเมอร์ วงโอลิโกไดเมอร์ และวงโอลิโก ไตรเมอร์ สัญญาณที่ได้จาก GPC<sup>11</sup> จะแสดงออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่มี  $M_w$  สูงๆ ซึ่งอาจเป็นส่วน ของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ยังทำปฏิกิริยาไม่หมด และส่วนที่ 2 คือส่วนที่แสดงถึง ส่วนที่มี  $M_w$  ต่ำซึ่ง เป็นส่วนที่แสดงถึงวงโอลิโกเอทิลีนอะดิเปต, C-PEA ดังรูปที่ 4.1

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ สันนิษฐานได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ประกอบด้วยสารประกอบที่ไม่มีปลายสายโซ่ซึ่งเกิดเป็นสารประกอบวงขึ้น และมีผลิตภัณฑ์ บางส่วนที่เป็น โอลิโกเมอร์เชิงเส้นรวมอยู่ด้วย



รูปที่ 4.1 สัญญาณ GPC ของ C-PEA และ PEA

#### 4.2.2 วงโพลิโกเอทีลีนไอโซพทาเลต Cyclic oligo (ethylene isophthalate), C-PEI

สังเคราะห์สารประกอบวงโพลิโกเอทีลีนไอโซพทาเลต, C-PEI โดยทำการทดลอง เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย (เอโซ-ไดคลอโรเบนซีน) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 6 12 ชั่วโมง 1 3 และ 5 วันตามลำดับ หลังจากทำการทดลองได้ผลดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ในการสังเคราะห์สารประกอบวง C-PEI

อัตราส่วนพอลิเมอร์/ตัวทำละลาย	เวลาในการทำปฏิกิริยา (วัน)				
	6hrs	12hrs	1	3	5
1:10	-	44	61	-	-
1:20	-	-	64	-	53
1:30	-	-	71	59	55
1:40	ไม่เกิดปฏิกิริยา	50	62	57	54

-FT-IR;  $\nu$  2966 (C-H) 1719 (C=O) และ 1450 (C-Aromatic)  $\text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 4.6b)

- $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  4.7 ( $\text{H}_{1-4}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) 7.6 ( $\text{H}_7$ , Aromatic) 8.3 ( $\text{H}_{5-6}$ , Aromatic) และ 8.9 ( $\text{H}_8$ , Aromatic) ppm (รูปที่ 4.7b)

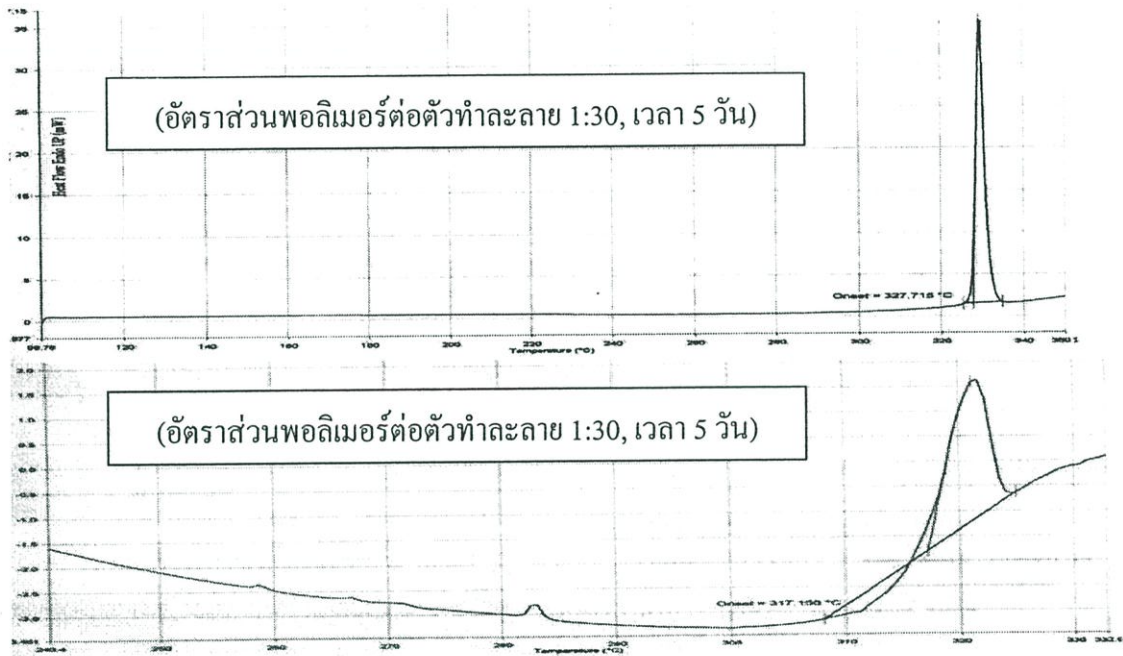
-GPC<sup>1,2</sup> (THF);  $M_w = 380\text{-}2550$  (ภาคผนวก ค.)

-DSC<sup>5,1</sup>;  $T_m = 319\text{-}327^\circ\text{C}$  (ภาคผนวก ง.)

-MS;  $m/z$  385 [Cyclic dimer +  $\text{H}^+$ ] (ภาคผนวก จ.2)

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย FT-IR ไม่พบหมู่ไฮดรอกซิล มีหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่  $\nu$  1719  $\text{cm}^{-1}$  และ C-Aromatic ที่ 1450  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  ไม่พบสัญญาณของหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ (end-group) ที่  $\delta$  4.1 และ 4.7 ppm (รูปที่ 4.7b) ผลจาก MS พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นวงไดเมอร์ จากความสามารถในการละลายพบว่าเมื่อนำ C-PEI ไปละลายในคลอโรฟอร์มและ THF สามารถละลายได้ดี และผลจาก GPC พบว่า เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (พอลิเมอร์) ไปเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (สารประกอบวง) โดยมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักในช่วง 380-2550 ผลจาก DSC พบว่า C-PEI มี  $T_m$  สูงกว่า PEI คืออยู่ในช่วง 319-327 $^\circ\text{C}$  อาจเนื่องมาจากการเกิดเป็นสารประกอบวง, C-PEI เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรมากจึงต้องใช้พลังงานในการหลอมเหลวผลึกมาก ผลของเทอร์โมแกรมที่ได้จาก DSC มีสัญญาณที่ค่อนข้างชัดเจนมาก (รูปที่ 4.2) รวมทั้งสัญญาณจาก  $^1\text{H-NMR}$  ด้วย จึงมีความเป็นไปได้ว่า C-PEI ที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างมีความบริสุทธิ์ โดยมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นวงไดเมอร์

เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้พบว่าเวลาที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารประกอบวง โดยที่เวลาทำปฏิกิริยาที่ 12 ชั่วโมงและ 1 วันผลิตภัณฑ์ที่เคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์น้อยกว่าผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยาที่ 3 และ 5 วัน ซึ่งเทียบจากผลของ DSC (รูปที่ 4.2) จึงมีความเป็นไปได้ที่เมื่อเวลารวมทั้งอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายมีค่ามากขึ้นจะส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.2 ตัวอย่าง DSC เทอร์โมแกรม C-PEI

#### 4.2.3 วงโพลิเอทิลีนเทเรพทาเลต cyclic oligo (ethylene terephthalate), C-PET

สังเคราะห์สารประกอบวงโพลิเอทิลีนเทเรพทาเลต, C-PET โดยทำการทดลองเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย (ออโซ-ไดคลอโรเบนซีน) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 2 และ 4 วัน [23] ตามลำดับ ได้ผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลการทดลองในการสังเคราะห์สารประกอบวง C-PET

	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์		$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )		$M_w$	
	เวลาในการทำปฏิกิริยา (วัน)		เวลาในการทำปฏิกิริยา (วัน)		เวลาในการทำปฏิกิริยา (วัน)	
อัตราส่วนพอลิเมอร์:ตัวทำละลาย						
ละลาย	2	4	2	4	2	4
1:10	16	-	225	-	-	-
1:20	15	-	-	-	800	-
1:30	21	-	-	-	-	-
1:40	49	81	240	239	2000	2100
1:60	65	-	242	-	1400	-
1:100	96	-	240	-	1300	-

-FT-IR;  $\nu$  2944 (C-H) และ 1723 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 4.8a)

- $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  4.7 ( $\text{H}_{1-4}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) และ 8.1 ( $\text{H}_{5-8}$ , Aromatic) ppm (รูปที่ 4.9b)

-GPC<sup>1,2</sup> (THF);  $M_w$  = 800-2100 (ภาคผนวก ค.)

-DSC<sup>5,1</sup>;  $T_m$  = 225-242 $^{\circ}\text{C}$  (ภาคผนวก ง.)

จากตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อเวลาและอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายเพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์สารประกอบวงเพิ่มขึ้นด้วย โดยทุกสถานะสามารถสังเคราะห์ C-PET ได้ และสถานะที่ให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ C-PET มากที่สุด คือที่เวลา 4 วัน และอัตราส่วน 1:40 ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 81 สารประกอบวง C-PET ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผง ของแข็งสีขาว

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย FT-IR ไม่พบหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) มีหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่  $\nu$  1723  $\text{cm}^{-1}$  และ C-aromatic ที่  $\nu$  1450  $\text{cm}^{-1}$  ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  ไม่พบสัญญาณของหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ (end-group) ที่  $\delta$  4.1 และ 4.7 ppm (รูปที่ 4.9b) จากความสามารถในการละลายพบว่าเมื่อนำ C-PET ไปละลายในคลอโรฟอร์มและ THF สามารถละลายได้ดี ผลจาก GPC<sup>1,2</sup> พบว่า  $M_w$  ของ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ของขวด PET มี  $M_w$  ที่ต่ำซึ่งอยู่ในช่วง 800-2100 และจากผล DSC พบว่า C-PET มี  $T_m$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 225-242 $^{\circ}\text{C}$

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ สันนิษฐานได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์เป็นสารประกอบที่ไม่มีปลายสายโซ่เกิดเป็นสารประกอบวงขึ้น อาจมีผลิตภัณฑ์บางส่วนที่เป็นโอลิโกเมอร์เชิงเส้นปนอยู่ด้วย

### 4.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP)

#### 4.3.1 โอลิโอมพอลิเมอร์

##### 4.3.1.1 พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA

ทำการทดลองโดยนำ C-PEA จากการทดลองที่ 3.4.2.1 และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไดบิวทิลทินออกไซด์ (3% mol ของพอลิเมอร์) มาทำปฏิกิริยา ROP โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ตารางที่ 3.1) ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลิตภัณฑ์ในการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ C-PEA

	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์		Mw	
	อุณหภูมิ (°C)		อุณหภูมิ (°C)	
เวลา (ชม.)	180	200	180	200
1	97	99	5000	41000
4	98	99	45000	44000
8	98	98	45400	47000
12	100	100	46000	51000
24	100	100	51000	60000

-FT-IR;  $\nu$  3446 (O-H) 2952 (C-H) และ 1730 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 4.4c)

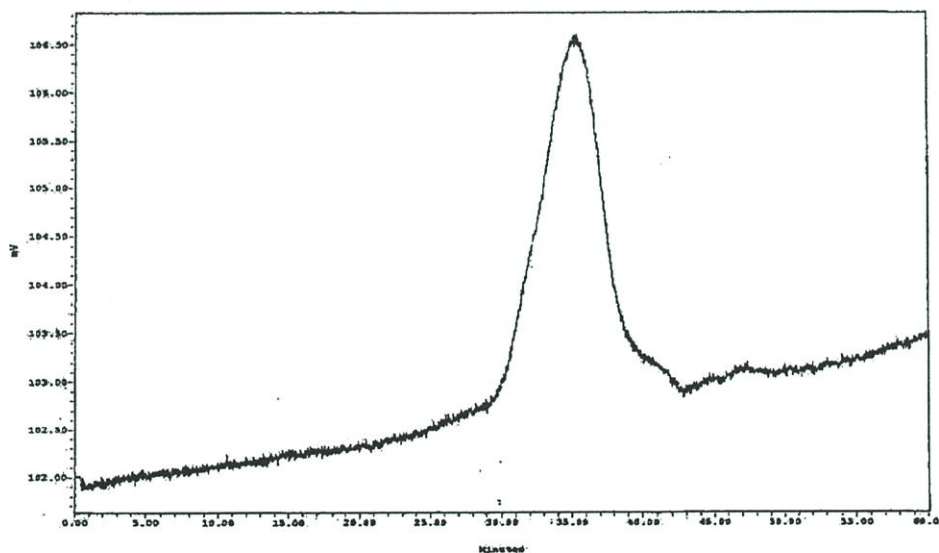
- $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  1.7 ( $\text{H}_{1-4}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) 2.4 ( $\text{H}_{5-8}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$ ) และ 4.3 ( $\text{H}_{9-12}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ ) ppm (รูปที่ 4.5c)

-GPC<sup>1-1</sup> (THF);  $M_w = 5000 - 60000$  และ  $M_n = 3000-23000$  (ภาคผนวก ค.)

-เครื่องหาจุดหลอมเหลว;  $T_m = 46^\circ\text{C}$

จากผลการทดลองตารางที่ 4.4 พบว่าทุกสภาวะสามารถสังเคราะห์ R-PEA ได้ โดยมีเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เกือบ 100% ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP ของ C-PEA มีลักษณะเป็นของแข็ง สีน้ำตาล

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย FT-IR คาดว่าผลิตภัณฑ์ R-PEA เกิดเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นขึ้นเนื่องจากพบหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่สัญญาณประมาณ  $3446\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงบริเวณปลายสายโซ่ และมีหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่  $1730\text{ cm}^{-1}$  ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  มีสัญญาณที่  $\delta$  3.7 ppm แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ (end-group) มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ C-PEA ผล GPC<sup>11</sup> พบเพียงสัญญาณที่มี  $M_w$  สูงเท่านั้น (ดังรูปที่ 4.3) มี retention time อยู่ในช่วง 30-36 นาทีเมื่อนำไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน พบว่ามีค่า  $M_w$  อยู่ในช่วงตั้งแต่ 5000-60000 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า C-PEA ที่ผ่านปฏิกิริยา ROP เกิดเป็นพอลิเมอร์ R-PEA ได้ทั้งหมด โดยพบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทั้งนี้เพราะที่อุณหภูมิสูงทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่เข้าทำปฏิกิริยาได้เร็วเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากันเกิดเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ยาวมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่า



รูปที่ 4.3 ตัวอย่างสัญญาณจาก GPC ของ R-PEA (อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  เวลาทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง)

#### 4.3.1.2 พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI

ทำการทดลองโดยนำ C-PEI จากการทดลองที่ 3.4.2.2 และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไดบิวทิลทินออกไซด์ (3% mol ของพอลิเมอร์) มาทำปฏิกิริยา ROP โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ตารางที่ 3.1) ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลึกภัณฑ์ในการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของ C-PEI

เวลา (ชม.)	เปอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์		$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )
	270	290	270	290
1	32	50	-	-
4	33	54	-	-
8	44	65	380	388
12	76	87	405	429
24	78	89	-	-

-FT-IR;  $\nu$  3408 (O-H) 2966 (C-H) 1719 (C=O) และ 1609 (C-Aromatic)  $\text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 4.6c และภาคผนวก ก.)

$^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  4.7 ( $\text{H}_{1-4}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) 7.6 ( $\text{H}_7$ , Aromatic) 8.3 ( $\text{H}_{5,6}$ , Aromatic) และ 8.7 ( $\text{H}_8$ , Aromatic) ppm (รูปที่ 4.7c และภาคผนวก ข.)

-DSC<sup>5,1</sup>;  $T_m = 380\text{-}429$   $^{\circ}\text{C}$  (ภาคผนวก ง.)

$\eta_{\text{inh}} = 4.68$  dL/g (8ชม.  $270^{\circ}\text{C}$ )

6.50 dL/g (8ชม.  $290^{\circ}\text{C}$ )

8.20 dL/g (12ชม.  $290^{\circ}\text{C}$ )

จากตารางที่ 4.5 พบว่าเมื่อเวลาและอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์เพิ่มขึ้นด้วย โดยสภาวะที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ  $290^{\circ}\text{C}$  และเวลา 12 ชั่วโมง ได้เปอร์เซ็นต์ผลึกภัณฑ์เท่ากับ 87 ผลึกภัณฑ์,  $T_m = 429^{\circ}\text{C}$  และ  $\eta_{\text{inh}} = 8.20$  dL/g R-PEI ที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาล วาว

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบสัญญาณที่ 3408 แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่บริเวณปลายสายโซ่ และมีหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่  $\nu$  1719 รวมทั้ง C-C Aromatic ที่  $1609$   $\text{cm}^{-1}$  ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  พบว่ามีสัญญาณของหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอไรต์ (end-group) เกิดขึ้นที่  $\delta$  4.1 และ 4.7 ppm (รูปที่ 4.7c) จากความสามารถในการละลายพบว่า R-PEI ไม่ละลายในคลอโรฟอร์มและ THF ซึ่งมีคุณสมบัติเหมือนกับ PEI ก่อนการ CDP ผล DSC พบว่า  $T_m$  ของ R-PEI มีค่ามากกว่า PEI ซึ่งน่าจะเกิดจากโครงสร้างที่แข็งแรงของวงอะโรมาติก และสายโซ่พอลิเมอไรต์ที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่า Inherent viscosity,  $\eta_{\text{inh}}$  ซึ่งพบว่าเมื่อเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น  $\eta_{\text{inh}}$  จะมีค่าสูงขึ้นและเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ PEI ( $\eta_{\text{inh}} = 4.11$  dL/g) และขวด PET ( $\eta_{\text{inh}} = 3.11$  dL/g,  $M_w$  50000) ดังตารางที่ 4.6 ทำให้ทราบว่า R-PEI มี  $M_w$  ที่สูงกว่า PEI และเมื่อนำ

PEI มาทำปฏิกิริยา ROP โดยใช้สภาวะตัวอย่างที่อุณหภูมิ  $290^{\circ}\text{C}$  เวลาทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่า  $\eta_{\text{inh}}$  ไม่สูงเท่าผลิตภัณฑ์ที่มี C-PEI เป็นสารตั้งต้น ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นที่เป็นสายโซ่ยาวมีความว่องไวในการพอลิเมอไรเซชันต่ำกว่าสารประกอบวง จึงยากที่จะเกิดเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ยาวซึ่งจะเห็นได้จากการนำ PEI มาทำปฏิกิริยาแบบ ROP โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่  $290^{\circ}\text{C}$  และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 12 ชั่วโมงได้ค่า  $\eta_{\text{inh}}$  เท่ากับ 3.85 dL/g สรุปได้ว่ามีการเปลี่ยนแปลงจากสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (C-PEI) ไปเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น (R-PEI) หลังทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง (ROP)

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบค่า Inherent viscosity,  $\eta_{\text{inh}}$  ระหว่าง ขวด PET PEI และ R-PEI

สาร	สภาวะการสังเคราะห์	$\eta_{\text{inh}}$ (dL/g)	$M_w$
ขวด PET	เกรดการค้า	3.11	~50000
PEI	Condensation	4.11	>50000
R-PEI	ROP / 8ชม. / $270^{\circ}\text{C}$	4.68	>50000
R-PEI	ROP / 8ชม. / $290^{\circ}\text{C}$	6.50	>50000
R-PEI	ROP / 12ชม. / $290^{\circ}\text{C}$	8.20	>50000
PEI	12ชม. / $290^{\circ}\text{C}$	3.85	N/A

#### 4.3.1.3 พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต Poly (ethylene terephthalate), R- PET

ทำการทดลองโดยนำ C-PET จากการทดลองที่ 3.4.2.3 และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไดบิวทิลทินออกไซด์ (3% mol ของพอลิเมอร์) มาทำปฏิกิริยา ROP โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ตารางที่ 3.1) ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ในการพอลิเมอไรส์แบบเปิดวงของ R-PET

เวลา (ชม.)	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	250	265
1	41	59
4	52	68
8	71	91
12	96	96
24	95	99

-FT-IR;  $\nu$  3416 (O-H) 2915 (C-H) และ 1719 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 4.8b)

- $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  4.8 ( $\text{H}_{1-4}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) 8.2 ( $\text{H}_{5-6}$ , Aromatic) (รูปที่ 4.9c)

-GPC (THF); R-PET ไม่สามารถละลาย THF

-DSC<sup>5,1</sup>;  $T_m = 222\text{-}248^{\circ}\text{C}$  (ภาคผนวก ง.)

$-\eta_{\text{inh}} = 2.43 \text{ dL/g}$  (6 ชม.  $250^{\circ}\text{C}$ )

$3.08 \text{ dL/g}$  (12 ชม.  $250^{\circ}\text{C}$ )

$3.98 \text{ dL/g}$  (12 ชม.  $265^{\circ}\text{C}$ )

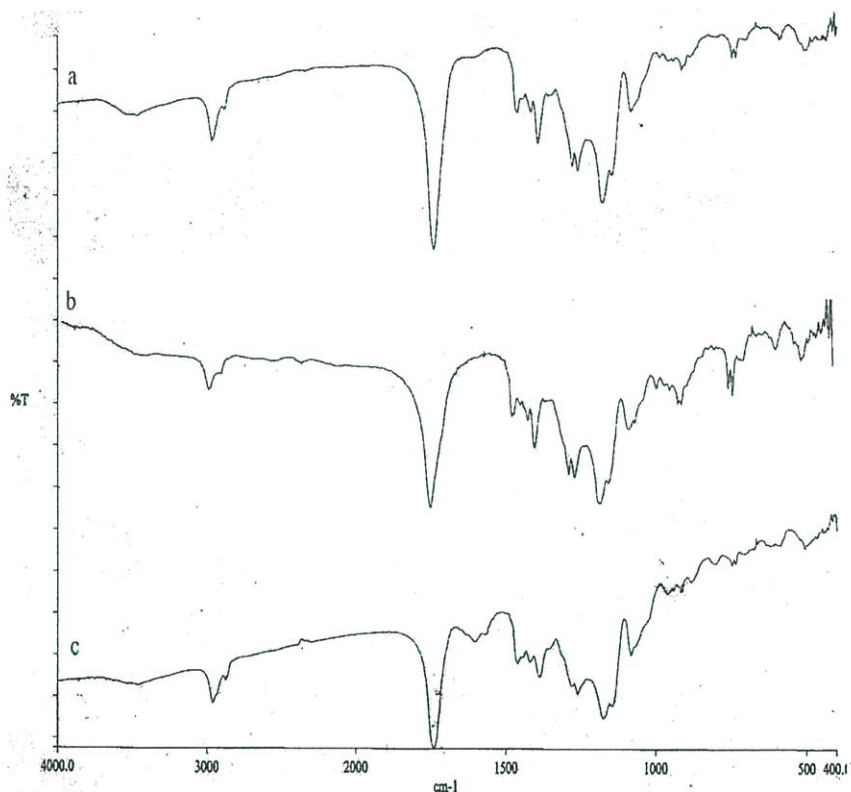
จากตารางที่ 4.7 พบว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 และ 4 ชั่วโมง จะให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ไม่สูงมากทั้งนี้เนื่องมาจากมีเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มากพอปฏิกิริยาจึงเกิดไปเพียงบางส่วน แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้นจะได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิพบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่สูงจะได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำเพราะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะทำโมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ในการเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีจึงเกิดการพอลิเมอไรส์ได้มากขึ้น

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบสัญญาณที่  $3416 \text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่บริเวณปลายสายโซ่ และมีหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่  $\nu$   $1719 \text{ cm}^{-1}$  ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  พบว่ามีสัญญาณของหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ (end-group) เกิดขึ้นที่  $\delta$  4.2 และ 4.7 ppm (รูปที่ 4.9c) ซึ่งใน C-PET จะไม่พบสัญญาณบริเวณนี้ และจากความสามารถในการละลายพบว่า R-PET ไม่ละลายในคลอโรฟอร์มและ THF ซึ่งมีคุณสมบัติเหมือนกับขวด PET ก่อนการ CDP จากผล DSC พบว่า R-PET มีค่า  $T_m$  ใกล้เคียงกับขวด PET คืออยู่ในช่วงอุณหภูมิ  $222\text{-}248^{\circ}\text{C}$  ผลของค่า Inherent viscosity,  $\eta_{\text{inh}}$  ซึ่งพบว่าเมื่อเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น  $\eta_{\text{inh}}$  จะมีค่าสูงขึ้น เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ ขวด PET ( $\eta_{\text{inh}} = 3.11 \text{ dL/g}$ ,  $M_w$  50000) ดังตารางที่ 4.8 ทำให้ทราบว่า R-PET มี  $M_w$

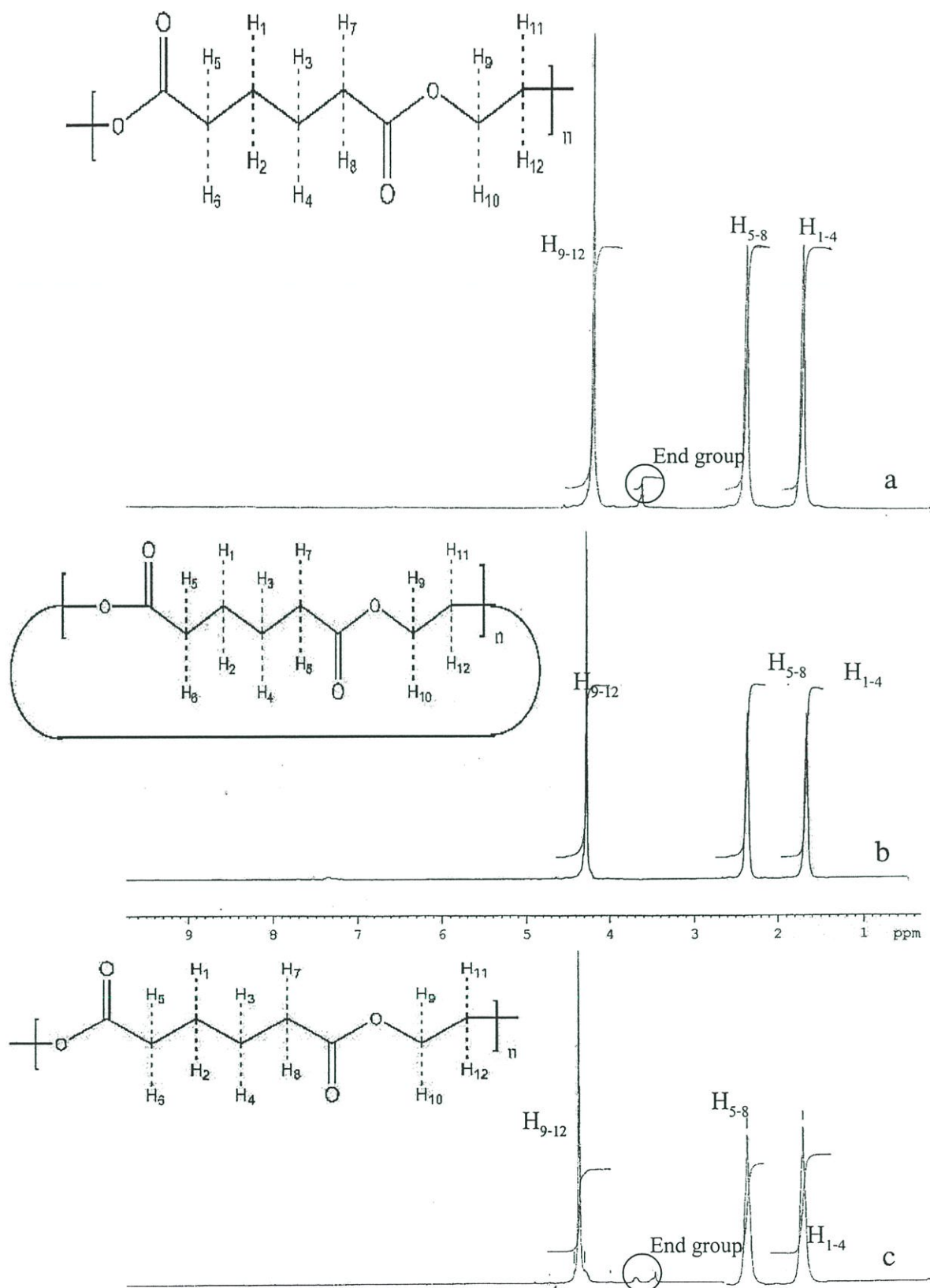
ใกล้เคียงกับขวด PET สรุปได้ว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (C-PET) ไปเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น (R-PET) หลังจากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง (ROP)

ตารางที่ 4.8 การเปรียบเทียบค่า Inherent viscosity,  $\eta_{inh}$  ระหว่าง ขวดPET และ R-PET

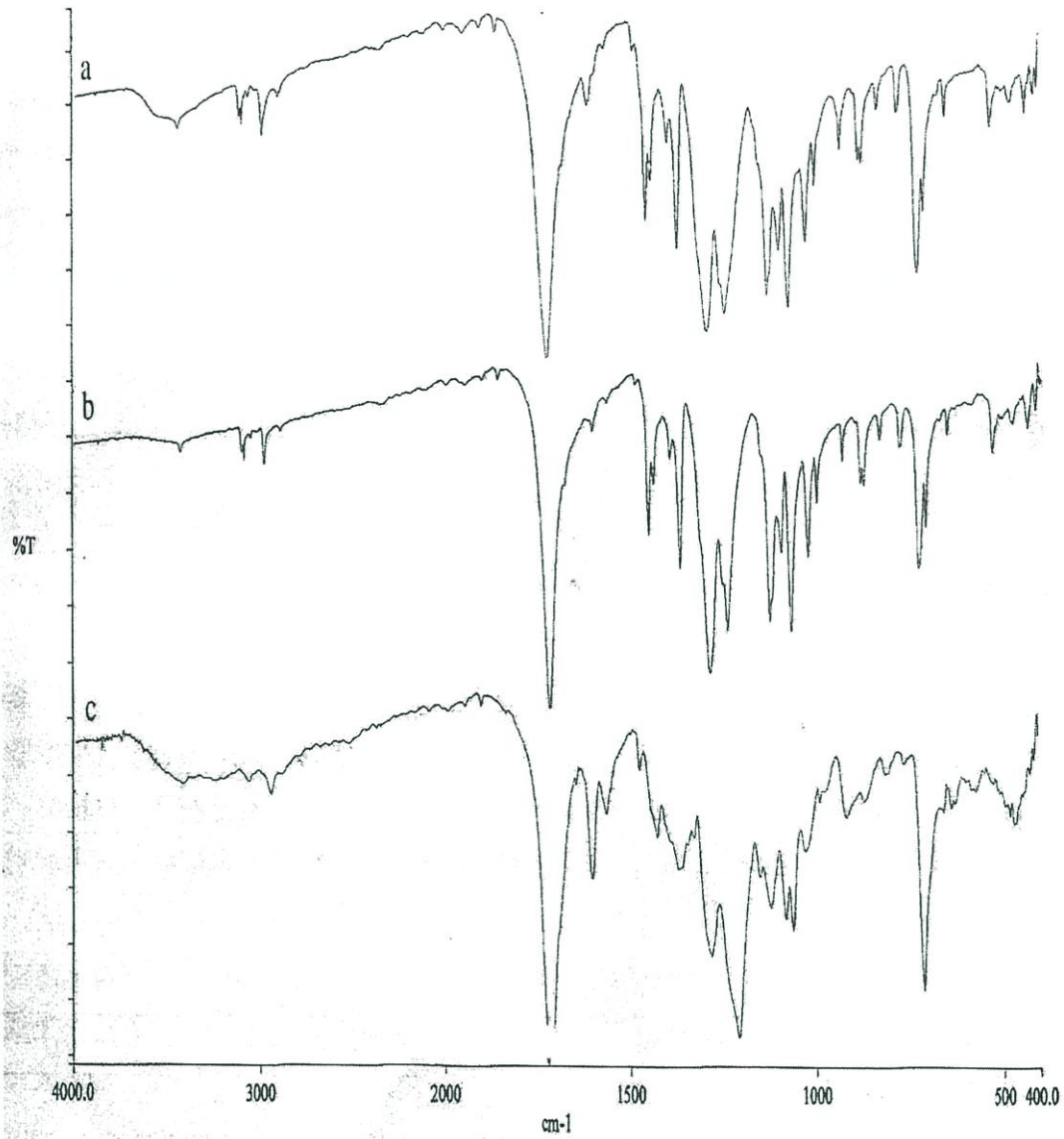
สาร	สถานะการสังเคราะห์	$\eta_{inh}$ (dL/g)	$M_w$
ขวด PET	เกรดการค้า	3.11	~50000
R-PET	ROP / 6ชม. / 250 <sup>o</sup> C	2.43	<50000
R-PET	ROP / 12ชม. / 250 <sup>o</sup> C	3.08	~50000
R-PET	ROP / 12ชม. / 265 <sup>o</sup> C	3.98	>50000



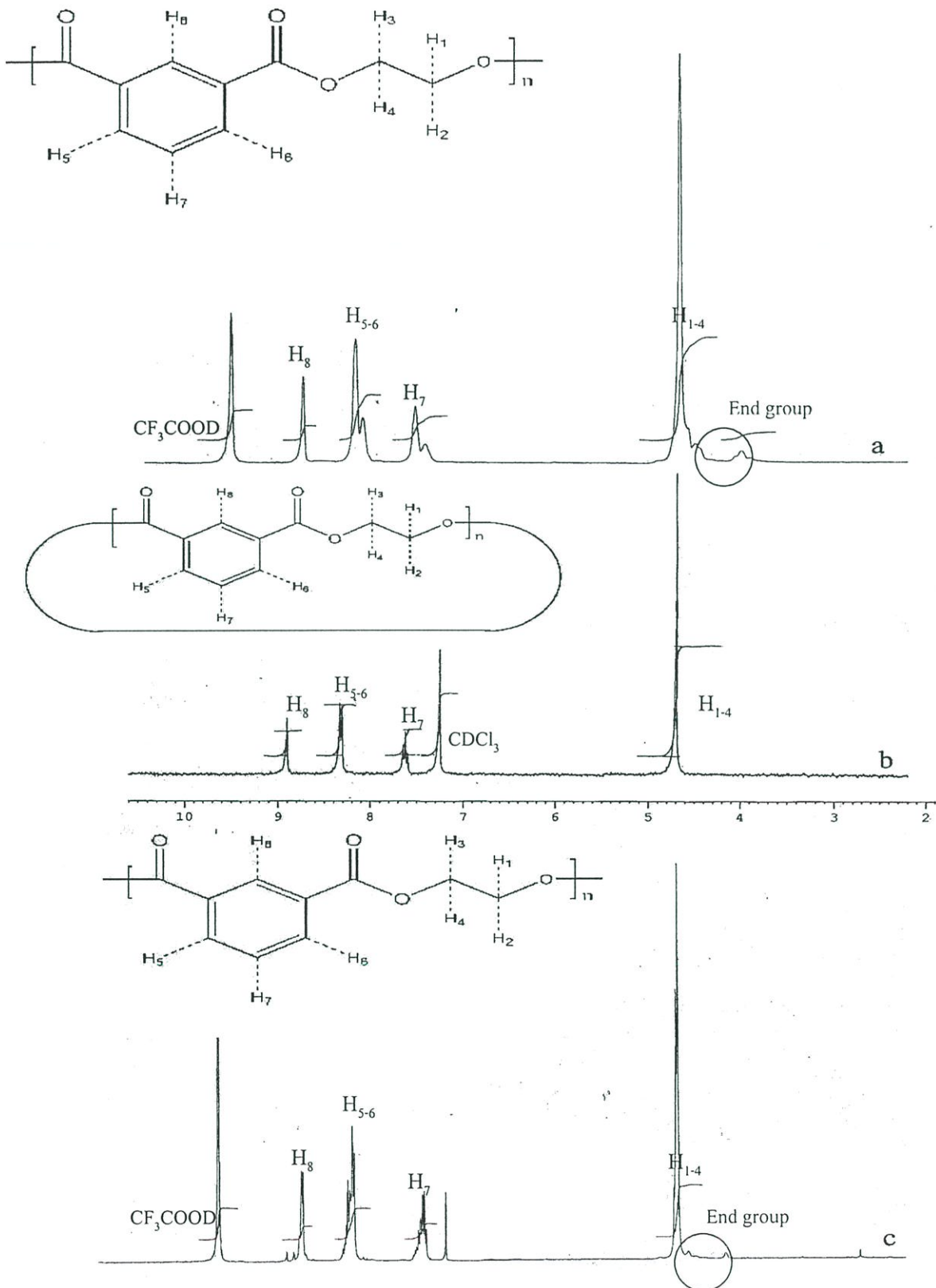
รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FT-IR โดย a) พอลิเอทิลีนอะดิเปต (PEA) สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปต (C-PEA) c) พอลิเอทิลีนอะดิเปต (R-PEA) จากเทคนิค ROP



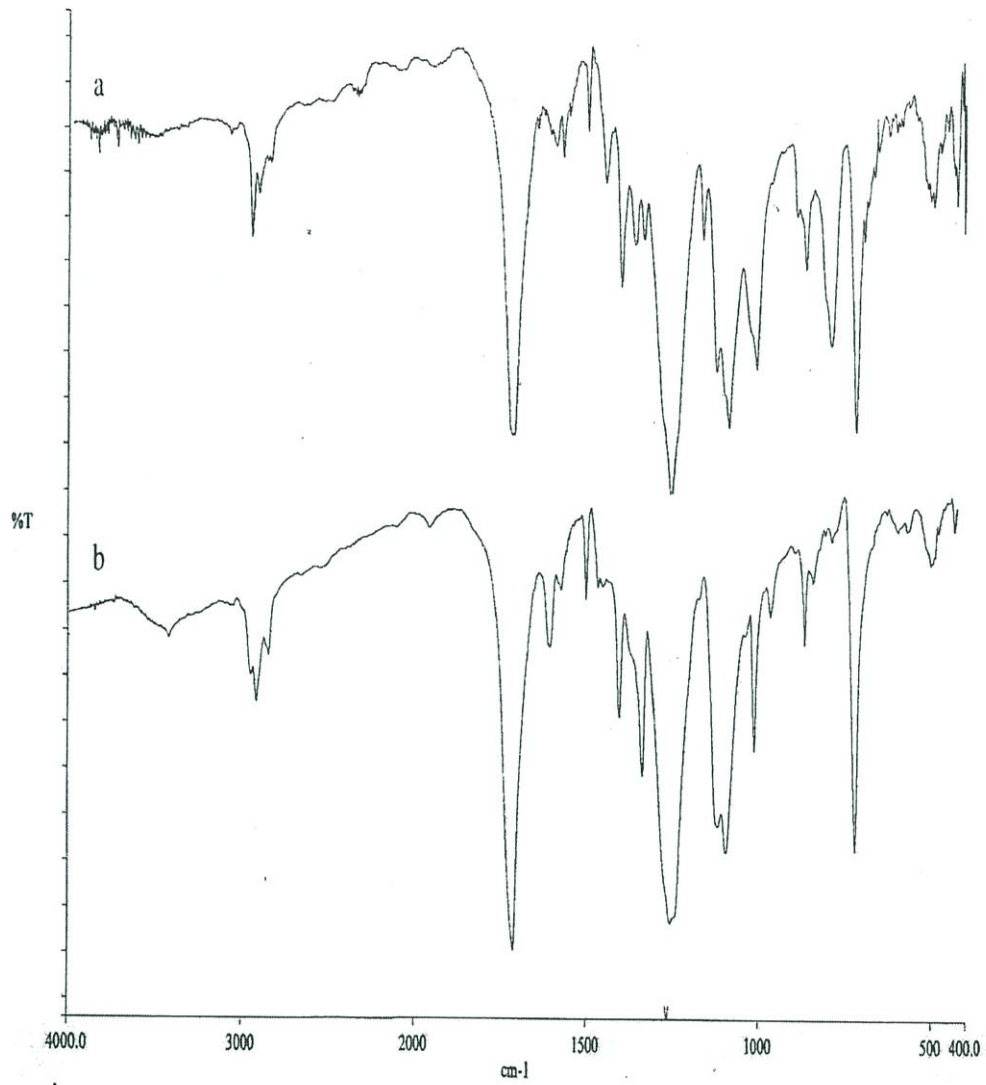
รูปที่ 4.5 ผลสเปกตร้า  $^1\text{H-NMR}$  โดย a) พอลิเอทีลีนอะดิเปต (PEA) สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงโพลิโกลิเอทีลีนอะดิเปต (C-PEA) c) พอลิเอทีลีนอะดิเปต (R-PEA) จากเทคนิค ROP



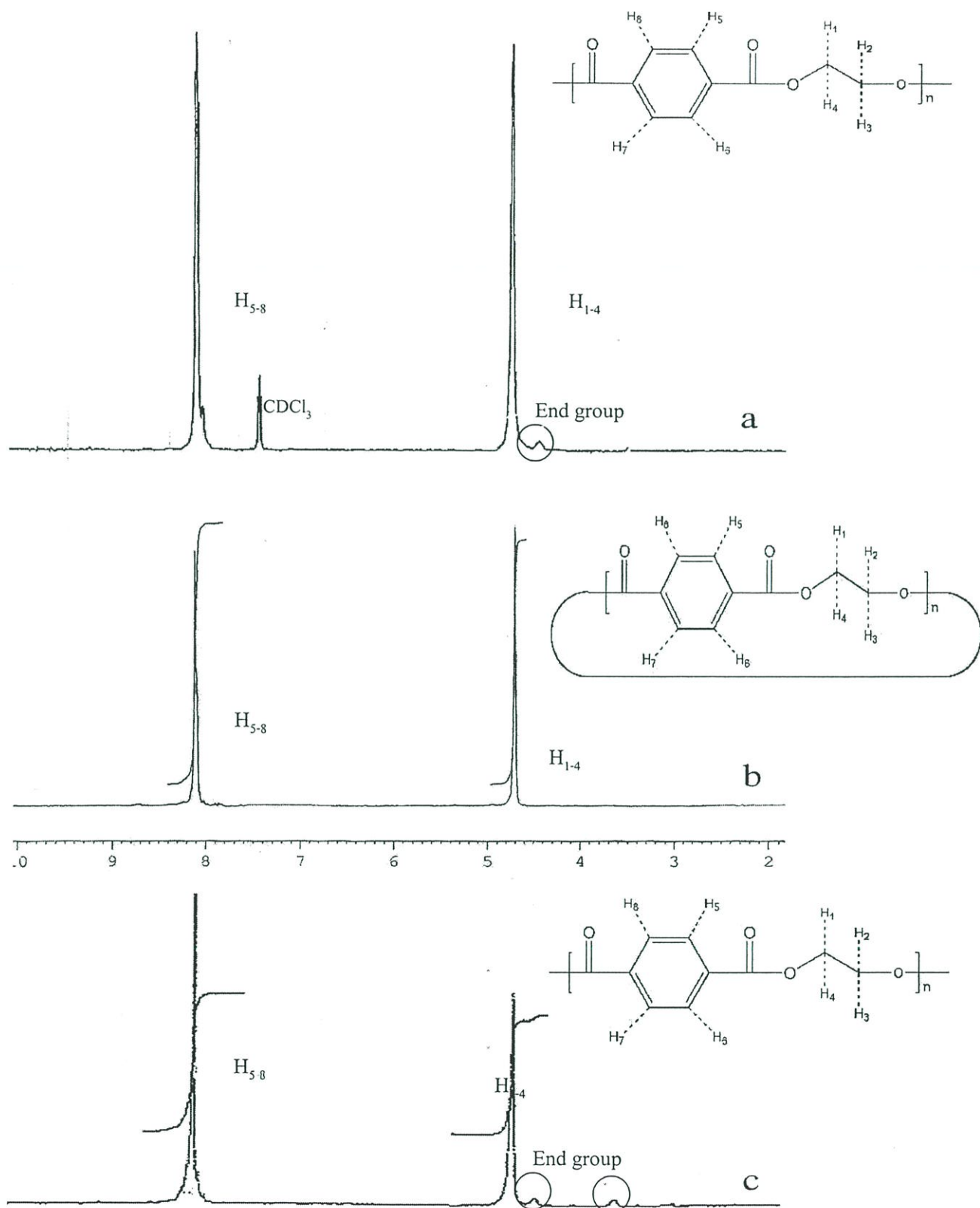
รูปที่ 4.6 สเปกตรัม FT-IR โดย a) พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท, PEI สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงของโพลิเอทิลีนไอโซพทาเลท, C-PEI c) พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท, R-PEI จากเทคนิค ROP



รูปที่ 4.7 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  โดย a) พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต, PEI สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization b) สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต, C-PEI c) พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต, R-PEI จากเทคนิค ROP



รูปที่ 4.8 สเปคตรัม FT-IR โดย a) สารประกอบของโพลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) b) โพลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ROP



รูปที่ 4.9 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  โดย a) ขวดน้ำดื่มไฮพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) b) สารประกอบวงของโพลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (C-PET) c) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP

### 4.3.2 พอลิเมอร์ร่วม

#### 4.3.2.1 พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปต (PEA) และพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต (PET), Co-PEA/PET

ทำการทดลองโดยนำ C-PEA และ C-PET ในอัตราส่วน 1:1 โดยโมลทำปฏิกิริยา ROP ใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์ (3% mol ของพอลิเมอร์) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมโดยพิจารณาจากการทดลองที่ 4.3.1.1 และ 4.3.1.3 โดยเลือกใช้อุณหภูมิที่ 250°C และเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 8 ชั่วโมง จากการทำปฏิกิริยา ROP ของ C-PEA และ C-PET จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งมีลักษณะขี้หนุ่น สีน้ำตาล มีความวาว เปรูเซ็นต์ผลิตภัณฑ์ ที่ได้เท่ากับ 97 เมื่อนำ Co-PEA/PET ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้ผลดังนี้

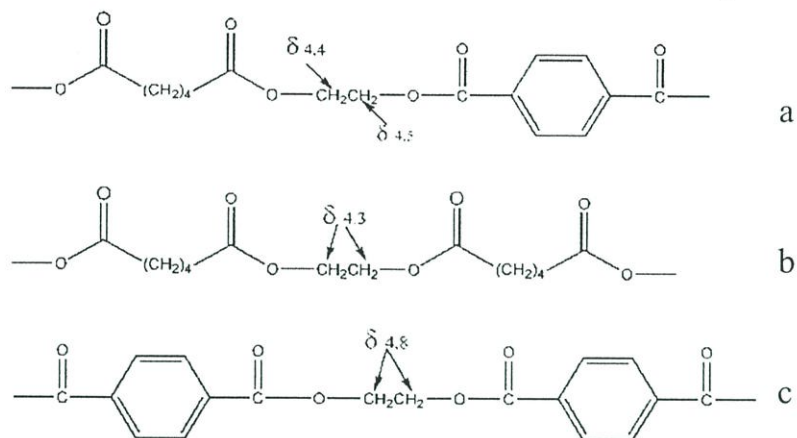
-FT-IR;  $\nu$  3439 (O-H) 2952 (C-H) และ 1734 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  (ภาคผนวก ก.)

- $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  1.7 (H-หมู่ adipate ที่ติดกับ O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 2.4 (H-หมู่ adipate ที่ติดกับ Aromatic) ช่วง 4.4-4.8 (H-หมู่ ethylene glycol) ช่วง 8.0-8.2 ppm (H-หมู่ Aromatic) (รูปที่ 4.10b)

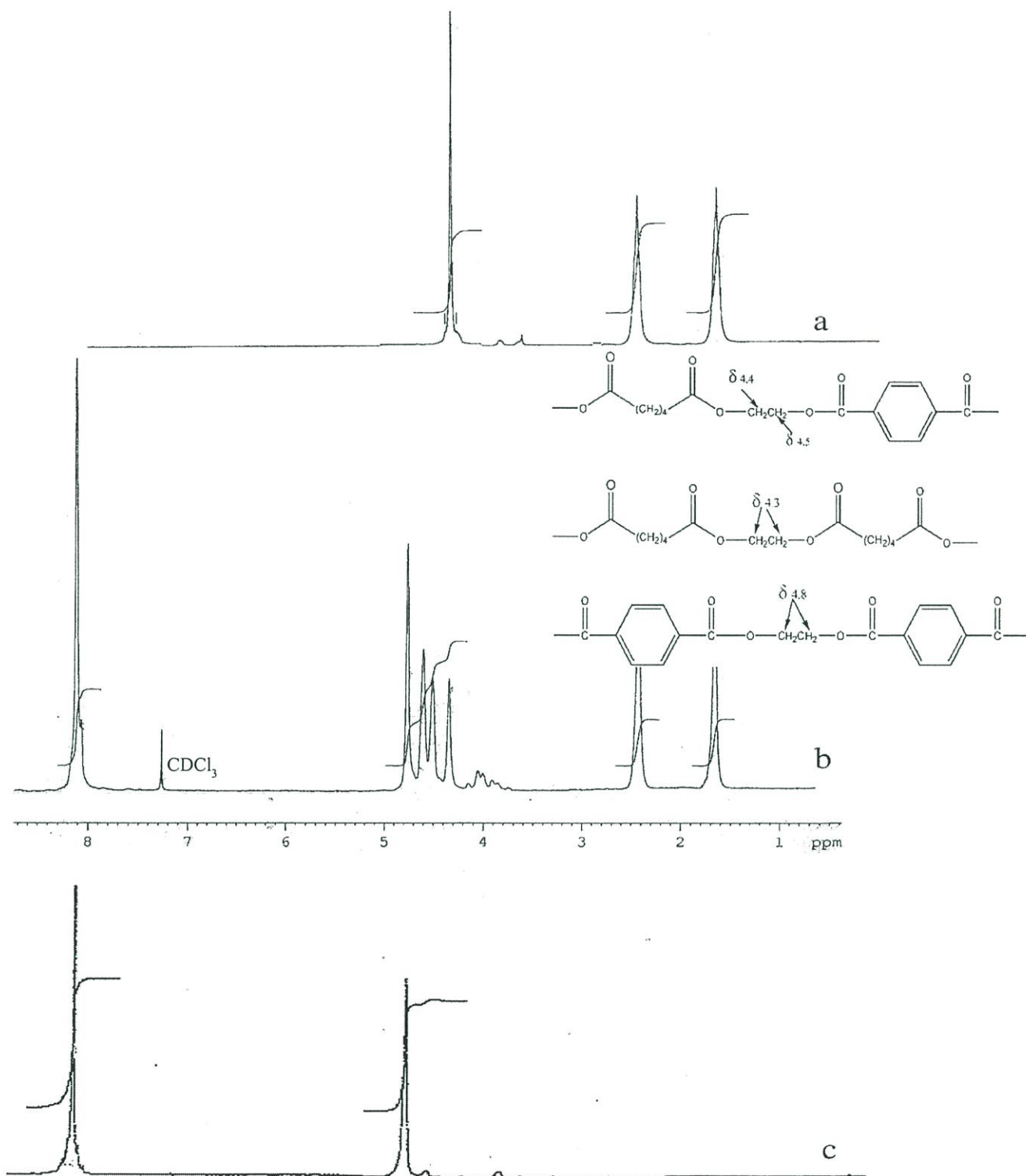
-GPC (THF);  $M_w = 46000$   $M_n = 18000$  MWD = 2.6 (ภาคผนวก ก.)

-DSC<sup>5,2</sup>;  $T_g = -8.26^\circ\text{C}$

ผลจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบสัญญาณหมู่ O-H ที่  $\nu$  3439  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงบริเวณหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพิจารณาผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  (รูปที่ 4.10b) พบว่าจะมีสัญญาณของหมู่ -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- ทั้งหมด 4 สัญญาณ คือ  $\delta$  4.3 4.4 4.5 และ 4.8 ppm ตามลำดับ ซึ่ง  $\delta$  4.3 ppm เป็นสัญญาณ H-ethylene glycol ที่ติดกับหมู่ adipate ทั้งสองข้าง  $\delta$  4.8 ppm เป็นสัญญาณ H-ethylene glycol ที่ติดกับหมู่ terephthalate (aromatic) ทั้งสองข้าง  $\delta$  4.4 และ 4.5 ppm เป็นสัญญาณ H-ethylene glycol ที่ติดกับหมู่ adipate และหมู่ terephthalate (aromatic) อย่างละข้าง (โดย 4.4 ppm ติดกับหมู่ adipate ส่วน 4.5 ppm ติดกับหมู่ terephthalate) จากผล  $^1\text{H-NMR}$  อาจสรุปได้ว่าการทำปฏิกิริยา ROP ระหว่าง C-PEA และ C-PET เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ร่วม Co-PEA/PET โดยมีอัตราส่วนระหว่าง PEA/PET เท่ากับ 43:57 ซึ่งมีโครงสร้าง a:b:c เท่ากับ 7:3:4 (ภาคผนวก จ.)



ผลจาก GPC พบว่าพอลิเมอร์ร่วม Co-PEA/PET ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักเท่ากับ 46000 แสดงว่าเกิดปฏิกิริยา ROP ระหว่าง C-PEA และ C-PET ซึ่งเป็นสารประกอบวงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเกิดขึ้นได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ร่วม Co-PEA/PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยพบว่ามีความสามารถในการละลายคลอโรฟอร์มได้ซึ่งเป็นผลมาจากส่วนที่เป็นอะลิฟาติกของ C-PEA ที่อยู่ในโครงสร้าง และผลจาก DSC พบเพียงค่า  $T_g$  ของพอลิเมอร์ร่วมนี้เท่ากับ  $-8.26^{\circ}\text{C}$  ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์ร่วมมีส่วนที่เคลื่อนที่ได้ (soft) คือส่วนของอะลิฟาติกแต่ไม่สามารถเกิดเป็นชั้นของผลึกได้เพราะมีส่วนที่แข็ง (rigid) จากอะโรมาติก จึงคาดว่าพอลิเมอร์ร่วม Co-PEA/PET เป็นพอลิเมอร์ออสถฐานและจัดได้ว่าเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomer, TPE)



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  โดย a) พอลิเอทิลีนอะดิเปต, R-PEA จากเทคนิค ROP b) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปตและพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต, Co-PEA/PET c) พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP

#### 4.3.2.2 พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทีลินไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทีลิน เทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET

ทำการทดลองโดยนำ C-PEI และ C-PET ในอัตราส่วน 1:1 โดยโมลทำปฏิกิริยา ROP ใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์ (3% mol ของพอลิเมอร์) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเลือกสภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 4.3.2.1 และ 4.3.2.2 คือที่อุณหภูมิ  $290^{\circ}\text{C}$  และเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 12 ชั่วโมง ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเสียดสภาพของ C-PET จากการทำปฏิกิริยา ROP ของ Co-PEI/PET จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะของแข็ง สีน้ำตาล มีความวาว เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ ที่ได้เท่ากับ 70 เมื่อนำ Co-PEI/PET ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้ผลดังนี้

-FT-IR;  $\nu$  3200-3500 (O-H) 2952 (C-H) และ 1727 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  (ภาคผนวก ก.)

- $^1\text{H-NMR}$ ;  $\delta$  4.8 (H-aliphatic O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 7.7, 8.4 และ 8.8 (H-aromatic PEI-copolymer) 8.2 (H-aromatic PET-copolymer) ppm (รูปที่ 4.11)

-GPC (THF); Co-PEI/PET ไม่สามารถละลาย THF

-DSC<sup>5.1</sup>;  $T_g = 415^{\circ}\text{C}$  (รูปที่ 4.12)

-TGA;  $T_g = 415^{\circ}\text{C}$  (รูปที่ 4.13)

$-\eta_{\text{inh}} = 28.92 \text{ dL/g}$

จากผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR พบว่ามีสัญญาณของหมู่ OH ซึ่งแสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์โดยผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  พบว่ามีสัญญาณ  $\delta$  7.7, 8.4 และ 8.8 (H-aromatic PEI-copolymer) 8.2 (H-aromatic PET-copolymer) ppm และสัญญาณบริเวณ  $\delta$  4.8 ppm (H-ethylene glycol) โดยจะพบสัญญาณ multiplet ที่  $\delta$  7.6, 8.1 และ 8.3 ซึ่งอาจเกิดจากการที่อะโรมาติกเกิดการ Disproportionation เป็นสารประกอบชนิดอื่น ผลจาก GPC ไม่สามารถวิเคราะห์ได้เนื่องจาก Co-PEI/PET ไม่ละลายใน THF และเมื่อนำไปละลายในคลอโรฟอร์มให้ผลเช่นเดียวกัน คือไม่สามารถละลายได้ ในขณะที่สารประกอบวง C-PEI และ C-PET ละลายได้ในคลอโรฟอร์ม และผลจาก DSC และ TGA พบว่า Co-PEI/PET มี  $T_g = 415^{\circ}\text{C}$  พอลิเมอร์ร่วม Co-PEI/PET มีค่า Inherent viscosity,  $\eta_{\text{inh}}$  สูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับ ขวด PET R-PET และ R-PEI ดังตารางที่ 4.9 ซึ่งเป็นเพราะส่วนที่แข็งของหมู่อะโรมาติกที่มีอยู่ในโครงสร้างหลักของทั้ง C-PEI และ C-PET รวมทั้ง C-PET สามารถเกิดการพอลิเมอไรซ์ได้มากขึ้นที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $290^{\circ}\text{C}$  จึงทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ที่ยาวขึ้น

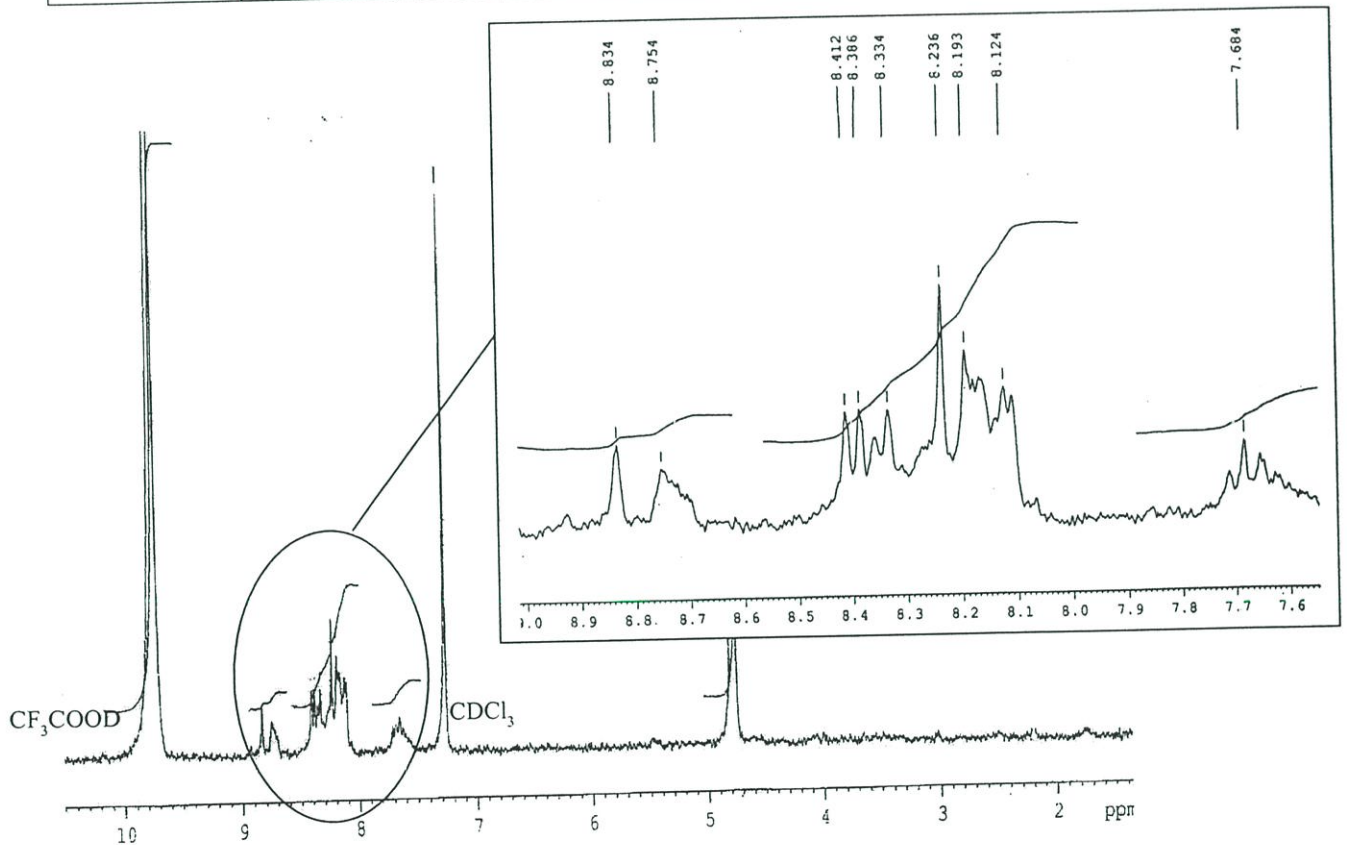
จากผลดังกล่าวอาจสรุปได้ว่าปฏิกิริยา ROP ระหว่าง C-PEI และ C-PET เกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วม Co-PEI/PET ที่มีโครงสร้างที่มีความแข็งแรงสูง จึงไม่ละลายใน

คลอโรฟอร์ม Co-PEI/PET ไม่พบ  $T_m$  เนื่องจาก โครงสร้างที่เป็นอะโรมาติกทำให้สายโซ่ไม่สามารถเกิดเป็นชั้นผลึกได้ โดยโครงสร้างเกิดการเสียดทานที่อุณหภูมิสูงก่อนเกิดการหลอมเหลวจึงทำให้พบแต่ค่า  $T_d$

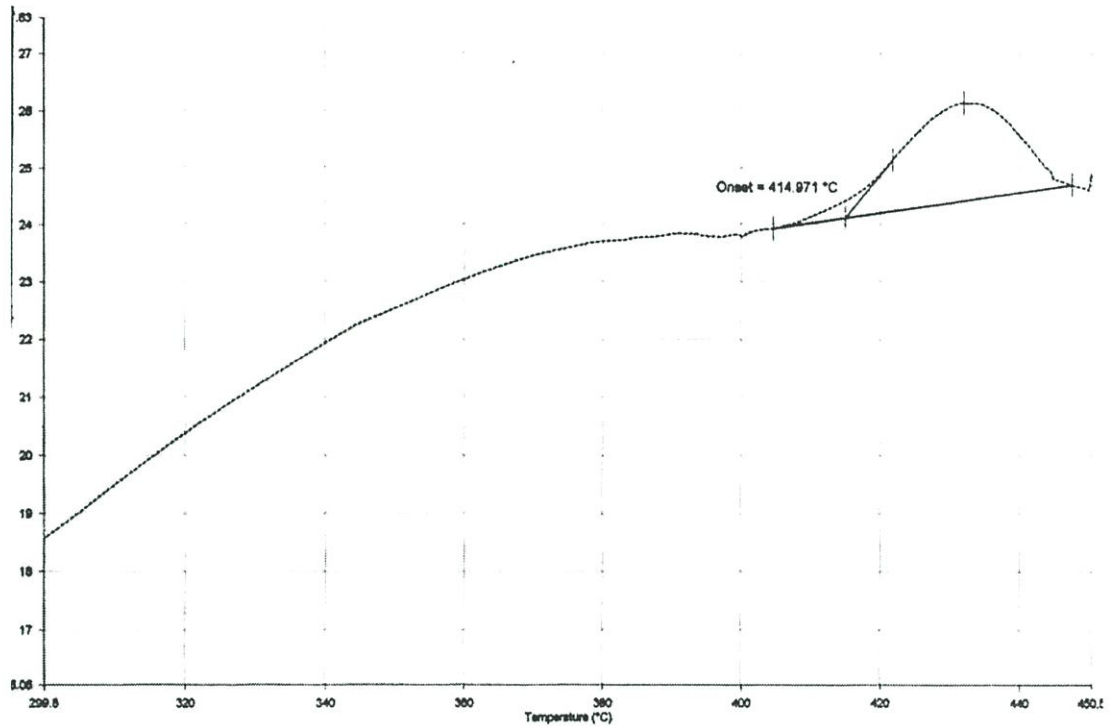
ตารางที่ 4.9 การเปรียบเทียบค่า Inherent viscosity,  $\eta_{inh}$  ระหว่าง Co-PEI/PET ขวด PET R-

PET และ R-PEI

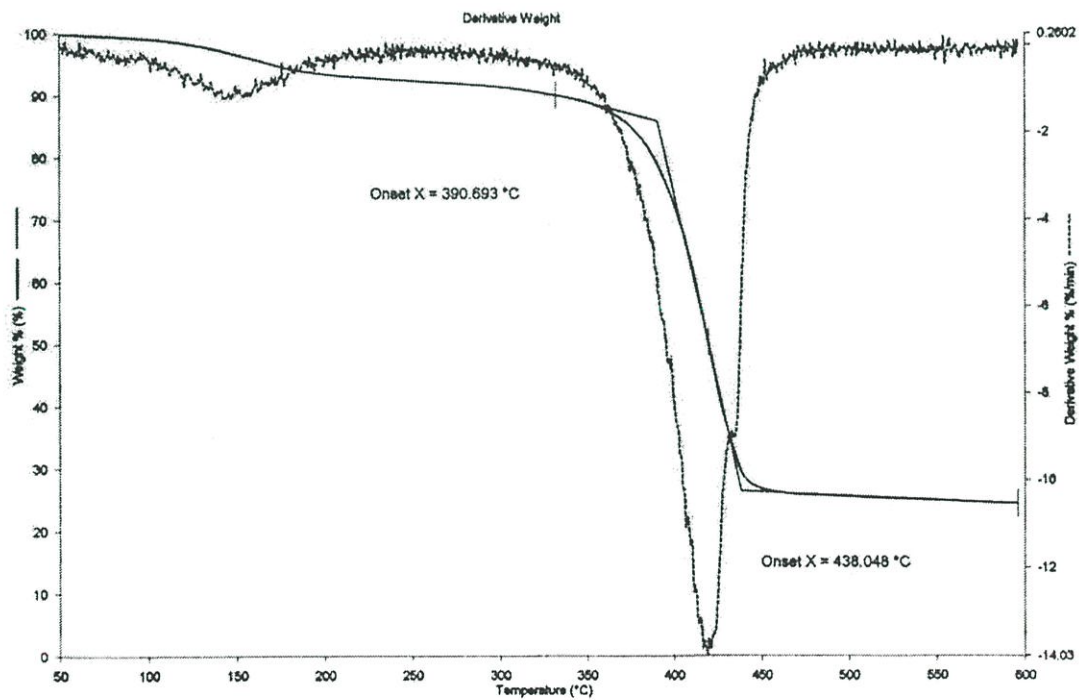
สาร	$\eta_{inh}$ (dL/g)	$M_w$	$T_m$ ( $^{\circ}$ C)
ขวด PET	3.11	~50000	237
R-PET	2.43-3.98	~50000	222-248
R-PEI	4.68-8.20	>50000	380-429
Co-PEI/PET	28.92	>50000	N/A



รูปที่ 4.11 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทีลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทีลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET



รูปที่ 4.12 DSC เทอร์โมแกรม ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET



รูปที่ 4.13 TGA เทอร์โมแกรม ของพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET

## บทที่ 5

# สรุปผลงานวิทยานิพนธ์และข้อเสนอแนะ

### 5.1 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เชิงเส้น

#### 5.1.1 พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), PEA

จากผลการสังเคราะห์ PEA โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น มี DMA และ EG เป็นมอนอเมอร์ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น  $Ti(OPr)_4$  ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 74 ผลการวิเคราะห์จาก GPC พบว่า PEA มี  $M_w$  ประมาณ 48000 และ  $T_m = 46^\circ C$

#### 5.1.2 พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), PEI

จากผลการสังเคราะห์ PEI โดยเทคนิค Condensation polymerization มี DMI และ EG เป็นมอนอเมอร์ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น  $Ti(OPr)_4$  ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 89 ไม่สามารถละลายในคลอโรฟอร์ม และ THF ผลการวิเคราะห์จาก DSC พบว่า PEI ที่ได้  $T_m = 294^\circ C$  Inherent viscosity ( $\eta_{inh}$ ) = 4.1 dL/g

### 5.2 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclo-depolymerization, CDP)

การสังเคราะห์สารประกอบวงโดยมีสารตั้งต้นเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นด้วยเทคนิคดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง จากการทดลองพบว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย และเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะมีผลทำให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะพอลิเมอร์เชิงเส้นอยู่ในสถานะสารละลายเจือจางสูง รวมทั้งมีเวลาในการทำปฏิกิริยามาก จึงทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction) สูงจึงทำให้ % Yield ที่มากขึ้น จากการทดลองพบว่า ความสามารถในการเกิดเป็นสารประกอบวงของ C-PEI จะเกิดได้ดีกว่า C-PET และ C-PEA ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นไอโซอะโรมาติกซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถการเกิดปฏิกิริยาการปิดวงให้ง่ายขึ้น

สารประกอบวงที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิเมอร์เชิงเส้นเริ่มต้น และมีความสามารถในการละลายมากขึ้น โดย C-PEI และ C-PET สามารถละลายใน THF และ Chloroform จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า สารประกอบวงแต่ละตัวจะมีสัญญาณที่คล้ายคลึงกันกับพอลิเมอร์เริ่มต้นของแต่ละชนิด โดยในส่วนของสารประกอบวงจะไม่พบสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่

### 5.3 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP)

#### 5.3.1 พอลิเมอร์

จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการเปิดวงโดยมีสารประกอบวงเป็นสารตั้งต้นในสภาวะความเข้มข้นสูงพบว่า เมื่อเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ น้ำหนักโมเลกุลและ Inherent viscosity มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าที่อุณหภูมิต่ำ และเวลาที่นานทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้นด้วย การเปิดวงของสารประกอบวงแต่ละชนิดจะใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยจากการทดลองพบว่า R-PEA และ R-PET ที่มีโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์มีลักษณะเป็นเส้นตรง ช่วยให้มีความสามารถในการเปิดวงได้ง่าย จึงใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า R-PEI ซึ่งสารประกอบวงของ R-PEI จะมีโครงสร้างลักษณะเป็นไอโซอะโรมาติก เมื่อเกิดเป็นสารประกอบวงจะมีโครงสร้างที่เสถียร จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเปิดวง

พอลิเมอร์ที่ได้จากเทคนิค ROP จะมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าหรือเท่ากับพอลิเมอร์ที่ได้จากสังเคราะห์แบบควบแน่น ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิค ROP ทำในปฏิกิริยาในระบบปิด และที่สภาวะความเข้มข้นสูง จึงทำให้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบวงนี้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยไม่มีการขจัดออกของโมเลกุลเล็ก (ซึ่งเกิดในการสังเคราะห์แบบควบแน่นทำให้สายโซ่ที่ได้สั้น มีขนาดที่แตกต่างกันหลายขนาด) จึงทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นนั้นมีขนาดสายโซ่ที่ยาวกว่าพอลิเมอร์แบบควบแน่น

#### 5.3.2 พอลิเมอร์ร่วม

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมโดยเทคนิค ROP โดยมีสารประกอบวงของพอลิเมอร์แต่ละชนิดเป็นสารตั้งต้น จากการทดลองพบว่า พอลิเมอร์ร่วม Co-PEA/PET ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomer, TPE) โดยมี  $T_g = -8.26^{\circ}\text{C}$  มีลักษณะที่ยืดหยุ่นและมีความวาว ทั้งนี้เป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบวง C-PEA และ C-PET ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยา ROP เป็นพอลิเมอร์ร่วมแล้วจะทำให้ภายในโครงสร้างของสายโซ่ที่มีทั้งส่วนที่เคลื่อนไหวได้ง่าย (soft) และมีส่วนที่แข็ง (rigid) จึงทำให้ Co-PEA/PET มีสมบัติเป็น TPE ส่วนพอลิเมอร์ร่วม Co-PEI/PET ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีสมบัติความแข็งสูงคล้ายกับเทอร์โมเซต เนื่องจากโครงสร้างหลักของสายโซ่พอลิเมอร์ร่วมเป็นอะโรมาติก

จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมทั้งสองชนิดด้วยเทคนิค ROP ทำให้ทราบว่าสมบัติของพอลิเมอร์ร่วมเป็นผลมาจากโครงสร้างของสารประกอบวงที่นำมาเป็นสารตั้งต้น

#### 5.4 ข้อเสนอแนะ

- ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา CDP และ ROP ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล
- ศึกษาพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ และพอลิเมอร์ร่วมที่น่าสนใจ เช่น พอลิคาร์บอเนต พอลิโอไมด์ และพอลิเมอร์อินทรีย์
- ศึกษาสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จาก ROP เพื่อนำไปปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้ดีขึ้นเหมาะกับการนำไปใช้งานด้านต่างๆ
- ศึกษาอัตราส่วนสารประกอบวงในการทำปฏิกิริยา ROP

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Fawcett, A.H.; McBride, F.W.; *Macromolecules* ., 28, 1481, 1995
- [2] Brunelle, D.J.; In *New Methods of Polymer Synthesis* ., London, 1995
- [3] Wang, Y.F.; Hay, A.S.; *Macromolecules* ., 29, 5050, 1996
- [4] Brunelle, D.J.; Takekoshi, T.; US Patent 5407984, 1995
- [5] Bryant, J.J.; Semlyen, J.A.; *Polymer* ., 38, 2475, 1997
- [6] Hubbard, P.A.; Brittain, W.J.; Brunelle, D.J.; *Macromolecules* ., 31, 1518, 1998
- [7] Malcolm, P. Stevens.; In *Polymer Chemistry* ., 393, 1990
- [8] Henri, U.; In *Introduction to Industrial Polymers.*, 2<sup>nd</sup>, Munich, 119, 1993
- [9] A.J. Rest et al.; *Inorg Chim Acta*, L5, 45, 1980
- [10] Dietrich B., Viout P., Lehn J-M., in *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim , Part1 (chapter3) 42, 1993
- [11] Wood, B.R.; Semlyen, J.A.; *Polymer* ., 35, 1542, 1994
- [12] Wood, B.R.; Hodge, P.; Semlyen, J.A.; *Polymer* ., 34, 3052, 1993
- [13] Ruggli, P.; *Ann* .; 392, 92, 1912
- [14] Peng, P.; Hodge, P.; *Polymer* ., 39, 981, 1998
- [15] Rossa, L.; Vogtle, F.; In *Topic in Current Chemistry* ., 113, 1, 1983
- [16] Hongyan, J.; Chen, T.; Xu, J.; *Polymer* ., 39, 6079, 1998
- [17] Brunelle, D.J.; Thomas, G Shannon.; *Macromolecules* ., 24, 3035, 1991
- [18] Malcolm, P. Stevens.; In *Polymer Chemistry* ., 346-405, 1990
- [19] Ryoji, N.; Akiko, U.; Takeshi, E.; *Macromolecules* ., 27, 620, 1994
- [20] Adberrazak, B.; Haward, M, C.; Hodge, P.; *J. Mater. Chem.*, 10, 2011, 2000
- [21] Wood, B.R.; Semlyen, J.A.; *Polymer* ., 38, 2287, 1997
- [22] Ruddick, C.I.; Hodge, P.; Yang, Z.; Roy, I.; Hellinell, M.; *J. Mater. Chem.*, 9, 2399, 1999
- [23] นางสาวชลาธร จันทร์ทัต, นายธีระวัฒน์ เฉลิมสุขศรี.; “โครงการพิเศษ การรีไซเคิลขิงพอลิเอทิลีนเทราฟทาเลตโดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง” ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2543
- [24] Hubbard, P.; Brittain, W.J.; *Macromolecules* ., 29, 8304, 1996
- [25] นางสาวกมลวรรณ รัตนภักดี, นางสาวพนอ วรรณวงศ์ และนางสาวศิริยา เข็มสกุล “โครงการพิเศษ การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทราฟทาเลต พอลิเอทิลีนกลูตาเลต และพอลิเมอร์

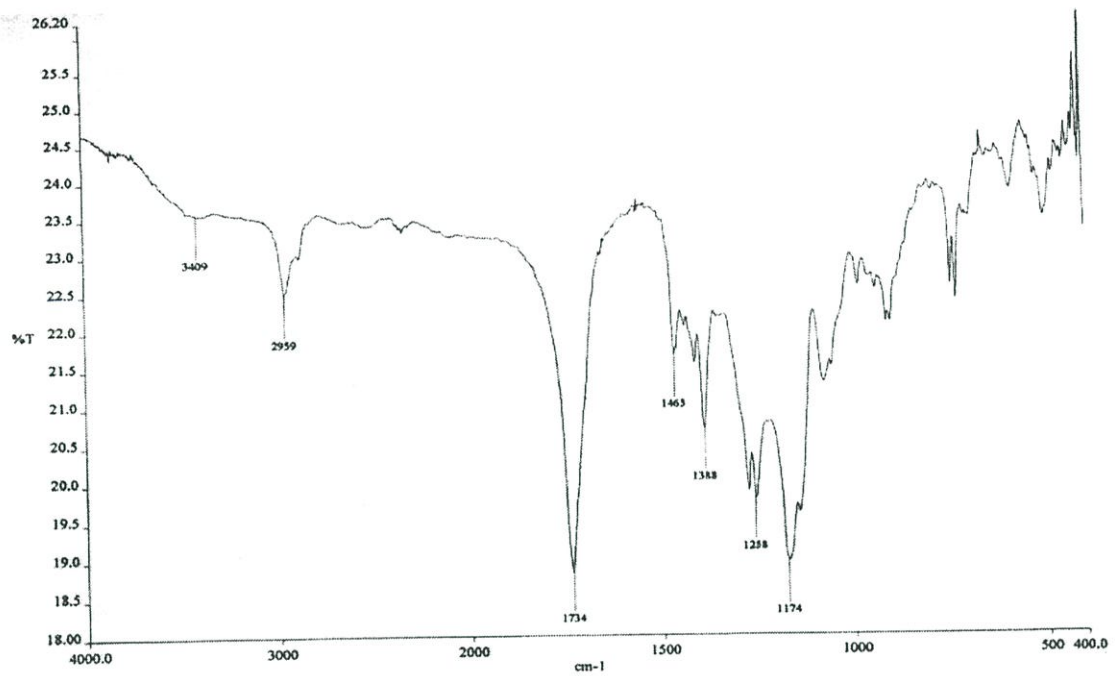
ร่วมโดยปฏิบัติการพอลิเมอไรส์แบบเปิดวง” ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์,  
สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2544

[26] Hall,AJ.;Hodge,P.;*Polymer.*;41,1239,2000

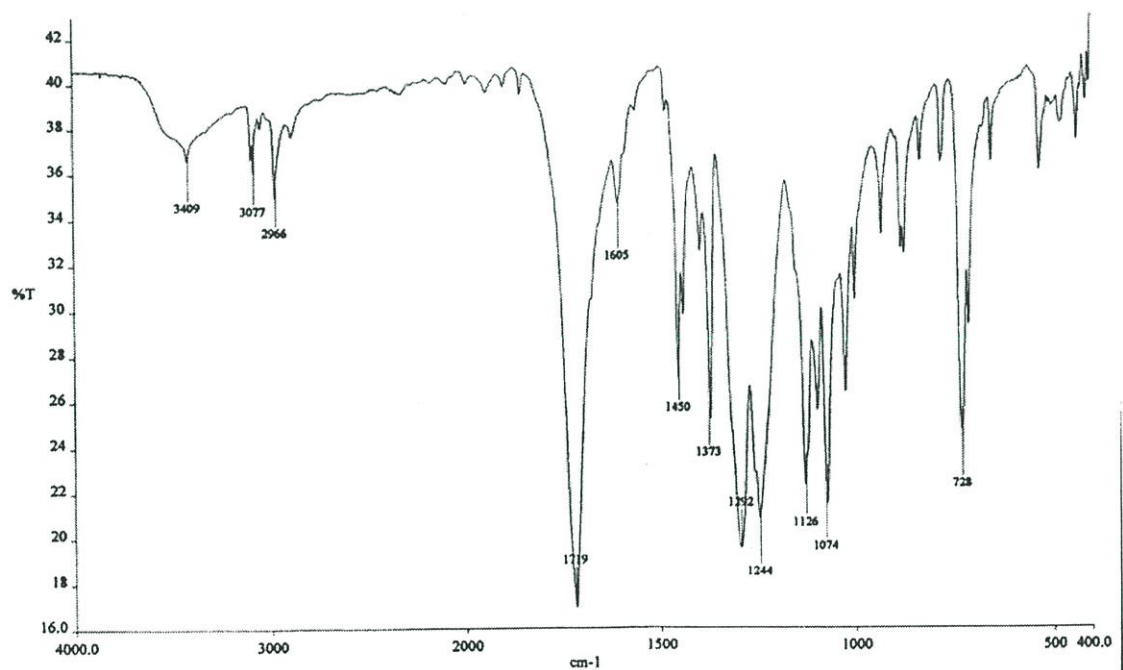
[27] Hongyan,J.; Chen,T.; Xu,J.; *Macromolecules .*,30, 2839, 1997

[28] เอกสารบริษัท ไทยน้ำทิพย์ จำกัด

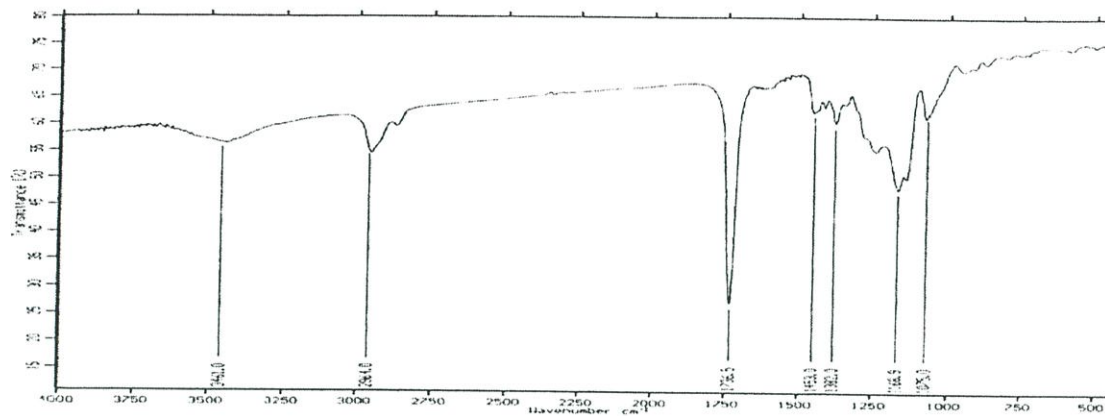
ภาคผนวก ก.  
อินฟราเรดสเปกตรัม



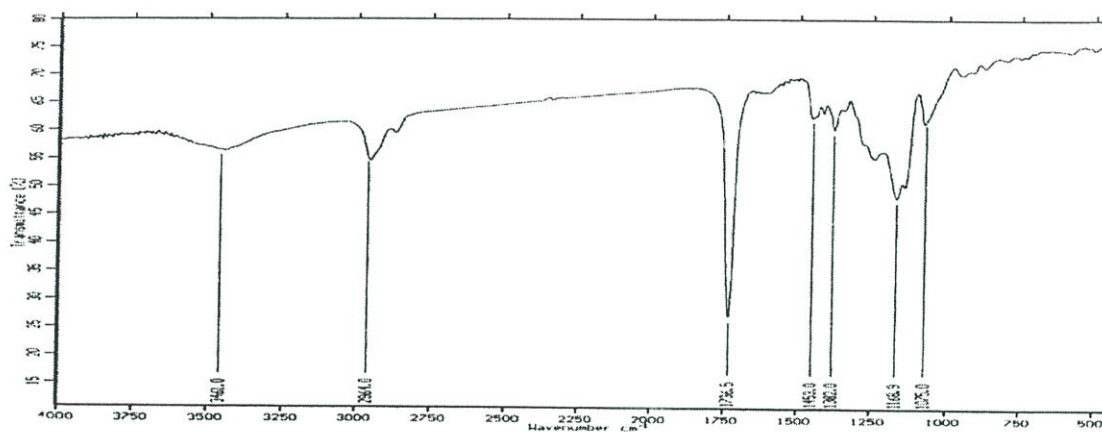
รูปที่ ก.1 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนอะคริเลต (PEA) สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization



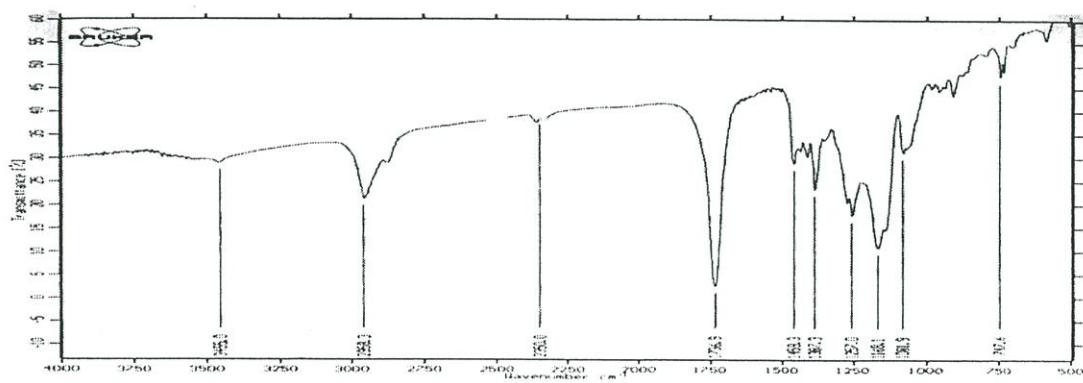
รูปที่ ก.2 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), PEI สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization



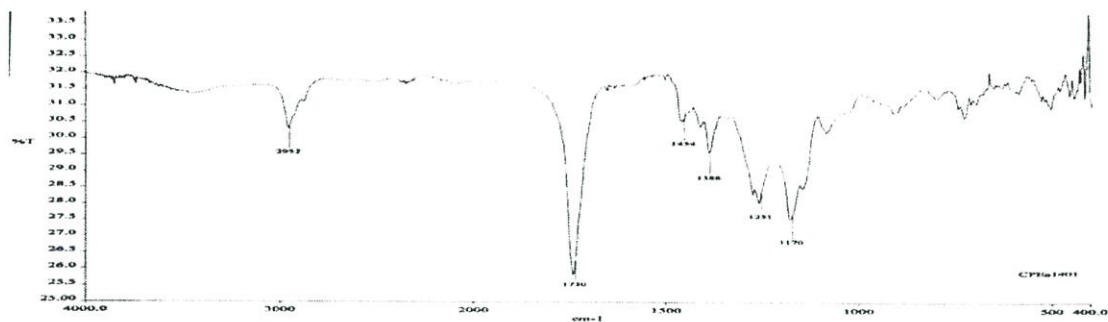
รูปที่ ก.3 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 3 วัน



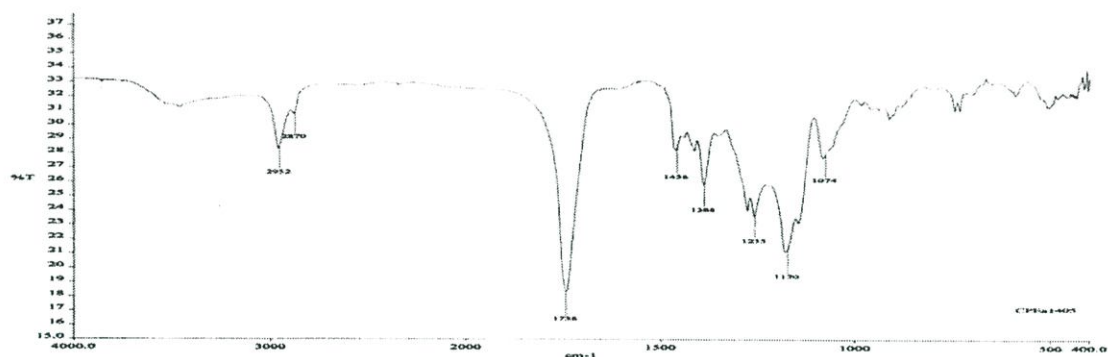
รูปที่ ก.4 ผลสเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 5 วัน



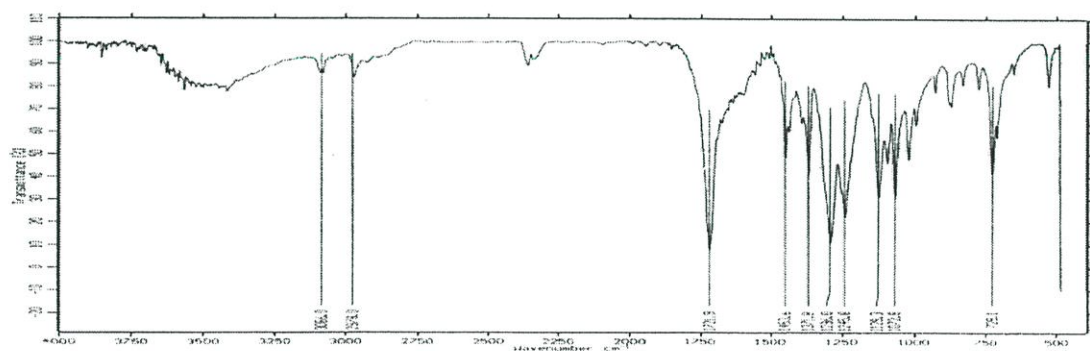
รูปที่ ก.5 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 5 วัน



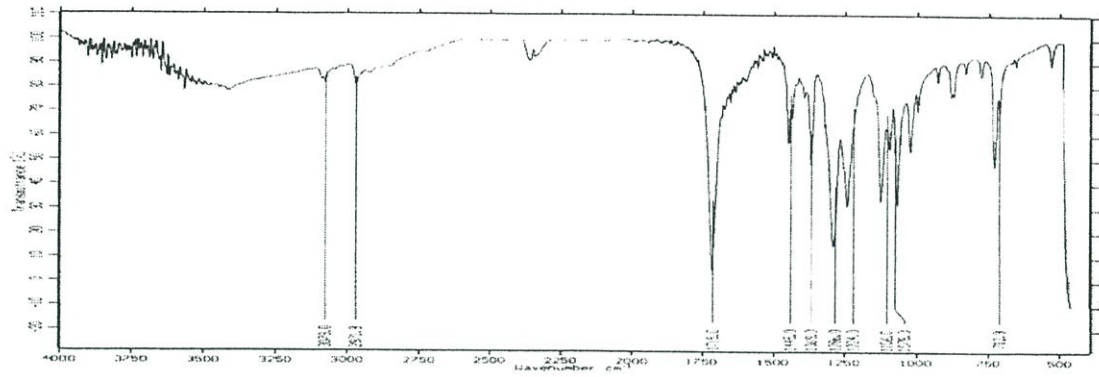
รูปที่ ก.6 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 1 วัน



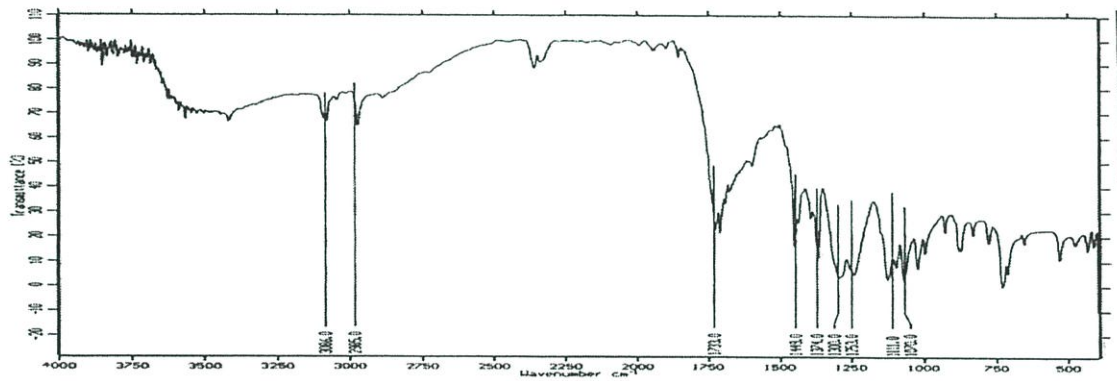
รูปที่ ก.7 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 5 วัน



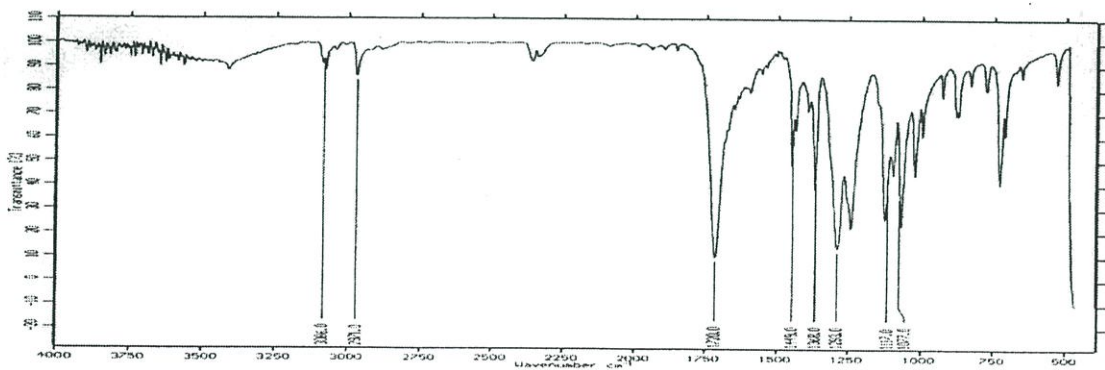
รูปที่ ก.8 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 12 ชั่วโมง



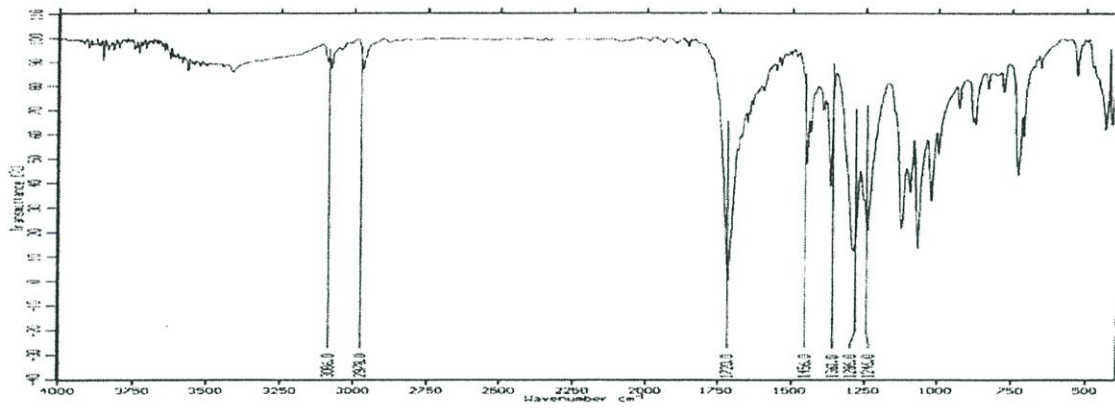
รูปที่ ก.9 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 12 ชั่วโมง



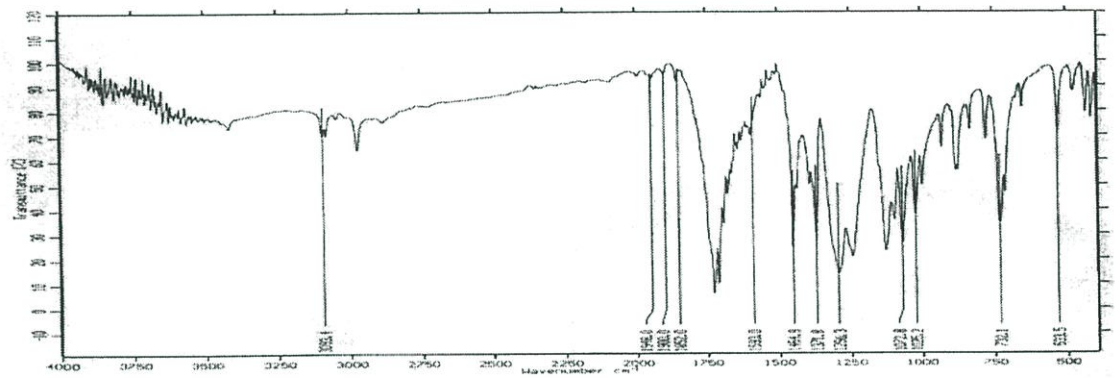
รูปที่ ก.10 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:20 เวลา 1 วัน



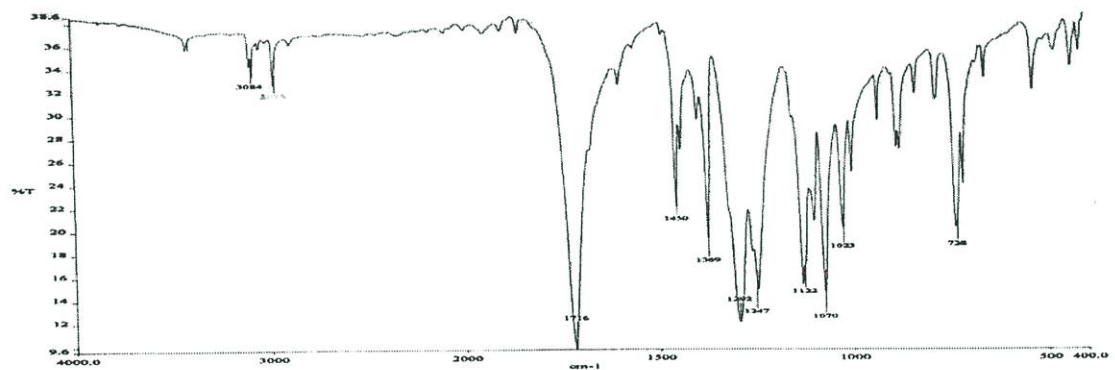
รูปที่ ก.11 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 1 วัน



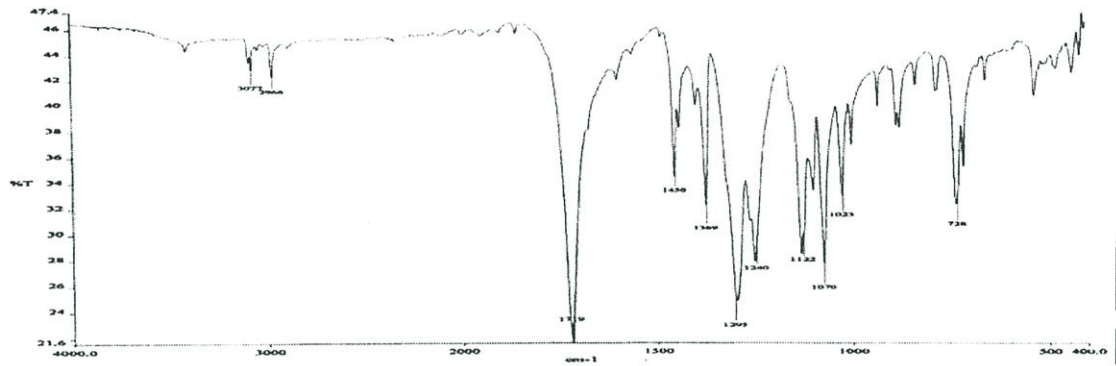
รูปที่ ก.12 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 3 วัน



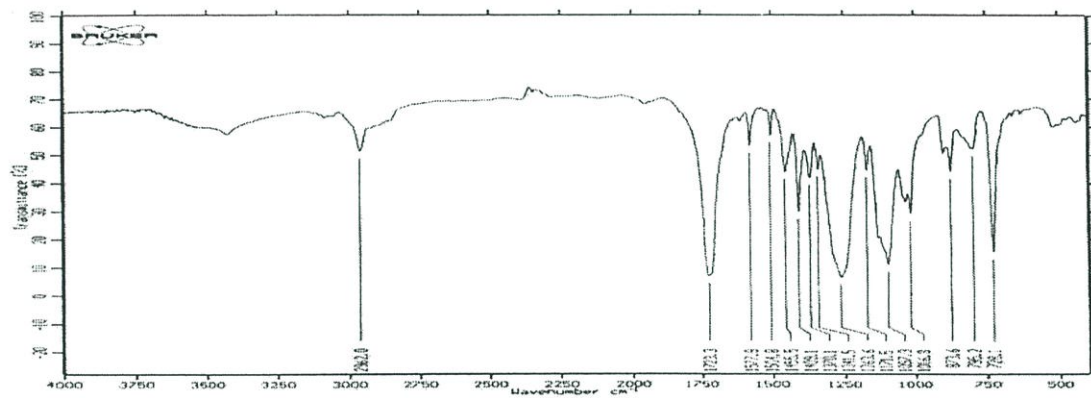
รูปที่ ก.13 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 3 วัน



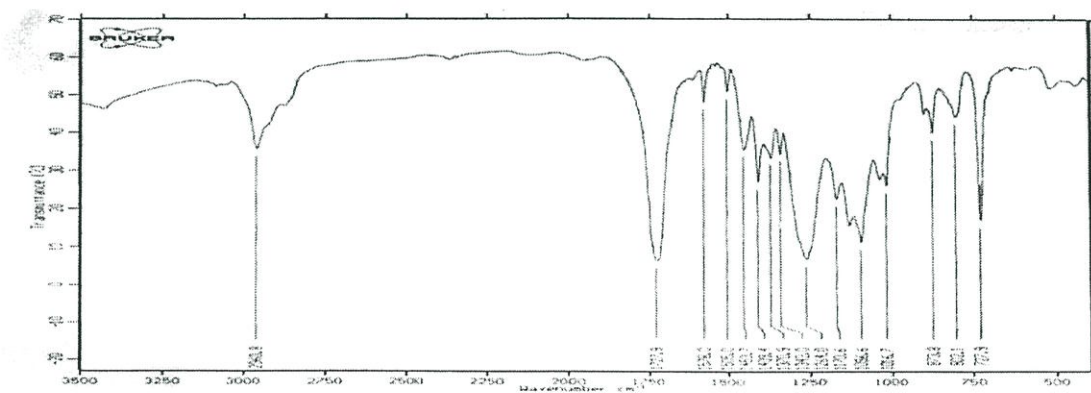
รูปที่ ก.14 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 5 วัน



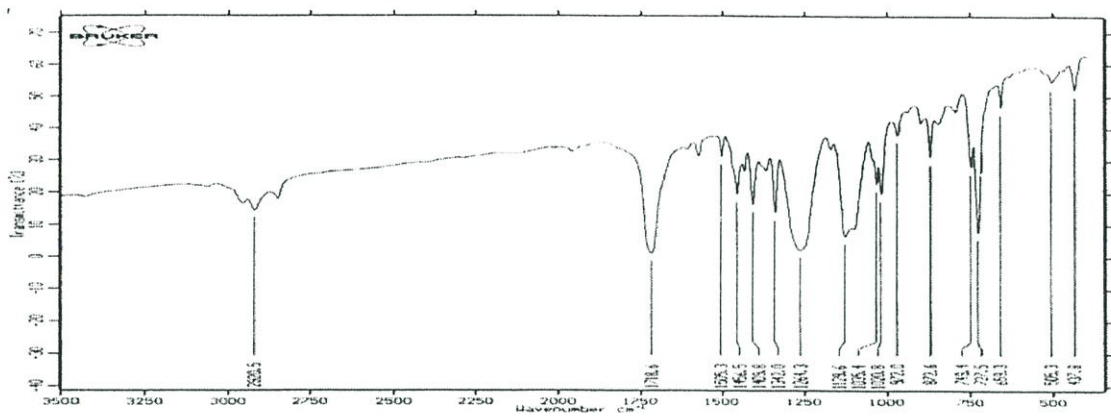
รูปที่ ก.15 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 5 วัน



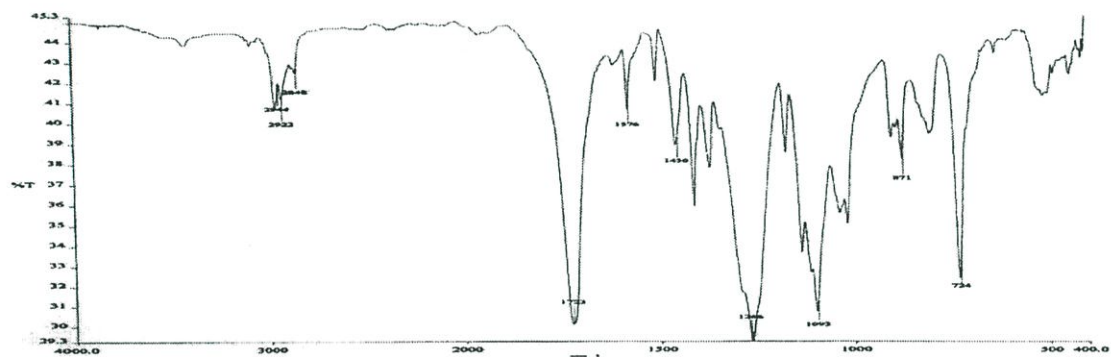
รูปที่ ก.16 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 2 วัน



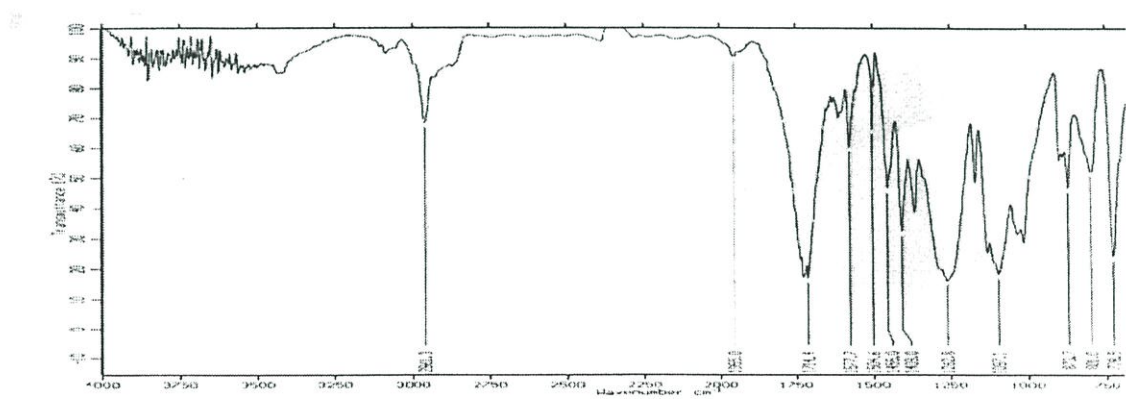
รูปที่ ก.17 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 2 วัน



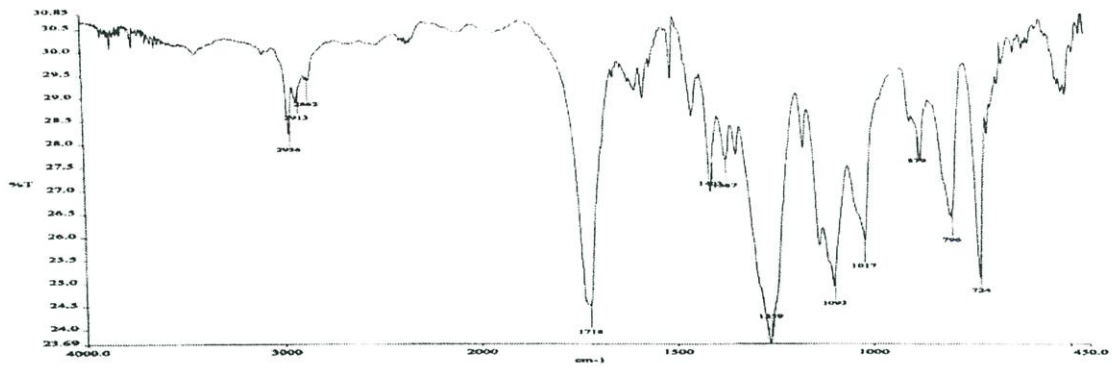
รูปที่ ก.18 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 2 วัน



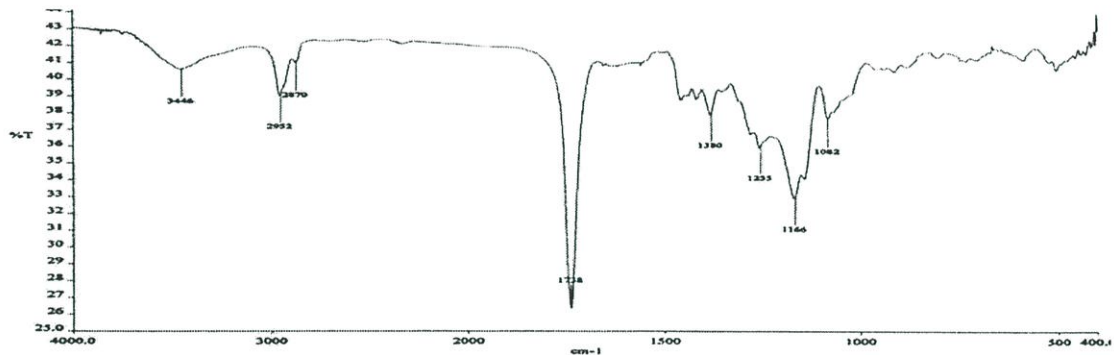
รูปที่ ก.19 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:60 เวลา 2 วัน



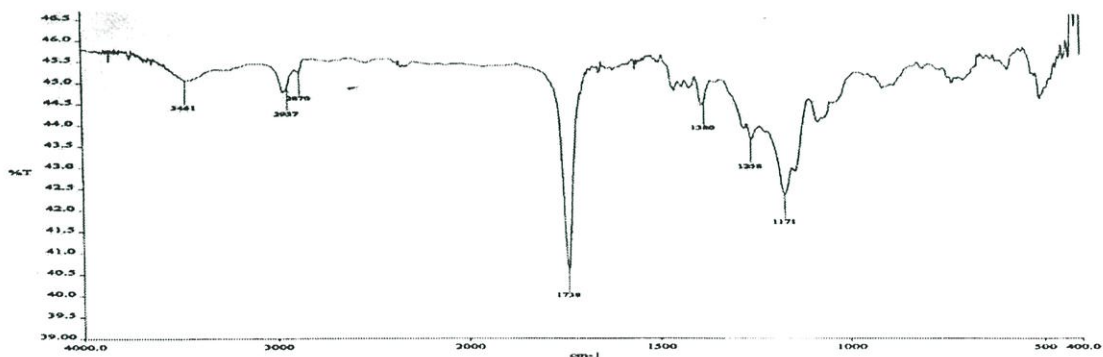
รูปที่ ก.20 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:100 เวลา 2 วัน



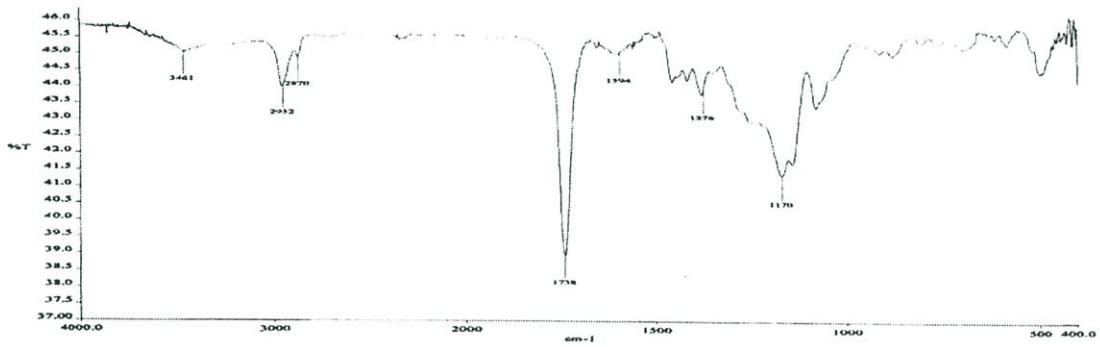
รูปที่ ก.21 สเปกตรัม FT-IR สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัดรา  
ส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 4 วัน



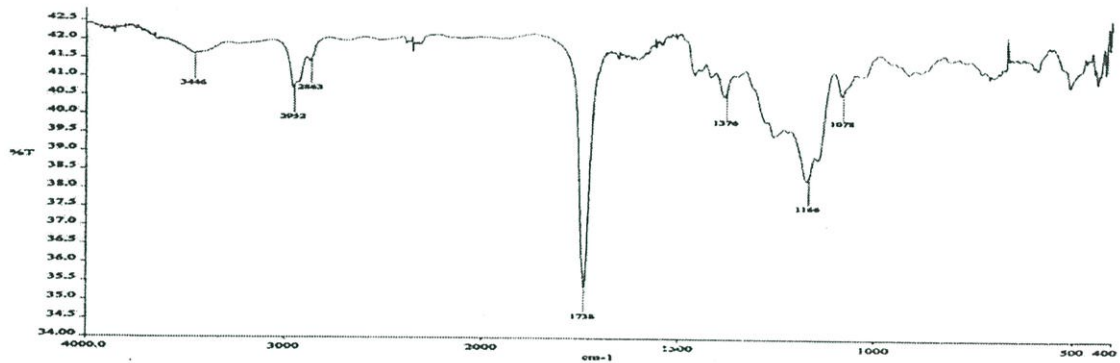
รูปที่ ก.22 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จาก  
เทคนิค ROP อุณหภูมิ 180°C เวลา 12 ชั่วโมง



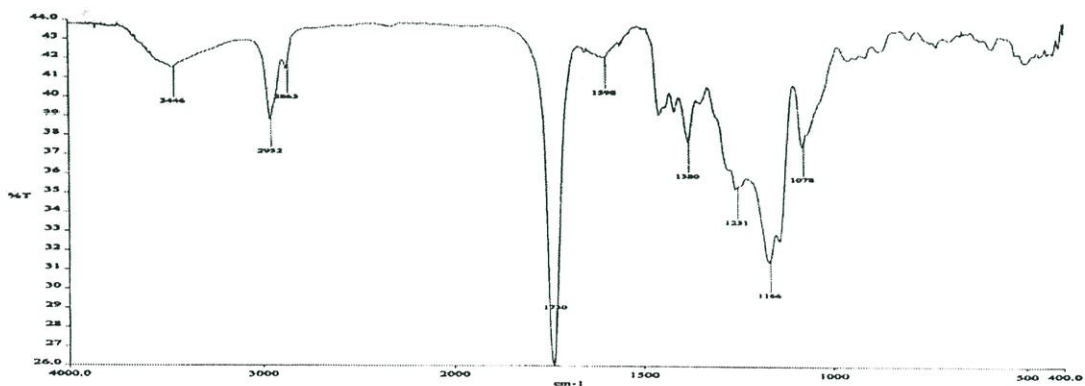
รูปที่ ก.23 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จาก  
เทคนิค ROP อุณหภูมิ 180°C เวลา 4 ชั่วโมง



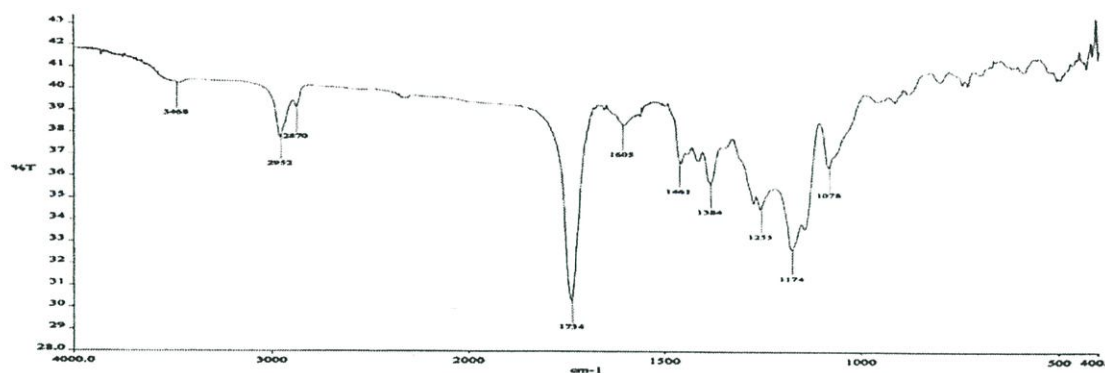
รูปที่ ก.24 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จาก  
เทคนิค ROP อุณหภูมิ 180°C เวลา 8 ชั่วโมง



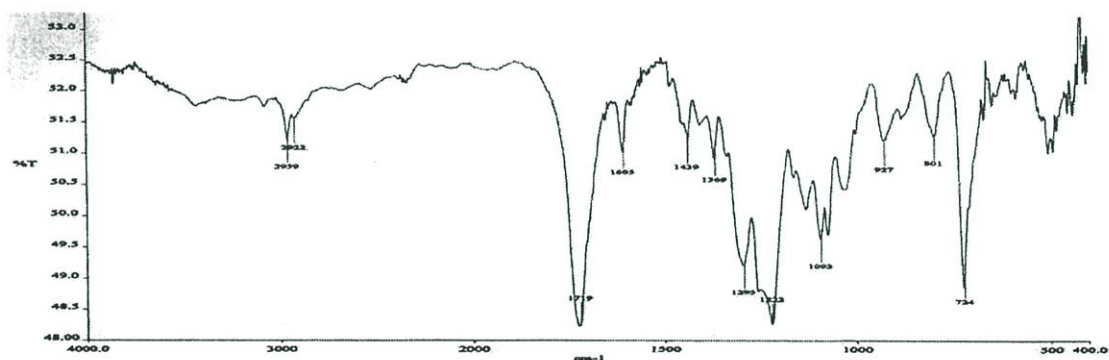
รูปที่ ก.25 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จาก  
เทคนิค ROP อุณหภูมิ 200°C เวลา 1 ชั่วโมง



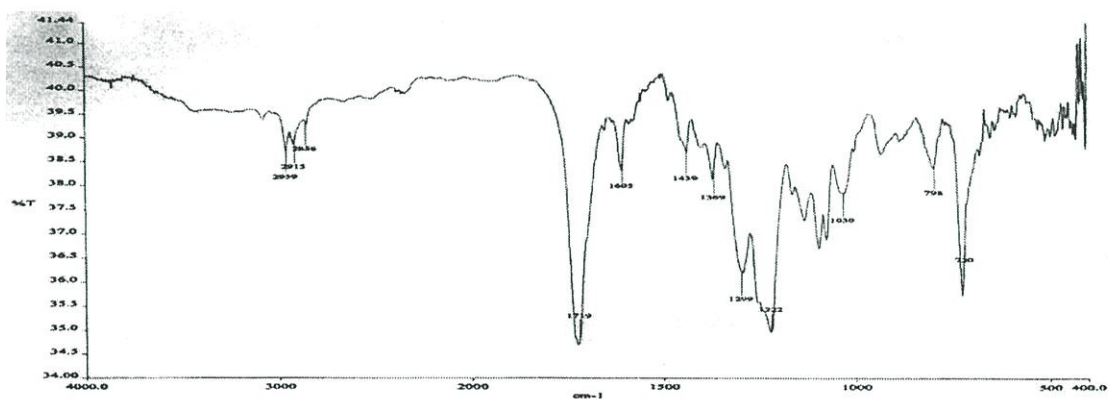
รูปที่ ก.26 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จาก  
เทคนิค ROP อุณหภูมิ 200°C เวลา 8 ชั่วโมง



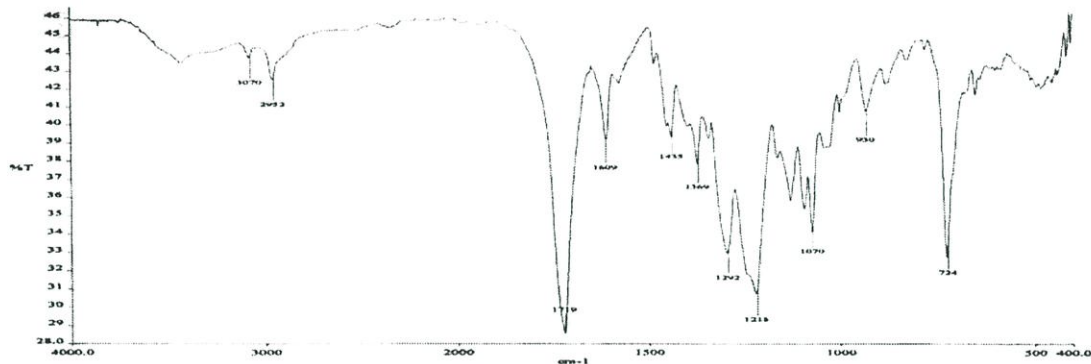
รูปที่ ก.27 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 200°C เวลา 24 ชั่วโมง



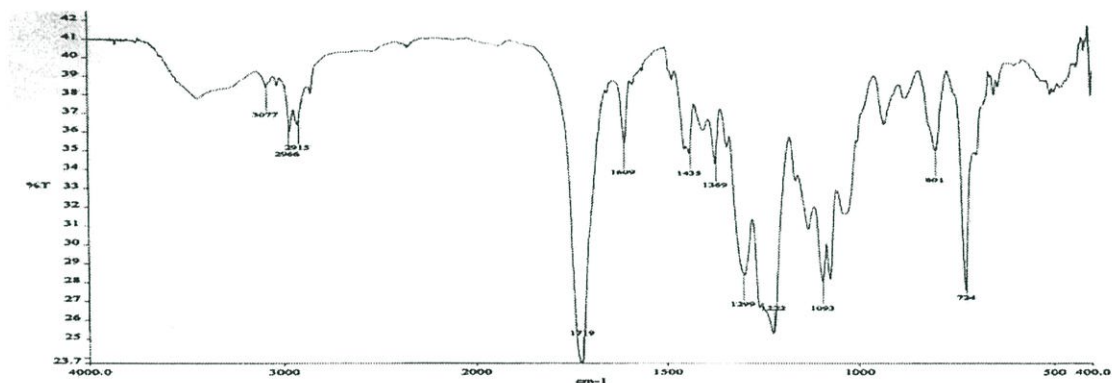
รูปที่ ก.28 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 270°C เวลา 8 ชั่วโมง



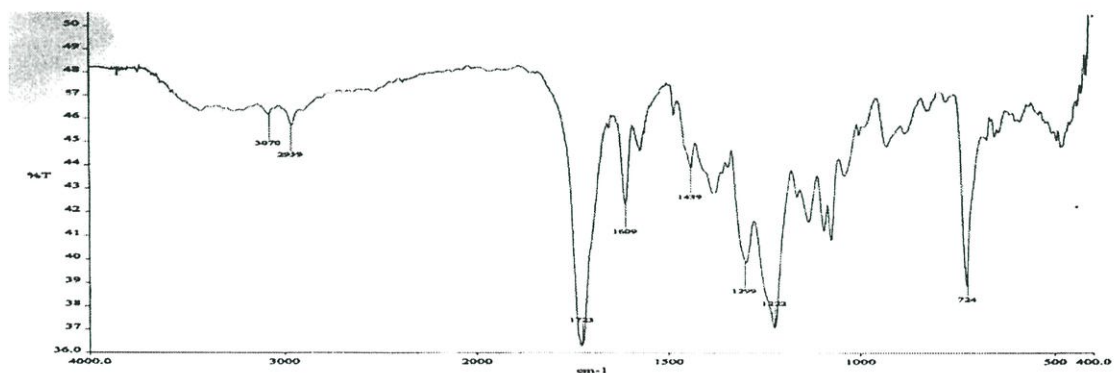
รูปที่ ก.29 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 270°C เวลา 12 ชั่วโมง



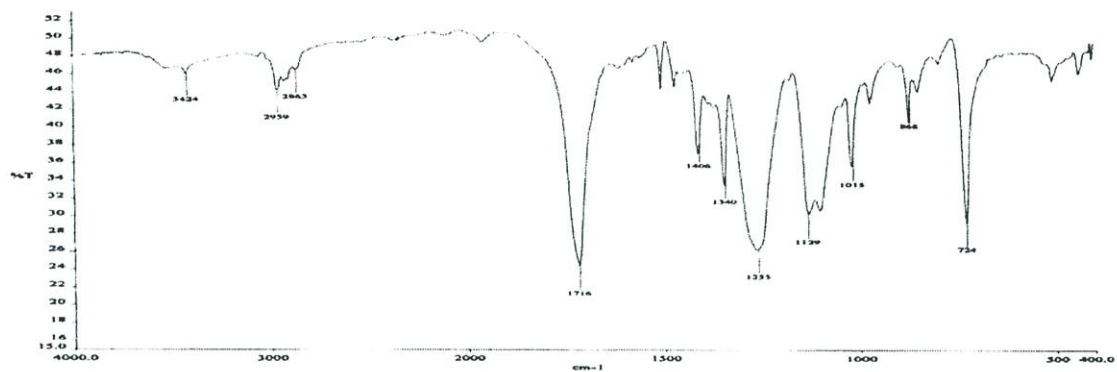
รูปที่ ก.30 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate),  
R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290°C เวลา 1 ชั่วโมง



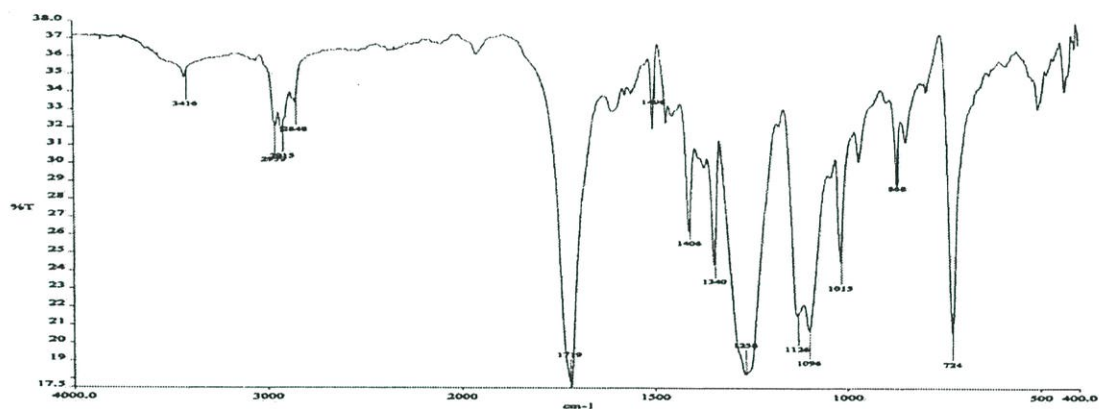
รูปที่ ก.31 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate),  
R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290°C เวลา 4 ชั่วโมง



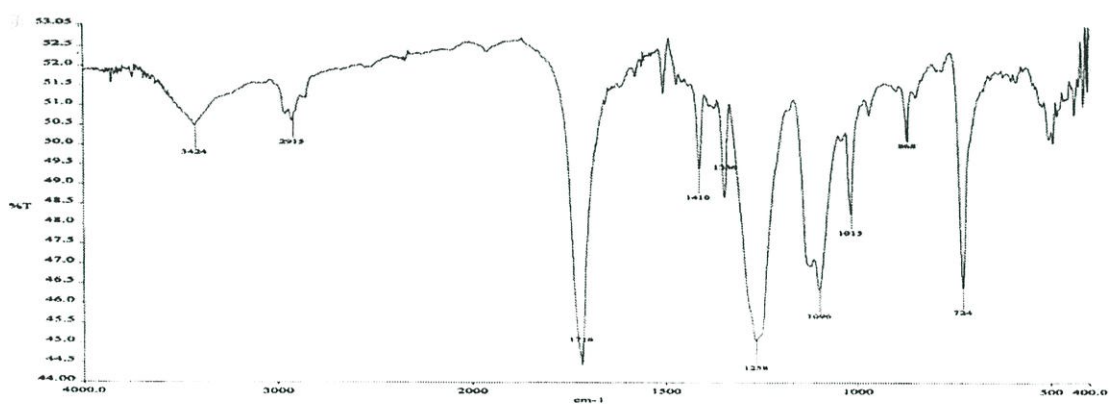
รูปที่ ก.32 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate),  
R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290°C เวลา 12 ชั่วโมง



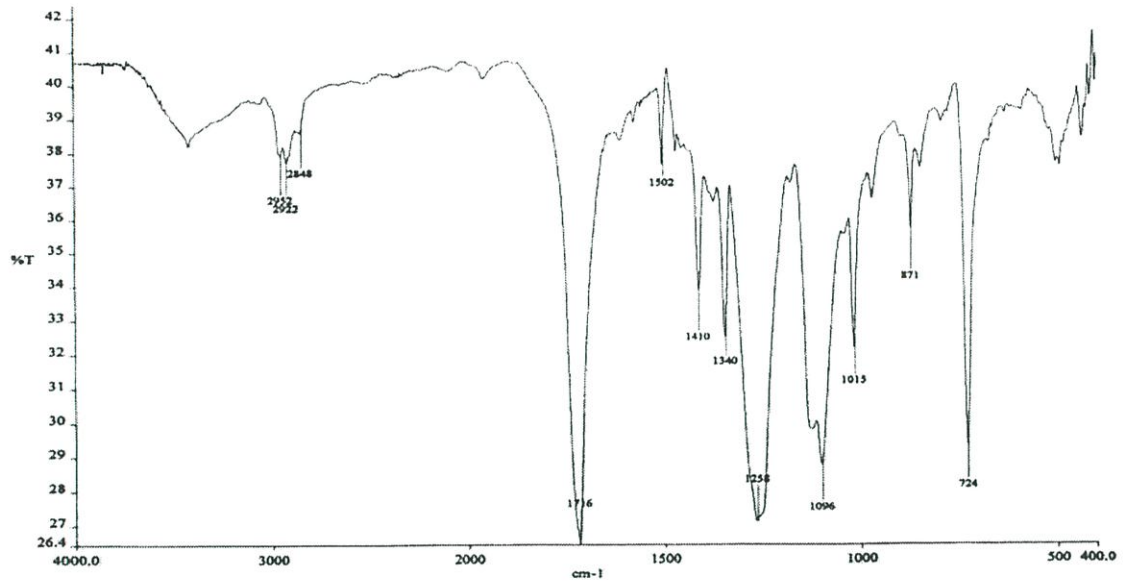
รูปที่ ก.33 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  เวลา 1 ชั่วโมง



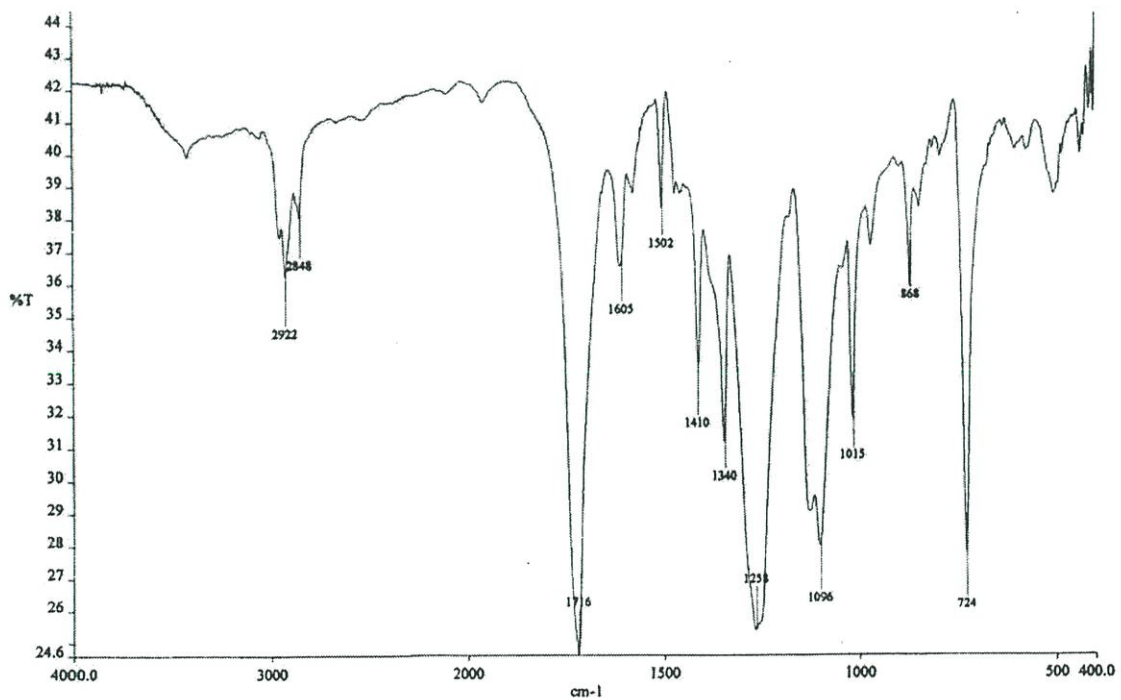
รูปที่ ก.34 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  เวลา 12 ชั่วโมง



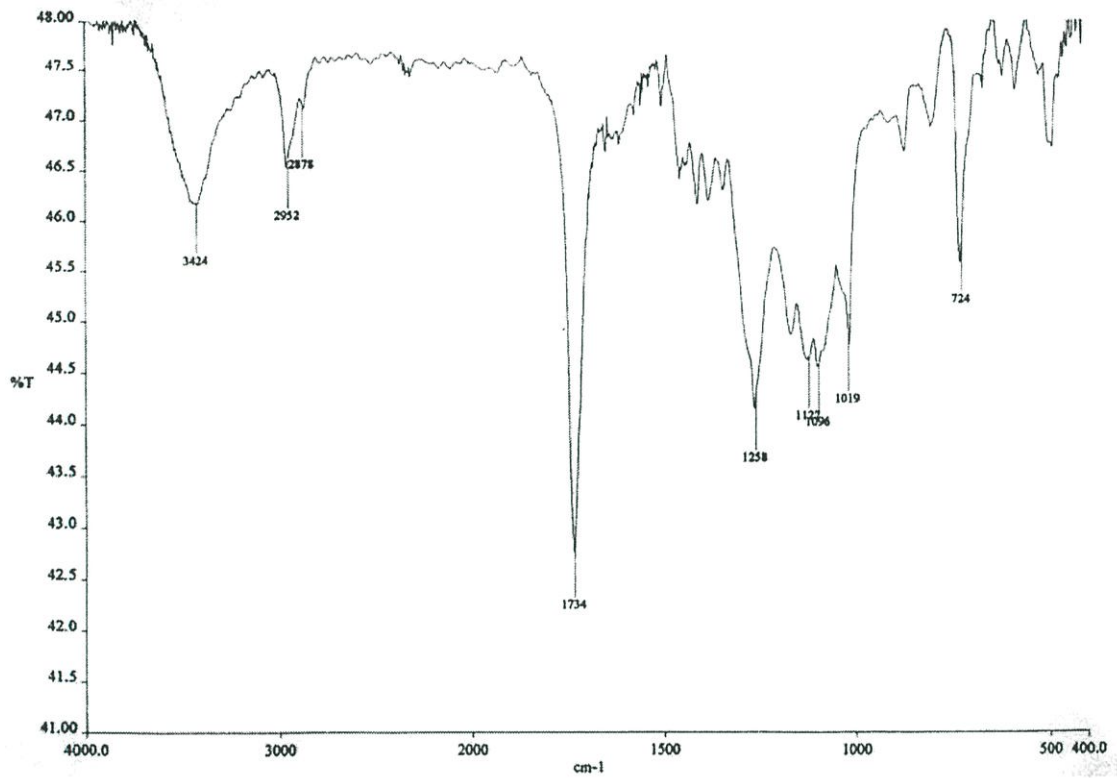
รูปที่ ก.35 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  เวลา 24 ชั่วโมง



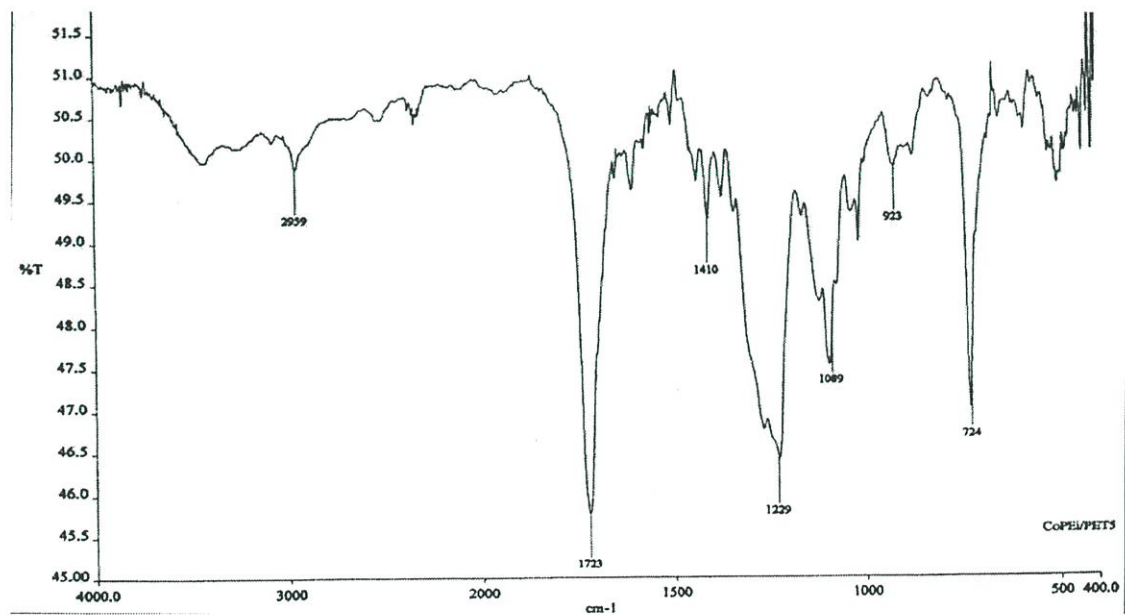
รูปที่ ก.36 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $265^{\circ}\text{C}$  เวลา 8 ชั่วโมง



รูปที่ ก.37 สเปกตรัม FT-IR พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $265^{\circ}\text{C}$  เวลา 12 ชั่วโมง



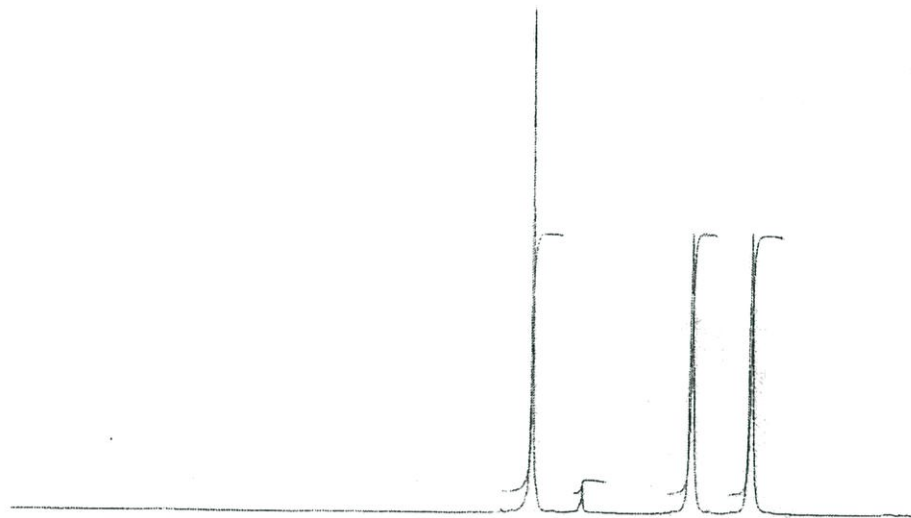
รูปที่ ก.38 แสดงสเปกตรัม FT-IR พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปตและพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต, Co-PEA/PET จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 250<sup>o</sup>C เวลา 8 ชั่วโมง



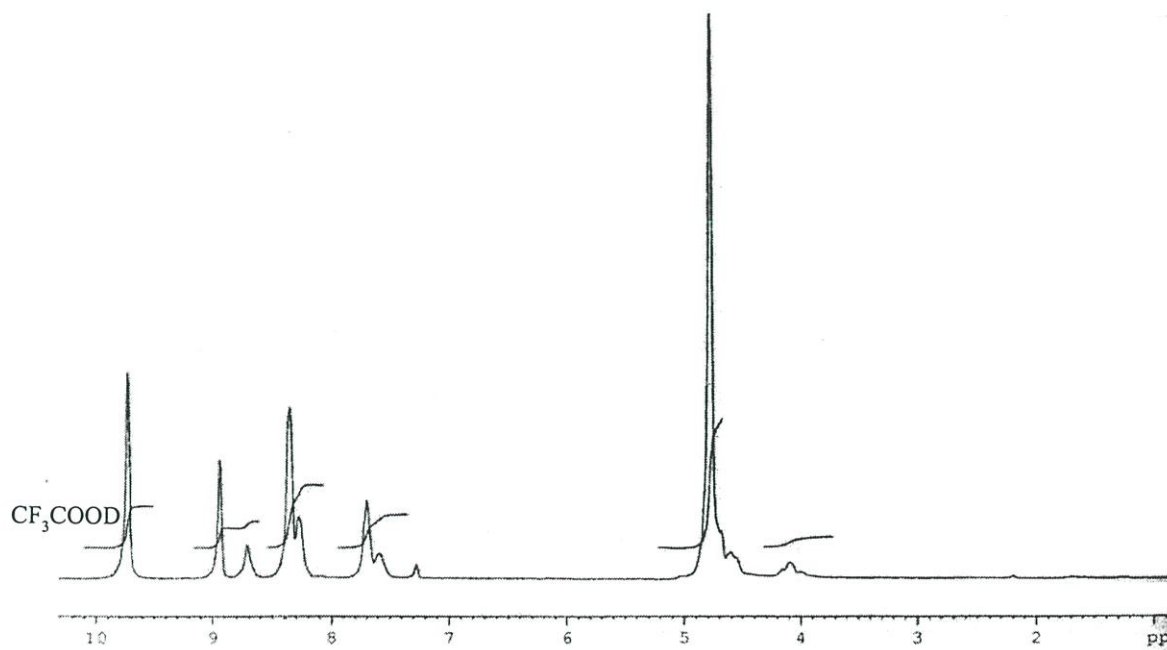
รูปที่ ก.39 สเปกตรัม FT-IR พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290<sup>o</sup>C เวลา 12 ชั่วโมง

ภาคผนวก ข.

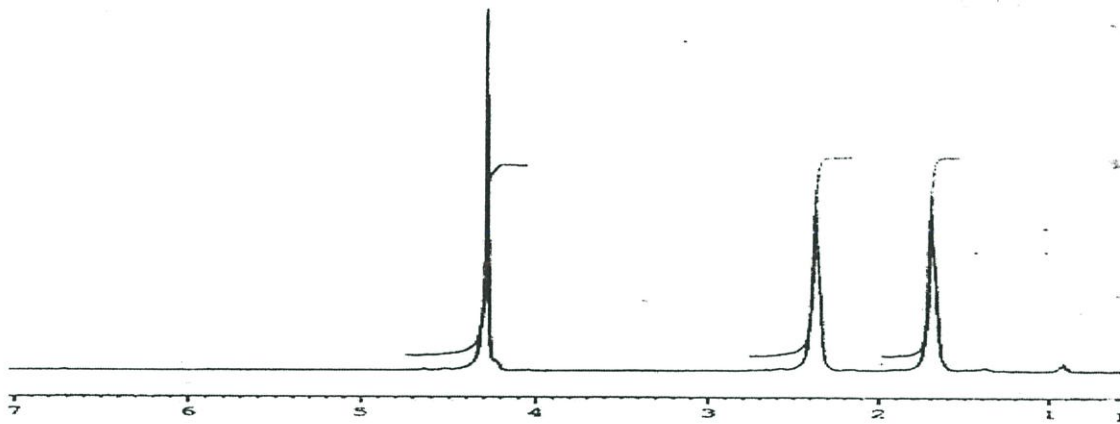
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรา



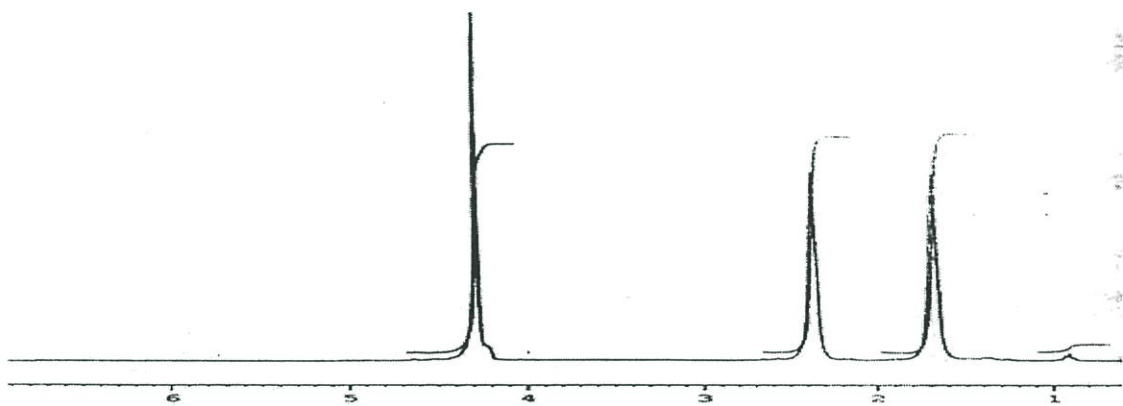
รูปที่ ข.1 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), PEA  
สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization



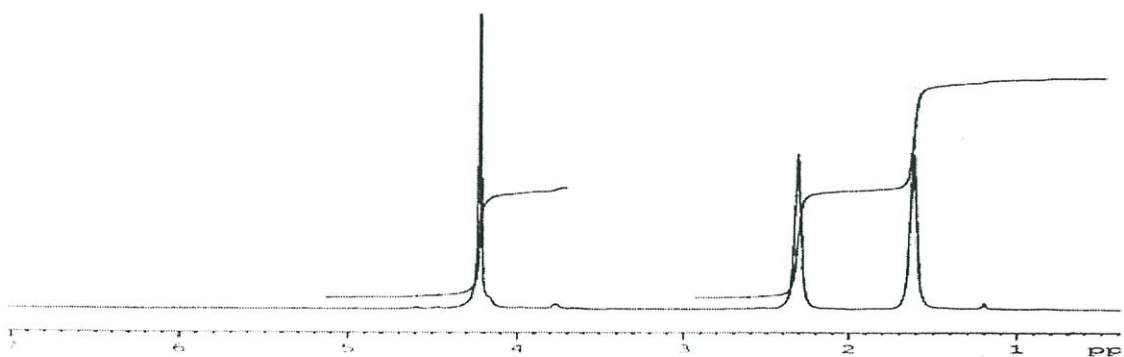
รูปที่ ข.2 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate),  
PEI สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization



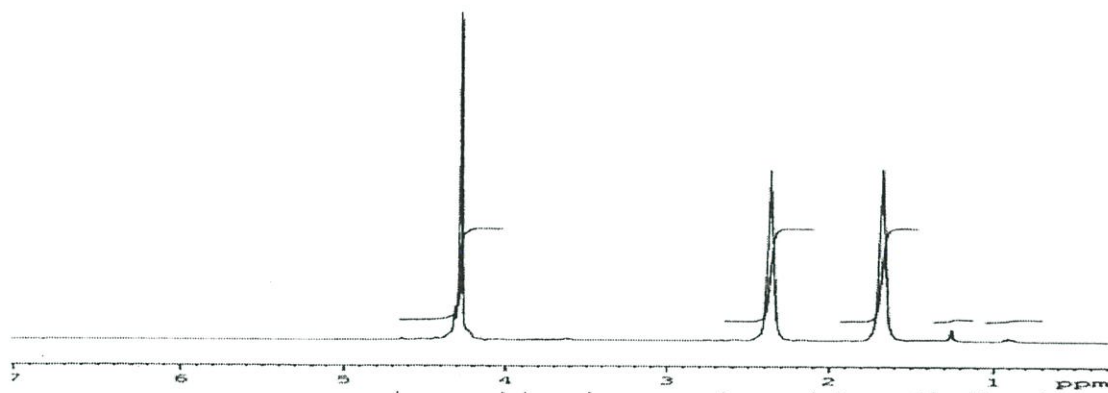
รูปที่ ข.3 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทีลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 1 วัน



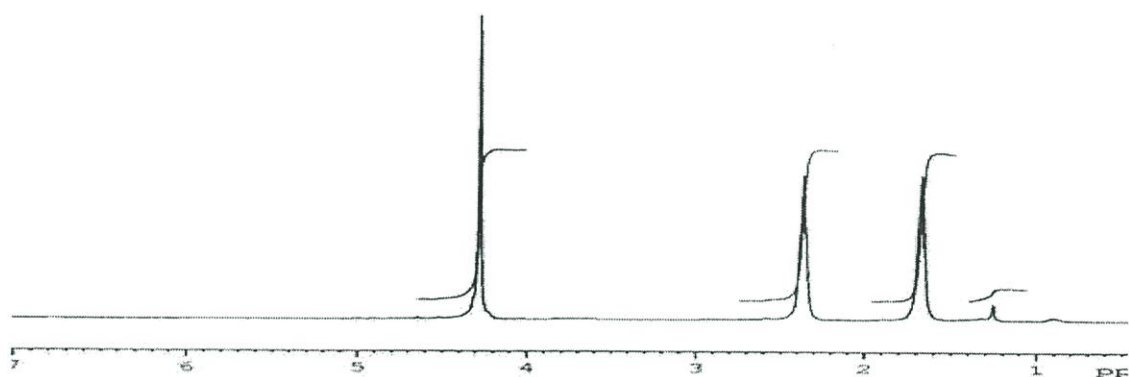
รูปที่ ข.4 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทีลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 1 วัน



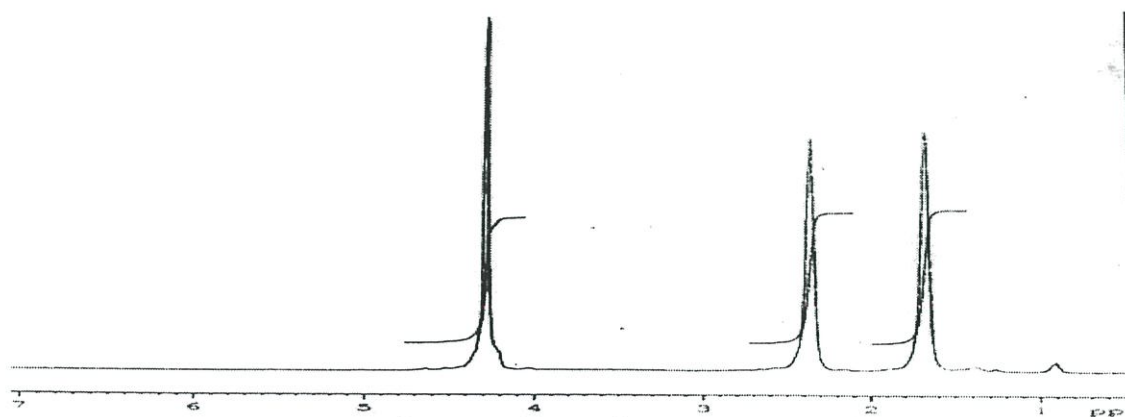
รูปที่ ข.5 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทีลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 3 วัน



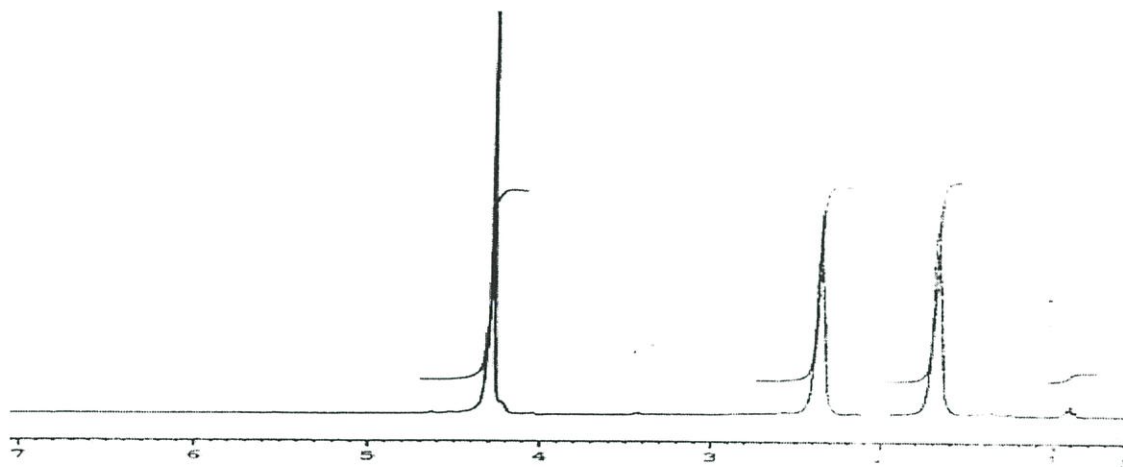
รูปที่ ข.6 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปตPoly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:20 เวลา 3 วัน



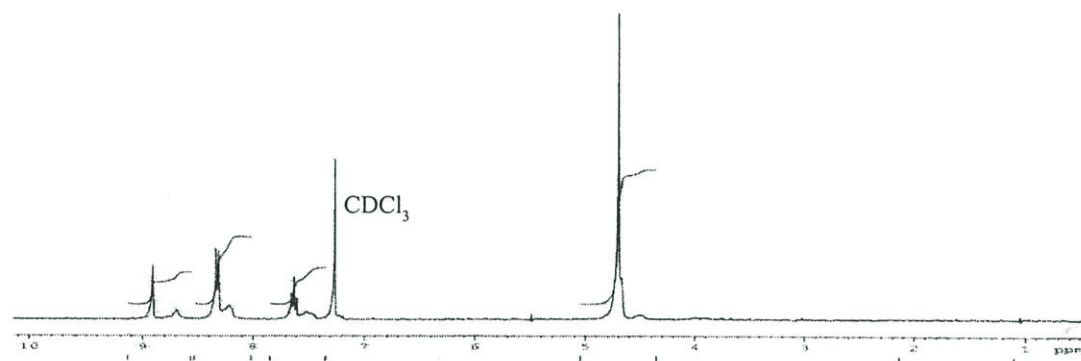
รูปที่ ข.7 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปตPoly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 3 วัน



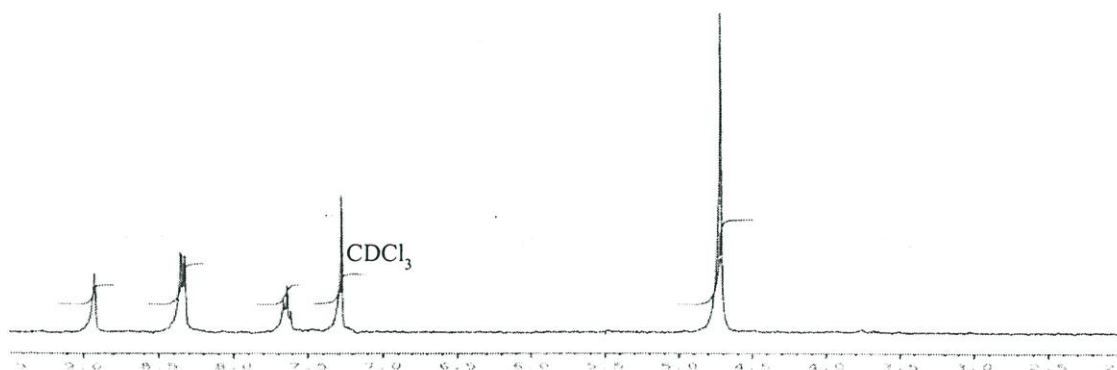
รูปที่ ข.8 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปตPoly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 5 วัน



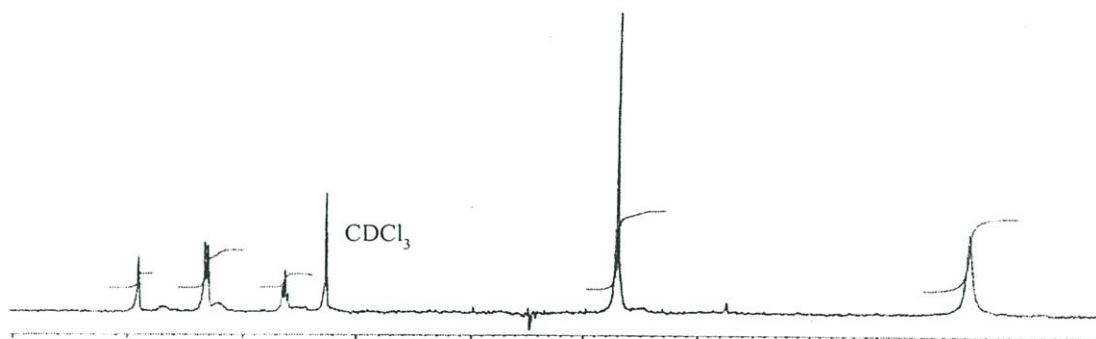
รูปที่ ข.9 ผลสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), C-PEA อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 5 วัน



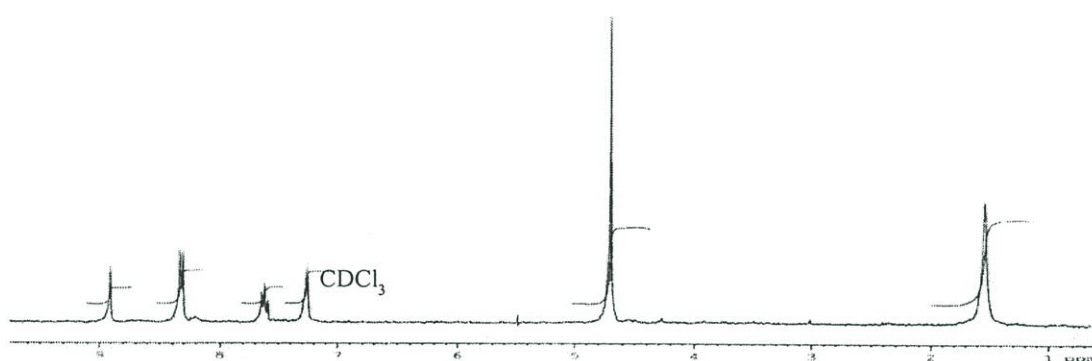
รูปที่ ข.10 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 12 ชั่วโมง



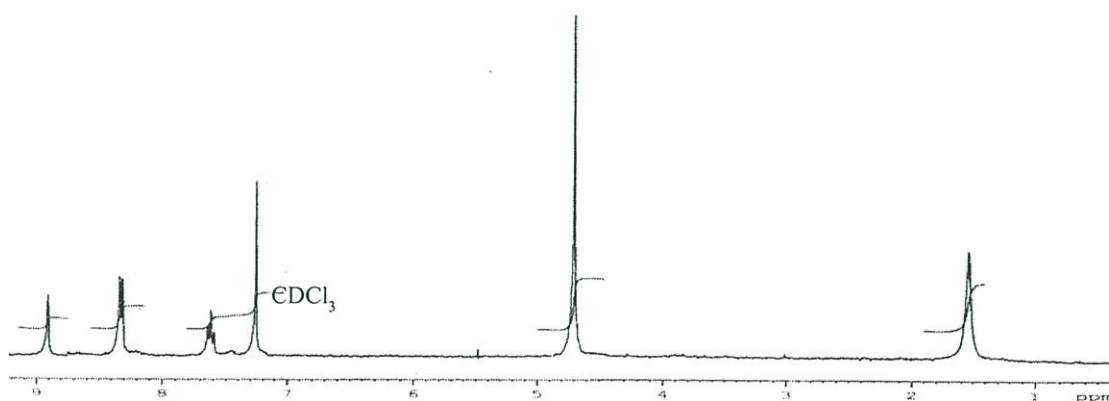
รูปที่ ข.11 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 12 ชั่วโมง



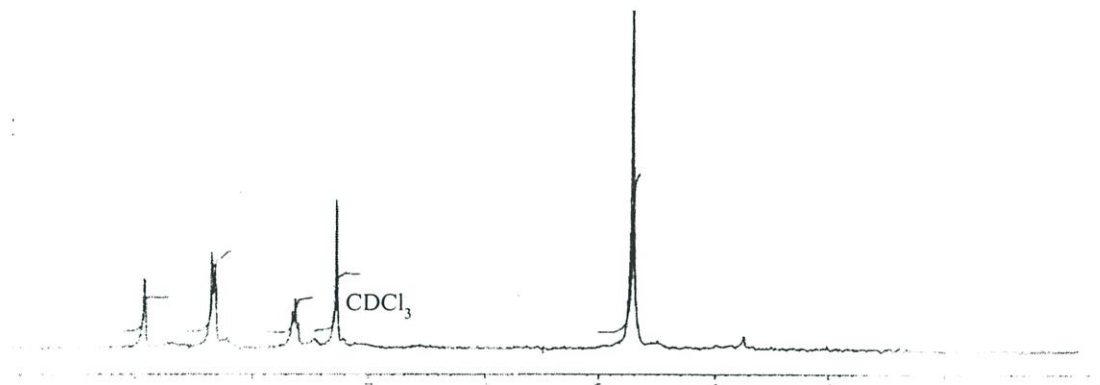
รูปที่ ข.12 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 1 วัน



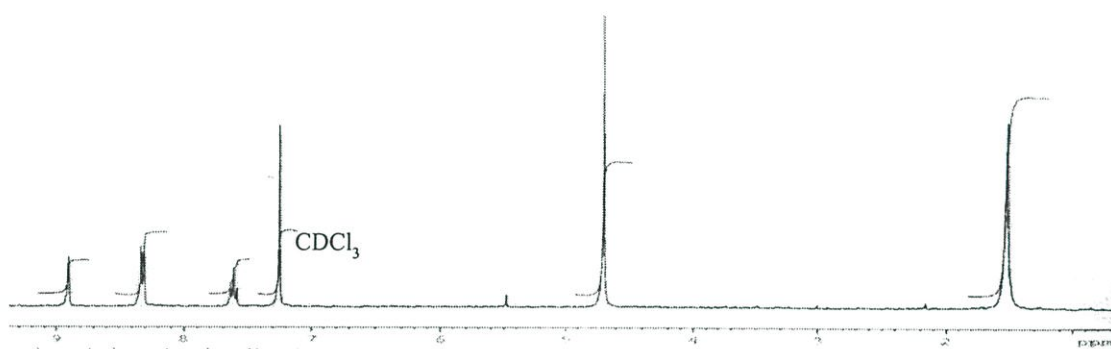
รูปที่ ข.13 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:20 เวลา 1 วัน



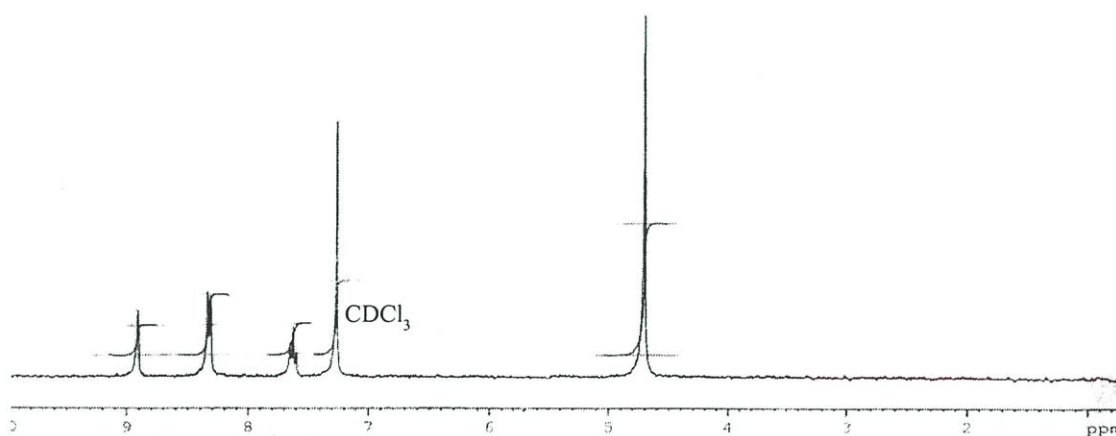
รูปที่ ข.14 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 3 วัน



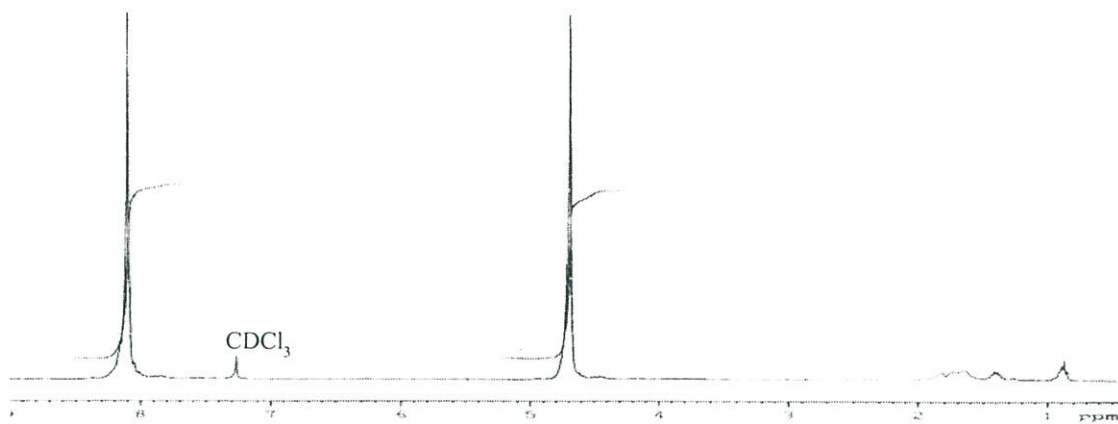
รูปที่ ข.15 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 3 วัน



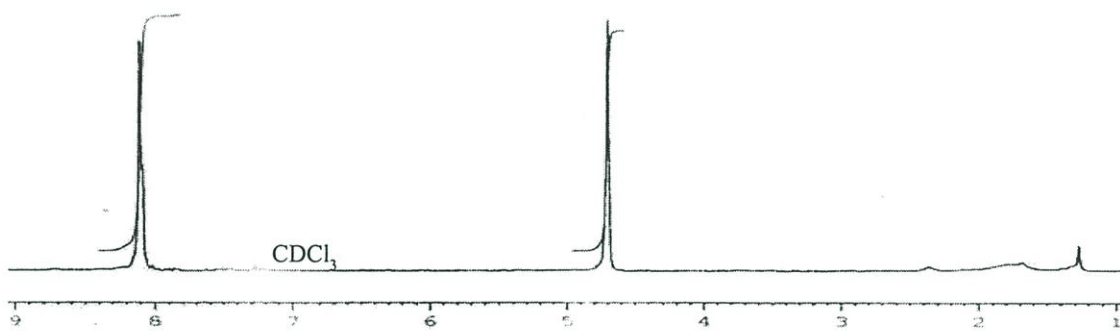
รูปที่ ข.16 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 5 วัน



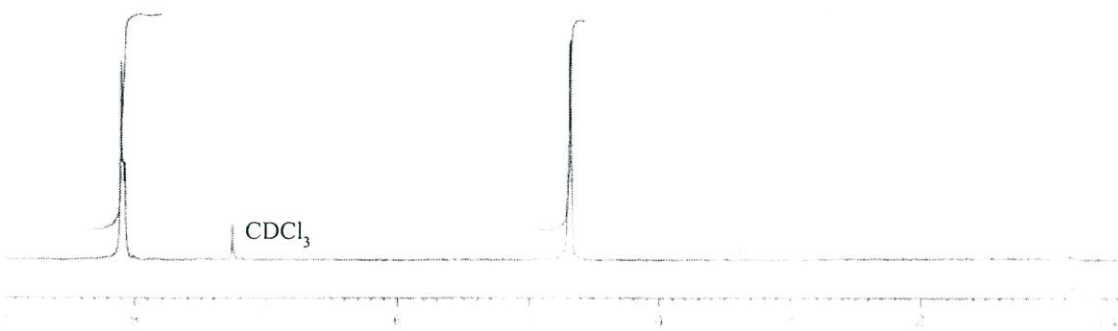
รูปที่ ข.17 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 5 วัน



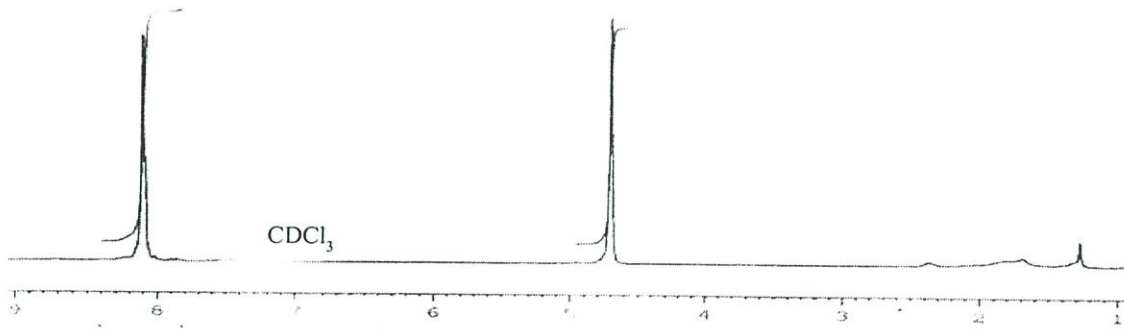
รูปที่ ข.19 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทีลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:100 เวลา 2 วัน



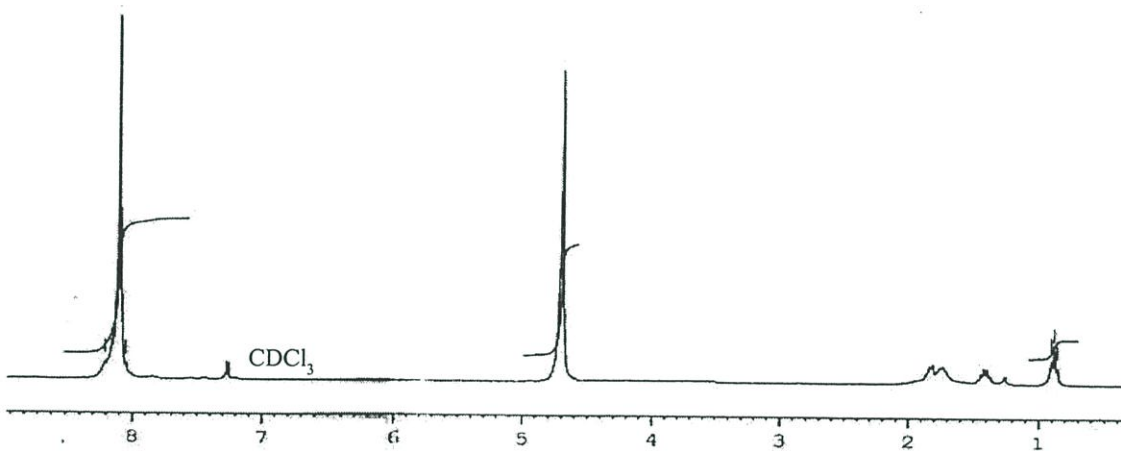
รูปที่ ข.20 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทีลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:20 เวลา 2 วัน



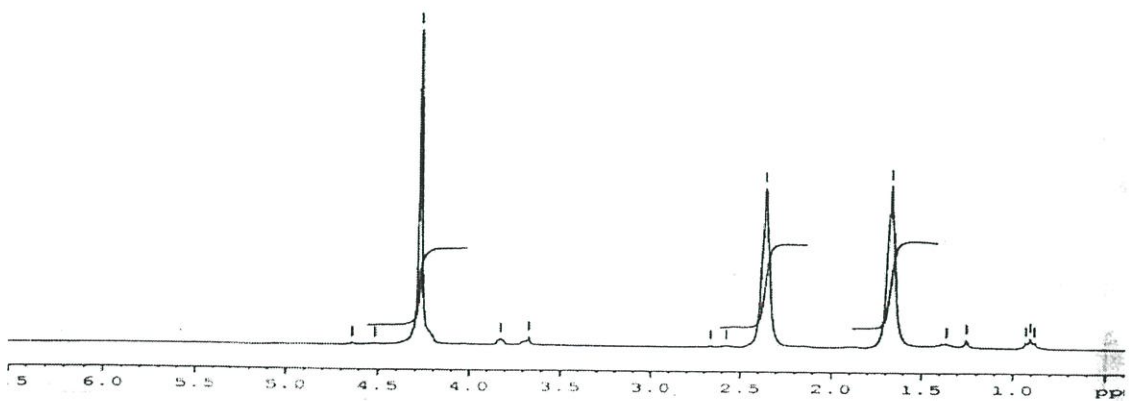
รูปที่ ข.21 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทีลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 2 วัน



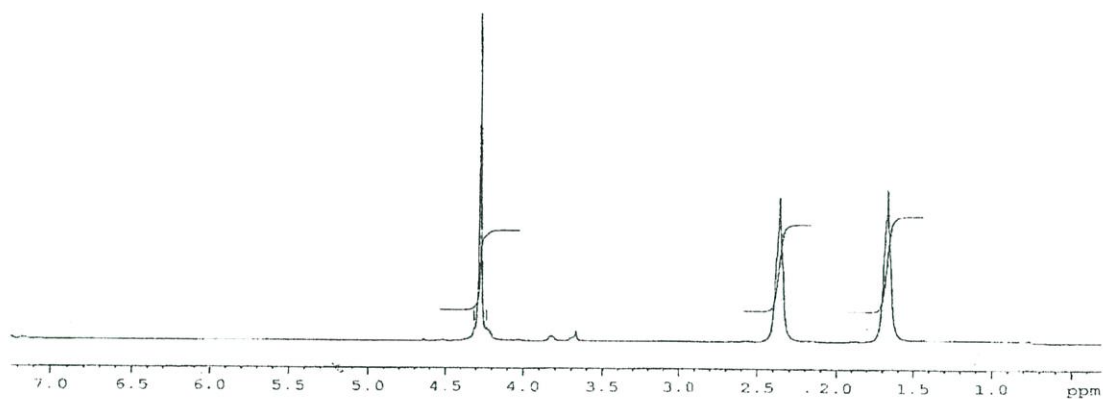
รูปที่ ข.22 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 2 วัน



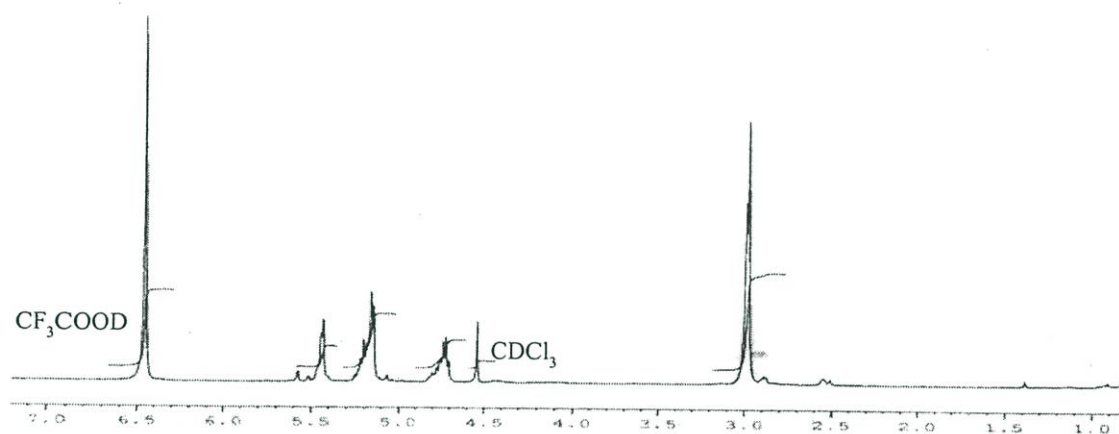
รูปที่ ข.23 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 4 วัน



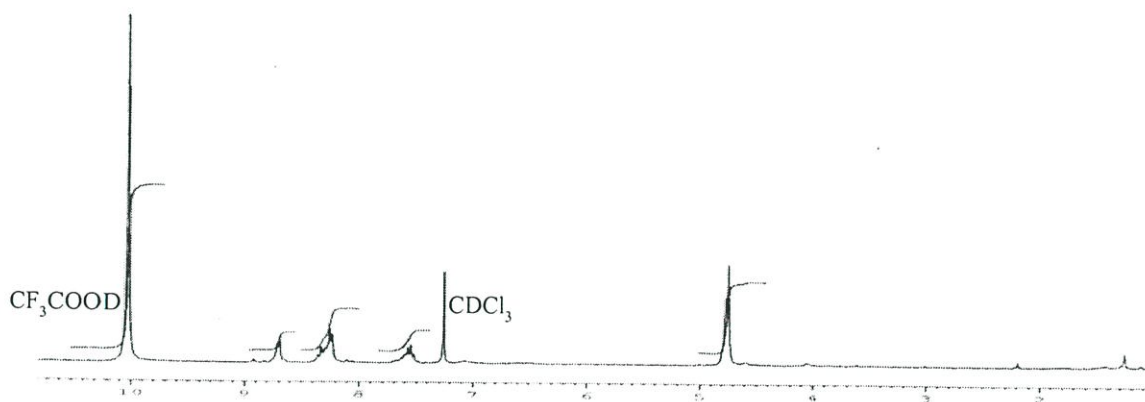
รูปที่ ข.24 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  เวลา 12 ชั่วโมง



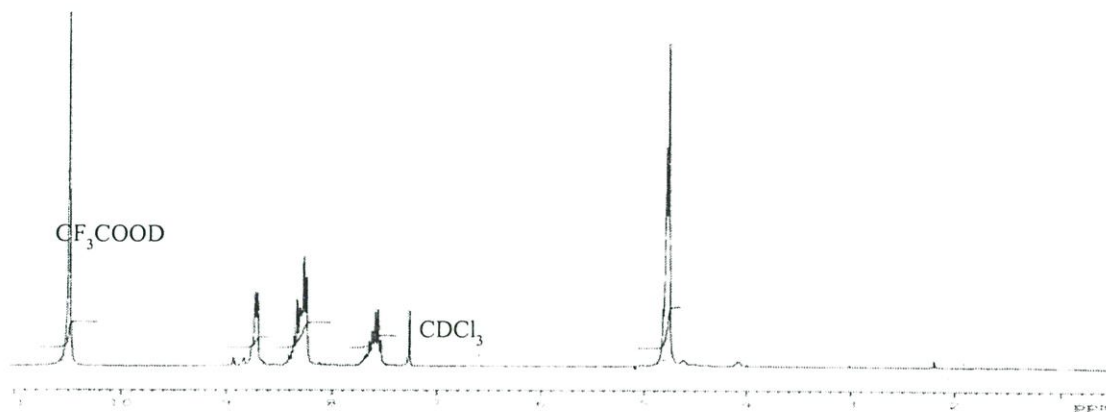
รูปที่ ข.25 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนอะดิเปต Poly (ethylene adipate), R-PEA จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เวลา 8 ชั่วโมง



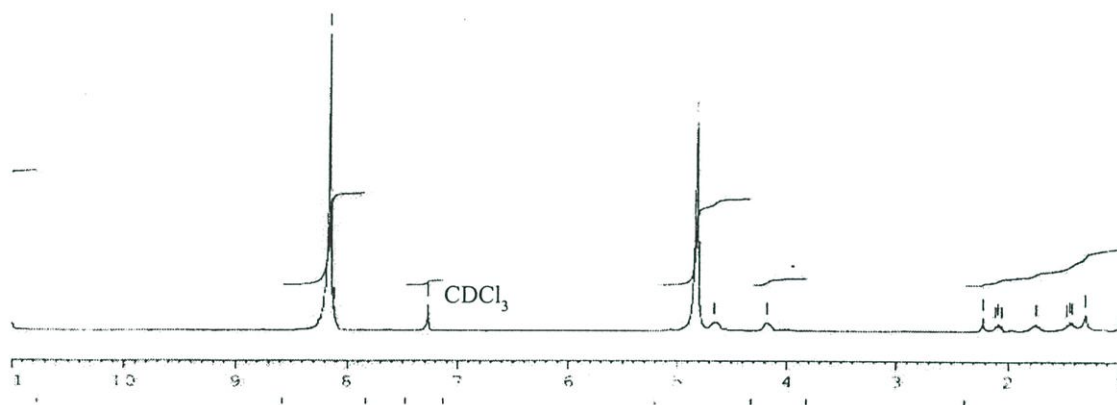
รูปที่ ข.26 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $270^\circ\text{C}$  เวลา 8 ชั่วโมง



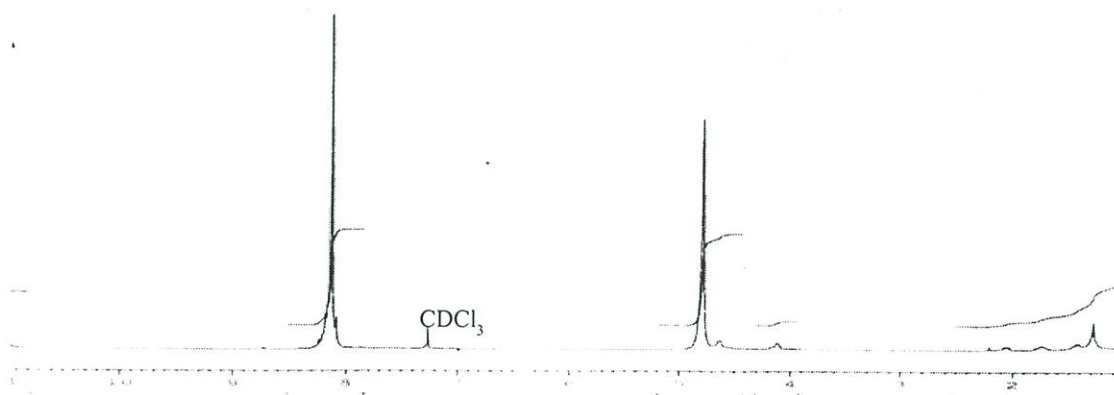
รูปที่ ข.27 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $270^\circ\text{C}$  เวลา 12 ชั่วโมง



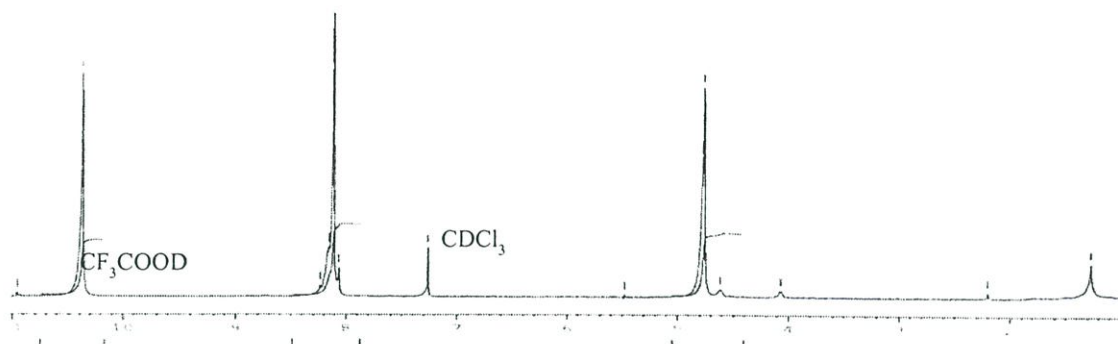
รูปที่ ข.28 สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลท Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290<sup>o</sup>C เวลา 12 ชั่วโมง



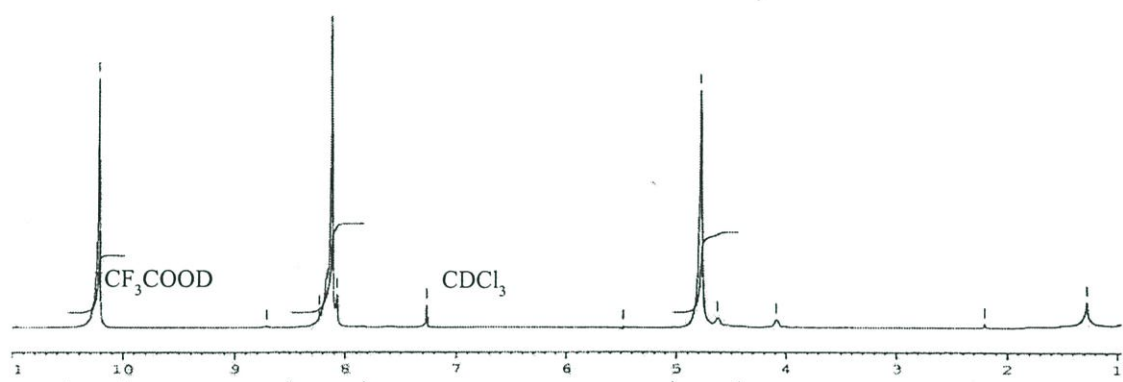
รูปที่ ข.29 สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 250<sup>o</sup>C เวลา 1 ชั่วโมง



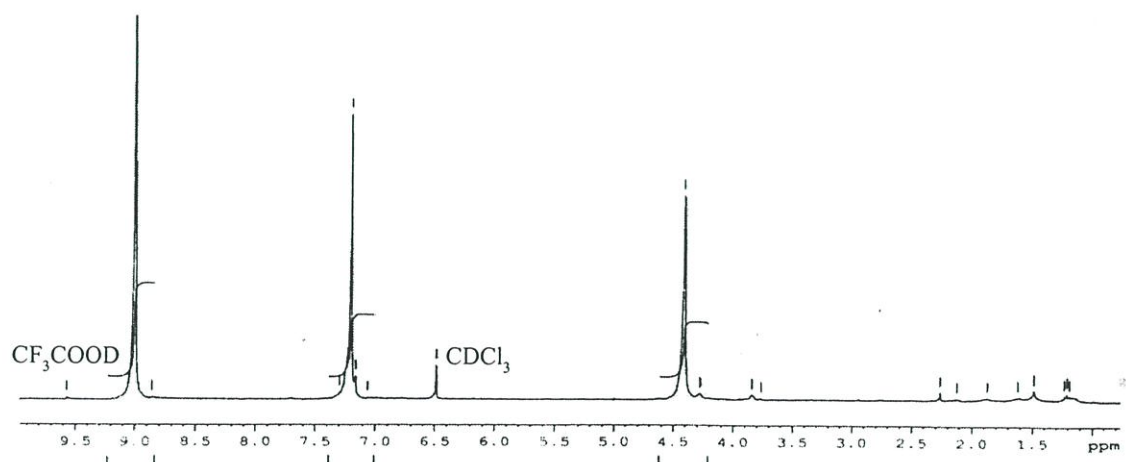
รูปที่ ข.30 สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 250<sup>o</sup>C เวลา 12 ชั่วโมง



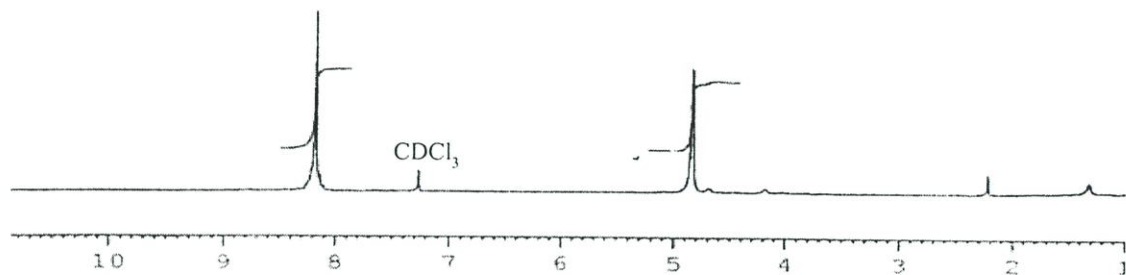
รูปที่ ข.31 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $250^\circ\text{C}$  เวลา 24 ชั่วโมง



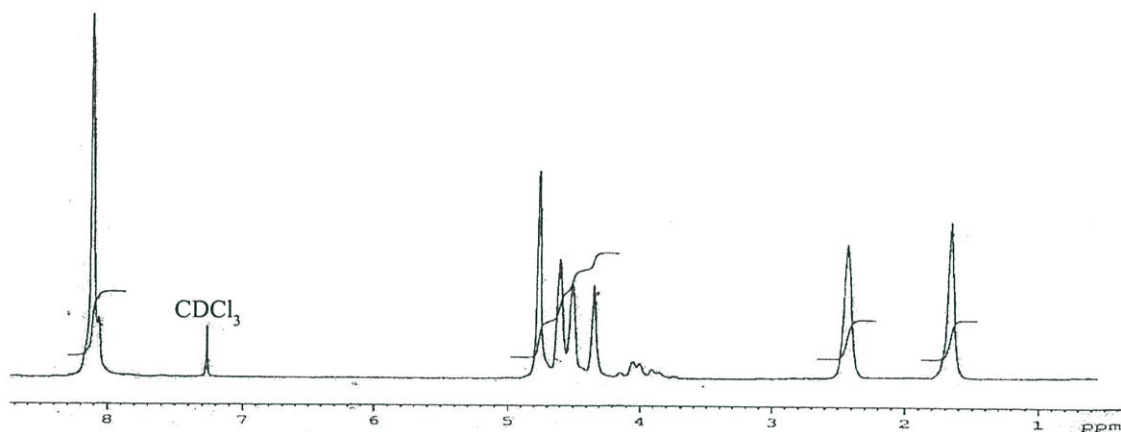
รูปที่ ข.32 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $265^\circ\text{C}$  เวลา 8 ชั่วโมง



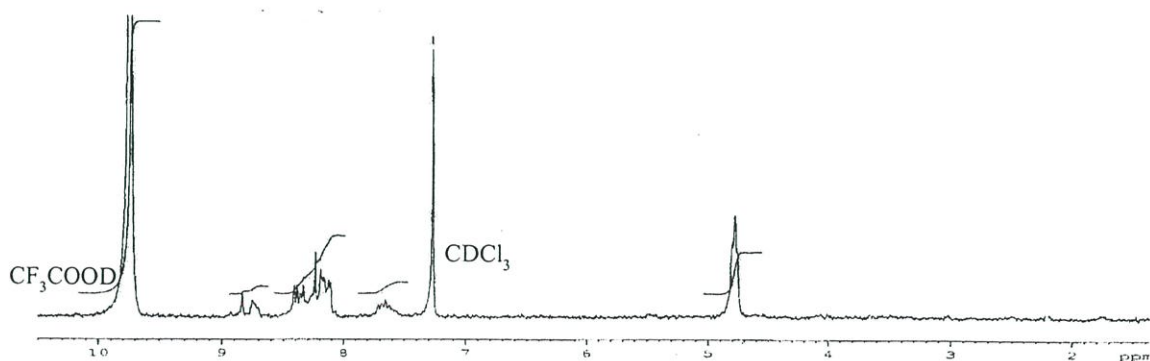
รูปที่ ข.33 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $265^\circ\text{C}$  เวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ ข.34 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $265^\circ\text{C}$  เวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ ข.35 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปตและพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต, Co-PEA/PET จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $250^\circ\text{C}$  เวลา 8 ชั่วโมง

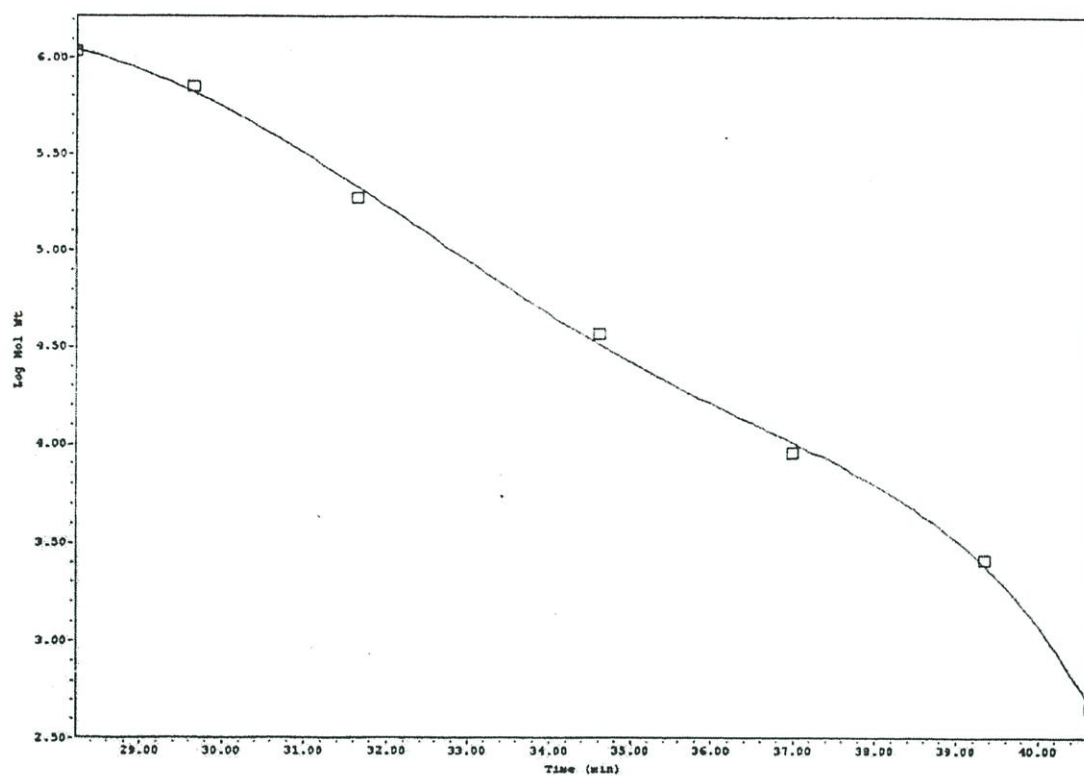


รูปที่ ข.36 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ  $290^\circ\text{C}$  เวลา 12 ชั่วโมง

ภาคผนวก ค.  
โครมาโตแกรมจากเครื่อง GPC

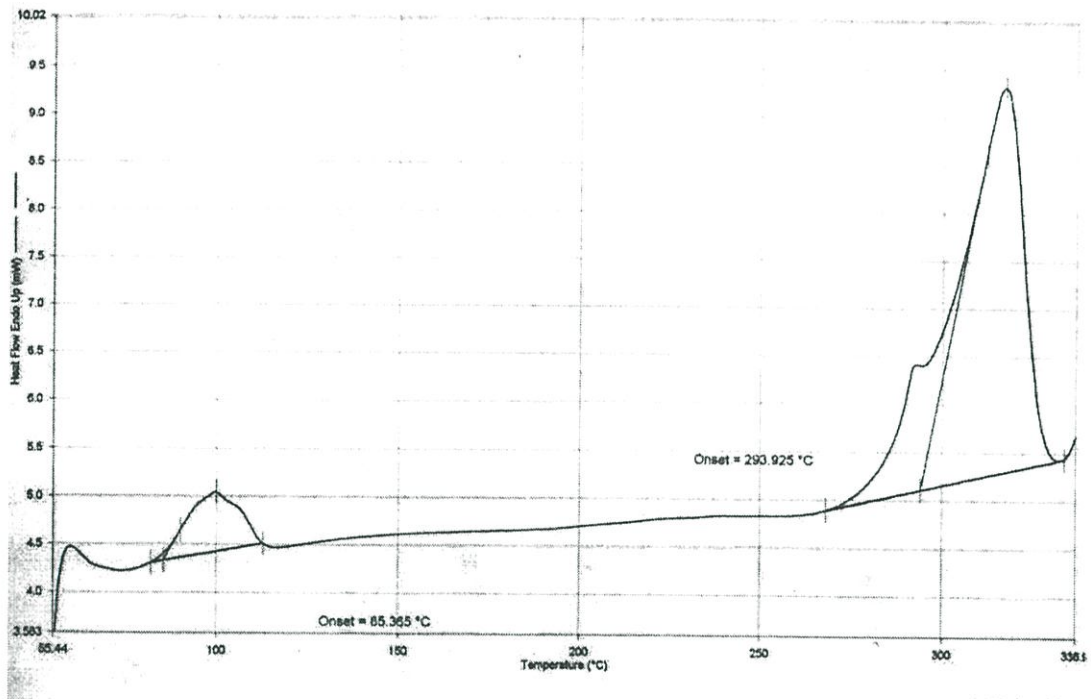
ตาราง ก.1 แสดงข้อมูลต่างๆที่ได้จากเทคนิค GPC

No.	สารผลิตภัณฑ์	วิธีและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์	$M_w$	$M_n$	MWD
1	PEA	Condensation Polymerization	48,000	22,000	2.2
2	PEI (ส่วนที่ละลาย)	Condensation Polymerization	2,270	1,000	2.27
3	C-PEI	CDP / 1:20 / 5วัน	380	300	1.28
4	C-PEI	CDP / 1:30 / 3วัน	1,600	1,060	1.50
5	C-PEI	CDP / 1:30 / 5วัน	1,140	720	1.59
6	C-PEI	CDP / 1:40 / 1วัน	2,550	1,500	1.70
7	C-PET	CDP / 1:20 / 5วัน	800	790	1.00
8	C-PET	CDP / 1:60 / 2วัน	1,400	1,000	1.40
9	C-PET	CDP / 1:100 / 2วัน	1,300	1,000	1.30
10	C-PET	CDP / 1:40 / 2วัน	2,000	1,350	1.48
11	C-PET	CDP / 1:40 / 4วัน	2,100	1,040	2.02
12	Co PEA/PET	ROP / 250 <sup>0</sup> C / 8 ชั่วโมง	46,000	18,000	2.56
13	R-PEA	ROP / 180 <sup>0</sup> C / 1 ชั่วโมง	5,000	3,000	1.67
14	R-PEA	ROP / 180 <sup>0</sup> C / 24 ชั่วโมง	51,000	22,000	2.32
15	R-PEA	ROP / 200 <sup>0</sup> C / 1 ชั่วโมง	41,000	17,000	2.41
16	R-PEA	ROP / 200 <sup>0</sup> C / 4 ชั่วโมง	45,000	18,000	2.50
17	R-PEA	ROP / 200 <sup>0</sup> C / 12 ชั่วโมง	51,000	20,000	2.32
18	R-PEA	ROP / 200 <sup>0</sup> C / 24 ชั่วโมง	60,000	23,000	2.61
19	C-PEA	CDP / 1:10 / 1วัน	<467	-	-
20	C-PEA	CDP / 1:40 / 1วัน	<467	-	-
21	C-PEA	CDP / 1:20 / 5วัน	<467	-	-
22	C-PEA	CDP / 1:30 / 3วัน	<467	-	-
23	C-PEA	CDP / 1:30 / 5วัน	<467	-	-
24	C-PEA	CDP / 1:40 / 1วัน	<467	-	-
25	C-PEA	CDP / 1:40 / 5วัน	<467	-	-

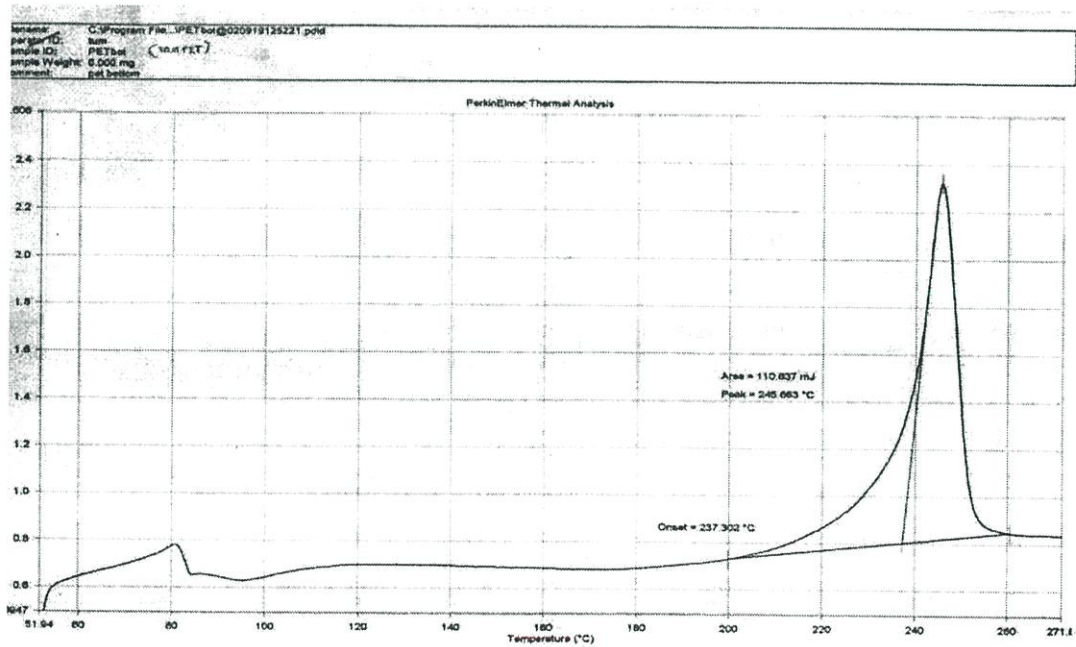


รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานของ Standard polystyrene A-300, A2500, F-1, F-4, F-20, F-80 และ F-128 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log น้ำหนักโมเลกุล กับ เวลา

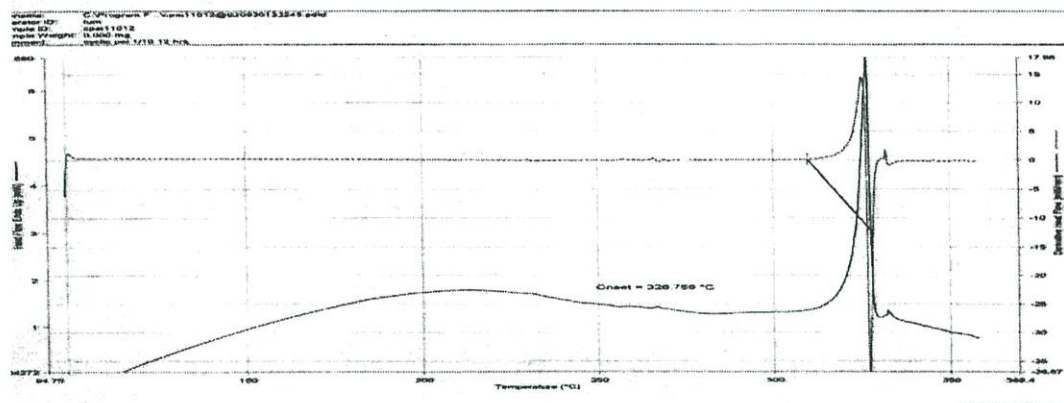
ภาคผนวก ง.  
เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC



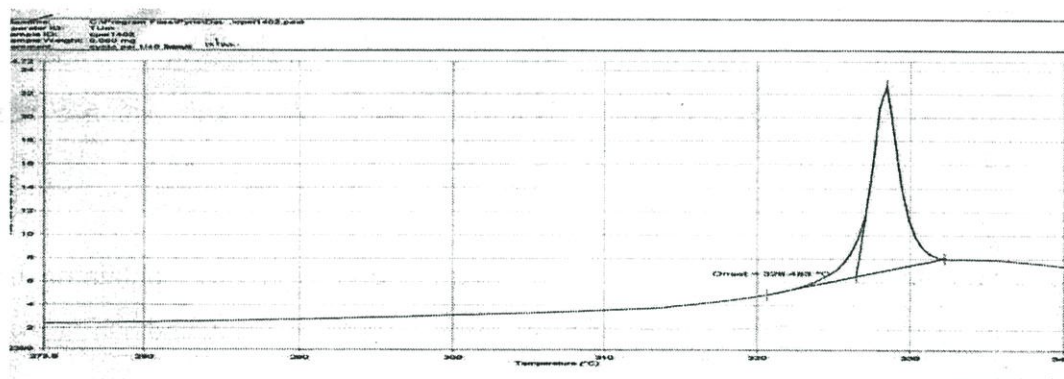
รูปที่ ง.1 DSC เทอร์โมแกรมพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate),  
PEI สังเคราะห์ด้วย Condensation Polymerization



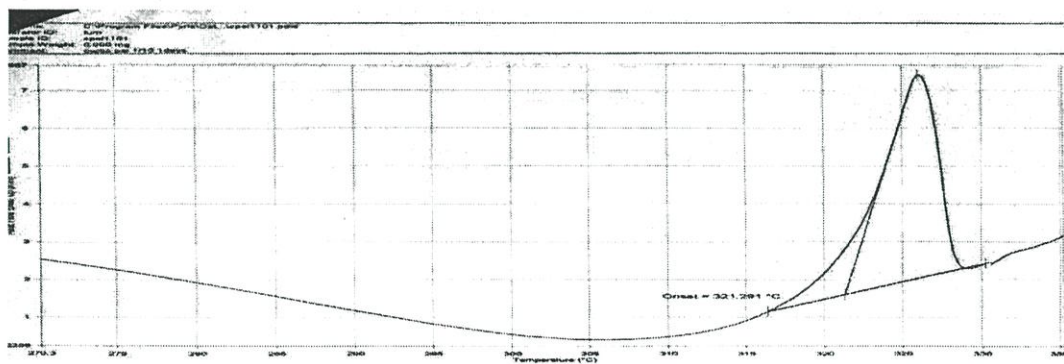
รูปที่ ง.2 DSC เทอร์โมแกรมขวด PET ที่นำมาใช้ในการทดลอง



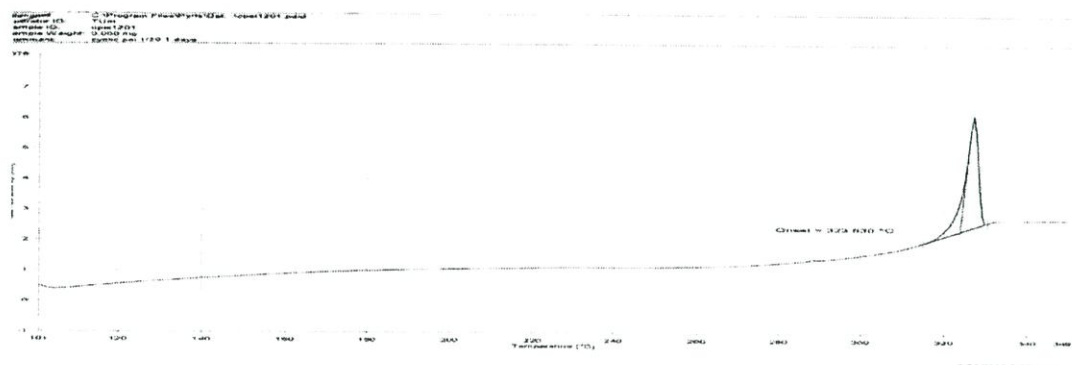
รูปที่ 3.3 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 12 ชั่วโมง



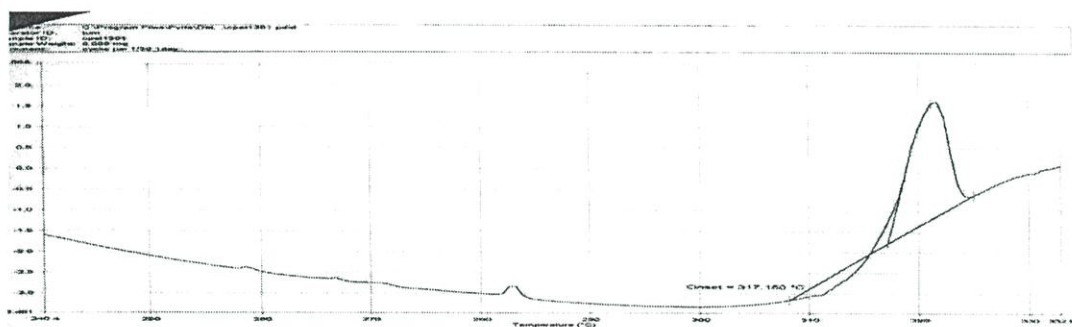
รูปที่ 3.4 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 12 ชั่วโมง



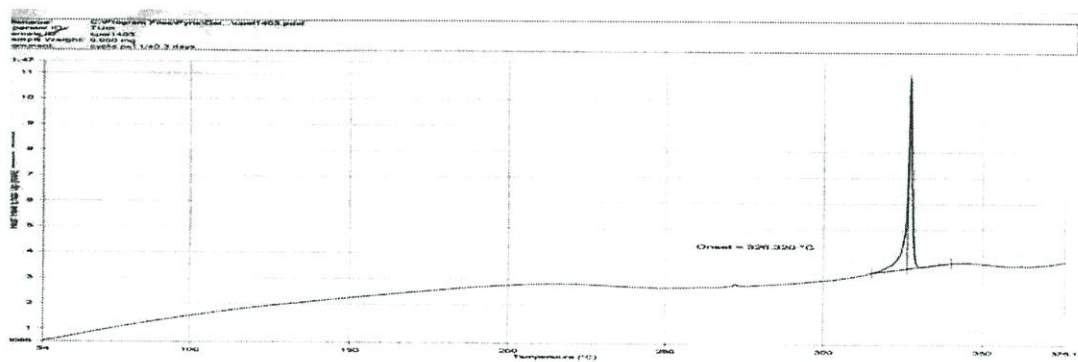
รูปที่ 3.5 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 1 วัน



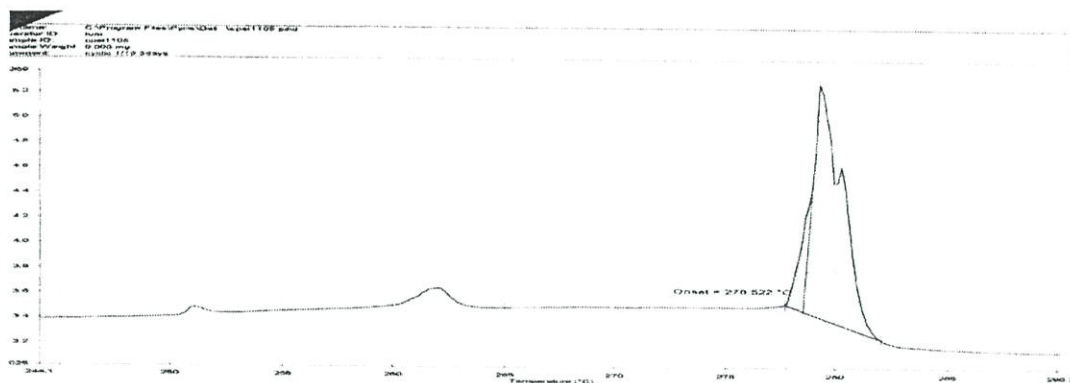
รูปที่ ๖.6 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีน ไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:20 เวลา 1 วัน



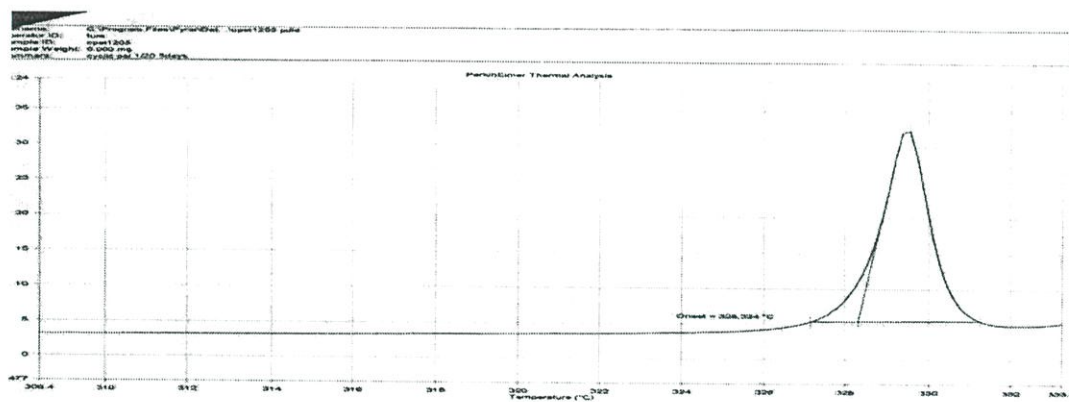
รูปที่ ๖.7 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีน ไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 1 วัน



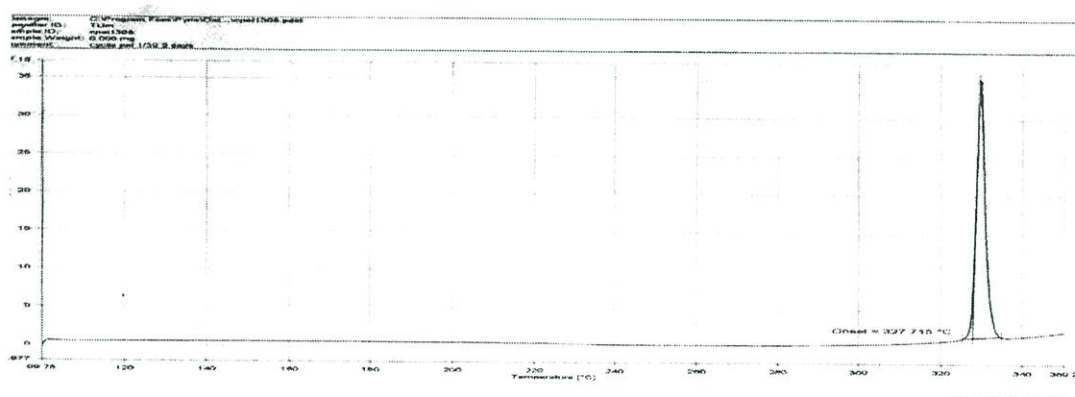
รูปที่ ๖.8 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีน ไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 3 วัน



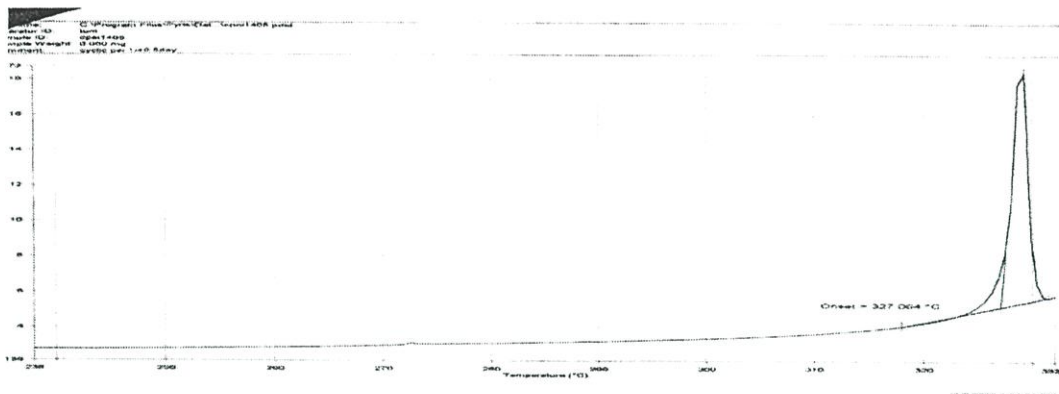
รูปที่ ง.9 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 5 วัน



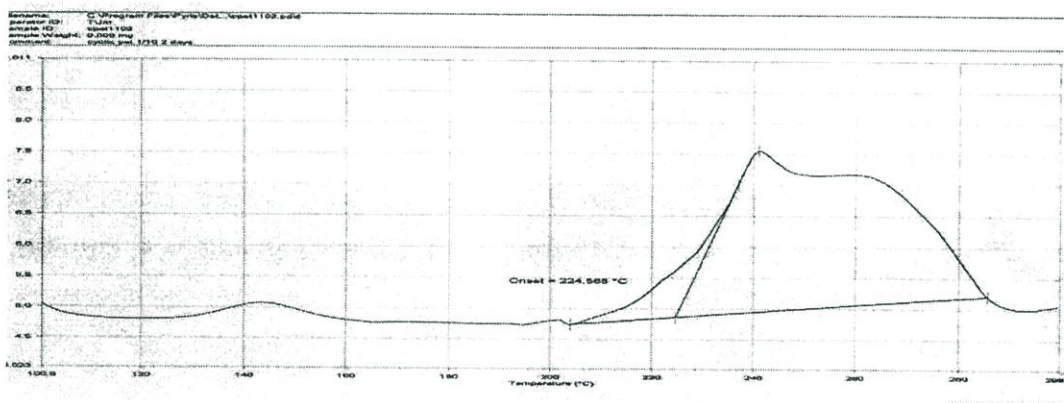
รูปที่ ง.10 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:20 เวลา 5 วัน



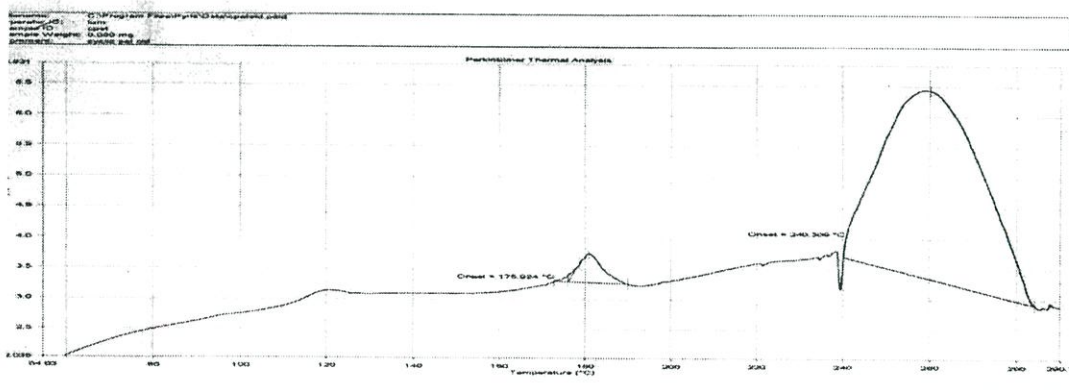
รูปที่ ง.11 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซฟทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:30 เวลา 5 วัน



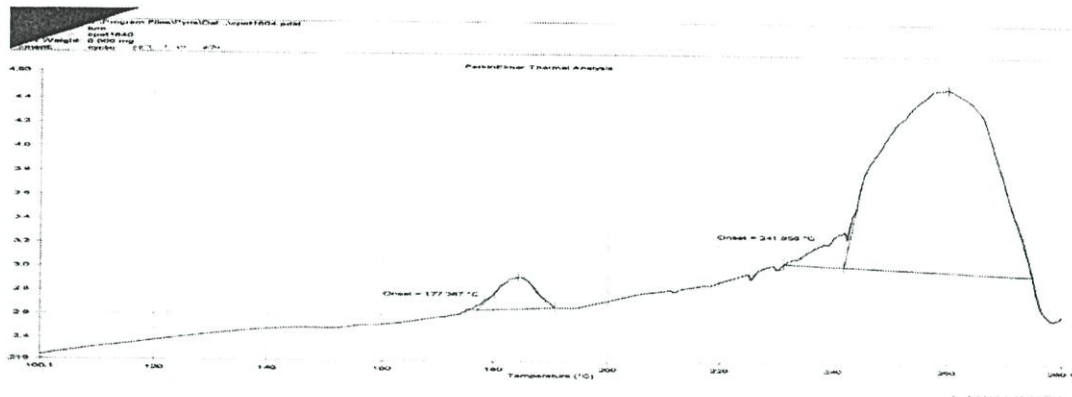
รูปที่ ง.12 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), C-PEI อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 5 วัน



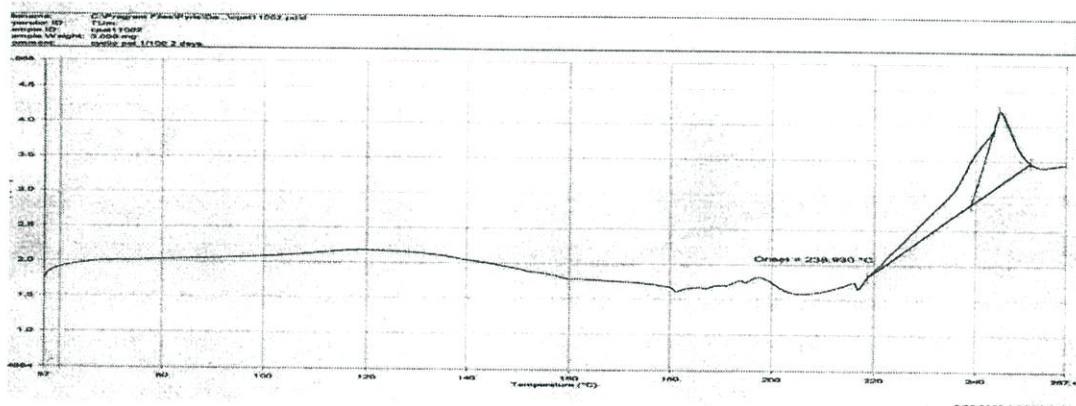
รูปที่ ง.13 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:10 เวลา 2 วัน



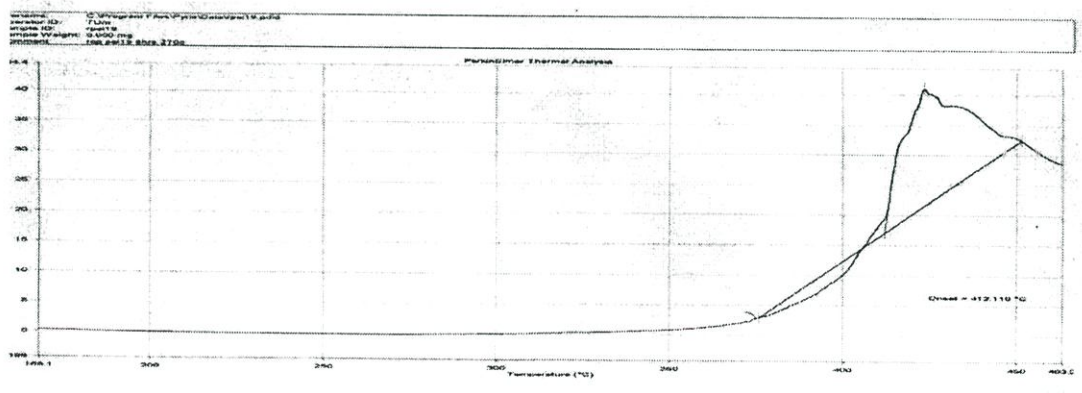
รูปที่ ง.14 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:40 เวลา 2 วัน



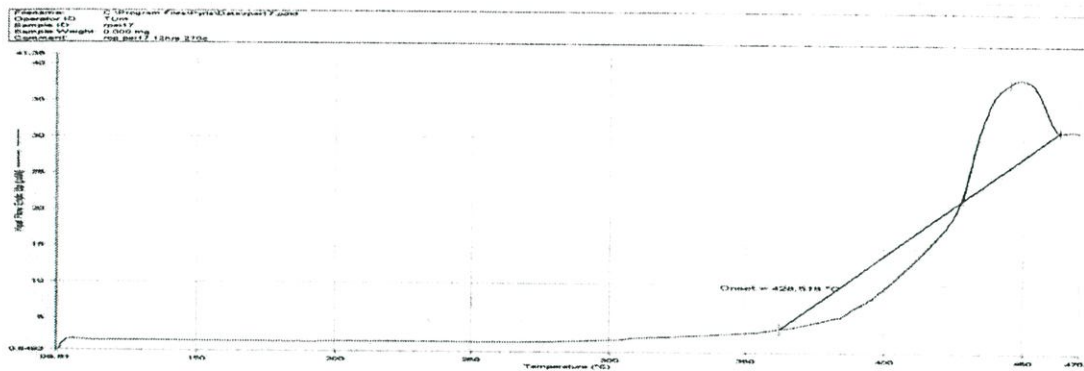
รูปที่ 15 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัดรา ส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:60 เวลา 2 วัน



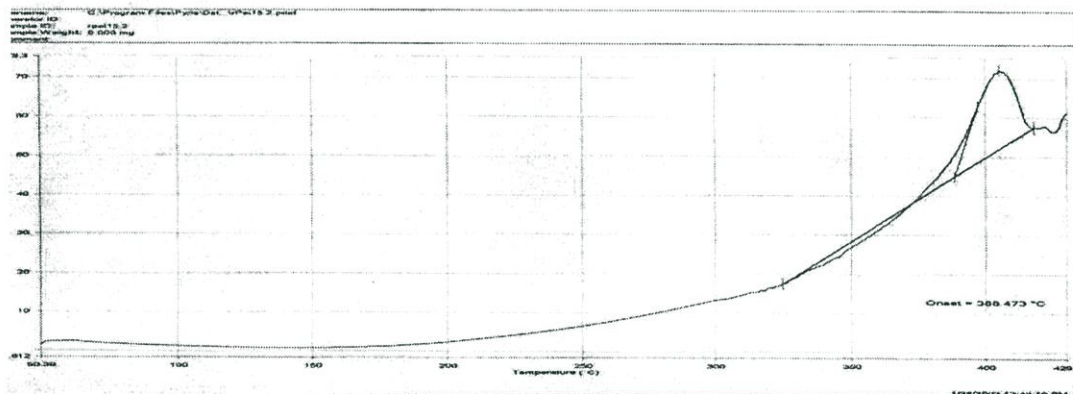
รูปที่ 16 DSC เทอร์โมแกรม สารประกอบวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (C-PET) อัดรา ส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย 1:100 เวลา 2 วัน



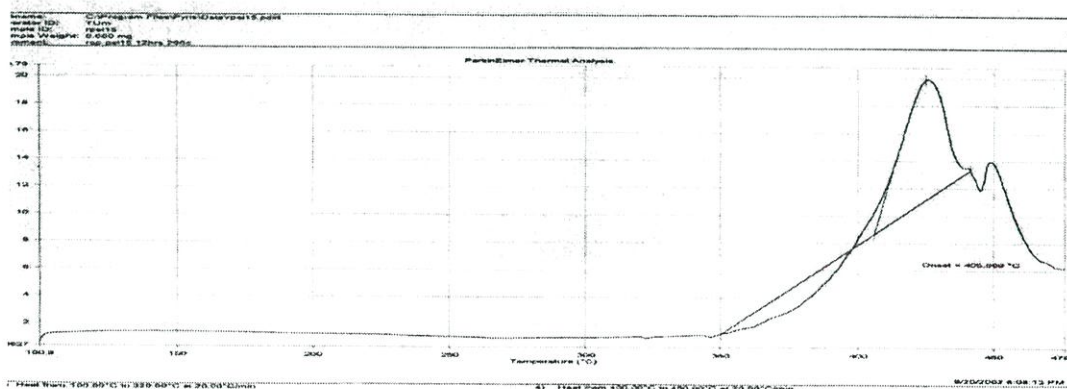
รูปที่ 17 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 270°C เวลา 8 ชั่วโมง



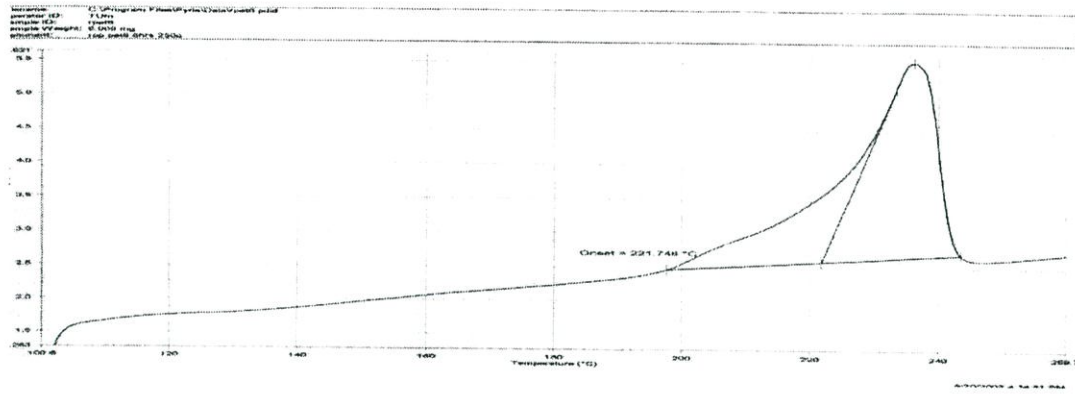
รูปที่ 18 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีน ไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 270°C เวลา 12 ชั่วโมง



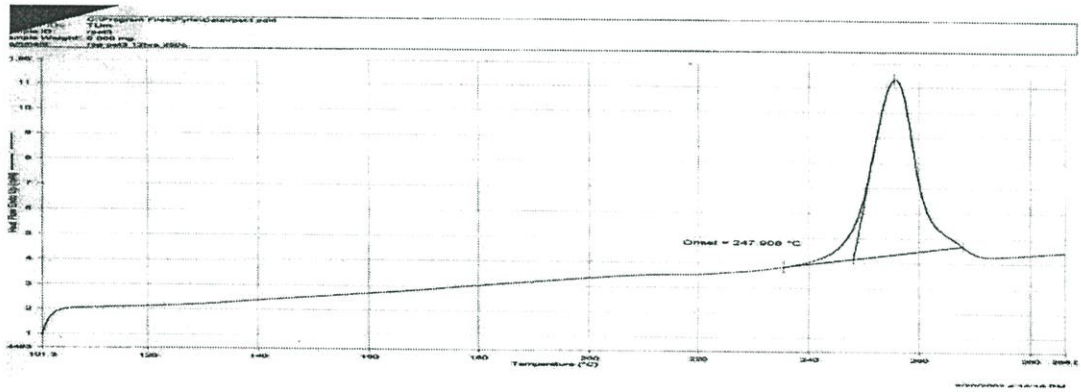
รูปที่ 19 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีน ไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290°C เวลา 8 ชั่วโมง



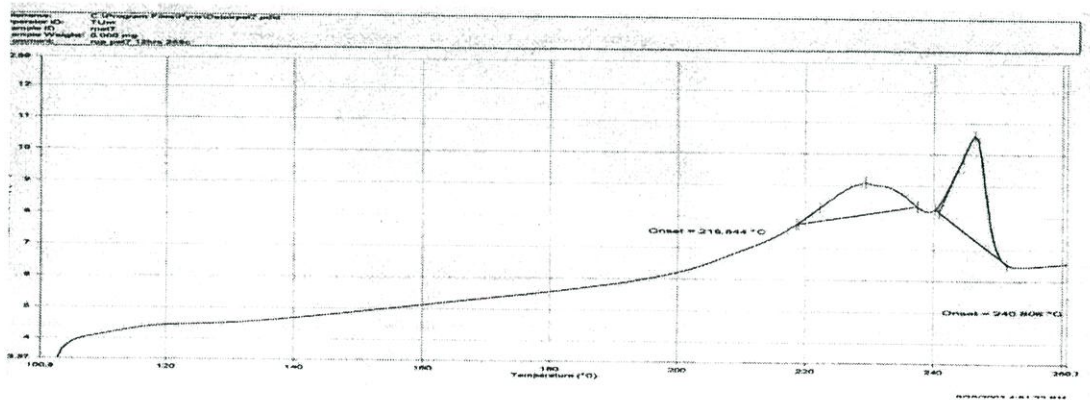
รูปที่ 20 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีน ไอโซพทาเลต Poly (ethylene isophthalate), R-PEI จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290°C เวลา 12 ชั่วโมง



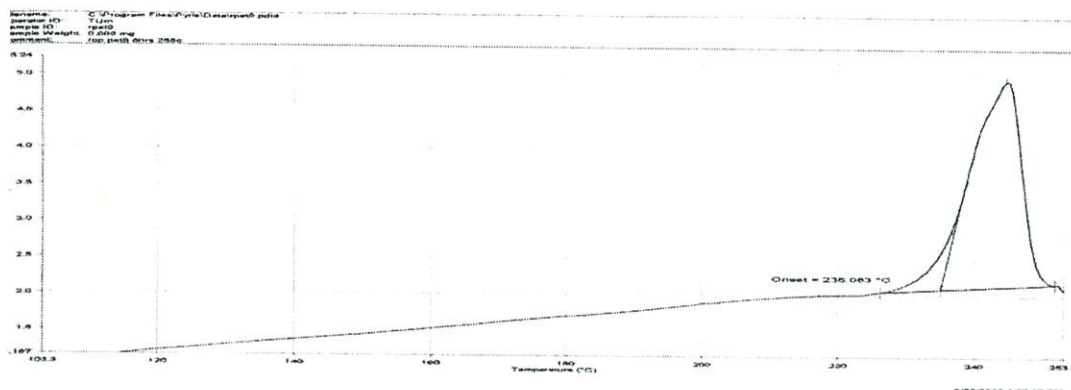
รูปที่ ง.21 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 250°C เวลา 8 ชั่วโมง



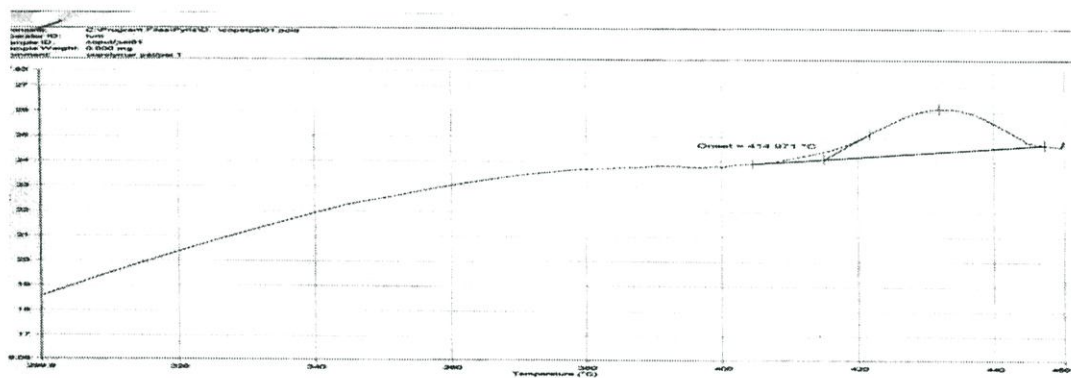
รูปที่ ง.22 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 250°C เวลา 12 ชั่วโมง



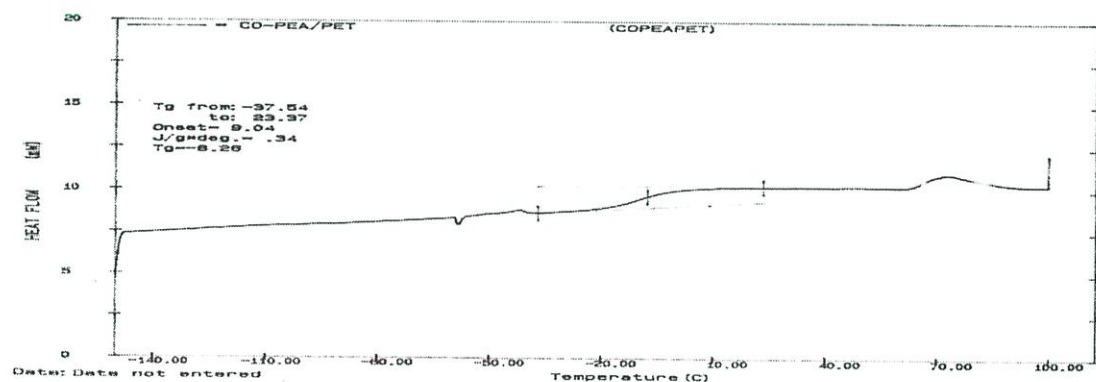
รูปที่ ง.23 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 265°C เวลา 8 ชั่วโมง



รูปที่ ง.24 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (R-PET) จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 265°C เวลา 12 ชั่วโมง

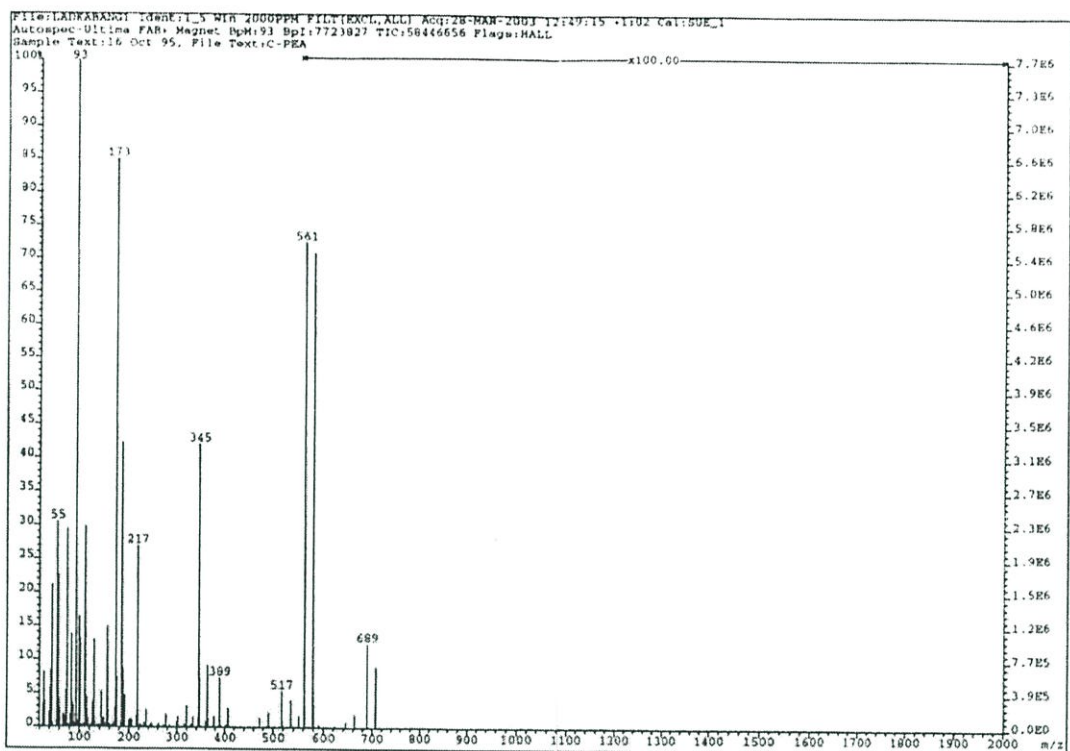


รูปที่ ง.25 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนไอโซพทาเลต (PEI) และ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEI/PET จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 290°C เวลา 12 ชั่วโมง

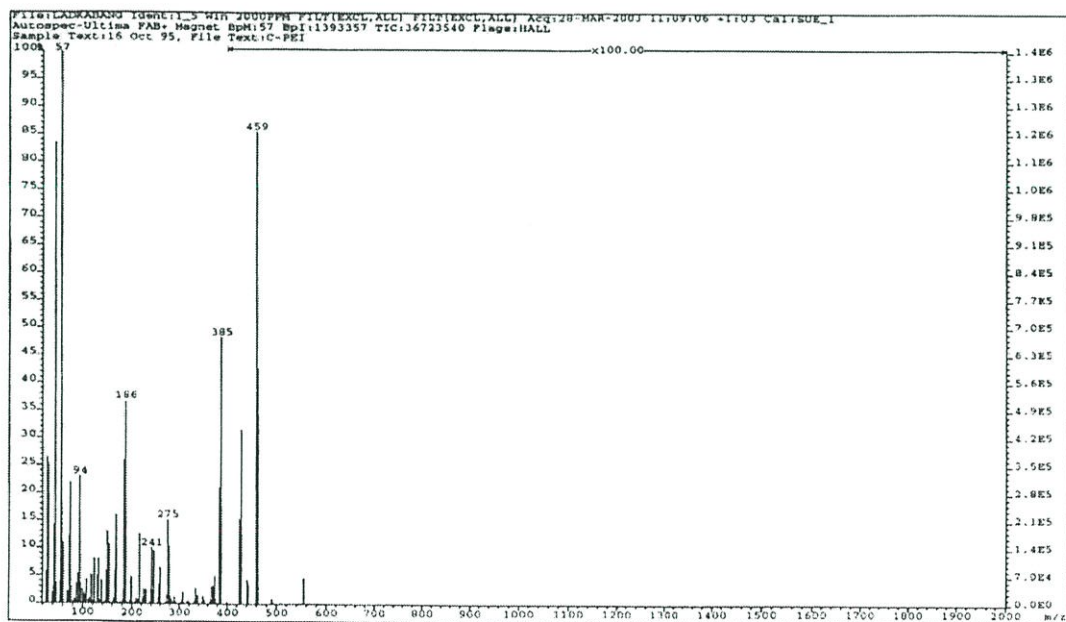


รูปที่ ง.26 DSC เทอร์โมแกรม พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนอะดิเปต (PEA) และ พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET), Co-PEA/PET จากเทคนิค ROP อุณหภูมิ 250°C เวลา 8 ชั่วโมง

ภาคผนวก จ  
สเปกตรัมจากเครื่อง MS



รูปที่ จ.1 สเปกตรัม MS สารประกอบวงโพลิโกเอทิลีนอะดิเปต Cyclic oligo (ethylene adipate), C-PEA



รูปที่ จ.2 สเปกตรัม MS สารประกอบวงโพลิโกเอทิลีนไอโซพทาเลต Cyclic oligo (ethylene isophthalate), C-PEI

ภาคผนวก ฉ.  
การคำนวณและอื่นๆ

ตารางที่ ๑.1 แสดงความสามารถในการละลาย

สารผลิตภัณฑ์	ตัวทำละลาย		
	THF	CHCl <sub>3</sub>	Phenol/Trichloroethane
ขวด PET	X	X	O
PEI	X	X	O
C-PET	O	O	-
C-PEI	O	O	-
R-PET	X	X	O
R-PEI	X	X	O
Co-PEA/PET	O	O	O
Co-PEI/PET	X	X	O

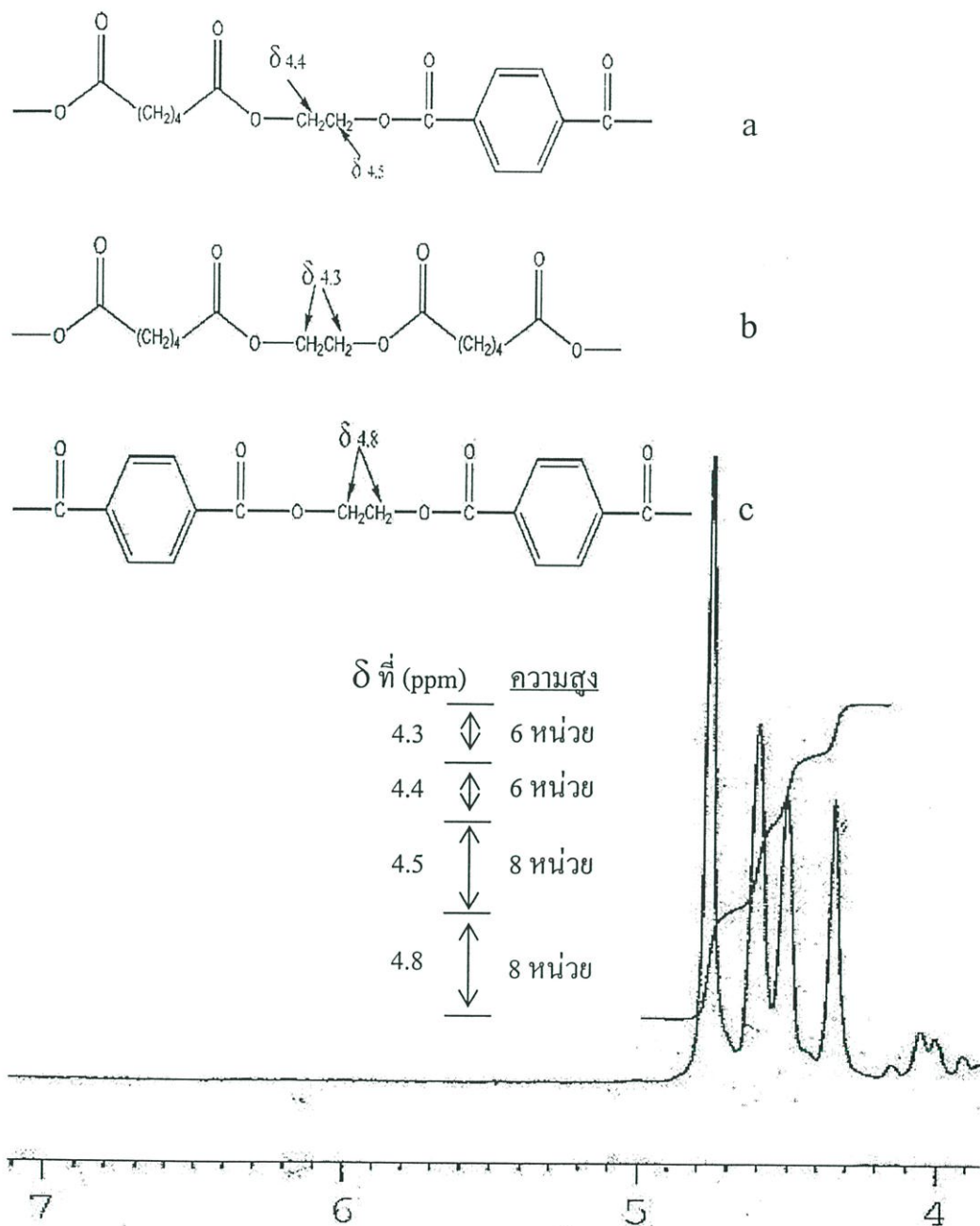
หมายเหตุ X = ไม่ละลาย O = ละลาย

ตารางที่ ๑.2 แสดงค่า Inherent viscosity,  $\eta_{inh}$

สารผลิตภัณฑ์	Inherent viscosity, $\eta_{inh}$	$\approx M_w$
ขวด PET	3.11	50,000
R-PET	2.43 – 3.98	50,000
R-PEI	4.68 – 8.20	50,000-150,000
Co-PEI/PET	28.92	N/A

การคำนวณอัตราส่วนระหว่าง PEA กับ PET ที่อยู่ใน Co-PEA/PET

จากผลสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ Co-PEA/PET



อัตราส่วนของโครงสร้าง a:b:c

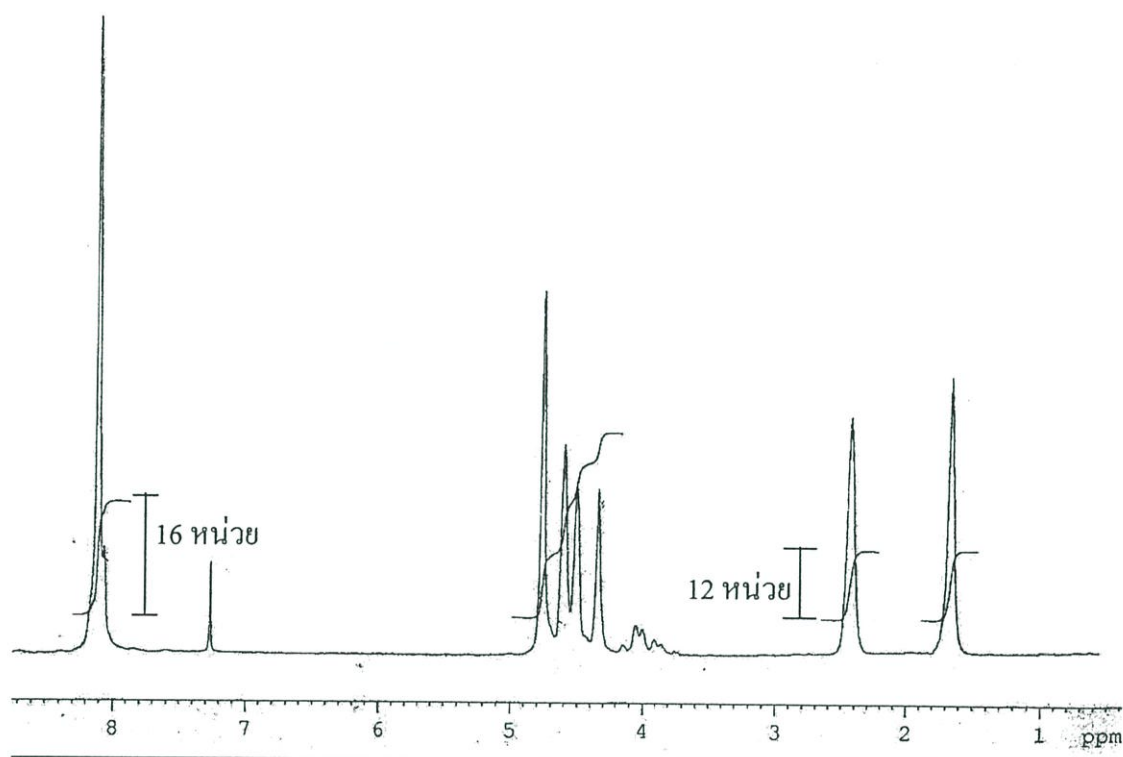
-สัญญาณทั้งหมดของโครงสร้าง a คือที่  $\delta = 4.4$  และ 4.5 ppm ความสูงทั้งหมดจึงเท่ากับ 14 หน่วย

-สัญญาณทั้งหมดของโครงสร้าง b คือที่  $\delta = 4.3$  ppm ความสูงทั้งหมดจึงเท่ากับ 6 หน่วย

-สัญญาณทั้งหมดของโครงสร้าง c คือที่  $\delta = 4.8$  ppm ความสูงทั้งหมดจึงเท่ากับ 8 หน่วย

ดังนั้นอัตราส่วนของโครงสร้าง a:b:c = 14:6:8

= 7:3:4



อัตราส่วนระหว่าง PEA: PET

-สัญญาณทั้งหมดของ PEA คือที่  $\delta = 2.4$  ppm ความสูงทั้งหมดจึงเท่ากับ 12 หน่วย

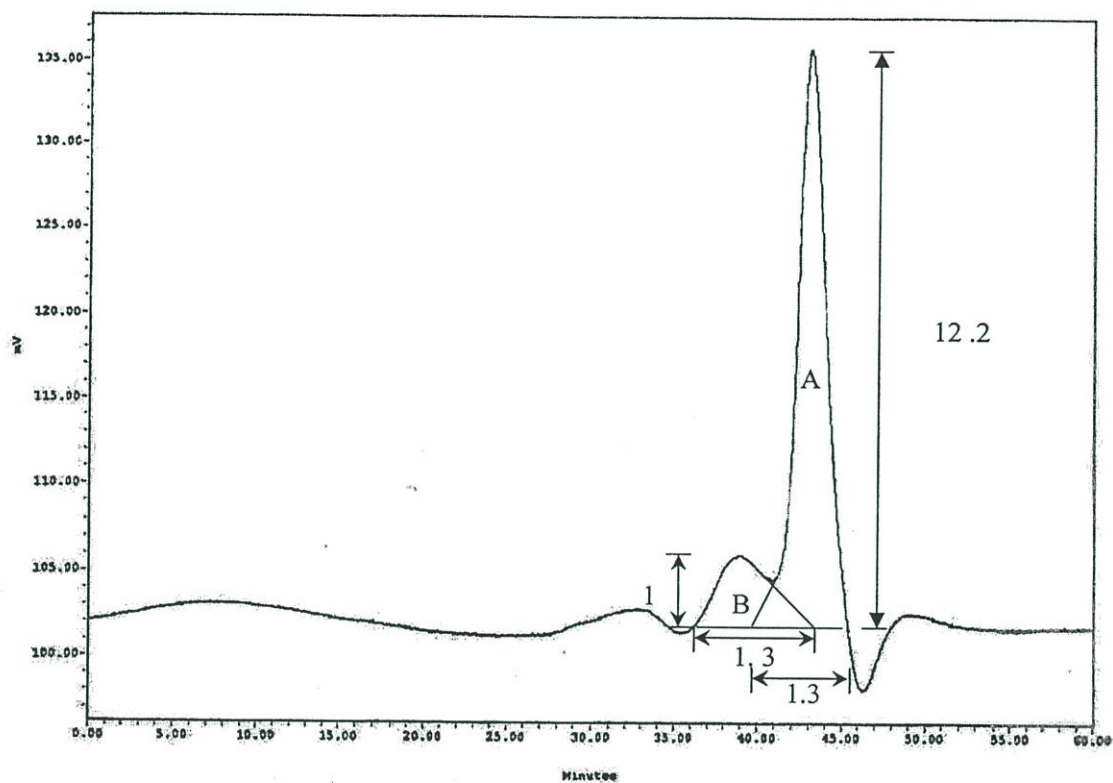
-สัญญาณทั้งหมดของ PET คือที่  $\delta = 8.2$  ppm ความสูงทั้งหมดจึงเท่ากับ 16 หน่วย

ดังนั้นอัตราส่วนระหว่าง PEA: PET = 12:16

$$= \underline{43:57}$$

ตัวอย่างการคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ของ C-PEA

จากโครมาโตแกรม GPC ของตัวอย่าง C-PEA



△ แทนสารผลิตภัณฑ์  $M_w < 467$  มีพื้นที่ =  $\frac{1}{2} \times 1.3 \times 12.6 = 8.2$  ตร.หน่วย

△ แทนสารผลิตภัณฑ์  $M_w > 467$  มีพื้นที่ =  $\frac{1}{2} \times 1.3 \times 1 = 0.65$  ตร.หน่วย

คิดเป็นพื้นที่ △ ทั้งหมด =  $8.2 + 0.65 = 8.85$  ตร.หน่วย

% ของสารผลิตภัณฑ์  $M_w < 467 = (8.2/8.85) \times 100$

= 93

ตารางที่ ๓.3 ค่าคุณสมบัติต่างๆของขวด PET



**Thai Shinkong Industry Corporation Ltd.**

Hirochorn Tower, Unit 7B, 54 North Sathorn Rd. Bangkok, Bangkok 10500, Thailand

Tel: (662) 266-3299

Fax: (662) 266-3296

**THAI SHINKONG INDUSTRY CORPORATION LTD.  
SHINKONG SYNTHETIC FIBERS CORPORATION**

**SHINPET 5015W**

**TECHNICAL SPECIFICATION**

PROPERTY	VALUE	UNIT	STANDARD
IV	0.80±0.02	dl / g	ASTM D-2857
H <sub>2</sub> O CONTENT	<0.5	wt%	ASTM D-4019
MELTING POINT	246±4	°C	ASTM D-3418
COLOR (b)	0.0±2.0	- 0.2	JIZ Z 8722
PELLET SHAPE	2.7/1.7,2.8 <sup>L</sup>	mm	
BULK DENSITY	0.9±0.1	g/cm <sup>3</sup>	
PACKING	1000	Kg/bag	
A.A. CONTENT	<1.0	ppm	CELANESE
MOLDING TEMP.	275-285	°C	

**NOTE :**

1. RECOMMENDED DRYING TEMP./TIME: 160-170 °C / 5-7 HOURS

2. MAIN APPLICATION : CSD & MINERAL WATER BOTTLE

Mw = 50,000

Mn = 25,000

## ประวัติผู้เขียน

นาย พิทยา เหลืองวนิชประภา เกิดเมื่อวันที่ 27 กรกฎาคม 2520 จังหวัดชลบุรี สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เมื่อปีพ.ศ.2542 จากนั้นศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะบัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2543