การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ร่วมจากมอนอเมอร์ในตระกูลไดอัลคิล อิทาโคเนตโดยผ่านกระบวนการอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน

นางสาวภัทธีรา ศรีชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ
คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2555

การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ร่วมจากมอนอเมอร์ในตระกูลไดอัลคิลอิทาโคเนตโดยผ่านกระบวนการอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน

นางสาวภัทธีรา ศรีชัย วศ.บ. (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ
คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2555

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

…………………………….... (รศ. ดร.ปราณี ภิญโญชีพ)	ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
…………………………….... (รศ. ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์)	กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
…………………………….... (ดร.ทรายวรรณ นวเลิศปัญญา)	กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
…………………………….... (ดร.นันทน์ ถาวรังกูร)	กรรมการ
…………………………….... (ผศ. ดร.มณิศรา พิริยวิรุตม์)	กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ร่วมจากมอนอเมอร์ในตระกูลไดอัลคิลอิทาโคเนตโดยผ่านกระบวนการอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน
หน่วยกิต	15
ผู้เขียน	นางสาวภัทธีรา ศรีชัย
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ. ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ ดร.ทรายวรรณ นวเลิศปัญญา
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีวัสดุ
สายวิชา	เทคโนโลยีวัสดุ
คณะ	พลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ
พ.ศ.	2555

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากไดอัลคิลอิทาโคเนตโดยผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (ATRP) โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะและตัวแปรในการสังเคราะห์กับโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ โดยใช้ไดเมธิล-2,6-ไดโบรโมเฮปเทนไดโอต (DMDBHD) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา คอปเปอร์โบรไมด์ (CuBr) และเพนตะเมธิลไดเอทิลีนไตรเอมีน (PMDETA) เป็นสารเร่งปฏิกิริยา โดยสภาวะและตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยา และสัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ต่อคอปเปอร์โบรไมด์ จากนั้นทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (^{1}H-NMR) ทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี (GPC) และทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิทรี (DSC) จากผลการวิจัยพบว่าสามารถทำการสังเคราะห์พอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตและพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกได้สำเร็จ และพบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตามเวลาในการสังเคราะห์ โดยปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล (M_n) ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตสูงสุดที่ร้อยละ 18.18 และ 1,889 กรัม/โมล ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล (M_n) ของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตสูงสุดที่ร้อยละ 48.35 และ 7,949 กรัม/โมล ตามลำดับ ในขณะที่ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก

เกิดได้ยากและมีปริมาณผลิตภัณฑ์ต่ำ ซึ่งปริมาณผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์สูงสุดคือ ร้อยละ 46.75 และสภาวะที่ดีที่สุดในที่นี้คือที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสโดยพบว่าพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดคือ 9,486 กรัม/โมล

คำสำคัญ : ไดอัลคิลอิทาโคเนต/อะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอร์เซชัน/พอลิเมอร์ร่วม

Thesis title	Synthesis and Characterization of Copolymers from Di-alkyl Itaconate Based Monomer via Atom Transfer Radical Polymerization
Thesis credits	15
Candidate	Ms. Patthera Srichai
Thesis Advisors	Assoc. Prof. Dr.Jatuphorn Wootthikanokkhan
	Dr.Saiwan Nawalerdpanya
Program	Master of Engineering
Field of study	Materials Technology
Department	Materials Technology
Faculty	School of Energy, Environment and Materials
B.E.	2555

Abstract

This research concerns the synthesis of poly(dialkyl itaconate) and triblock copolymers consisting of poly(dibutyl itaconate) and poly(dimethyl itaconate) via atom transfer radical polymerization (ATRP). The purpose of this research is to investigate the effect of monomer concentration, amount of catalyst, reaction temperature and reaction time on percentage yield and molecular weight of the synthesized polymers. The copper bromide (CuBr) and N, N ,N′,N″,N″-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) were used as a catalyst system, dimethyl-2, 6-dibromoheptanedioate (DMDBHD) was used as an initiator and tetrahydrofuran (THF) was used as a solvent for ATRP. The Gel permeation chromatograghy (GPC) was used to determine the molecular weight and molecular weight distribution (PDI) of the synthesized polymers. The ^{1}H-NMR spectroscopy was used to determine the chemical composition of the synthesized polymers. Glass transition temperature of the products (T_g) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). It was found that percentage yield and molecular weight of the synthesized polymers could be either increase or decrease with the initiator concentration and the amount of catalyst. The highest of molecular weight (M_n) and percentage of yield of poly(dimethyl itaconate) and poly(dibutyl itaconate) were 1,889 g/mol, 18.18% and 7,949 g/mol, 48.35% respectively.

The product yield from the synthesis of triblock copolymers was considerably low (46.75%).The maximum molecular weight (M_n) obtained was 9,486 g/mol.

Keywords : Di-alkyl itaconate/Atom transfer radical polymerization/Copolymers

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ โดยได้รับความรู้ การแนะนำ การให้คำปรึกษา ชี้แนะเพื่อแก้ไขปัญหารวมถึงข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อเป็นแนวทางในการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นในงานวิจัย จากอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ. ดร.จตุพรวุฒิกนกกาญจน์ และ ดร.ทรายวรรณ นวเลิศปัญญา

ผู้วิจัยขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ได้แก่ รศ. ดร.ปราณี ภิญโญชีพ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ดร.นันทน์ ถาวรังกูร คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และ ผศ. ดร.มณิศรา พิริยวิรุตม์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ได้สละเวลาในการสอบวิทยานิพนธ์ ให้ข้อแนะนำและตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยวิจัย (NRU) ที่ให้ทุนสนับสนุนในการดำเนินงานวิจัย ขอขอบคุณกลุ่มวิจัย PENTEC และสมาชิกในกลุ่มวิจัย PENTEC คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์และสนับสนุนสถานที่ในการปฏิบัติงาน และขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ง
กิตติกรรมประกาศ ฉ
สารบัญ ช
รายการตาราง ฎ
รายการรูปประกอบ ฏ
รายการสัญลักษณ์ ด

บทที่

1. บทนำ 1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย 1
1.2 ปัญหาในการทำวิจัย 6
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 6
1.4 วัตถุประสงค์ 8
1.5 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย 8
1.6 สมมติฐานในการดำเนินงานวิจัย 8
1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 9

2. ทฤษฎี 10
2.1 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ 10
2.1.1 พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก 10
2.1.2 การใช้งานของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ 11

หน้า

2.1.3 ข้อดีและข้อเสียของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (TPE) 14

2.1.4 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (TPV) 14

2.2 การทดสอบเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ 14

2.2.1 การทดสอบเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์โดยอาศัยสมบัติเชิงกล 14

2.2.2 การทดสอบสมบัติด้านการไหลของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ 15

2.3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบมีชีวิต (Living polymerization) 16

2.3.1 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน (Anionic polymerization) 17

2.3.2 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคทไอออน (Cationic polymerization) 19

2.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่ถูกควบคุม
(Controlled free radical polymerization) 20

2.3.3.1 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลาง
(Nitroxide mediated polymerization; NMP) 21

2.3.3.2 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน
(ATRP) 23

2.3.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP 31

2.3.3.4 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ARGET ATRP
(Activator regenerated by electron transfer) 32

2.3.3.5 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านสารการใช้สารอินนิเฟอร์เตอร์
(Iniferter polymerization) 33

2.3.3.6 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ RAFT 35

3. การดำเนินงานวิจัย **37**

3.1 การเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีในการทดลอง 37

3.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 37

3.1.1.1 เครื่องแก้ว 37

3.1.1.1 อุปกรณ์อื่นๆ 38

3.1.2 สารเคมีและขั้นตอนการทำบริสุทธิ์ 38

หน้า

3.1.3 เครื่องมือในการทดลอง 40

3.1.4 การทำบริสุทธิ์ตัวทำละลายและคอปเปอร์โบรไมด์ 40

3.1.4.1 ขั้นตอนการทำให้ตัวทำละลายบริสุทธิ์ 40

3.1.4.2 ขั้นตอนการทำให้คอปเปอร์โบรไมด์บริสุทธิ์ 40

3.2 การสังเคราะห์มอนอเมอร์ 41

3.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ 42

3.3.1 การคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ 42

3.3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 43

3.4 การพิสูจน์ลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์ 45

3.5 การทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ 46

3.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ 47

4. ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล 48

4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของไดเมธิลอิทาโคเนตและไดเฮกซิลอิทาโคเนต 48

4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต 53

4.3 สมบัติทางความร้อนของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต 57

4.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของ 58

4.4.1 ผลการสังเคราะห์พอลิไดเมธิลอิทาโคเนต 58

4.4.2 ผลการสังเคราะห์พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต 60

4.4.3 ผลการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP 62

4.5 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา
การเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก 62

4.6 สมบัติทางความร้อนของสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม 64

4.7 ผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของ
ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม 65

หน้า

5. สรุปผลจากการทดลอง **70**

5.1 สรุปผลจากการทดลอง 70

5.2 ข้อเสนอแนะ 71

เอกสารอ้างอิง 37

ภาคผนวก

ก. GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตและผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมที่สภาวะการสังเคราะห์ต่างๆ 79

ประวัติผู้วิจัย **89**

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
1.1	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และค่าความสามารถการละลายของพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนต	5
2.1	เปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกในตระกูลสไตรีนชนิดต่างๆ	12
2.2	ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ น้ำหนักโมเลกุลและค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมธิลเมธาคริเลตที่ใช้คอปเปอร์โบรไมด์ปริมาณต่างๆ	31
3.1	สารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์มอนอเมอร์	38
3.2	สารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์	39
3.3	เครื่องมือสำหรับใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์	40
3 4	เครื่องมือทดสอบสมบัติพอลิเมอร์	46
4.1	ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต	58
4.2	ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต	59
4.3	ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต	60
4 4	ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต	61
4.5	ผลของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครและเวลาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมก่อนการทำบริสุทธิ์	66
4.6	ผลของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครและเวลาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมหลังการทำบริสุทธิ์	67
4.7	ผลของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครพอลิสไตรีนและเวลาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมก่อนทำบริสุทธิ์	69

รายการรูปประกอบ

รูป		หน้า
1.1	สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากกระบวนการหมักของกลูโคส	1
1.2	ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดอิทาโคนิก	2
1.3	โครงสร้างเคมีของไดเมธิลอิทาโคเนต (ก) , และเมธิลเมธาคริเลต (ข)	3
1.4	โครงสร้างเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกของสไตรีนกับบิวตะไดอีน	4
2.1	การจัดเรียงตัวของส่วนที่แข็งในโครงสร้างเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์	11
2.2	โครงสร้างโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ในกลุ่มของพอลิสไตรีน	13
2.3	ค่าการเสียรูปถาวรหลังการดึงยืดของอิลาสโตเมอร์ เทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์	15
2.4	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับพฤติกรรมทางความร้อนและค่าโมดูลัสยืดหยุ่นของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์	16
2.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน	17
2.6	กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิสไตรีนและพอลิไอโซพรีนโดยผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน	18
2.7	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากเมธิลสไตรีนและไอโซบิวทิลีน	20
2.8	การเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านกลไกการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลาง	21
2.9	ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกโดยผ่านกลไกแบบ NMP	22
2.10	โครงสร้าง capping agent ที่ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบ NMP	23
2.11	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP	23
2.12	โครงสร้างตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบ ATRP	24
2.13	โครงสร้างลิแกนด์ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบ ATRP	24
2.14	กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากบิวทิลอะคริเลตกับเมธิลเมธาคริเลตแบบ ATRP	26
2.15	อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์แบบ ATRP ของพอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลต	27

รูป (ต่อ) **หน้า**

2.16 อิทธิพลความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP ของพอลิเมธิลเมธาคริเลต 28
2.17 อิทธิพลความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมธิลเมธาคริเลตในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP 28
2.18 ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของพอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลตในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP 29
2.19 ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลตในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP 30
2.20 กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP 32
2.21 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบ ARGET-ATRP 32
2.22 การเปลี่ยนคอปเปอร์ (II) (Cu^{II}) ให้กลับมาเป็นคอปเปอร์ (I) (Cu^{I}) ของสารรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นในระบบ ARGET-ATRP 33
2.23 โครงสร้างเคมีของอินนิเฟอร์เตอร์บางชนิด 33
2.24 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกโดยใช้สารอินนิเฟอร์เตอร์ 34
2.25 ชนิด capping agent ในระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบ RAFT 35
2.26 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบ RAFT 36

3.1 อุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ (ก), และกลั่นตัวทำละลาย (ข) 40
3.2 คอปเปอร์โบรไมด์ก่อนทำให้บริสุทธิ์ (ก), และหลังทำให้บริสุทธิ์ (ข) 41
3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์และพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกโดยเตรียมคอปเปอร์โบรไมด์ในชุดปฏิกรณ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (ก), พ่นแก๊สไนโตรเจนลงไปในสารละลายผสมระหว่างมอนอเมอร์, ตัวเริ่มปฏิกิริยา, ลิแกนด์และตัวทำละลาย (ข), เติมสารผสมระหว่างคอปเปอร์โบรไมด์กับสารละลายผสมในภาพ ข ลงในปฏิกรณ์ (ค), กรองแยกสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์โบรไมด์ออกจากสารผลิตภัณฑ์หลังการสิ้นสุดปฏิกิริยา (ง), กลั่นแยกตัวทำละลายออกจากสารผลิตภัณฑ์ (จ), ตกตะกอนสารผลิตภัณฑ์ (ฉ) 44

รูป (ต่อ) **หน้า**

3.4 การเตรียมสารตัวอย่าง (ก), หลอดเอ็นเอ็มอาร์ (ข), และเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโตรสโคป (ค) 45

3.5 การกรองสารละลายตัวอย่างเข้าสู่ขวดทดสอบ (ก), กระบอกฉีดยาและตัวกรอง (ข), และเครื่องทดสอบเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี (ค) 47

3.6 เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อนดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ 47

4.1 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนต 50

4.2 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนตเกรดทางการค้า 51

4.3 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเฮกซิลอิทาโคเนต 52

4.4 ปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมธิลอิทาโคเนตที่เวลาต่างๆ (6, 12, 18, 20 ชั่งโมง) 53

4.5 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต 54

4.6 โครงสร้างพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่เกิดปฏิกิริยาการโยกย้ายสายโซ่ 55

4.7 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต 56

4.8 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต 57

4.9 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต 57

4.10 สารละลายของสารผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์พอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ก), และพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ข), จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP 62

4.11 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม 63

4. 12 DSC เทอร์โมแกรมของสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม 64

ก.1 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (น้ำหนักโมเลกุล (M_n) 8,125 กรัม/โมล เกิดปฏิกิริยาแบบ Self-Polymerization) 80

ก.2 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.1549 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2500 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 80

ก.3 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2066 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2500 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง 81

ก.4 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.06228 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0516 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 81

รูป (ต่อ) **หน้า**

ก.5 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (สารเริ่มปฏิกิริยา 0.1246 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0516 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 82
ก.6 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.1176 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 82
ก.7 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.1764 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 83
ก.8 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 83
ก.9 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2940 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 84
ก.10 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.1418 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 84
ก.11 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 85
ก.12 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.4255 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 85
ก.13 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2352 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.5674 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 86
ก.14 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/0.5 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 86
ก.15 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/2 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 87
ก.16 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/1 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 87

รูป (ต่อ) **หน้า**

ก.17 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/1 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง) 88

รายการสัญลักษณ์

PLA	=	พอลิแลคติกแอซิด
PBS	=	พอลิบิวธิลีนซัคซิเนต
ROH	=	อัลคิลแอลกอฮอล์
T_g	=	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
°C	=	องศาเซลเซียส
$(J/cm^3)^{1/2}$	=	หน่วยของค่าความสามารถในการละลาย
ATRP	=	การเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน
M_n	=	ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน
M_w	=	ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก
MPa	=	เมกะปาสคาล
m-DIB	=	เมตาไดไอโซโพรพินิลเบนซีน
t-BuLi	=	บิวทิลลิเทียม
DMI	=	ไดเมธิลอิทาโคเนต
PDMI	=	พอลิไดเมธิลอิทาโคเนต
DBI	=	ไดบิวทิลอิทาโคเนต
PDBI	=	พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต
CuBr	=	คอปเปอร์ (I) โบรไมด์
CuCl	=	คอปเปอร์ (I) คลอไรด์
PMDETA	=	เพนตะเมธิลไดเอทิลลีนไตรเอมีน
DMDBHD	=	ไดเมธิล-2.6-ไดโบรโมเฮปเทนไดโอต
^{1}H-NMR	=	เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี
GPC	=	เทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟฟี
DSC	=	เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิทรี
ppm	=	1 ส่วนใน1 ล้านส่วน
TPE	=	เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์
TPV	=	เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต

รายการสัญลักษณ์ (ต่อ)

TPU	=	เทอร์โมพลาสติกพอลิยูริเทน
SIS	=	สไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีนบล็อกโคพอลิเมอร์
SBS	=	สไตรีน-บิวตะไดอีน-สไตรีนบล็อกโคพอลิเมอร์
SEBS	=	สไตรีน-เอทิลีน-บิวตะไดอีน-สไตรีนบล็อกโคพอลิเมอร์
g/mol	=	กรัมต่อโมล
psi	=	หน่วยความดัน ย่อมาจาก ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
EPR	=	ยางเอทิลีนโพรพิลีน
KNH_2	=	โพแทสเซียมเอไมด์
PMMA	=	พอลิเมธิลเมธาคริเลต
CFRP	=	ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่ถูกควบคุม
NMP	=	ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลาง
TEMPO	=	2,2,6,6-เตตระเมธิล-1-ไพเพอริดินออกซิล
TIPNO	=	เทอร์เทียรีบิวทิลไอโซโพรพิลฟีนิลไนทรอก
DEPN	=	นอร์มอลเทอร์เทียรีบิวทิล-นอร์มอล(1-ไดเอทิลฟอสโฟโน-2,2-ไดเมธิลโพรพิล)ไนทรอกไซด์
TEMPO-TMS	=	TEMPO-ทรานส์-2,6-ไดเอทิล-2,6-บิส(1-ไตรเมธิลซิลานอกซีเอทิล)-1-(1-ฟีนิลเอทอกซี)ไพเพอริดีน-นอร์มอล-อ็อกซี
TMEDA	=	เตตระเมธิลเอทิลลีนไดเอมีน
Me_6TREN	=	ทริส[(2-ไดเมธิล-อะมิโน)เอทิล]เอมีน
PHDA	=	พอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลต
EBP	=	เอทิล-2-โบรโมโพรพริโอเนต
M	=	หน่วยความเข้มข้น โมลต่อลิตร
PDI	=	ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล
$CuBr_2$	=	คอปเปอร์ (II) โบร์ไมด์
AIBN	=	อะโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์

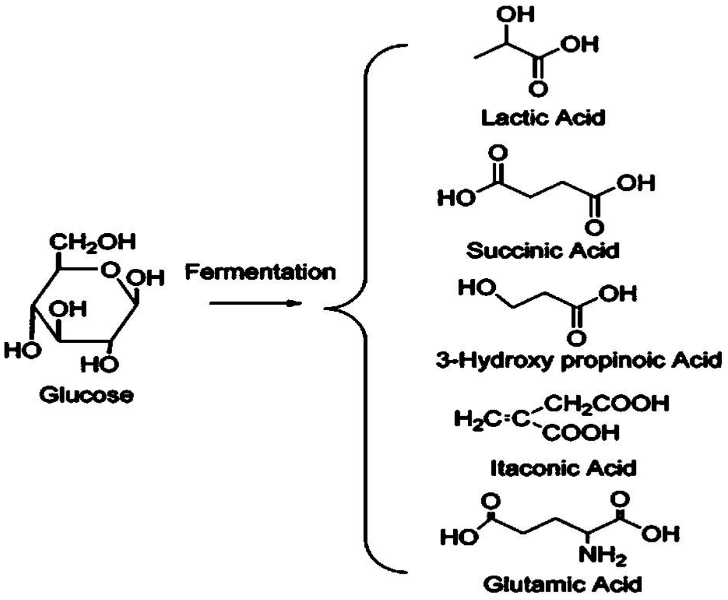
รายการสัญลักษณ์ (ต่อ)

$CuCl_2$	=	คอปเปอร์ (II) คลอไรด์
ARGET-ATRP	=	ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ARGET-ATRP
$Sn(EH)_2$	=	ทิน (II) -2-เอทิลเฮกซะโนเอท
N_2H_4	=	ไฮดราซิน
$C_6H_8N_2$	=	ฟีนิลไฮดราซิน
TD	=	เตตระเอทิลไทยูแรมไดซัลไฟด์
BDC	=	เบนซิลไดเอทิลไดไธโอคาร์บาเมต
XDC	=	ไซลีนิลบิสไดเอทิลไดไธโอคาร์บาเมต
RAFT	=	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ RAFT
β	=	เบต้า
MHz	=	เมกะเฮิร์ท

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

เป็นที่ทราบกันดีว่าพลาสติกสังเคราะห์ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่ผลิตจากมอนอเมอร์ที่ได้มาจากปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ซึ่งจากภาวะการขาดแคลนน้ำมันและปัญหาโลกร้อนในปัจจุบัน จึงทำให้เกิดกระแสความสนใจในการสังเคราะห์พลาสติกโดยใช้สารเคมีที่ได้จากชีวมวล เช่น กรดแลคติก กรดซัคซินิก และกรดกลูตามิกเป็นต้นโดยมีโครงสร้างเคมีแสดงดังรูปที่ 1.1 [1]



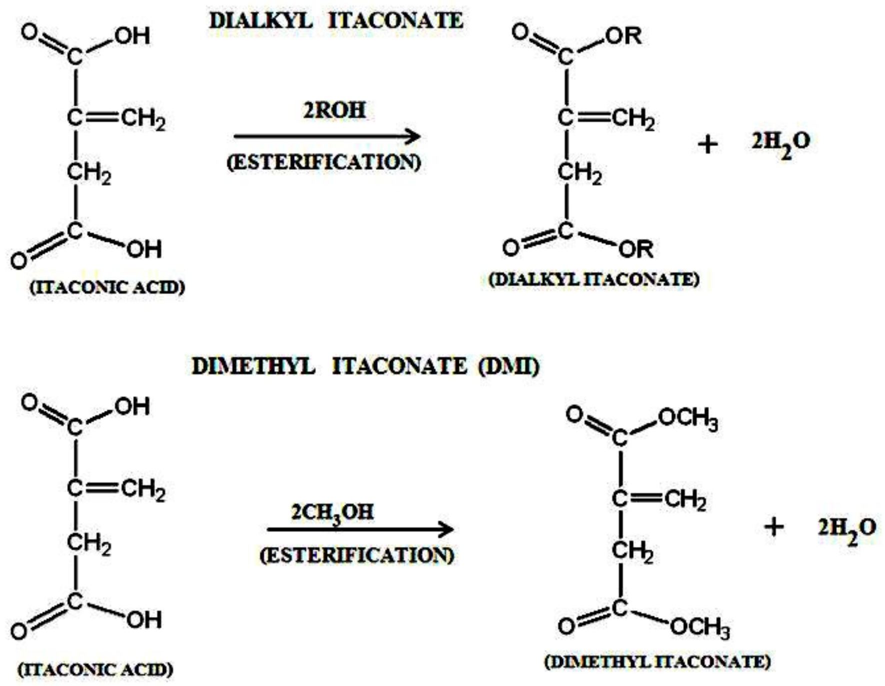
รูปที่ 1.1 สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากกระบวนการหมักของกลูโคส [1]

กรดแลกติกเป็นสารที่ได้จากการหมักผลผลิตทางการเกษตรที่มีแป้งและน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี มันสำปะหลัง เป็นต้น ซึ่งเมื่อนำสารดังกล่าวไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวง [2] และ/หรือแบบควบแน่น [3] จะได้พอลิแลคติกแอซิด [PLA] ซึ่งมีศักยภาพในการทดแทนพลาสติกเชิงพาณิชย์ เช่น พอลิโพรพิลิน พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตได้ เนื่องจากมีสมบัติทางกลที่ใกล้เคียงกัน และยังสามารถปรับปรุงได้โดยการผสมกับสารเสริมแรงต่างๆ เช่น นาโนเคลย์ เส้นใยเรยอน เส้นใยต้นปอ เป็นต้น [4] ข้อดีอีกประการหนึ่งของ PLA คือสามารถผ่านการขึ้นรูปได้โดยกระบวนการแบบเทอร์โมพลาสติกทั่วไป เช่น กระบวนการการอัดรีด กระบวนการฉีด เป็นต้น นอกจากนี้ PLA ยังมีความใส มีสมบัติขวางกั้นดี เข้ากับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต

ได้ดีและไม่เป็นพิษ [5] จึงทำให้มีการนำไปใช้ในงานต่างๆ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่สามารถย่อยสลายได้ (ถ้วยกาแฟ จาน กล่องบรรจุผักผลไม้) ฟิล์ม ขวดพลาสติก เป็นต้น [6]

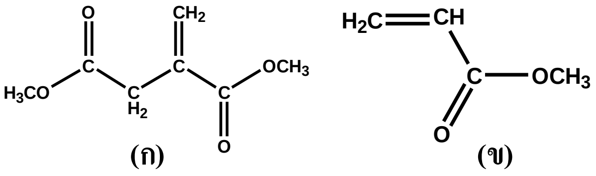
ในทำนองเดียวกันพอลิบิวธิลีนซัคซิเนต (PBS) เป็นพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จากกรดซัคซินิกและ 1,4-บิวเทนไดออล ซึ่งมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดอาจจะได้มาจากทั้งผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมีและ/หรือจากวัตถุดิบธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการหมักแป้งและน้ำตาลได้เป็นกรดซัคซินิค [1] โดยที่พอลิบิวธิลีนซัคซิเนตมีสมบัติเด่นด้านความสามารถในการผ่านกระบวนการขึ้นรูปเป็นฟิล์ม และการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [7]

กรดอิทาโคนิกเป็นสารเคมีจากชีวมวลอีกชนิดหนึ่งที่ได้มาจากกระบวนการหมักของแป้งหรือลิกโนเซลลูโลส ซึ่งเมื่อนำกรดดังกล่าวเข้าสู่ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันจะได้ไดอัลคิลอิทาโคเนต ชนิดต่างๆ ที่มีความหลากหลายทางโครงสร้าง (ขึ้นอยู่กับหมู่อัลคิลหรือชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา) เช่น ไดเมธิลอิทาโคเนต ไดเอทิลอิทาโคเนตไดโพรพิลอิทาโคเนต และไดบิวทิลอิทาโคเนต เป็นต้น โดยมีปฏิกิริยาการเตรียมเอสเทอร์ดังแสดงในรูปที่ 1.2



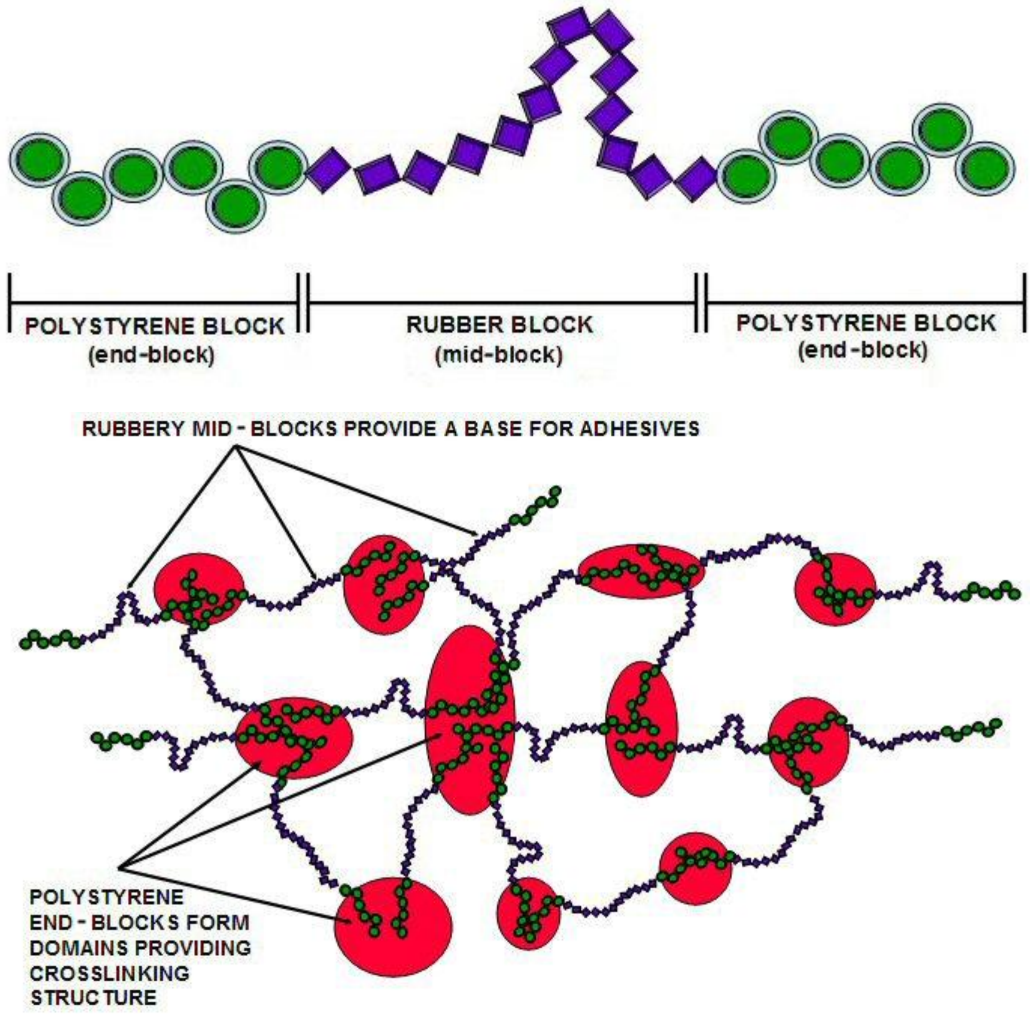
รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดอิทาโคนิก [8]

จากการพิจารณาโครงสร้างเคมีของไดอัลคิลอิทาโคเนต (รูปที่ 1.3) จะพบข้อสังเกตว่ามอนอเมอร์ในตระกูลดังกล่าวจะมีโครงสร้างคล้ายกับสารจำพวกอะคริเลตหรือไวนิลอะซิเตตในด้านของการมีหมู่ฟังก์ชันประเภทเอสเทอร์และการมีพันธะคู่หรือเรียกว่าจัดอยู่ในกลุ่มไวนิลมอนอเมอร์ จึงทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยผ่านกลไกในลักษณะเดียวกันกับมอนอเมอร์จำพวกอะคริเลตได้



รูปที่ 1.3 โครงสร้างเคมีของไดเมธิลอิทาโคเนต (ก), และเมธิลเมธาคริเลต (ข)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Polpovic และคณะฯ [8] ซึ่งสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตชนิดต่างๆ พบว่าพอลิเมอร์ที่ได้มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ที่หลากหลาย (ตารางที่ 1.1) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดและความเกะกะของหมู่แทนที่ในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตามเนื่องจากพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความแข็งเปราะในขณะที่พอลิเมอร์ในตระกูลเดียวกันในกลุ่มที่มี T_g ต่ำจะขาดสมบัติด้านความยืดหยุ่นเนื่องจากโครงสร้างปราศจากการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ซึ่งแนวทางที่สำคัญประการหนึ่งสำหรับปรับปรุงความอ่อนนิ่มและความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ในตระกูลดังกล่าวคือการสังเคราะห์อิทาโคเนตให้อยู่ในรูปพอลิเมอร์ร่วม [9] โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโครงสร้างแบบพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกที่ประกอบด้วยส่วนที่อ่อนนิ่ม (Soft block) และส่วนที่แข็ง (Hard block) อยู่ในโมเลกุลเดียวกัน ซึ่งองค์ประกอบบล็อกส่วนที่แข็งทำหน้าที่เป็นเสมือนจุดเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลในโครงสร้างโมเลกุล ในขณะที่ส่วนที่อ่อนนิ่มทำหน้าที่เป็นเฟสต่อเนื่อง ดังตัวอย่างที่แสดงให้เห็นในกรณีของพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกระหว่างสไตรีนกับบิลตะไดอีน (รูปที่ 1.4)



รูปที่ 1.4 โครงสร้างเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกของสไตรีนกับบิวตะไดอีน [10]

ตารางที่ 1.1 อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และค่าความสามารถการละลายของพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตชนิดต่างๆ [8]

ชนิดพอลิเมอร์	ชื่อย่อ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (°C)	ค่าการละลาย $(J/cm^3)^{1/2}$
พอลิไดเมธิลอิทาโคเนต	PDMI	95	19.6
พอลิไดเอทิลอิทาโคเนต	PDEI	58	18.5
พอลิไดโพรพิลอิทาโคเนต	PDPI	34	18.3
พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต	PDBI	12	18.2
พอลิไดเอมิลอิทาโคเนต	PDAI	5	17.7
พอลิไดเฮกซิลอิทาโคเนต	PDHxI	-18	17.3
พอลิไดเฮปทิลอิทาโคเนต	PDHpI	-85	16.9
พอลิไดออกทิลอิทาโคเนต	PDOI	-82	16.8
พอลิไดโนนิลอิทาโคเนต	PDNI	-76	16.7
พอลิไดเดคคิลอิทาโคเนต	PDDI	-63	16.6
พอลิไดโดเดคคิลอิทาโคเนต	PDDdI	-48	-

ซึ่งด้วยเงื่อนไขขององค์ประกอบในพอลิเมอร์ร่วมที่เหมาะสม จะทำให้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกที่มีบล็อกกลางเป็นพอลิเมอร์ที่มีค่า T_g ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง (ส่วนที่อ่อนนิ่ม) และบล็อกด้านนอกเป็นพอลิเมอร์ที่มีค่า T_g สูงกว่าอุณหภูมิห้อง (ส่วนที่แข็ง) นอกจากนั้นสัดส่วนของบล็อกที่อ่อนนิ่มควรจะมากกว่าบล็อกส่วนที่แข็ง [11] เพื่อให้วัสดุดังกล่าวแสดงพฤติกรรมคล้ายยางหรืออิลาสโตเมอร์ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเหตุผลต่างๆ ข้างต้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากมอนอเมอร์ในตระกูลไดอัลคิลอิทาโคเนต เพื่อพัฒนาเป็นวัสดุประเภทเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ต่อไป

1.2 ปัญหาในการทำวิจัย

โดยทั่วไปแล้วในสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากมอนอเมอร์ในตระกูลไวนิลสามารถทำได้โดยผ่านกลไกชนิดต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคทไอออน [12] ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน [13] ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลาง [14] ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยใช้สารอินนิเฟอร์เตอร์ [15] เป็นต้น และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบปฏิกิริยาอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (ATRP) โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาแบบ ATRP เป็นเทคนิคที่น่าสนใจเนื่องจากให้ผลในด้านของการควบคุมโครงสร้างพอลิเมอร์ได้ดี [16] และมีเงื่อนไขหรือสภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากเกินไปนักเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยกลไกแบบอื่น เช่น กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน ซึ่งต้องสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ (-78 องศาเซลเซียส) และเป็นระบบที่ต้องมีการควบคุมให้มีความบริสุทธิ์สูง [17]
ทั้งนี้ทั้งนั้นโครงสร้างและน้ำหนักโมเลกุล รวมทั้งปริมาณผลิตภัณฑ์ของพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตที่ผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP จะขึ้นอยู่กับสภาวะและตัวแปรในการสังเคราะห์ ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาอย่างละเอียดและเป็นระบบ

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Polpovic และคณะฯ [8] ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ในตระกูลไดอัลคิลอิทาโคเนตพบว่ามีค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อยู่ในช่วง 85 ถึง 95 องศาเซลเซียส ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่อัลคิลที่ตำแหน่งของหมู่เอสเทอร์ โดยหมู่อัลคิลที่มีขนาดใหญ่จะทำให้ค่า T_g มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากความเกะกะของโมเลกุลเพิ่มขึ้น และเป็นที่น่าสังเกตว่าพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตมีค่า T_g (95 องศาเซลเซียส) ซึ่งใกล้เคียงกับพอลิเมธิลเมธาคริเลต (100 ถึง 108 องศาเซลเซียส) ซึ่งจากความหลากหลายของค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ในตระกูลพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนต งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกจากมอนอเมอร์ในตระกูลดังกล่าว ดังงานวิจัยของ Yu และคณะฯ [18] ซึ่งได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกจากเมธิลเมธาคริเลตและบิวตะไดอีน โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนโดยใช้เมตาไดไอโซโพรพินิลเบนซีน/เทอร์เทียรีบิวทิลลิเทียม (m-DIB/t-BuLi) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกที่เตรียมได้นั้นมีค่าการทนต่อแรงดึงสูง (4.2 MPa ที่ 25 องศาเซลเซียส และ 1.5 MPa ที่ 90 องศาเซลเซียส) แต่มีข้อจำกัดตรงที่จะมีความต้านทานต่อความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำเนื่องจากการมีพันธะคู่ในโครงสร้าง ด้วยข้อจำกัดของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ดังกล่าวนำไปสู่งานวิจัยของ Tong และคณะฯ [19] ที่ทำการศึกษาสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ได้จากการ สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกจากเมธิลอะคริเลตและเทอร์เทียรี

บิวทิลอะคริเลต ผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน พบว่าพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกที่แสดงสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จะต้องประกอบด้วยเทอร์เทียรีบิวทิลอะคริเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงระหว่าง 50,000 ถึง 200,000 ส่วนเมธิลอะคริเลตซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมขวางในโครงสร้างควรมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงระหว่าง 10,000 ถึง 50,000 พอลิเมอร์ทั้ง 2 บล็อกในโครงสร้างโมเลกุลควรมีความสามารถในการผสมเข้ากันได้ ซึ่งจะทำให้ได้พอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกมีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น มีความเหนียวมากขึ้นและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ในหลายด้าน เช่น สารเชื่อมประสาน กาว เรซิน เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ และพลาสติกที่ทนต่อแรงกระแทกสูง เป็นต้น นอกจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนแล้ว พบว่าปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (ATRP) สามารถที่จะใช้เตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกได้เช่นกัน ดังงานวิจัยของ Datta และคณะ [20] ที่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกจากเมธิลเมธาคริเลตกับเฮกซิลอะคริเลตผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP โดยใช้พอลิเฮกซิลอะคริเลตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครและพบว่าองค์ประกอบของพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกที่สามารถแสดงพฤติกรรมเป็นวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ควรมีบล็อกกลางหรือพอลิเฮกซิลอะคริเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุล (M_n) ที่อยู่ในช่วงระหว่าง 20,000 ถึง 40,000 กรัม/โมล ในขณะที่พอลิเมธิลเมธาคริเลตที่อยู่ปลายด้านนอกควรมีน้ำหนักโมเลกุลในช่วงระหว่าง 10,000 ถึง 80,000 กรัม/โมล ทั้งนี้หากพอลิเฮกซิลอะคริเลตมีน้ำหนักโมเลกุลสูงเกินไปจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ด้อยลง ในทางกลับกันปริมาณของพอลิเมธิลเมธาคริเลตในองค์ประกอบของพอลิเมอร์ร่วมไตรแบบบล็อกดังกล่าวเพิ่มขึ้นจะทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นและค่าการดึงยืด ณ จุดขาดต่ำลง นอกจากนั้นยังพบว่า พอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกที่เตรียมได้นั้น สามารถต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดีกว่า เมื่อเทียบกับเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากอะคริเลตและบิวตะไดอีนซึ่งกรณีหลังมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างจะเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [21]

Cvetkovka และคณะฯ [22] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกโดยผ่านกลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระควบคุมได้ (Controlled radical polymerization) จากบิวทิลอิทาโคเนตและไดเมธิลซิโลเซน ซึ่งหน่วยซ้ำของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตจะทำหน้าที่เป็นส่วนที่ให้ความยืดหยุ่นในขณะที่หน่วยซ้ำของพอลิไดเมธิลซิโลเซนทำหน้าที่เป็นเฟสโดเมนหรือคล้ายจุดเชื่อมขวางในโครงสร้าง

จากการงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้น พบว่าวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถเตรียมได้โดยสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกจากมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ เช่น อะคริเลต และไดอัลคิลอิทาโคเนต อย่างไรก็ตามสมบัติความเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์นั้นจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อก ซึ่งขึ้นอยู่กับสภาวะและตัวแปรในการ

สังเคราะห์ ทั้งนี้ผลของปัจจัยดังกล่าวต่อโครงสร้างของพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยา ATRP ยังไม่เป็นที่ทราบและเข้าใจแน่ชัด จึงเป็นที่มาของงานวิจัยในครั้งนี้

1.4 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะและตัวแปรในการสังเคราะห์กับโครงสร้างและ สมบัติของพอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตที่ได้จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน
2. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกจากมอนอเมอร์ในตระกูลไดอัลคิลอิทาโคเนตโดยผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน

1.5 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์มอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ ไดเมทิลอิทาโคเนตและไดเฮกซิลอิทาโคเนตจากกรดอิทาโคนิกและแอลกอฮอล์ที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาผลของสภาวะและตัวแปรในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิเมอร์ ได้แก่ อุณหภูมิ (60 และ 90 องศาเซลเซียส) เวลา (24 และ 50 ชั่วโมง) สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยา (100/1 ถึง 100/5) และสัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ต่อสารเร่งปฏิกิริยา (100/1 ถึง 100/5) ที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
3. เตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกตระกูลไดอัลคิลอิทาโคเนตโดยใช้มอนอเมอร์ในตระกูลเดียวกัน

1.6 สมมติฐานในการดำเนินงานวิจัย

ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ว่าไดอัลคิลอิทาโคเนตสามารถเกิดปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (ATRP) ได้ดีเช่นเดียวกับกรณีอะคริเลตมอนอเมอร์เนื่องจากมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดต่างเป็นไวนิลมอนอเมอร์และยังมีหมู่ฟังก์ชันประเภทเดียวกัน (เอสเทอร์) ซึ่งน่าจะทำให้มอนอเมอร์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์และควบคุมโครงสร้างพอลิเมอร์จากไดอัลคิลอิทาโคเนต
2. เป็นแนวทางในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ประเภทเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เพื่อใช้ทดแทนวัสดุที่ทำจากปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

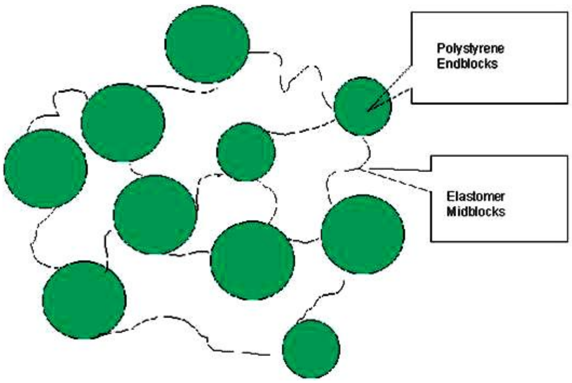
เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (TPE) เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางด้านกายภาพผสมผสานกันระหว่างสมบัติเด่นของเทอร์โมพลาสติกในด้านของการที่สามารถหลอมและไหลได้เมื่อได้รับความร้อนและสามารถคงรูปได้ในอุณหภูมิใช้งาน นอกจากนั้นยังมีความยืดหยุ่นคล้ายยางเมื่อได้รับแรงดึงยืดและเมื่อหยุดให้แรงจะสามารถกลับมาคงรูปได้เช่นเดิมและยังต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความล้าได้ดี ซึ่งจะส่งผลดีในแง่ของการขึ้นรูป เช่น การขึ้นรูปโดยกระบวนการฉีด ข้อดีของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์คือสามารถแสดงสมบัติความเป็นอิลาสโตเมอร์โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการวัลคาร์ไนเซชันเหมือนในกรณีเทอร์โมเซตซึ่งมีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยที่การเชื่อมขวางในโครงสร้างของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์นั้นเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole-dipole interaction) และพันธะไฮโดรเจนซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงน้อยสามารถสลายได้โดยการให้ความร้อนจึงส่งผลให้เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยกระบวนการทางความร้อนและเพื่อกระบวนการย่อยสลาย [23]

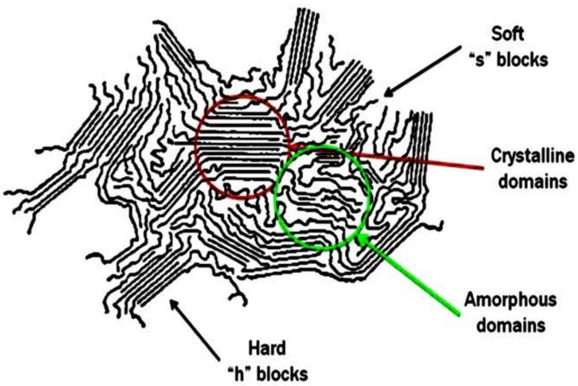
โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่เป็น TPE จะแบ่งได้ 2 เป็นกลุ่ม คือ พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกและเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (TPV)

2.1.1 พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก

พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก จะประกอบด้วยส่วนที่อ่อนนิ่มหรือส่วนที่มีโครงสร้างอสัณฐาน (Soft-amorphous segment) และส่วนที่แข็งซึ่งมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) สูงหรือส่วนที่มีโครงสร้างเป็นผลึก (Hard-crystalline segment) อยู่ในโมเลกุลเดียวกัน โดยองค์ประกอบบล็อกส่วนที่จะแข็งทำหน้าที่ เป็นเสมือนจุดเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลในโครงสร้างโมเลกุล ในขณะที่ส่วนที่อ่อนนิ่มทำหน้าที่เป็นเฟสต่อเนื่องและส่งผลให้วัสดุมีความอ่อนนิ่ม ดังแสดงในรูปที่ 2.1

ตัวอย่างของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ ที่ที่นิยมใช้ในทางการค้าได้แก่ พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกในตระกูลสไตรีน





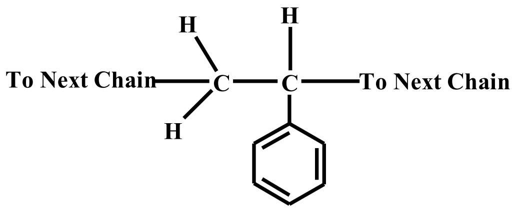
รูปที่ 2.1 การจัดเรียงตัวของส่วนที่แข็งในโครงสร้างเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ [24]

2.1.2 การใช้งานของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

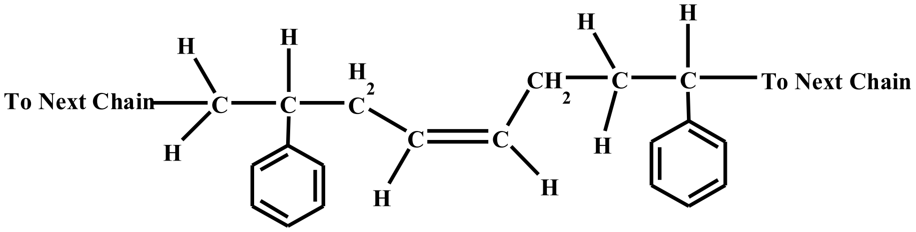
เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เป็นวัสดุที่มีการใช้งานค่อนข้างที่จะหลากหลาย เช่น เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ในตระกูลพอลิเอสเทอร์จะใช้ทำยางล้อรถขนาดเล็กสำหรับวิ่งบนหิมะ [23] เนื่องจากมีความแข็งและต้านทานต่อขัดถู (Abrasion resistant) ได้เป็นอย่างดี ในขณะที่พอลิเมอร์ร่วมในตระกูลเอไมด์เป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่มีความแข็งแรง และความยืดหยุ่นสูง ทนทานต่อการฉีกขาด การขัดถูและความล้าจากการใช้งาน นอกจากนี้ยังทนทานต่อสารเคมีและน้ำมัน ด้วยเหตุนี้จึงสามารถนำวัสดุกลุ่มนี้ไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย เช่น พื้นรองเท้ากีฬา ท่อยางหุ้มเส้นลวด และหุ้มเคเบิล [23] ในขณะที่พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกในตระกูลสไตรีนซึ่งมีหลายชนิด เช่น พอลิเมอร์ร่วมไตรแบบบล็อกระหว่างสไตรีนและไอโซพรีน (SIS) มีสมบัติเหนียวและอ่อนตัวจึงใช้เป็นสารยึดติดหรือกาว พอลิเมอร์ร่วมไตรแบบบล็อกระหว่างสไตรีนและบิวตะไดอีน (SBS) ใช้เป็นพื้นรองเท้า และ พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกระหว่างสไตรีน-เอทิลีน-บิวตะไดอีน-สไตรีน (SEBS) ใช้ทำฉนวนหุ้มสายเคเบิล สายโทรศัพท์ ชิ้นส่วนรถยนต์ เช่น ยางขอบประตูรถยนต์ และชิ้นส่วนอุปกรณ์เครื่องใช้ภายในบ้าน เช่น ด้ามจับอุปกรณ์ต่างๆ [23] โดยสมบัติต่างๆ และโครงสร้างของพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกในตระกูลสไตรีน ชนิดต่างๆ ได้แสดงดังตารางที่ 2.1 และรูปที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกในตระกูลสไตรีนชนิดต่างๆ [25]

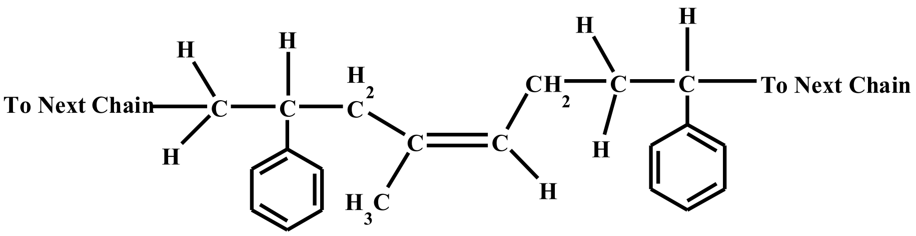
สมบัติ	**ชนิดของสไตรีนบล็อกโคพอลิเมอร์**			
	SBS	**SIS**	**SEBS**	**SEPS**
ความเสถียรทางความร้อน	ปานกลาง	ต่ำ	ดีมาก	ดีมาก
บล็อกกลาง (middle block)				
น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)	1700	1700	~1700	1660
ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (°C)	-85	-60	-55	-55
ค่าการละลาย $(cal/cm^3)^{1/2}$	8.35	8.15	7.75	7.65
ค่าความสามารถในการต้านทานต่อแรงดึง (psi)	700-4600	1200-3100	350-5000	300
ความสามารถในการยืดตัว (%)	800-1100	1200-1300	500-750	<100
ค่าความแข็งแรงที่การยืดตัวที่ 300 % (psi)	130-400	60-200	350-800	---
ค่าความแข็ง (Shore A)	50-75	30-55	65-75	70-75



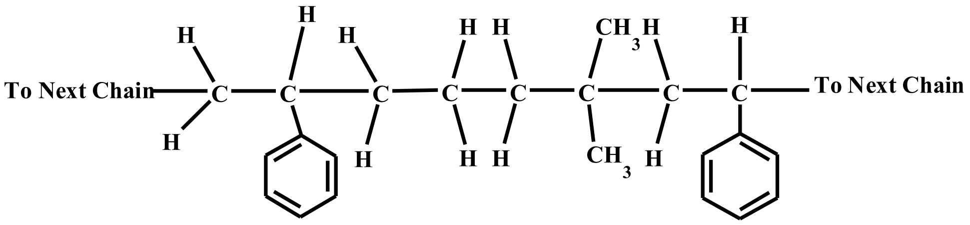
a) Structure of a styrene block



b) styrene-butadiene - styrene



c) styrene-isoprene - styrene



d) styrene-ethylene-butylene - styrene

รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ในกลุ่มของพอลิสไตรีน [26]

2.1.3 ข้อดีและข้อเสียของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (TPE)

หากเทียบกับพลาสติกในกลุ่มเทอร์โมเซตแล้ว วัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์นั้นจะมีข้อได้เปรียบในด้านการนำกลับมาขึ้นรูปใหม่ได้ นอกจากนั้นวัสดุ TPE ยังมีการผสมเคมีที่ไม่ยุ่งยากเหมือนกรณียางคงรูปทั่วไป ทำให้ไม่เกิดปัญหาความคลาดเคลื่อนในการผสมส่วนผสมในแต่ละครั้ง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพสม่ำเสมอ อีกทั้งยังช่วยประหยัดพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผสมและกระบวนการขึ้นรูปด้วยความร้อน

อย่างไรก็ตามวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีราคาค่อนข้างสูง มีค่าการเสียรูปถาวรหลังกด (Compression set) สูงกว่า (มีความยืดหยุ่นต่ำกว่ายางคงรูป) หลอมเหลวและไหลได้ในสภาวะอุณหภูมิสูงจึงไม่เหมาะกับการใช้งานในสภาวะอุณหภูมิสูงมาก ส่วนใหญ่มีความแข็งค่อนข้างสูง ในบางกรณีอาจจำเป็นต้องนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ไปอบไล่ความชื้นก่อนนำไปผ่านกระบวนการขึ้นรูป [27]

2.1.4 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (TPV)

เป็นวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ชนิดหนึ่ง เกิดจากการผสมเทอร์โมพลาสติกโอเลฟินกับยาง ซึ่งยางจะเกิดการเชื่อมขวางขึ้นในระหว่างกระบวนการผสมหรือเป็นการเชื่อมขวางแบบไดนามิกวัลคาไนเซชัน (Dynamic valcanization) โดยอนุภาคยางจะกระจายตัวอยู่ในเฟสพลาสติกซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง การกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของอนุภาคยางในเฟสพลาสติกจะทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างพื้นที่ผิวสัมผัสของอนุภาคยางกับเฟสพลาสติก ส่งผลให้วัสดุ TPV มีสมบัติเป็นอิลาสโตเมอร์ [28] ตัวอย่างของวัสดุ TPV เช่น ยางสังเคราะห์ซานโตพรีน (Santoprene) ซึ่งใช้สำหรับผลิตชิ้นส่วนรถยนต์ [29]

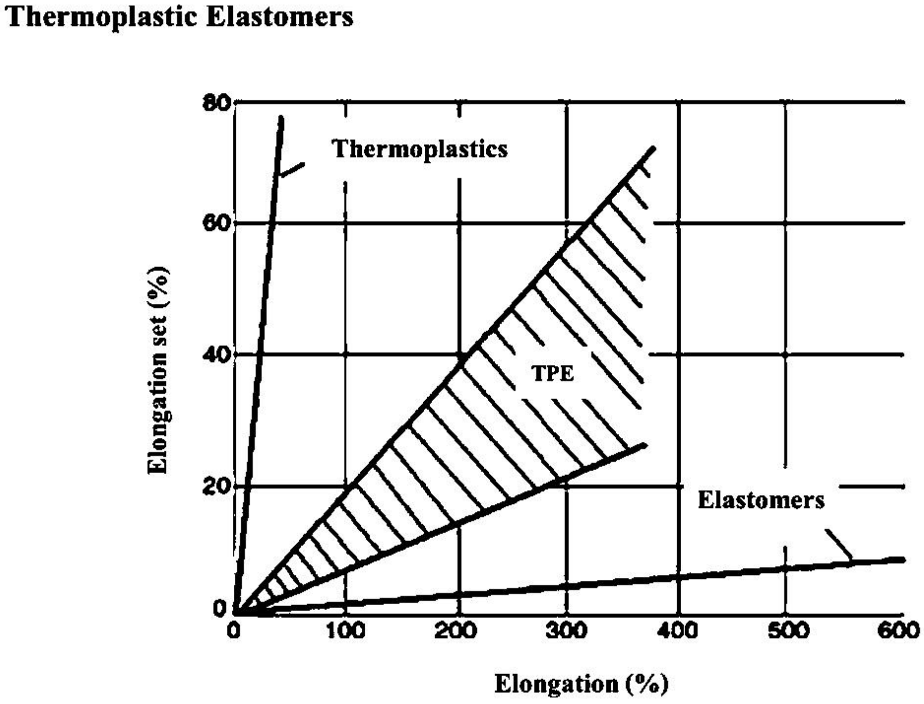
2.2 การทดสอบเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

พฤติกรรมความเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถทดสอบได้โดยการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการไหลเมื่อได้รับความร้อนรวมทั้งสมบัติด้านการคืนตัว

2.2.1 การทดสอบเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์โดยอาศัยสมบัติเชิงกล

โดยนิยามแล้วค่าการยืดตัวเมื่อทดสอบแรงดึงของวัสดุที่เป็นอิลาสโตเมอร์จะมีค่าอย่างน้อยร้อยละ 500 ขึ้นไป [30] นอกเหนือจากนั้นวัสดุอิลาสโตเมอร์ยังควรที่จะมีสมบัติด้านความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการคืนตัว ซึ่งพิจารณาได้จากค่าการเสียรูปถาวรหลังการดึงยืด (Tension set) หรือได้รับแรงกด (Compression set) ซึ่งโดยยิ่งค่าดังกล่าวมีค่าต่ำจะแสดงถึงสมบัติที่มีความเป็น

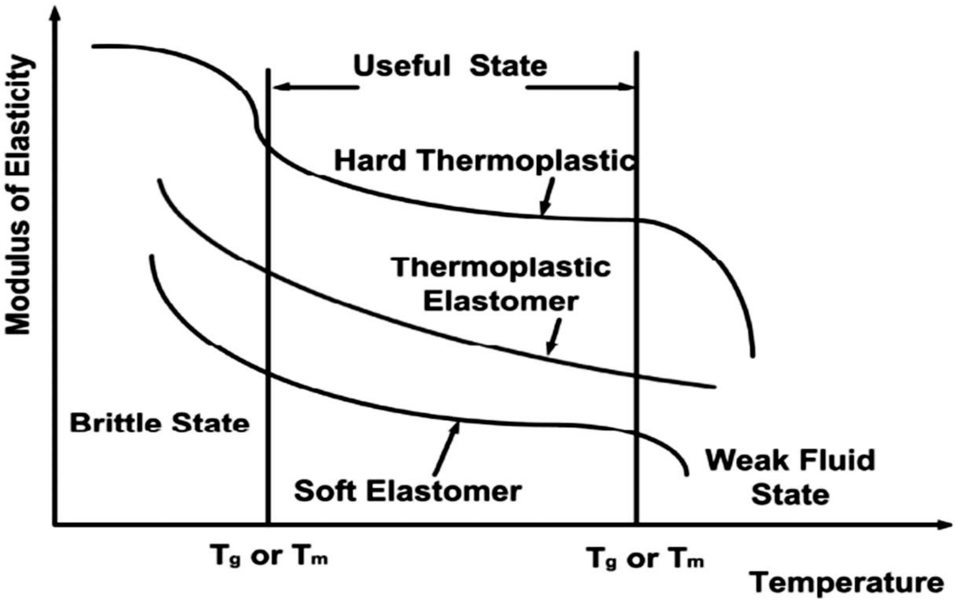
อิลาสติกสูง โดยทั่วไปแล้วการเสียรูปถาวรหลังการดึงยืดของอิลาสโตเมอร์จะมีค่าประมาณร้อยละ 3 [30] ในขณะที่เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีการเสียรูปถาวรหลังการดึงยืดอยู่ในช่วงระหว่างร้อยละ 15 ถึง 40 ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ค่าการเสียรูปถาวรหลังการดึงยืดของอิลาสโตเมอร์ เทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ [30]

2.2.2 การทดสอบสมบัติด้านการไหลของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

ความเป็นเทอร์โมพลาสติกของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ สามารถพิจารณาได้จากความสามารถในการไหลได้ เมื่อได้รับความร้อนและความสามารถในการนำวัสดุดังกล่าวมาหลอมใหม่โดยให้ความร้อนได้อีก [31] จึงหมายความว่าวัสดุดังกล่าวสามารถผ่านกระบวนการผลิตขึ้นรูปโดยความร้อนได้เช่นเดียวกับพลาสติก แม้ว่าสมบัติในการใช้งานจะคล้ายยางหรืออิลาสโตเมอร์ก็ตาม รูปที่ 2.4 แสดงพฤติกรรมด้านการไหลของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ โดยโมเลกุลจะเริ่มมีการสั่นไหวที่อุณหภูมิ T_g เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จะมีลักษณะนิ่มและจะเกิดการไหลได้ที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) ซึ่งเป็นอุณหภูมิสำหรับการขึ้นรูป



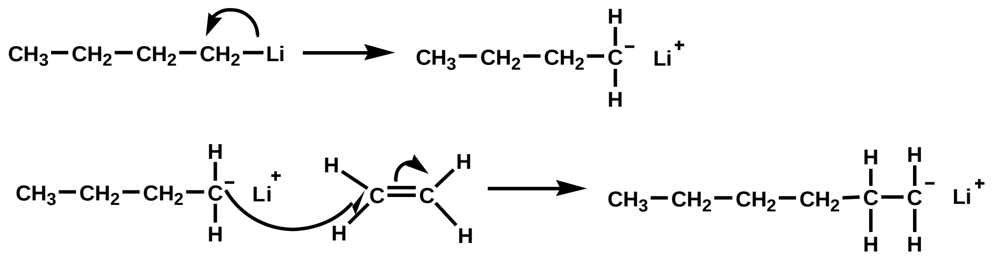
รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับพฤติกรรมทางความร้อนและค่าโมดูลัสยืดหยุ่นของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ [31]

2.3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบมีชีวิต (Living polymerization)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบมีชีวิตเป็นปฏิกิริยาที่มีการปกป้องหมู่ฟังก์ชันหรือตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาที่ปลายสายโซ่โดยสารที่สามารถแตกตัวเพื่อเกิดปฏิกิริยาและกลับมาจับกับสายโซ่โมเลกุลอีกครั้งได้ [32] โดยจะเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้สลับกันระหว่างอนุมูลอิสระ (ซึ่งเป็น Active species) กับสายโซ่โมเลกุลที่มีการหยุดการเจริญเติบโตชั่วคราว (Dormant species) การเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจึงเป็นการลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่และปฏิกิริยาขั้นยุติ จากลักษณะการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนมอนอเมอร์ถูกใช้หมดและหากมีการเติมมอนอเมอร์เข้าไปใหม่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ [33] ดังนั้นการสังเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมหรือพอลิเมอร์ร่วมที่มีโครงสร้างแบบบล็อกได้โดยการเปลี่ยนชนิดมอนอเมอร์ตัวถัดไปเพื่อที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลที่กำลังโต (Growing chain) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมีชีวิตมีหลายกลไก เช่น ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน (Anionic polymerization) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคทไอออน (Cationic polymerization) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระแบบที่ถูกควบคุม (Controlled free radical polymerization) เป็นต้น [33]

2.3.1 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน (Anionic polymerization)

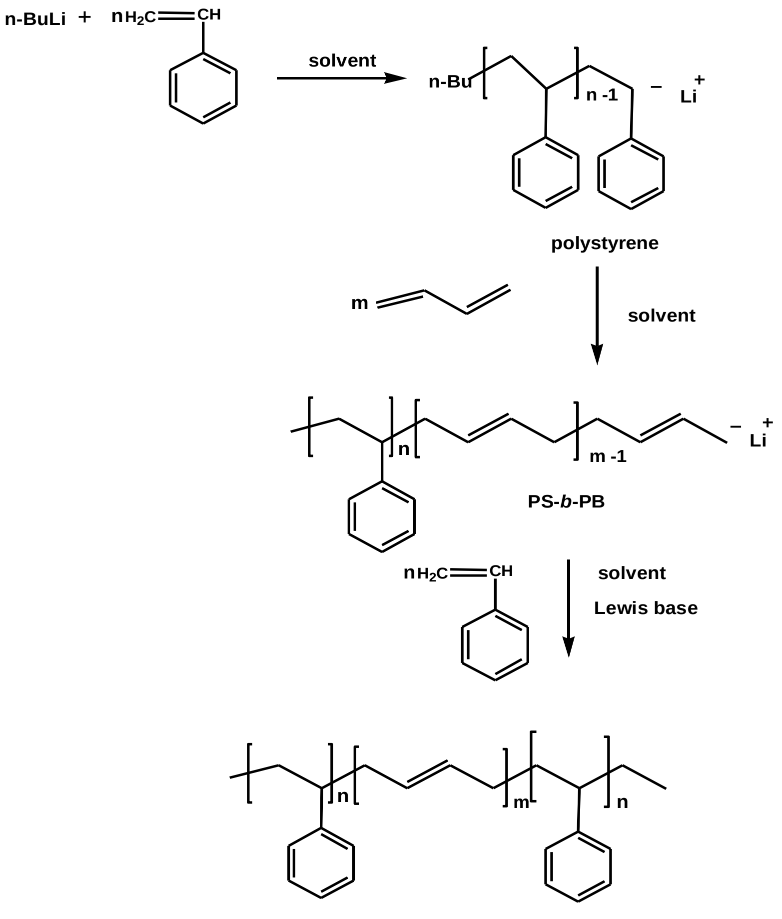
การเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนนั้นเป็นกลไกที่นิยมใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์จากไวนิลมอนอเมอร์ที่มีหมู่แทนที่ประเภทที่สามารถดึงอิเล็กตรอนได้ (Electron withdrawing groups) เนื่องจากหมู่แทนที่ดังกล่าวจะส่งผลให้คาร์บอนประจุลบ (Carbanion) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามีความเสถียรและส่งผลให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้ ตัวอย่างมอนอเมอร์กลุ่มดังกล่าว ได้แก่ สไตรีน อะคริโลไนไตรล์ ไดอีน และอะคริเลต โดยในกรณีนี้ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นเบสหรือสารที่มีหมู่ชอบโปรตอนหรือเป็นประจุลบ ตัวอย่าง เช่น บิวทิลลิเทียม (BuLi) โพแทสเซียมเอไมด์ (KNH_2) เป็นต้น ซึ่งตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวให้ประจุลบ เช่น ในกรณีบิวทิลลิเทียมจะแตกตัวให้บิวทิลแอนไอออน ส่วนในกรณีที่ใช้โพแทสเซียมเอไมด์จะแตกตัวให้เอไมด์แอนไอออน เป็นต้น จากนั้นประจุลบดังกล่าวจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในลักษณะ nucleophilic attack ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน [34]

ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่เตรียมผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลต่ำหรืออาจได้เท่ากับ 1 และนอกจากนั้นยังสามารถควบคุมลักษณะของโมเลกุลได้ทั้งในด้านของน้ำหนักโมเลกุลและองค์ประกอบของโมเลกุล

ด้วยลักษณะดังกล่าวจึงทำให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนนั้นจัดเป็นปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบมีชีวิต ซึ่งถ้าหากมีการเติมมอนอเมอร์เข้าไปในระบบปฏิกิริยาก็จะดำเนินต่อไปได้อีกและสามารถนำไปสู่การเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกได้ในที่สุด ดังกลไกปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากสไตรีนและบิวตะไดอีนที่แสดงในรูป 2.6



รูปที่ 2.6 กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิสไตรีนและพอลิไอโซพรีนโดยผ่านปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออน [35]

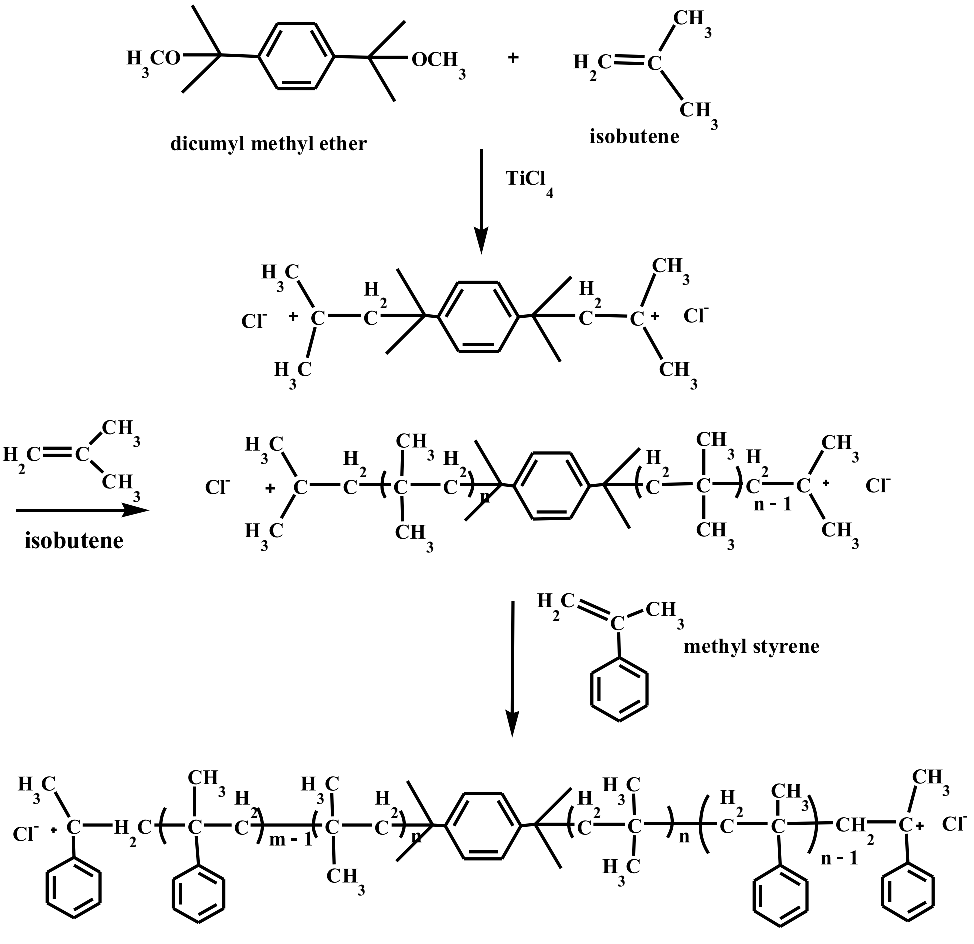
อย่างไรก็ตามแม้ว่าปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนจะมีข้อดีหลายประการดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น แต่ข้อเสียคือความยุ่งยากในการควบคุมให้ระบบอยู่ในสภาวะที่มีความบริสุทธิ์สูงหรือปราศจากสารปนเปื้อนประเภทที่เป็นสารให้โปรตอน (เช่น น้ำหรือความชื้น) เพราะมิฉะนั้นแล้วจะทำให้ปฏิกิริยายุติลงเนื่องจากโปรตอนหรือประจุบวกจะเข้าไปจับกับประจุลบซึ่งเป็นตำแหน่งเกิดปฏิกิริยา และนอกจากนี้ในบางปฏิกิริยา เช่น การสังเคราะห์พอลิเมธิลเมธาคริเลต (PMMA) จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่ต่ำมาก (-78 องศาเซลเซียส) เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงแอนไอออนจะมีความเสถียรต่ำ [17] ดังนั้นจึงเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยุ่งยากสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีดังกล่าว

2.3.2 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคทไอออน (Cationic polymerization)

โดยปกติแล้วมอนอเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกแบบแคทไอออนได้จะเป็นไวนิลมอนอเมอร์ที่มีหมู่แทนที่ที่สามารถให้อิเล็กตรอน (Electron donating group) ในขณะที่ตัวเริ่มปฏิกิริยาจะเป็นของผสมระหว่างกรดลิวอิสกับตัวเร่งร่วม โดยกรดลิวอิสที่นิยมใช้จะเป็นสารจำพวกโลหะเฮไลด์หรือโลหะอัลคิลเฮไลด์ (เช่น โบรอนฟลูออไรด์ หรือ อะลูมิเนียมคลอไรด์หรืออะลูมิเนียมอัลคิลเฮไลด์) ส่วนสารเร่งร่วมที่ใช้จะเป็นสารพวกที่สามารถให้โปรตอนหรือสารที่ให้คาร์บอนประจุบวก (เช่น กรดซัลฟูริก น้ำ และอัลคิลเฮไลด์) โดยประจุบวกเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แท้จริงที่เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์

แม้ว่าที่ปลายสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลังโตจะมีลักษณะเป็นประจุบวก แต่ในการสังเคราะห์อาจจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นได้ซึ่งเป็นผลมาจากความไม่เสถียรของประจุบวก ตัวอย่างเช่น อะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง เบต้า-คาร์บอนของอะคริเลตอาจจะหลุดออกมาส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่สู่โมเลกุลอื่นๆ ในระบบ เช่น มอนอเมอร์ เคาน์เตอร์ไอออน และพอลิเมอร์ ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคทไอออนอาจจะเป็นพอลิเมอไรเซชันแบบมีชีวิตในบางสภาวะบางกรณีจึงทำให้สามารถใช้กลไกดังกล่าวในการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมที่มีโครงสร้างแบบบล็อกที่เกี่ยวข้องได้ [36] ตัวอย่างเช่น ในกรณีที่ใช้ไดคิวมิลเมธิลอีเทอร์ร่วมกับไทเทเนียมคลอไรด์ ในการสังเคราะห์พอลิไอโซบิวทิลีน ดังกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบแคทไอออน แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากเมธิลสไตรีนและไอโซบิวทิลีน [37]

2.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่ถูกควบคุม

(Controlled free radical polymerization; CFRP)

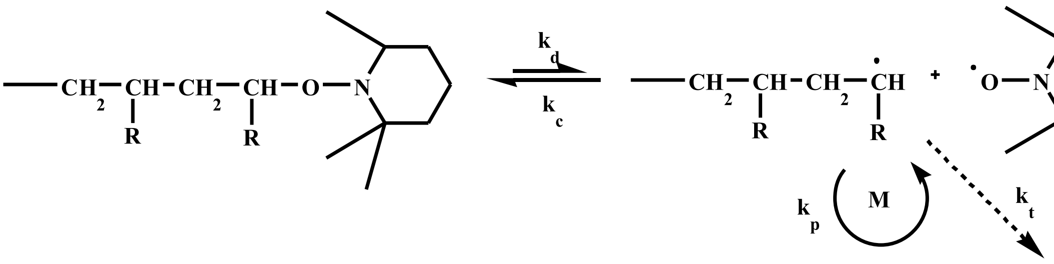
ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่ถูกควบคุมถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อลดข้อจำกัดของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ (Free radical polymerization) โดยปฏิกิริยา CFRP จะอาศัยหลักการของการปกป้องอนุมูลอิสระที่บริเวณปลายสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลังโตเพื่อลดโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่หรือปฏิกิริยาขั้นยุติ [32, 34] แต่ในขณะเดียวกันการปกป้องที่ตำแหน่งดังกล่าวจะต้องไม่ทำให้อนุมูลอิสระที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ถูกทำลายหรือทำให้สูญเสียความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไปโดยสิ้นเชิง

วิธีการที่สำคัญในการปกป้องตำแหน่งที่ว่องไวดังกล่าวคือการเติมสาร capping agent ลงไป โดยสาร capping agent ดังกล่าวจะทำปฏิกิริยารวมตัวกับอนุมูลอิสระของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดในปฏิกิริยาในลักษณะที่ผันกลับได้ โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่ถูกควบคุมสามารถแบ่งเป็นเทคนิคต่างๆ ตามชนิดและลักษณะของ capping agent [32, 33] ได้ดังนี้

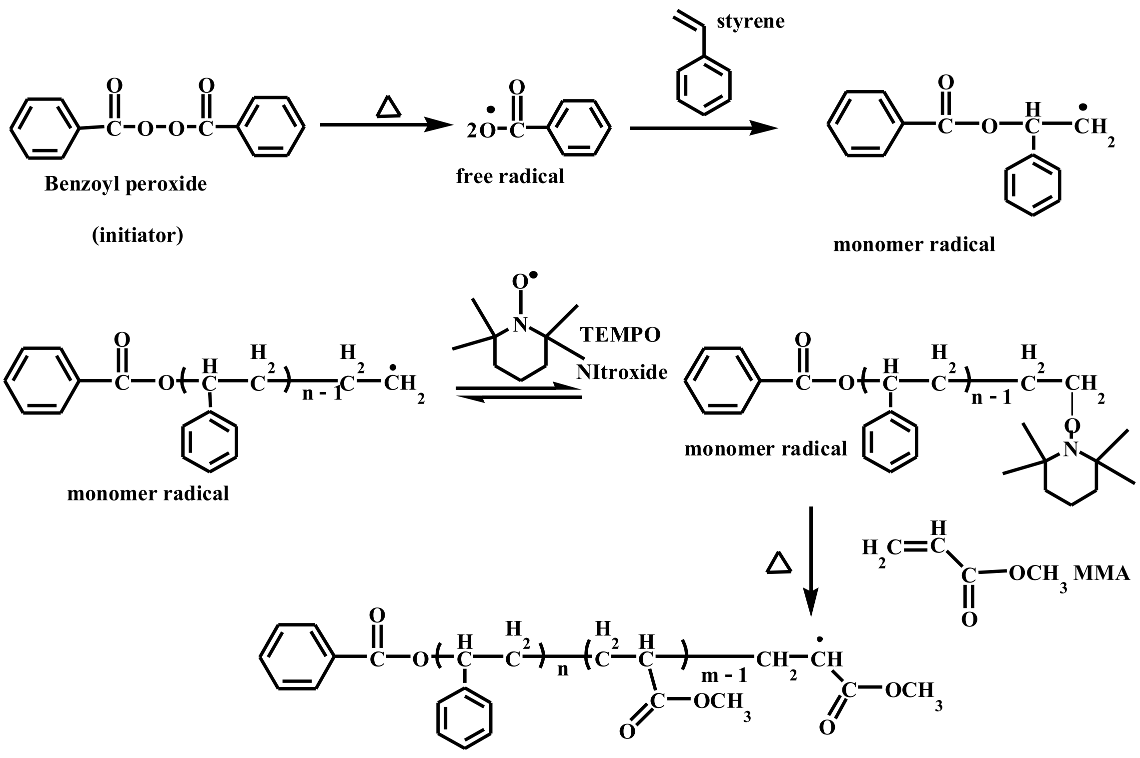
2.3.3.1 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลาง

(Nitroxide mediated polymerization; NMP)

สารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านกลไกการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลางจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยาและสารประกอบไนทรอกไซด์ซึ่งจะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระที่มีความเสถียรและสามารถทำหน้าที่เป็นตัว capping agent โดยจะจับกับอนุมูลอิสระของสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังโตในลักษณะที่ผันกลับได้ (รูปที่ 2.8) ดังนั้นปฏิกิริยาดังกล่าวจึงสามารถนำไปสู่ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกได้ ดังตัวอย่างของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากสไตรีนและเมธิลเมธาคริเลตผ่านกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบ NMP (รูปที่ 2.9) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์และใช้สาร 2, 2, 6, 6-เตตระเมธิล-1-ไพเพอริดินออกซิล (TEMPO) เป็น capping agent

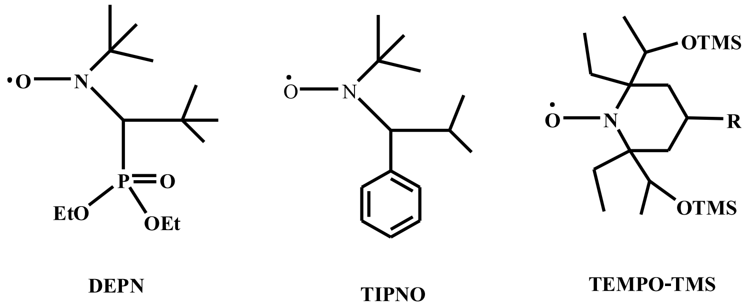


รูปที่ 2.8 การเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านกลไกการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลาง [38]



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกโดยผ่านกลไกแบบ NMP [39]

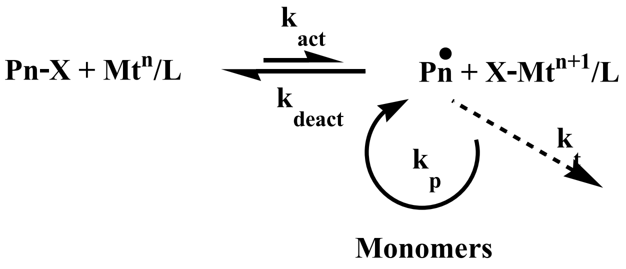
แม้ว่าการเกิดพอลิเมอร์โดยผ่านการใช้สารไนทรอกไซด์เป็นตัวกลาง จะมีข้อดีคือสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำและสามารถเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกได้ แต่การใช้เทคนิคดังกล่าวก็มีข้อจำกัด กล่าวคือต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง คืออยู่ในช่วง 145 ถึง 155 องศาเซลเซียส [40] ทั้งนี้เพื่อให้ตัวเริ่มปฏิกิริยาแตกตัว ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมในด้านของการสังเคราะห์สำหรับมอนอเมอร์ที่มีจุดเดือดต่ำอาจจะเกิดปฏิกริยาโยกย้ายสายโซ่ที่อุณหภูมิสูง (เช่นไดบิวทิลอิทาโคเนตจะเกิดปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 60 องศาเซลเซียส) [41] และนอกจากนั้นตัวไนทรอกไซด์บางชนิด เช่น TEMPO มีราคาค่อนข้างสูง [42] อย่างไรก็ตามนอกจาก TEMPO แล้วยังมีสาร capping agent ชนิดอื่นๆ เช่น เทอร์เทียรีบิวทิลไอโซโพรพิลฟีนิลไนทรอกไซด์ (TIPNO) นอร์มอลเทอร์เทียรีบิวทิล-นอร์มอล (1-ไดเอทิลฟอสโฟโน-2 ,2-ไดเมธิลโพรพิล)ไนทรอกไซด์ (DEPN) และ TEMPO-ทรานส์-2, 6-ไดเอทิล-2, 6-บิส(1-ไตรเมธิลซิลานอกซีเอทิล)-1-(1-ฟีนิลเอทอกซี)ไพเพอริดีน-นอร์มอล-อ็อกซี (TEMPO-TMS) เป็นต้น โดยมีโครงสร้างทางเคมีแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 โครงสร้าง capping agent ที่ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบ NMP [32]

2.3.3.2 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (ATRP)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ ซึ่งเกิดขึ้นกับอัลคิลเฮไลด์ (ทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา) โดยมีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันเป็นสารเร่งปฏิกิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีผลทำให้เกิดการโยกย้ายของอะตอมเฮไลด์ จากโมเลกุลของอัลคิลเฮไลด์ไปยังสารประกอบโลหะทรานสิชันผลที่เกิดขึ้นคือได้อนุมูลอิสระของหมู่อัลคิลและสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันที่มีเลขโคออดิเนตสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11 [43] ตัวอย่างสารอัลคิลเฮไลด์ เช่น 2-โบรโมไอโซบิวทิเลต, บิส(2-[2-โบรโมไอโซบิวทิลริลอ็อกซี]เอทิล) เป็นต้น

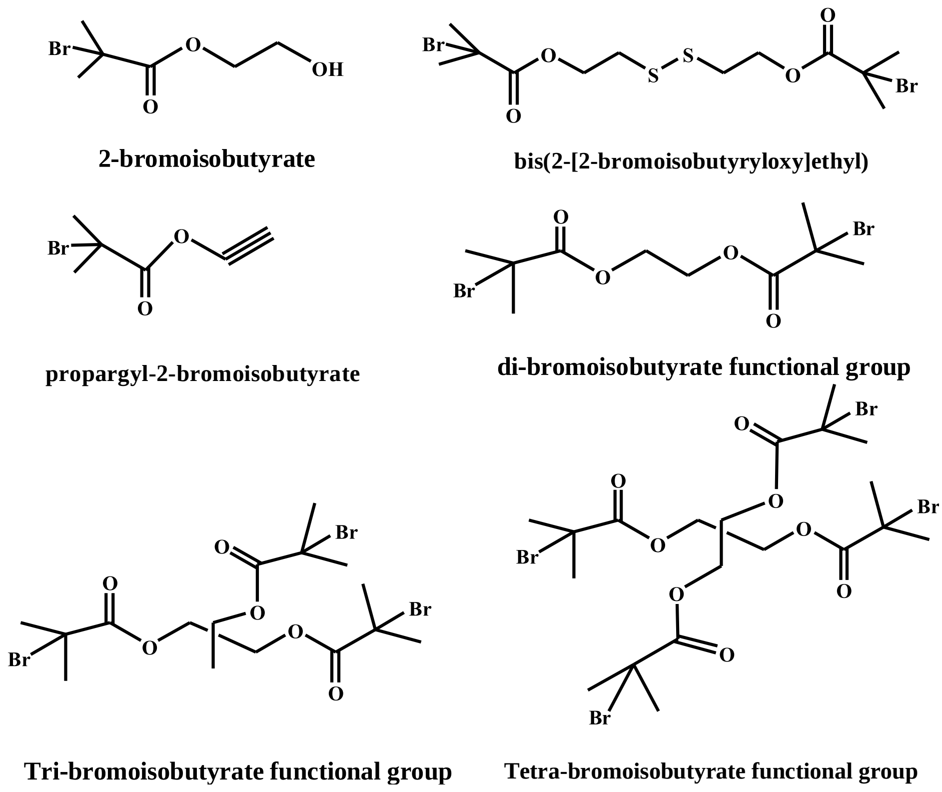


รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP

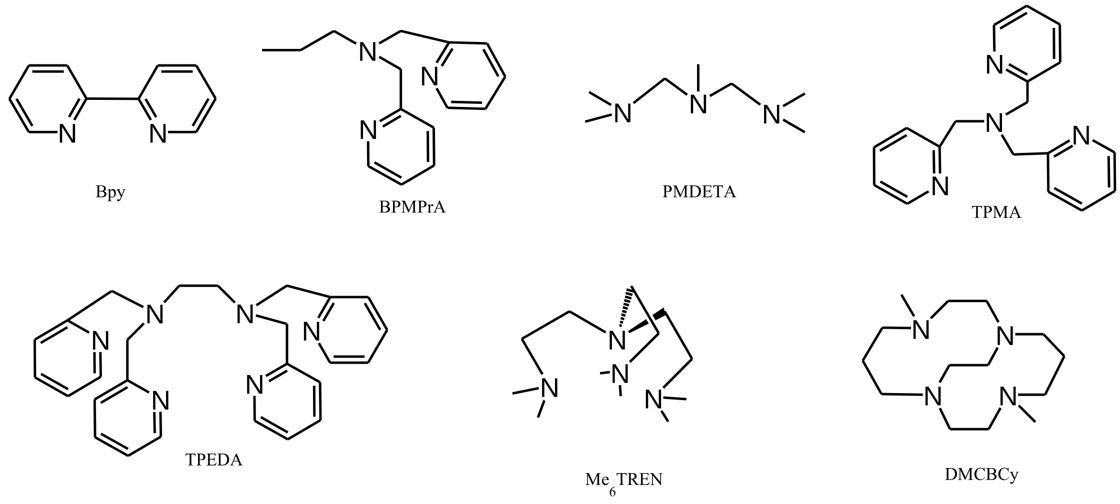
ซึ่งอนุมูลอิสระของหมู่อัลคิลที่เกิดขึ้นก็จะกระตุ้นให้มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้นและขั้นแผ่ขยายส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระของสายโซ่ที่กำลังเติบโต โดยมีอะตอมเฮไลด์ นั้นทำหน้าที่เสมือน capping agent จากลักษณะการเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์พร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาผันกลับนั้นทำให้ปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่และปฏิกิริยาขั้นยุติเกิดได้น้อยลง

ตัวอย่างของโลหะทรานสิชันที่นิยมใช้สำหรับปฏิกิริยา ATRP ได้แก่ คอปเปอร์โบรไมด์และ/หรือคอปเปอร์คลอไรด์ ซึ่งมักจะใช้ร่วมกับลิแกนด์ เช่น ไบพิริดีนและสารประกอบเอมีน เช่น เพนตะเมธิลไดเอทิลลีนไตรเอมีน (PMDETA) เตตระเมธิลเอทิลลีนไดเอมีน (TMEDA) และ ทริส[(2-ไดเมธิล-

อะมิโน)เอทิล]เอมีน (Me_6TREN) เป็นต้น โดยโครงสร้างของตัวเริ่มปฏิกิริยาและลิแกนด์ชนิดต่างๆ ที่ถูกใช้ในระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ ATRP แสดงดังรูปที่ 2.12 และ 2.13 ตามลำดับ



รูปที่ 2.12 โครงสร้างตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบ ATRP [32]

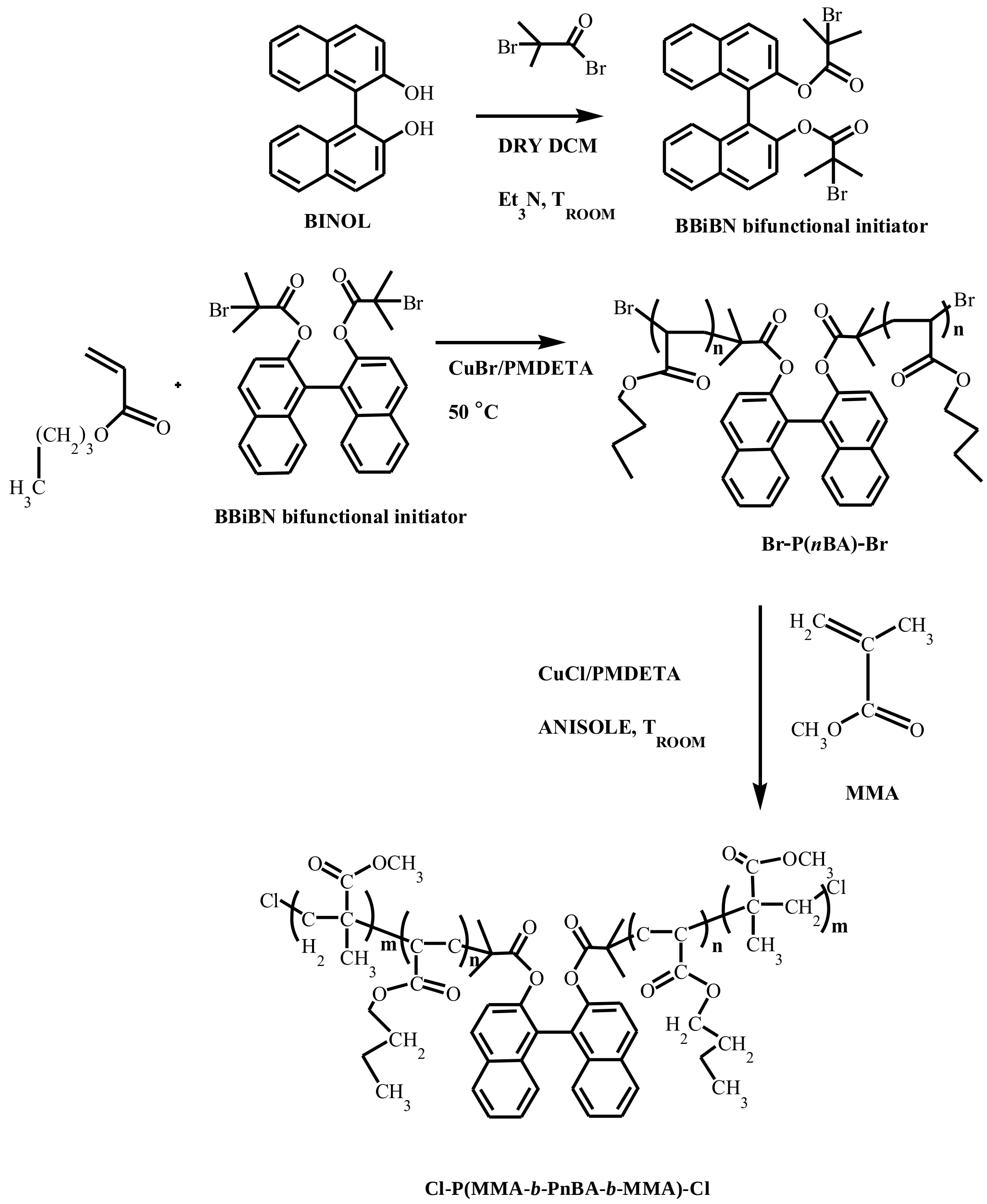


รูปที่ 2.13 โครงสร้างลิแกนด์ชนิดต่างๆ ที่ใช้ในระบบการสังเคราะห์แบบ ATRP [32]

นอกจากนั้นแล้วในระบบ ATRP ยังนิยมใช้ตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งการเลือกตัวทำละลายมีความสำคัญอย่างมากสำหรับการสังเคราะห์เนื่องจากระบบจะต้องสามารถละลายสารตั้งต้น มอนอเมอร์ และสารเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้สารละลายเนื้อเดียวกัน มิเช่นนั้นปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะไม่สามารถเกิดได้ อย่างไรก็ตามมีข้อควรระวังตัวทำละลายอาจจะมีส่วนทำให้ระบบเกิดปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่ ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลสูง และอัตราการเกิดปฏิกิริยายังต่ำกว่าเมื่อเทียบกับระบบการสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk polymerization)[44]

กล่าวโดยสรุปแล้วข้อดีของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP คือ สามารถเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกภายใต้เงื่อนไขที่ไม่ยุ่งยากจนเกินไปนักเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนและสามารถทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องได้และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์อิสระแบบถูกควบคุมแบบอื่นๆ

ด้วยเหตุผลดังกล่าวปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP จึงถูกนำมาใช้เตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกชนิดต่างๆ เช่น สไตรีน อะคริโลไนไตรล์ และมอนอเมอร์ในตระกูลอะคริเลต [32] โดยตัวอย่างกลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากบิวทิลอะคริเลตและเมธิลเมธาคริแบบ ATRP แสดงได้ดังรูปที่ 2.14



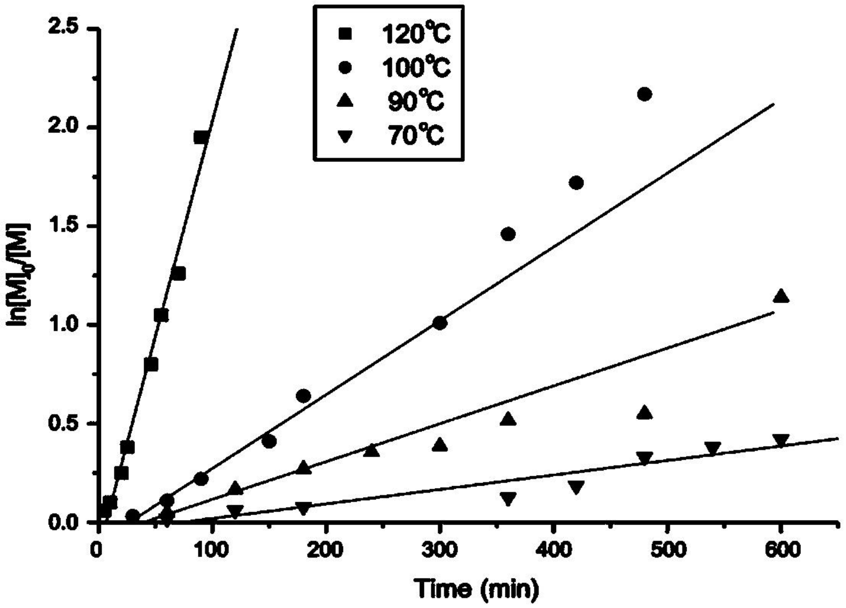
รูปที่ 2.14 กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากบิวทิลอะคริเลตกับเมธิลเมธาคริเลตแบบ ATRP [45]

ผลกระทบของตัวแปรในการทำปฏิกิริยา ATRP กับปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล

ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ ATRP นั้นมีด้วยกันหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา (สารประกอบโลหะทรานสิชันและลิแกนด์) เป็นต้น โดยปัจจัยดังกล่าวจะส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ ในด้านของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ และน้ำหนักโมเลกุล เป็นต้น โดยมีตัวอย่างและรายละเอียดดังต่อไปนี้

อุณหภูมิและเวลา

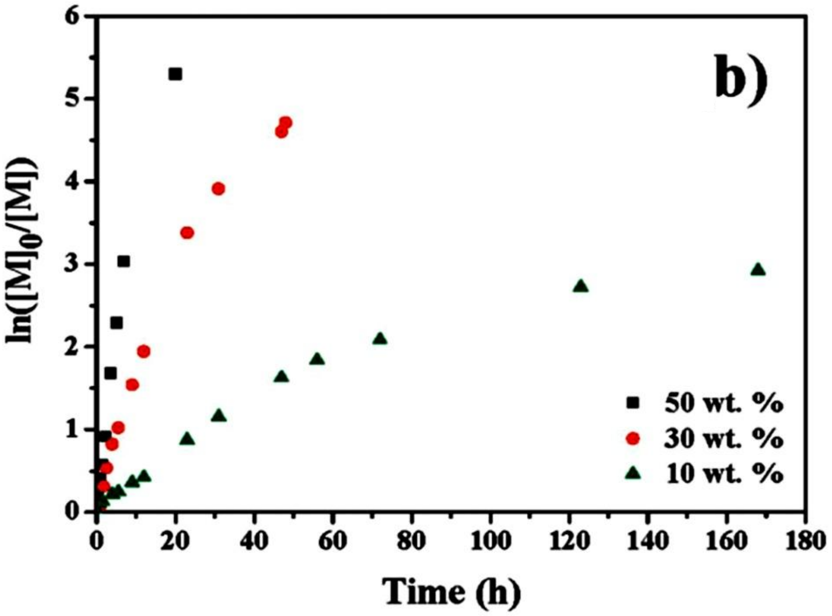
ส่วนใหญ่แล้วปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP จะเกิดได้เร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากตัวเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวได้เร็วที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น เช่น การสังเคราะห์พอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลต (PHDA) ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (โดยอุณหภูมิที่ทำการสังเคราะห์ คือ 120, 100, 90 และ 70 องศาเซลเซียส) [46] เมื่อปฏิกิริยาเกิดได้ดีจะส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลสูงตามไปด้วย



รูปที่ 2.15 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์แบบ ATRP ของพอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลต [46]

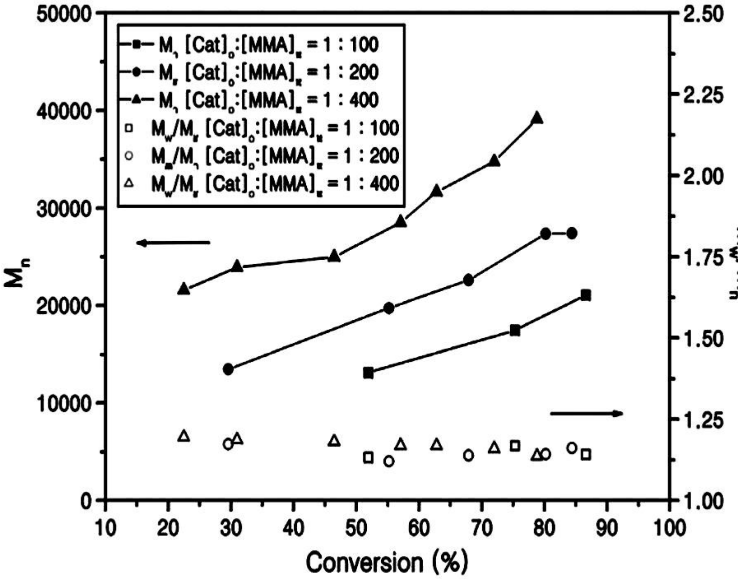
ความเข้มข้นของมอนอเมอร์

ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในระบบปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ มีผลต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ กล่าวคือระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูง จะส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ขั้นแผ่ขยาย (Propagation) จึงทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลสูง เช่น การสังเคราะห์พอลิเมธิลเมธาคริเลต โดยใช้มอนอเมอร์ที่ความเข้มข้นเท่ากับร้อยละ 50, 30 และ 10 พบว่าระบบที่มีความเข้มข้นสูงกว่าจะมีอัตราการเกิดพอลิเมอร์ที่สูงกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 อิทธิพลความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP ของพอลิเมธิลเมธาคริเลต [47]

รูปที่ 2.17 แสดงน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมธิลเมธาคริเลต ที่มีการสังเคราะห์โดยใช้มอนอเมอร์ที่ความเข้มข้นต่างกัน [48] พบว่าที่พอลิเมอร์จากสภาวะการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงกว่าจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ซึ่งเป็นไปตามเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้น

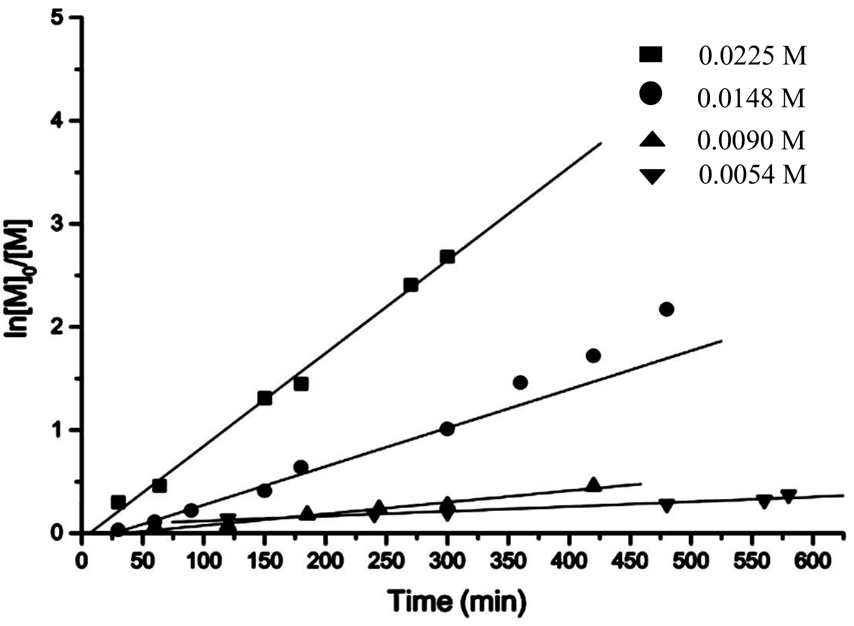


รูปที่ 2.17 อิทธิพลความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมธิลเมธาคริเลตในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP [48]

ตัวเริ่มปฏิกิริยา

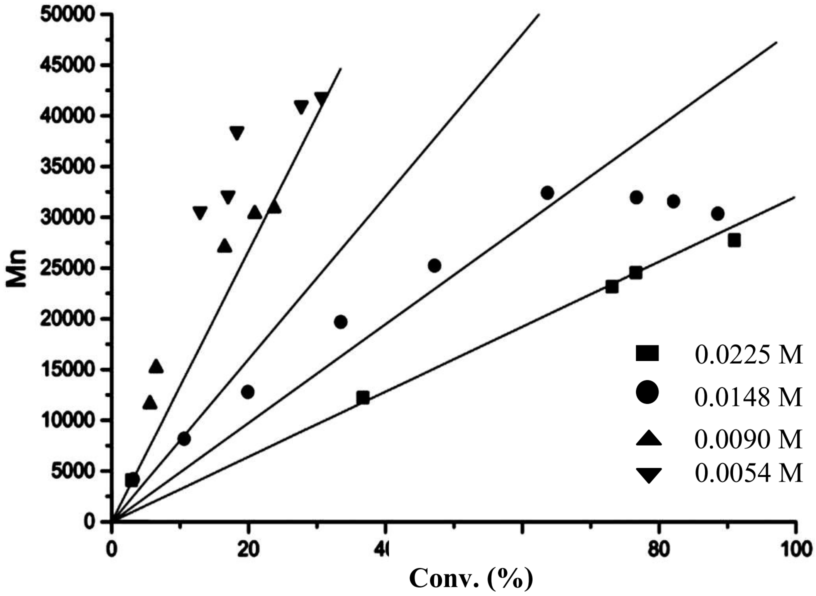
โดยทั่วไปแล้วตัวเริ่มปฏิกิริยาประเภทอัลคิลโบรไมด์และอัลคิลคลอไรด์ที่ถือว่าเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ได้ดีสำหรับระบบการสังเคราะห์แบบ ATRP [43] นอกจากนั้นในการเลือกตัวเริ่มปฏิกิริยานั้นควรคำนึงถึงโครงสร้างเคมีของหมู่อัลคิลด้วยกล่าวคือปฏิกิริยาควรมีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างมอนอเมอร์ที่จะทำการสังเคราะห์ เช่น มอนอเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ในโครงสร้างจะเลือกตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีหมู่เอสเทอร์คล้ายกัน เช่น ไดเมธิล-2.6-ไดโบรโมเฮปเทนไดโอต (DMDBHD) นอกจากนี้จำนวนหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของตัวเริ่มปฏิกิริยายังเป็นตัวกำหนดโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้ เช่น พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก สตาร์-พอลิเมอร์ เป็นต้น [49]

ในแง่ของปริมาณที่ใช้หากมีการเติมตัวเริ่มปฏิกิริยาเข้าไปมากจะเสมือนเป็นการเพิ่มตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้นตามไปด้วย เช่น การสังเคราะห์พอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลต (PHDA) โดยใช้เอทิล-2-โบรโมโพรพริโอเนต (EBP) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาพบว่าที่ปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สูงขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Propagation rate) สูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.18 [46]



รูปที่ 2.18 ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของพอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลตในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP [46]

อย่างไรก็ตามหากมีปริมาณของตัวเริ่มปฏิกิริยามากเกินอาจจะทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ เนื่องจากตำแหน่งของเกิดปฏิกิริยาที่มากเกินไปอาจจะส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันเองของอนุมูลอิสระที่ปลายสายโซ่โมเลกุล จึงทำให้ตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาลดลงและเป็นการหยุดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ ดังนั้นในทางปฏิบัติจึงจำเป็นต้องเติมตัวเริ่มปฏิกิริยาในสัดส่วนที่เหมาะสม ตัวอย่างเช่น ในการสังเคราะห์พอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลต (PHDA) โดยใช้ เอทิล-2-โบรโมโพรพริโอเนต (EBP) ทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา พบว่าระบบที่มีปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาน้อยกว่า (0.0054 โมลต่อลิตร) ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์สูงกว่า (มีค่าประมาณ 42,500 กรัม/โมล ที่ค่าการแปรผันของมอนอเมอร์ (Conversion) เท่ากับร้อยละ 30) ในขณะที่ระบบที่มีปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มากกว่า (0.0225 โมลลาร์ มีค่าประมาณ 7,500 กรัม/โมล ที่ค่าการแปรผันของมอนอเมอร์ (Conversion) เท่ากับร้อยละ 30) (รูปที่ 2.19)



รูปที่ 2.19 ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลตในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP [46]

ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา

ในทำนองเดียวกันโดยทั่วไปแล้วพบว่าปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาที่มากจะทำให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์หรือปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดได้มาก จึงส่งผลให้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่อย่างไรก็ตามในกรณีที่ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปอาจจะทำให้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ทำให้สายโซ่โมเลกุลหยุดการโตเนื่องจากอาจจะมีอนุมูลอิสระมาจับที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ ตัวอย่างเช่น ในการสังเคราะห์พอลิเมธิลเมธาคริเลต (ตารางที่ 2.2) [50] พบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลตามปริมาณของ

คอปเปอร์โบรไมด์ แต่เมื่อปริมาณของคอปเปอร์โบรไมด์เพิ่มขึ้นเท่ากับ 3.45 มิลลิโมล พบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลลดลง

ตารางที่ 2.2 ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ น้ำหนักโมเลกุลและค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมธิลเมธาคริเลตที่ใช้คอปเปอร์โบรไมด์ปริมาณต่างๆ [50]

คอปเปอร์โบรไมด์ (มิลลิโมล)	ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)	M_n (กรัม/โมล)	M_w (กรัม/โมล)	M_w/M_n
1.15	4.2	1,844	2757	1.5
1.72	20.5	12,397	23,977	1.9
2.30	25.0	12,772	29,027	2.3
2.87	20.8	13,048	36,959	2.8
3.45	6.1	5874	14,057	2.4

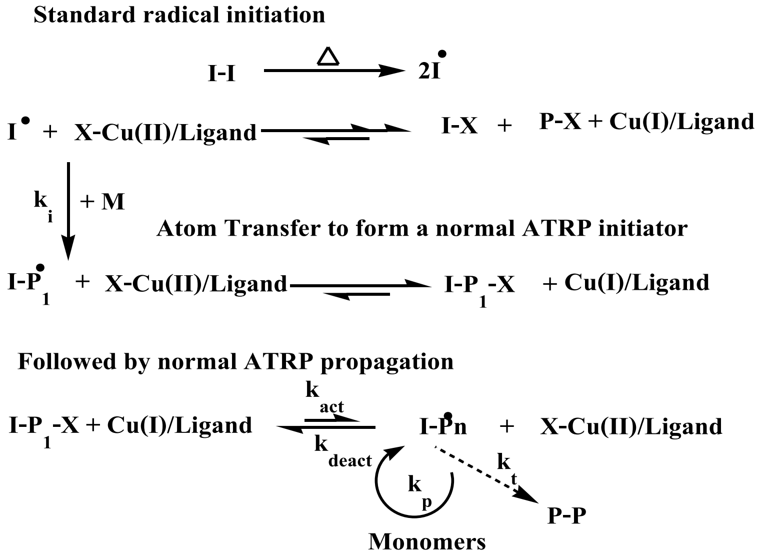
สภาวะการสังเคราะห์: PMDETA 2.3 มิลลิโมล MMA 25 มิลลิลิตร [MMA] = 40% v/v ในโทลูอีน 90 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

2.3.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP

ระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ reverse ATRP เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างสารอัลคิลเฮไลด์กับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันคล้ายกับระบบ ATRP แบบปกติ ยกเว้นชนิดของสารประกอบคอปเปอร์ ซึ่งเปลี่ยนเป็นสารประกอบเฮไลด์ของโลหะทรานสิชันที่มี เลขออกซิเดชันเท่ากับสอง เช่น เปลี่ยนจาก CuBr เป็น $CuBr_2$ เป็นต้น และใช้ร่วมกับตัวเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวเป็นอนุมูลอิสระได้ด้วยความร้อน เช่น อะโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (AIBN) จากนั้นอนุมูลอิสระจะเข้าจับกับมอนอเมอร์เกิดการโตของสายโซ่โมเลกุลดังกล่าว ส่งผลให้สารประกอบ CuX_2 เปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบ CuX ซึ่งสามารถชักนำปฏิกิริยา ATRP แบบปกติให้เกิดขึ้นต่อไปควบคู่ไปกับการเกิดปฏิกิริยาโยกย้ายอะตอมของเฮไลด์ที่มาจับบริเวณปลายสายโซ่โมเลกุลดังกล่าว เพียงแต่อะตอมของเฮไลด์มาจากสารประกอบคอปเปอร์ (II) เฮไลด์ (เช่น $CuCl_2$ หรือ $CuBr_2$) มิได้มาจากตัวเริ่มปฏิกิริยาประเภทอัลคิลเฮไลด์ โดยกลไกปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ reverse ATRP แสดงในรูปที่ 2.20

ระบบการสังเคราะห์ดังกล่าวมีข้อดีในด้านของการที่สามารถป้องกันการสูญเสียสารประเฮไลด์ของโลหะทรานสิชันจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทั้งนี้เนื่องจากสารคอปเปอร์ (II) ที่ใช้ในระบบมีความว่องไวต่อออกซิเจนน้อยกว่าสารประกอบคอปเปอร์ (I)

อย่างไรก็ตามมีข้อสังเกตว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ reverse ATRP จะไม่สามารถใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมที่มีโครงสร้างแบบไตรบล็อกได้ เนื่องจากหมู่ปลายสายโซ่ของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครขาด capping agent ยกเว้นจะดำเนินปฏิกิริยาทั้งสิ้น 3 ขั้นตอน คือ การสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ร่วมแบบไดบล็อกและไตรบล็อก ตามลำดับ

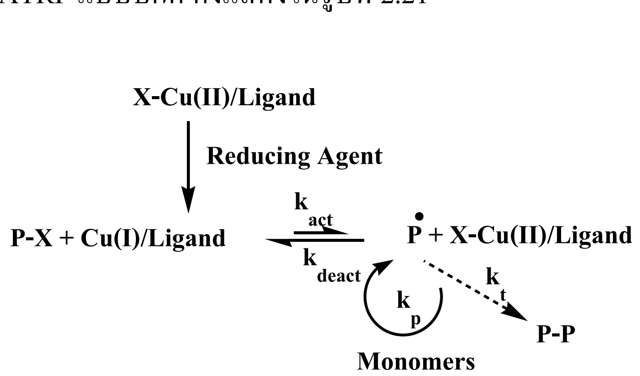


รูปที่ 2.20 กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP [51]

2.3.3.4 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ARGET-ATRP

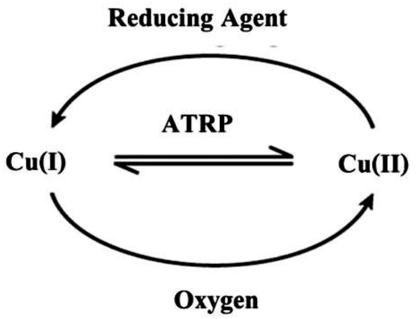
(Activator regenerated by electron transfer)

ในทำนองเดียวกันปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ARGET-ATRP เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างสารอัลคิลเฮไลด์กับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชัน เช่นเดียวกับระบบ ATRP แบบปกติ อย่างไรก็ตามระบบปฏิกิริยาแบบแรกจะมีการเติมสารรีดิวซ์เข้าไปในปฏิกิริยาพร้อมกับสารประกอบเฮไลด์ของโลหะทรานสิชันที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2 เช่น $CuBr_2$ โดยสารรีดิวซ์จะทำหน้าที่เปลี่ยนสารประกอบ $CuBr_2$ เป็นสารประกอบ CuBr ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเช่นเดียวกับระบบ ATRP แบบปกติ ดังแสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบ ARGET-ATRP [52]

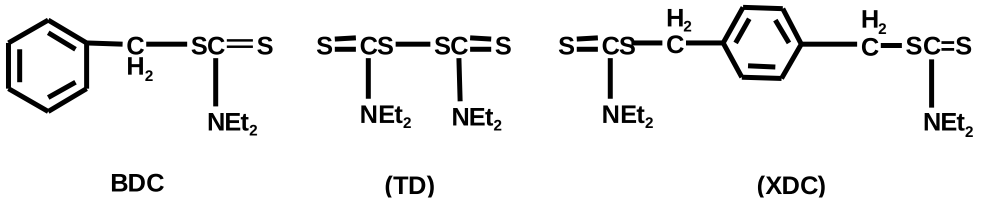
สำหรับตัวอย่างสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ เช่น ทิน(II)-2-เอทิลเฮกซะโนเอท ($Sn(EH)_2$) กรดแอสคอบิก กลูโคส ไฮดราซิน (N_2H_4) ฟีนิลไฮดราซิน ($C_6H_8N_2$) เป็นต้น [52]
ซึ่งการที่มีสารรีดิวซ์ในระบบการสังเคราะห์ดังกล่าว จะช่วยลดข้อจำกัดของการสังเคราะห์ในระบบ ATRP แบบปกติที่อาจจะมีการสูญเสียสารประกอบเฮไลด์ของโลหะทรานสิชันที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 1 เช่น CuBr ไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยออกซิเจนที่อาจจะปนเปื้อนอยู่ในระบบ ส่งผลให้ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินต่อไปได้ (ดังรูปที่ 2.22) และด้วยเหตุผลข้างต้นจึงทำให้ปริมาณสารประกอบคอปเปอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ARGET-ATRP จึงน้อยกว่าที่ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ ATRP แบบปกติ [49]



รูปที่ 2.22 การเปลี่ยนคอปเปอร์ (II) (Cu^{II}) ให้กลับมาเป็นคอปเปอร์ (I) (Cu^{I}) ของ สารรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นในระบบ ARGET-ATRP [53]

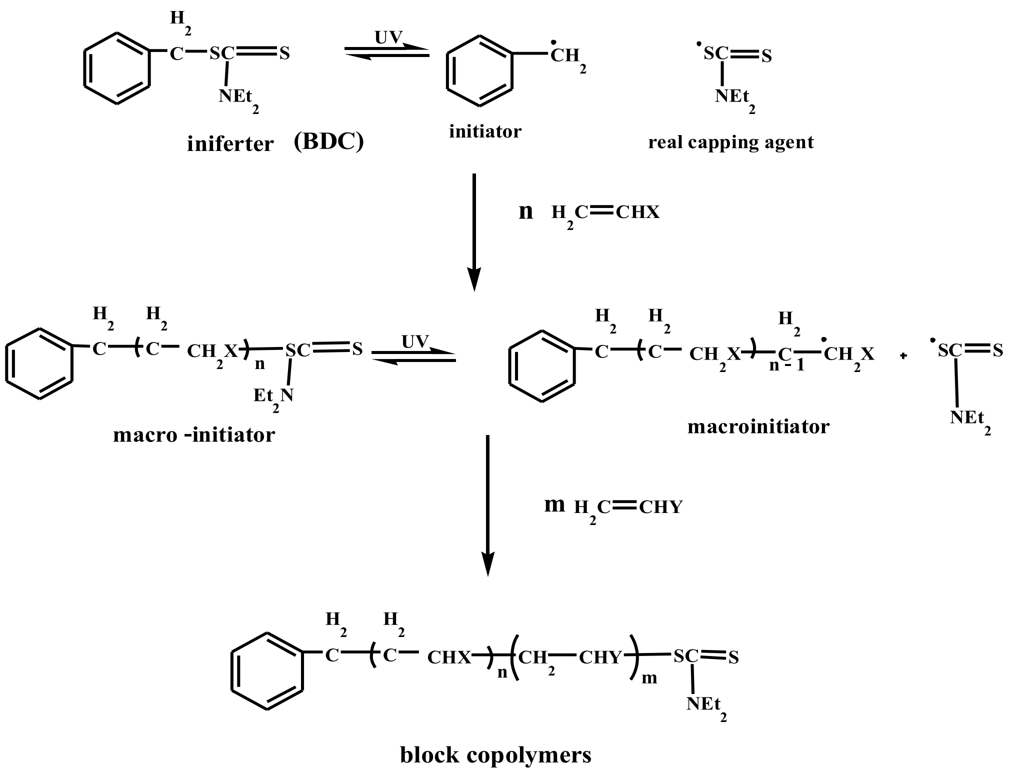
2.3.3.5 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยใช้สารอินนิเฟอร์เตอร์ (Iniferter polymerization)

อินนิเฟอร์เตอร์ หมายถึงสารที่ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ตัวโยกย้ายสายโซ่ (Chain transfer agent) และตัวยุติปฏิกิริยา (Terminator) ในโมเลกุลเดียวกัน ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสารดังกล่าวมักเป็นสารประกอบอินทรีย์ซัลไฟด์ เช่น เตตระเอธิลไธยูแรมไดซัลไฟด์ (TD) เบนซิลไดเอธิลไดไธโอคาร์บาเมต (BDC) ไซลีนิลบิสไดเอธิลไดไธโอคาร์บาเมต (XDC) และฟีนิลอะโซไตรฟีนิลมีเทน เป็นต้น (รูปที่ 2.23)



รูปที่ 2.23 โครงสร้างเคมีของอินนิเฟอร์เตอร์บางชนิด [32]

ซึ่งเมื่อได้รับพลังงานแสงสารอินนิเฟอร์เตอร์จะสามารถแตกตัวที่พันธะ C-S หรือ S-S ให้อนุมูลอิสระ 2 ชนิด ยกตัวอย่างเช่น เบนซิลไดเอทิลไดไธโอคาร์บาเมท (BDC) เมื่อแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระจะได้อนุมูลอิสระของหมู่เบนซิล (Benzyl radical) ซึ่งเป็นตัวว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและอนุมูลอิสระของหมู่ไดเอทิลไดไธโอคาร์บาเมท (DC radical) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวยุติปฏิกิริยา โดยจะไปจับกับอนุมูลอิสระบนสายโซ่ พอลิเมอร์ที่กำลังโตส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลที่กำลังโตนั้นไม่ว่องไวอีกต่อไป แต่อย่างไรก็ตามเมื่อมีการกระตุ้นด้วยพลังงาน เช่น ความร้อนหรือแสง พันธะที่เชื่อมระหว่างสายโซ่โมเลกุลกับไดไธโอคาร์บาเมทอยู่นั้นจะถูกทำลายและเกิดเป็นสายโซ่อนุมูลอิสระที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอีกครั้ง โดยการเกิดปฏิกิริยาด้วยกลไกปฏิกิริยาในลักษณะดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก ดังแสดงในรูปที่ 2.24



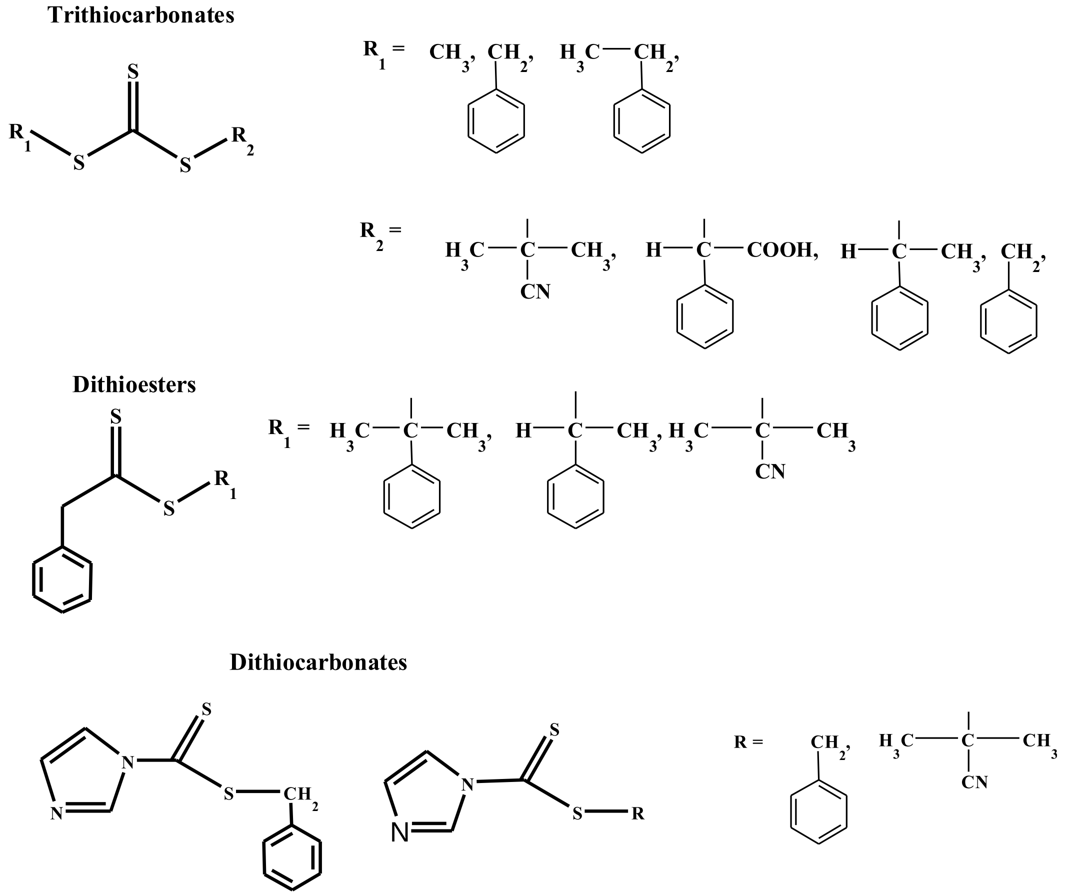
รูปที่ 2.24 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบบล็อกโดยใช้สารอินนิเฟอร์เตอร์ [32]

ข้อดีของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยใช้สารอินนิเฟอร์เตอร์ คือ สามารถเตรียมสามารถพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกได้ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูงโดยทั่วไปอยู่ในช่วงระหว่าง 2.20 ถึง 2.90 [54] เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระที่ถูกควบคุมอื่นๆ เช่น ปฏิกิริยาอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (มีค่าประมาณ 1.10 ถึง 1.20) [55]

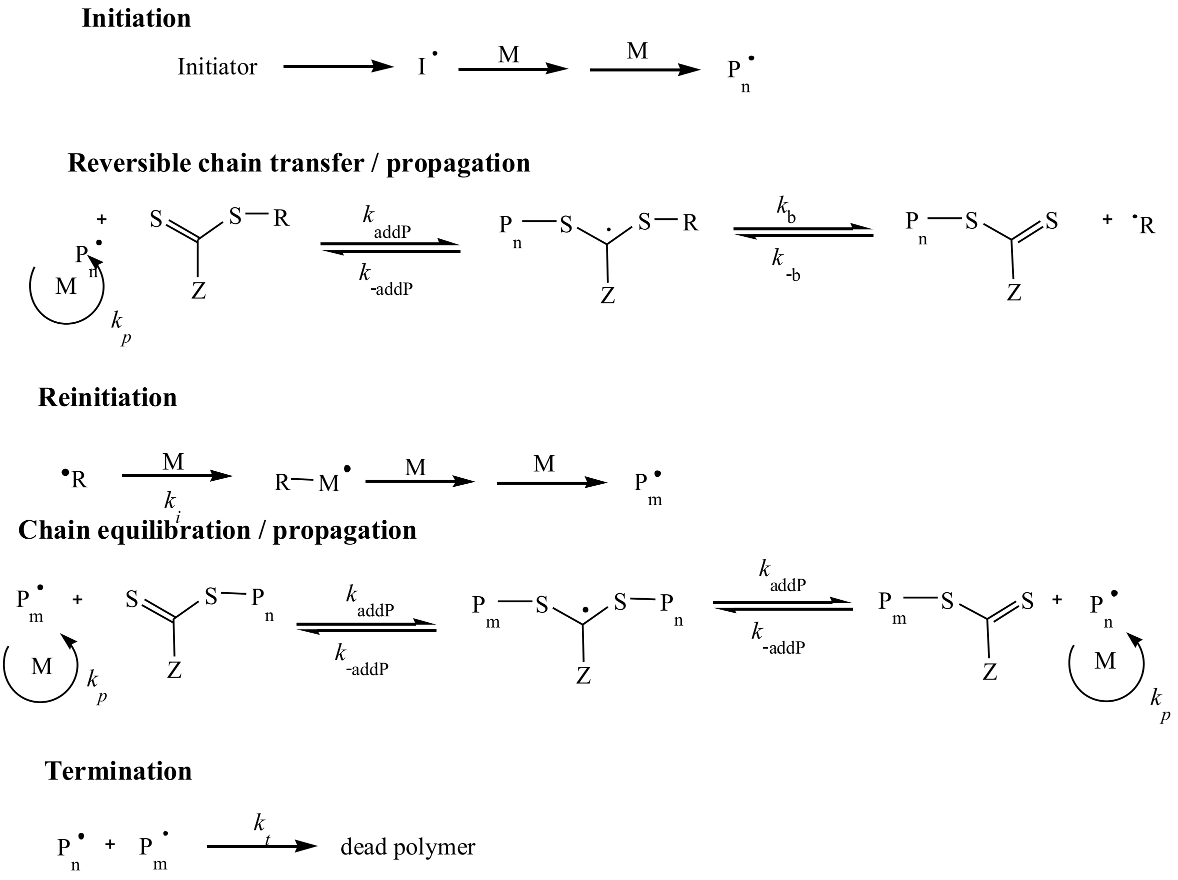
2.3.3.6 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ RAFT

(Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยกลไกแบบ RAFT เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบมีชีวิตชนิดหนึ่ง ซึ่งสาร capping agent ในที่นี้จะเป็นสารประกอบไธโอคาร์บอเนต (Thiocarbonate compound) ชนิดต่างๆ (รูปที่ 2.25) โดยปฏิกิริยาเริ่มจากการแตกตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นอนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เกิดเป็นสายโซ่โมเลกุลที่กำลังเติบโต สายโซ่ดังกล่าวเข้าจับกับสาร capping agent ทำให้เกิดการโยกย้ายของอนุมูลอิสระไปยังอะตอมคาร์บอนที่อยู่ตรงกลาง (Carbon-center radical) แล้วเกิดการโยกย้ายของอนุมูลอิสระต่อไปทำให้หมู่ฟังก์ชันที่อยู่ถัดจากอะตอมคาร์บอนในตำแหน่งเบต้าเกิดการหลุดออก (β-scission) เป็นอนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เกิดเป็นสายโซ่โมเลกุลที่กำลังเติบโต จากนั้นปฏิกิริยาก็จะเกิดในลักษณะเดียวกันสลับไปมา (ดังรูปที่ 2.26) ด้วยลักษณะการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจึงสามารถที่จะใช้ใน การเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกได้



รูปที่ 2.25 ชนิด capping agent ในระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบ RAFT [32]



รูปที่ 2.26 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบ RAFT [56]

ข้อดีของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ RAFT คือ พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลต่ำ กล่าวคือมีค่าอยู่ระหว่าง 1.15 ถึง 1.20 [57] นอกจากนั้นตัวทำละลายที่ใช้ในระบบสามารถใช้ได้หลากหลายชนิดรวมทั้งน้ำด้วย และไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของสิ่งปนเปื้อนหรือออกซิเจนที่จะเข้ามาทำให้ปฏิกิริยาเกิดการยุติลง [56] แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยระบบดังกล่าวยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความเสถียรของสาร RAFT agent โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระบบที่ต้องใช้เวลานาน และนอกจากนี้ในระหว่างการแตกตัวของสาร capping agent หรือสารจำพวกไธโอคาร์บอเนตจะมีกลิ่นที่ฉุนมาก อีกทั้งยังมีสีที่ค่อนข้างเข้มซึ่งอาจจะไม่เหมาะกับการใช้งานของผลิตภัณฑ์ในบางประเภท ซึ่งต้องอาศัยขั้นตอนในการทำบริสุทธิ์ทั้งทางเคมีและทางกายภาพต่อไป [56]

บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยแบ่งเป็น 3 ส่วนคือ

1. การสังเคราะห์ไดอัลคิลอิทาโคเนตด้วยปฏิกิริยาการเตรียมเอสเทอริฟิเคชัน
2. การสังเคราะห์พอลิไดอัลคิลอิทาโคเนตด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคอลพอลิเมอไรเซชัน (ATRP) และการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์
3. การศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจากไดอัลคิลอิทาโคเนตชนิดต่าง ๆ โดยมีรายละเอียดของสารเคมี อุปกรณ์ และขั้นตอนการทดลอง ดังสรุปในหัวข้อที่ 3.1-3.2

3.1 การเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีในการทดลอง

3.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1.1 เครื่องแก้ว

- แท่งแก้วคน
- ขวดก้นกลมสามคอ
- วาล์วสามทาง
- กรวยกรอง
- กรวยแยกสาร
- บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- คอลัมน์โครมาโตกราฟี
- ขวดรูปชมพู่
- คอนเดนเซอร์
- หลอดเอ็นเอ็มอาร์ (NMR tube)

3.1.1.2 อุปกรณ์อื่นๆ

- เครื่องให้ความร้อนและกวนสารละลาย (Hot plate stirrer)
- กระดาษกรอง
- เข็มและหลอดฉีดยา
- แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
- จุกยางปิดปากขวด (Rubber septum)
- เทอร์โมมิเตอร์
- ลูกโป่ง

3.1.2 สารเคมีและขั้นตอนการทำบริสุทธิ์

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็นสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์มอนอเมอร์และพอลิเมอร์ ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์มอนอเมอร์

สารเคมี	**เกรด/ผู้จำหน่าย**	**คำย่อ/ สูตรเคมี**	**การใช้งาน**
เมธานอล	Analytical reagent, MERCK	CH_3OH	สารตั้งต้น
กรดอิทาโคนิก	Analytical reagent $\geq$ 99%, SIGMA-ALDRICH		สารตั้งต้น
กรดซัลฟิวริก	Analytical reagent $\geq$ 95-97%, MERCK	H_2SO_4	สารเร่งปฏิกิริยา
โซเดียมซัลเฟต	Analytical reagent, CARLO-ERBA	Na_2SO_4	สารกำจัดเกลือ
โซเดียมไฮดรอกไซด์	Analytical, MERCK	NaOH	สารปรับสภาพความเป็นเบส

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์

สารเคมี	เกรด/ผู้จำหน่าย	คำย่อ/สูตรเคมี	การใช้งาน
ไดเมธิลอิทาโคเนต	Analytical reagent 97%, SIGMA-ALDRICH	DMI	มอนอเมอร์
ไดบิวทิลอิทาโคเนต	Analytical reagent 96%, SIGMA-ALDRICH	DBI	มอนอเมอร์
เตตระไฮโดรฟูแรน	Analytical reagent, Fisher Scientific	THF	ตัวทำละลาย
ไดคลอโรมีเทน	Analytical reagent, Fisher Scientific	CH_2Cl_2	ตัวทำละลาย
คอปเปอร์โบรไมด์	Analytical reagent $\geq$ 98 %, Fluka	CuBr	สารเร่งในปฏิกิริยา
เพนตะเมธิลไดเอทิลีนไตรเอมีน	Analytical reagent 99%, SIGMA-ALDRICH	PMDETA	ลิแกนด์
ไดเมธิล-2,6-ไดโบรโมเฮปเทนไดโอด	Analytical reagent 97%, SIGMA-ALDRICH	DMDBHD	ตัวเริ่มปฏิกิริยา
แคลเซียมไฮไดรด์	Analytical reagent 90%, SIGMA-ALDRICH	CaH_2	สารดูดความชื้น
กรดอะซิติก	AR (anhydrous), SIGMA-ALDRICH	CH_3COOH	กำจัด CuO [58]
ดิวเทอเรเตตคลอโรฟอร์ม	99.8 % for NMR, MERCK	$CDCl_3$	ตัวทำละลาย
เมธานอล	commercial grade	CH_3OH	สารละลาย

3.1.3 เครื่องมือในการทดลอง

รายละเอียดของเครื่องมือสำหรับใช้ในการสังเคราะห์และวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ แสดงดังในตารางที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

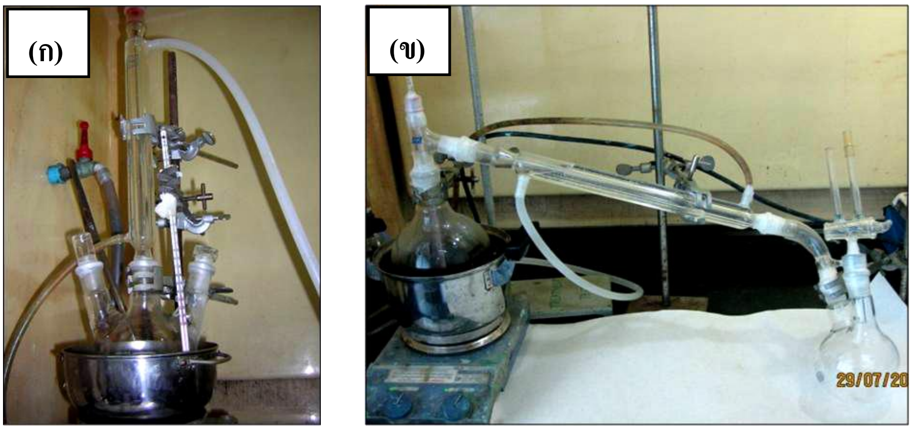
ตารางที่ 3.3 เครื่องมือสำหรับใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

เครื่อง	**รายละเอียดเครื่อง**
ปั๊มโรตารี	SACCO, model SC-1A, Denmark
เครื่องอบสุญญากาศ	Jeio tech vacuum oven, model OV-11, Korea
เครื่องชั่งละเอียด 3 ตำแหน่ง	METTLE TOLEDO, model ML 303E/01, Switzerland
เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง	METTLE TOLEDO, model ML 204/01, Switzerland
เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator)	Heidolph, model Laborota 4003 control, Germany

3.1.4 การทำบริสุทธิ์ตัวทำละลายและคอปเปอร์โบรไมด์

3.1.4.1 ขั้นตอนการทำให้ตัวทำละลายบริสุทธิ์

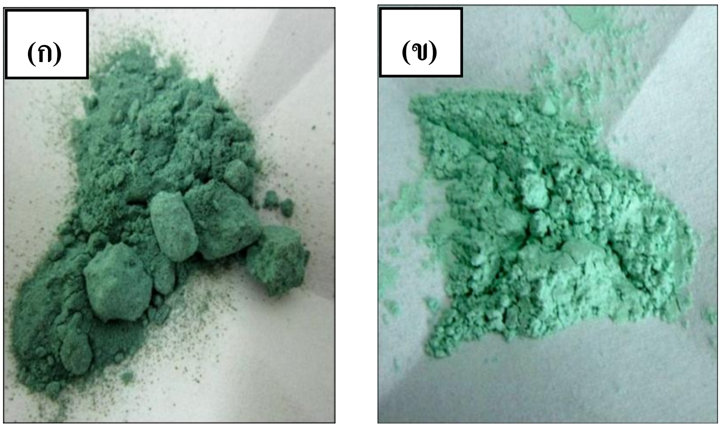
1. ใส่สารแคลเซียมไฮไดร์ดลงในขวดก้นกลมที่บรรจุตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก นำคอนเดนเซอร์ต่อกับขวดก้นกลม ทำการรีฟลักซ์สารละลายเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.1 (ก)
2. หลังจากครบ 24 ชั่วโมง ทำการกลั่นตัวทำละลายโดยจัดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 (ข)



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ (ก) และกลั่นตัวทำละลาย (ข)

3.1.4.2 ขั้นตอนการทำให้คอปเปอร์โบรไมด์บริสุทธิ์

1. นำคอปเปอร์โบรไมด์ (1 กรัม) ละลายกรดแอซิติก (10 มิลลิลิตร) เป็นเวลา 5 นาที สังเกตว่าสีของคอปเปอร์โบรไมด์จะเปลี่ยนจากสีเขียวอมเทาเป็นสีเขียวอ่อน ดังรูปที่ 3.2
2. เทกรดอะซิติกออกจากคอปเปอร์โบรไมด์ หลังจากนั้นล้างด้วยเมธานอลจำนวน 3 ครั้ง
3. นำสารดังกล่าวไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยทำการพ่นแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในภาชนะบรรจุแล้วปิดผนึกด้วยจุกยางปิดปากขวดพร้อมกับพันด้วยพาราฟิน



รูปที่ 3.2 คอปเปอร์โบรไมด์ก่อนทำให้บริสุทธิ์ (ก) และหลังทำให้บริสุทธิ์ (ข)

3.2 การสังเคราะห์มอนอเมอร์

1. เติมกรดอิทาโคนิกลงไปในขวดก้นกลมสามคอสำหรับทำปฏิกิริยา จากนั้นทำการพ่นแก๊สไนโตรเจน (Purging) สลับกับปั๊มอากาศออกเพื่อให้ภายในระบบเป็นสุญญากาศเป็นจำนวน 4 รอบ แล้วพ่นแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในขวดก้นกลมอีกครั้งโดยไม่มีการปั๊มอากาศออกมาเพื่อให้ปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะแก๊สไนโตรเจน และสังเกตการรั่วไหลของแก๊สในระบบจากการลดลงของขนาดลูกโป่ง เป็นเวลาประมาณ 30-60 นาที
2. เติมเมธานอลกับกรดซัลฟิวริกซึ่งละลายเข้ากันอยู่ในขวดรูปชมพู่ หลังจากนั้นใช้จุกยางปิดปากขวดปิดขวดรูปชมพู่พร้อมกับพันด้วยพาราฟิล์มทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารเพื่อให้สารละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกันพร้อมกับมีการพ่นแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่ออกซิเจน เป็นเวลา 30 นาที
3. เมื่อแน่ใจว่าระบบในขั้นตอนที่ 1 ไม่เกิดการรั่วไหลของแก๊สและอุณหภูมิที่ตั้งไว้ตรงกับอุณหภูมิของปฏิกิริยา (65 องศาเซลเซียส) แล้ว จึงทำการเติมสารละลายในขั้นตอนที่ 2 ลงไปในขวด

ก้นกลมสามคอโดยฉีดผ่านหลอดฉีดยา เข้าไปทางจุกยางปิดปากขวด ทำการกวน ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4. เมื่อหยุดปฏิกิริยาแล้ว ทำการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (เข้มข้น 33 ร้อยละโดยน้ำหนัก) เข้าไปในสารละลายเพื่อปรับสภาพสารละลายให้เป็นกลางหรือเพื่อให้เข้าทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นสารเร่งปฏิกิริยา
5. ล้างสารผลิตภัณฑ์ด้วยสารละลายโซเดียมซัลเฟต (เข้มข้น 33 ร้อยละโดยน้ำหนัก) ในกรวยแยกสาร สารละลายจะเกิดการแยกชั้นโดยสารผลิตภัณฑ์จะอยู่ด้านบน
6. นำสารผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการล้างมากลั่น

3.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์มีทั้งการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์และการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม ซึ่งมีวิธีการคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ในหัวข้อที่ 3.3.1 และขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในหัวข้อ 3.3.2

3.3.1 การคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์

1. การคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์

$$\%\text{yield} = \frac{\text{Wp}}{\text{Wm}} \text{x } 100$$

โดยที่ W_p คือ น้ำหนักของสารผลิตภัณฑ์

W_m คือ น้ำหนักของมอนอเมอร์

2. การคำนวณหาปริมาณสารผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม

$$\%\text{yield} = \frac{\text{Wp}}{\text{Wm} + \text{Wmacro}} \text{x } 100$$

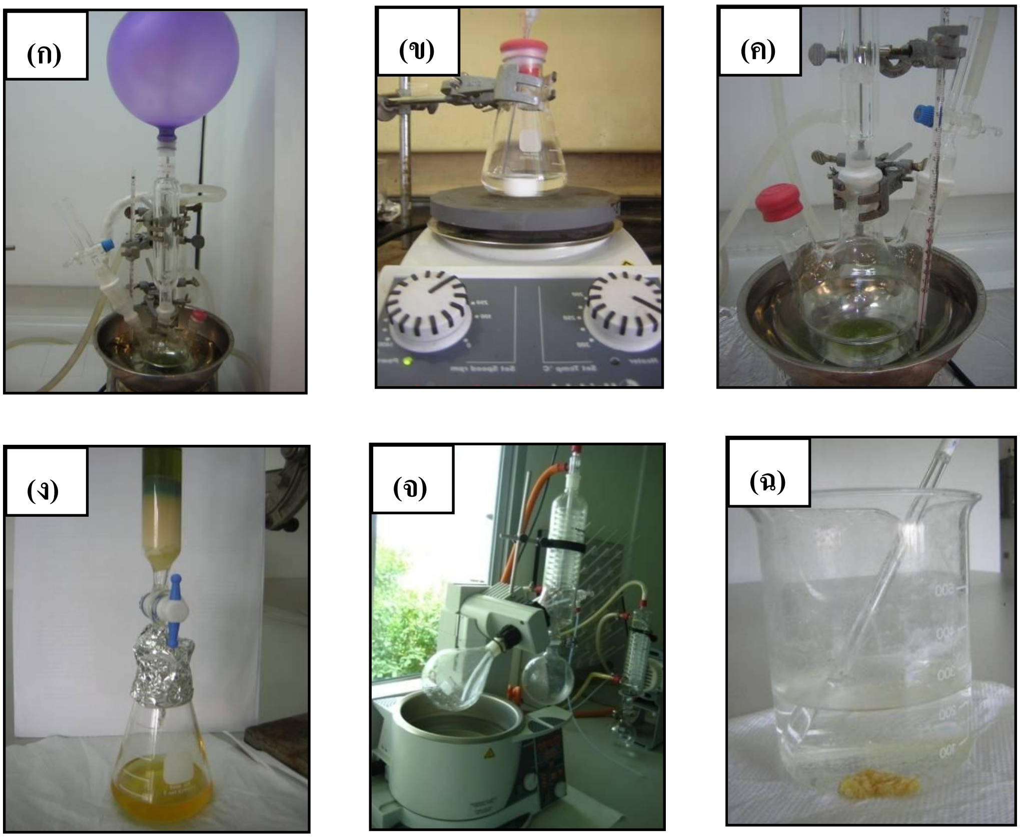
โดยที่ W_p คือ น้ำหนักของสารผลิตภัณฑ์

W_m คือ น้ำหนักของมอนอเมอร์

W_{macro} คือ น้ำหนักของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร

3.3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์

1. เติมคอปเปอร์โบรไมด์ (0.2582 กรัม) ลงไปในขวดก้นกลมสามคอสำหรับทำปฏิกิริยา (ดังรูปที่ 3.3ก) จากนั้นทำการพ่นแก๊สไนโตรเจนสลับกับปั๊มอากาศออกเป็นจำนวน 4 รอบ แล้วพ่นแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในขวดก้นกลมสามคออีกครั้งโดยไม่มีการปั๊มอากาศออกมาเพื่อให้ปฏิกิริยาอยู่ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน และสังเกตการรั่วไหลของแก๊สในระบบจากการลดลงของขนาดลูกโป่ง เป็นเวลาประมาณ 30-60 นาที
2. ทำการเติมมอนอเมอร์ (5 มิลลิลิตร) ตัวเริ่มปฏิกิริยา (0.2491 กรัม) ลิแกนด์ (0.3119 กรัม) และตัวทำละลาย (5 มิลลิลิตร ในกรณีที่มีการใช้ตัวทำละลาย) ผสมกันในขวดรูปชมพู่ หลังจากนั้นใช้จุกยางปิดปากขวดปิดขวดรูปชมพู่พร้อมกับพันด้วยพาราฟิล์ม ทำการกวนเพื่อให้สารละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกันพร้อมกับมีการพ่นแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่แก๊สออกซิเจนเป็นเวลา 30 นาที (ดังรูปที่ 3.3ข)
3. เมื่อแน่ใจว่าระบบในขั้นตอนที่ 1 ไม่เกิดการรั่วไหลของแก๊สแล้วและอุณหภูมิที่ตั้งไว้ตรงกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาแล้ว จึงทำการเติมสารละลายในขั้นตอนที่ 2 ลงไปในขวดก้นกลมสามคอโดยฉีดผ่านหลอดฉีดยาเข้าไปทางจุกยางปิดปากขวด กวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก กวนสารตลอดทั้งปฏิกิริยา (ดังรูปที่ 3.3ค) หลังจากนั้นปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการยกชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์ขึ้นจากอุปกรณ์ชุดให้ความร้อน ปล่อยให้สารผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้องซึ่งใช้เวลาประมาณ 40 นาที หลังจากนั้นทำการเติมไดคลอโรมีเทนเพื่อลดความหนืดของสารผลิตภัณฑ์ก่อนที่จะทำการกรองแยกสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์ด้วยคอลัมน์อะลูมินา (ดังรูปที่ 3.3ง)
5. นำสารที่ได้จากการกรองไปทำการระเหยเอาตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนออกโดยใช้เครื่องระเหยแบบหมุน (ดังรูปที่ 3.3จ) หลังจากนั้นจึงตกตะกอนในสารละลายเมธานอล (อัตราส่วนเมธานอลกับน้ำ คือ 70:30 โดยปริมาตร) (ดังรูปที่ 3.3ฉ) ตะกอนของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. หลังจากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์ไปทดสอบด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี เจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟฟี และดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์
7. สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกนั้นคล้ายกับขั้นตอนการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ แต่เปลี่ยนตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นแบบแมคโคร (พอลิบิวทิลอิทาโคเนตที่ได้จากการสังเคราะห์ในขั้นแรก)
8. สารผลิตภัณฑ์จากข้อ 7 จะถูกล้างด้วยเฮปเทนเพื่อกำจัดเอาพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตออกจากนั้นทำการอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ

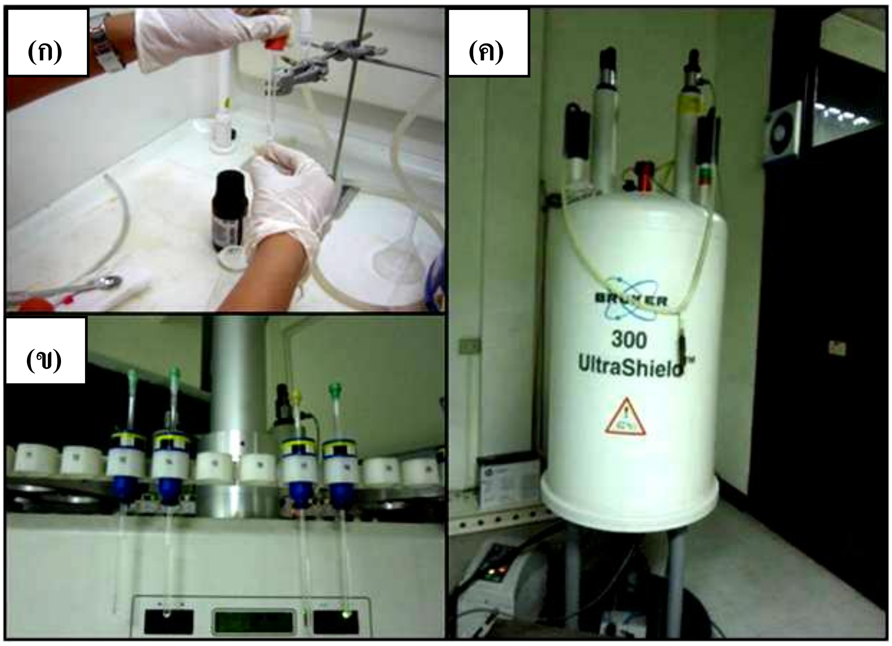


รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์และพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกโดยเตรียมคอปเปอร์โบรไมด์ในชุดปฏิกรณ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (ก), พ่นแก๊สไนโตรเจนลงไปในสารละลายผสมระหว่างมอนอเมอร์, ตัวเริ่มปฏิกิริยา, ลิแกนด์และตัวทำละลาย (ข), เติมสารผสมระหว่างคอปเปอร์โบรไมด์กับสารละลายผสมในภาพ ข ลงในปฏิกรณ์ (ค), กรองแยกสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์โบรไมด์ออกจากสารผลิตภัณฑ์หลังการสิ้นสุดปฏิกิริยา (ง), กลั่นแยกตัวทำละลายออกจากสารผลิตภัณฑ์ (จ), ตกตะกอนสารผลิตภัณฑ์ (ฉ)

*หมายเหตุ สำหรับสภาวะการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนั้น มีความแตกต่างกันคือการสังเคราะห์ พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตสังเคราะห์จะใช้เทคนิคแบบบัลค์ (Bulk polymerization) ส่วนพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตสังเคราะห์ในระบบที่ใช้ตัวทำละลาย (Solution polymerization)

3.4 การพิสูจน์ลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์

ทำการพิสูจน์ลักษณะเฉพาะเพื่อยืนยันโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในขั้นตอนต่างๆ โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี โดยใช้สารตัวอย่าง 10 มิลลิกรัมละลายในตัวทำละลายดิวเทอเรเตดคลอโรฟอร์ม จากนั้นใช้หลอดหยดดูดสารละลายดังกล่าวลงในหลอดเอ็นเอ็มอาร์ (ดังรูปที่ 3.4ก) ทดสอบที่ความถี่ 300 MHz โดยมีรายละเอียดของเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคป แสดงในตารางที่ 3.4



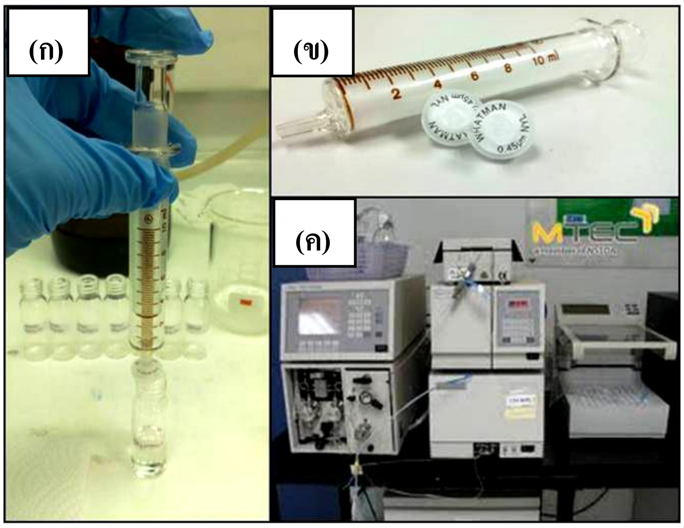
รูปที่ 3.4 การเตรียมสารตัวอย่าง (ก) หลอดเอ็นเอ็มอาร์ (ข) และเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคป (ค)

ตารางที่ 3.4 เครื่องมือทดสอบสมบัติพอลิเมอร์

เครื่องมือ	รายละเอียดเครื่อง	ลักษณะการใช้งาน
โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคป (^{1}H-NMR)	model Avance 300 Bruker, Switzerland, frequency 300 MHz	พิสูจน์ทราบโครงสร้างเคมีของสารผลิตภัณฑ์
เจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟฟี (GPC)	waters e2695 separations modules, Model 3580 refractive Index (RI) Detector (Viscotex)	วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์
ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ (DSC)	204 F1 Phoenix® One Fit All (ICTA, ASTM E 473-85)	ตรวจสอบอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g)

3.5 การทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

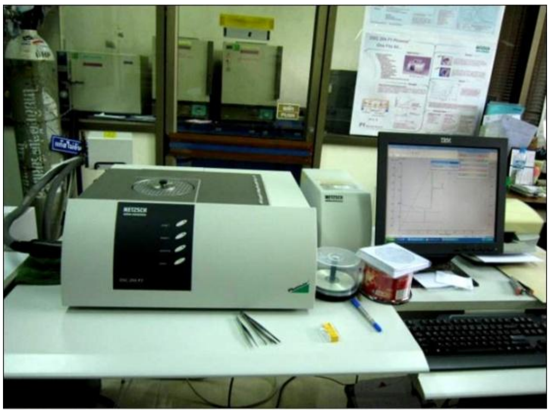
การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟฟี (GPC) (รายละเอียดเครื่องดังแสดงในตารางที่ 3.4) โดยใช้ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนและพอลิเมอร์มาตรฐานพอลิสไตรีน (น้ำหนักโมเลกุล 1,480 ถึง 1,112,000 กรัม/โมล) อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิการทดสอบ 35 องศาเซลเซียส สำหรับการเตรียมสารตัวอย่างโดยใช้สารผลิตภัณฑ์ 2 มิลลิกรัมต่อตัวทำละลาย 1 มิลลิลิตร หลังจากนั้นทำการฉีดสารละลายเข้าไปยังขวดแก้วสำหรับใส่ สารตัวอย่างโดยหลอดฉีดยาผ่านตัวกรองก่อนที่จะนำเข้าสู่เครื่องเพื่อทำการทดสอบ เครื่องทดสอบและอุปกรณ์การเตรียมตัวอย่าง แสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 การกรองสารละลายตัวอย่างเข้าสู่ขวดทดสอบ (ก), กระบอกฉีดยาและตัวกรอง (ข) และเครื่องทดสอบเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี (ค)

3.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์

การวิเคราะห์หาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิทรี (รายละเอียดเครื่องดังแสดงในตารางที่ 3.4) โดยมีช่วงอุณหภูมิการทดสอบตั้งแต่ -50 ถึง 150 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที น้ำหนักสารตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ 2 มิลลิกรัม สำหรับเครื่องที่ใช้ทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อนดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล

4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของไดเมธิลอิทาโคเนตและไดเฮกซิลอิทาโคเนต

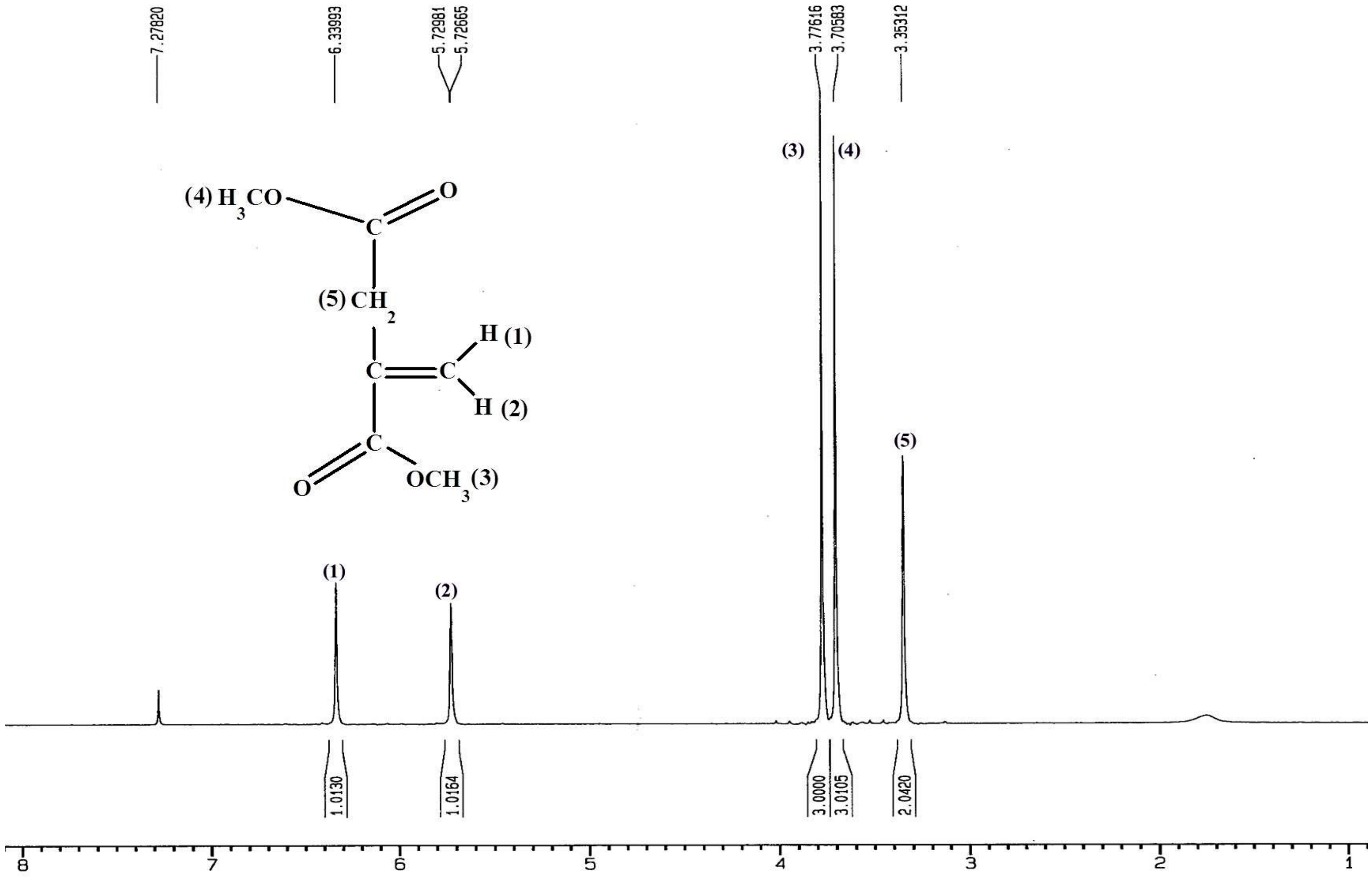
รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนตที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลา 12 ชั่วโมง โดยผ่านการทำบริสุทธิ์ด้วยวิธีการกลั่นก่อนนำมาทำการทดสอบ พบพีคที่ตำแหน่ง 5.72 ppm และ 6.33 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโอเลฟินิกโปรตอน (H_2C=C) พีคตำแหน่ง 3.35 ppm เป็นของสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิลีน (-CH_2) ที่เชื่อมระหว่างคาร์บอนที่ตำแหน่งพันธะคู่กับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 3.70 ppm และ 3.77 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธอกซี (O-CH_3) ที่อยู่ติดกับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์

ในทำนองเดียวกันรูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนตเกรดการค้า (SIGMA-ALDRICH, 97%) พบพีคที่ตำแหน่ง 5.73 ppm และ 6.35 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโอเลฟินิกโปรตอน (H_2C=C) พีคตำแหน่ง 3.36 ppm เป็นของสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิลีน (-CH_2) ที่เชื่อมระหว่างคาร์บอนที่ตำแหน่งพันธะคู่กับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 3.71 ppm และ 3.79 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธอกซี (O-CH_3) ที่อยู่ติดกับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ ซึ่งสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนตเกรดการค้าดังกล่าว มีลักษณะตรงกับสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนตที่ได้จากการสังเคราะห์ที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.1

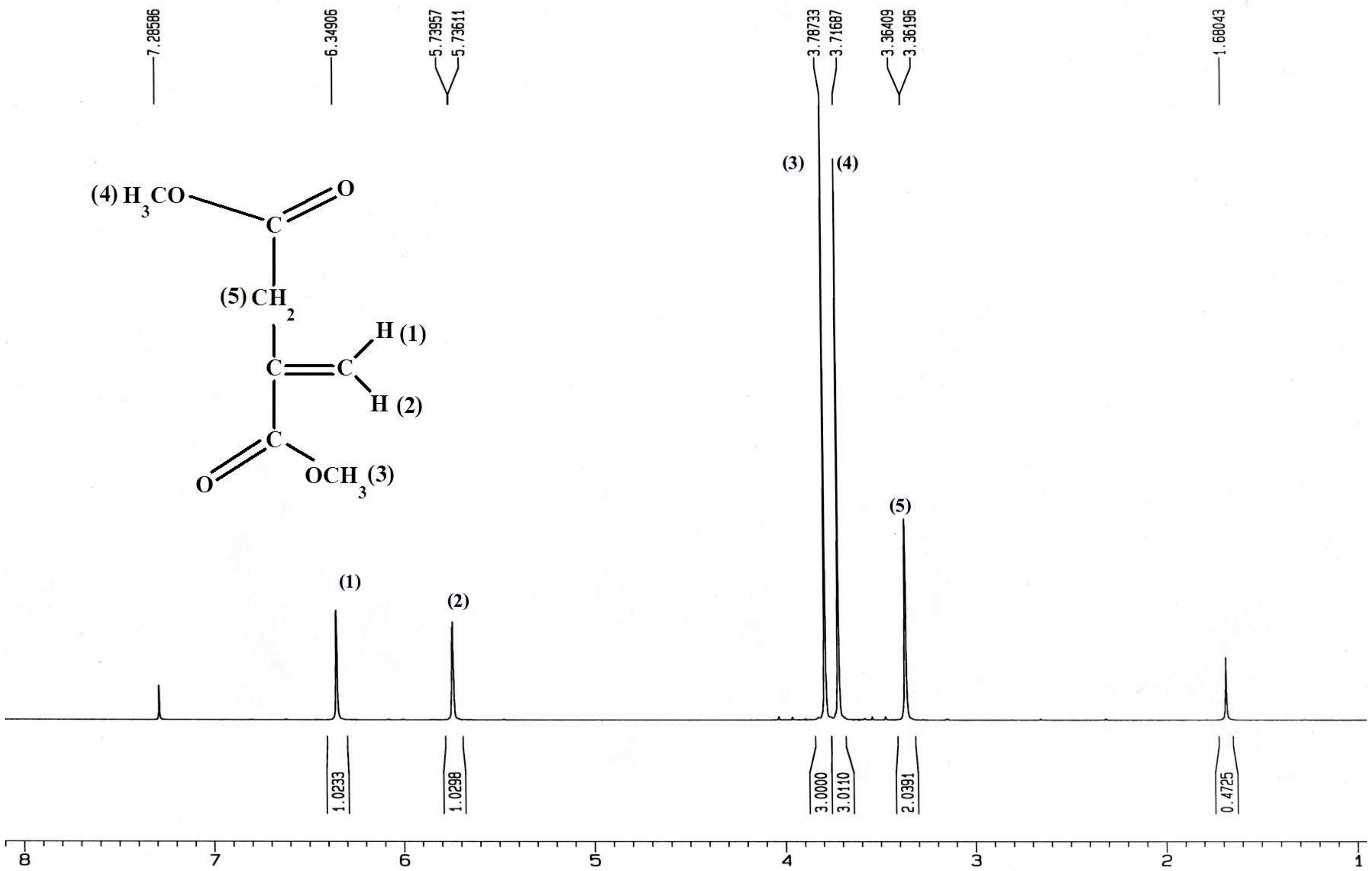
รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเฮกซิลอิทาโคเนตที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเฮกซานอลกับกรดอิทาโคนิก ซึ่งจะสังเกตพบพีคที่ตำแหน่ง 5.69 และ 6.33 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโอเลฟินิกโปรตอน (H_2C=C) พีคตำแหน่ง 3.35 ppm เป็นตำแหน่งของโปรตอนในหมู่เมธิลลีน (-CH_2) ที่เชื่อมระหว่างคาร์บอนที่ตำแหน่งพันธะคู่กับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์พีคตำแหน่ง 4.09 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนในหมู่เฮกซิล พีคตำแหน่ง 1.55 ppm 1.29 ppm และ1.30 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมธิลีน(-CH_2) ที่อยู่ในหมู่เฮกซิล และพีคที่ตำแหน่ง 0.89 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิล (-CH_3) ของหมู่เฮกซิล ผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์มอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดนั้นมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นจริง

อย่างไรก็ตามมีข้อสังเกตว่าในการสังเคราะห์ไดเฮกซิลอิทาโคเนต (DHI) ไม่สามารถแยกสารปนเปื้อน เช่น เฮกซานอลและกรดอิทาโคนิกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ เนื่องจากจุดเดือดของเฮกซานอลค่อนข้างสูง (อยู่ในช่วง 155 ถึง 159 องศาเซลเซียส) ดังนั้นจึงไม่สามารถกำจัดได้โดยสมบูรณ์ด้วย

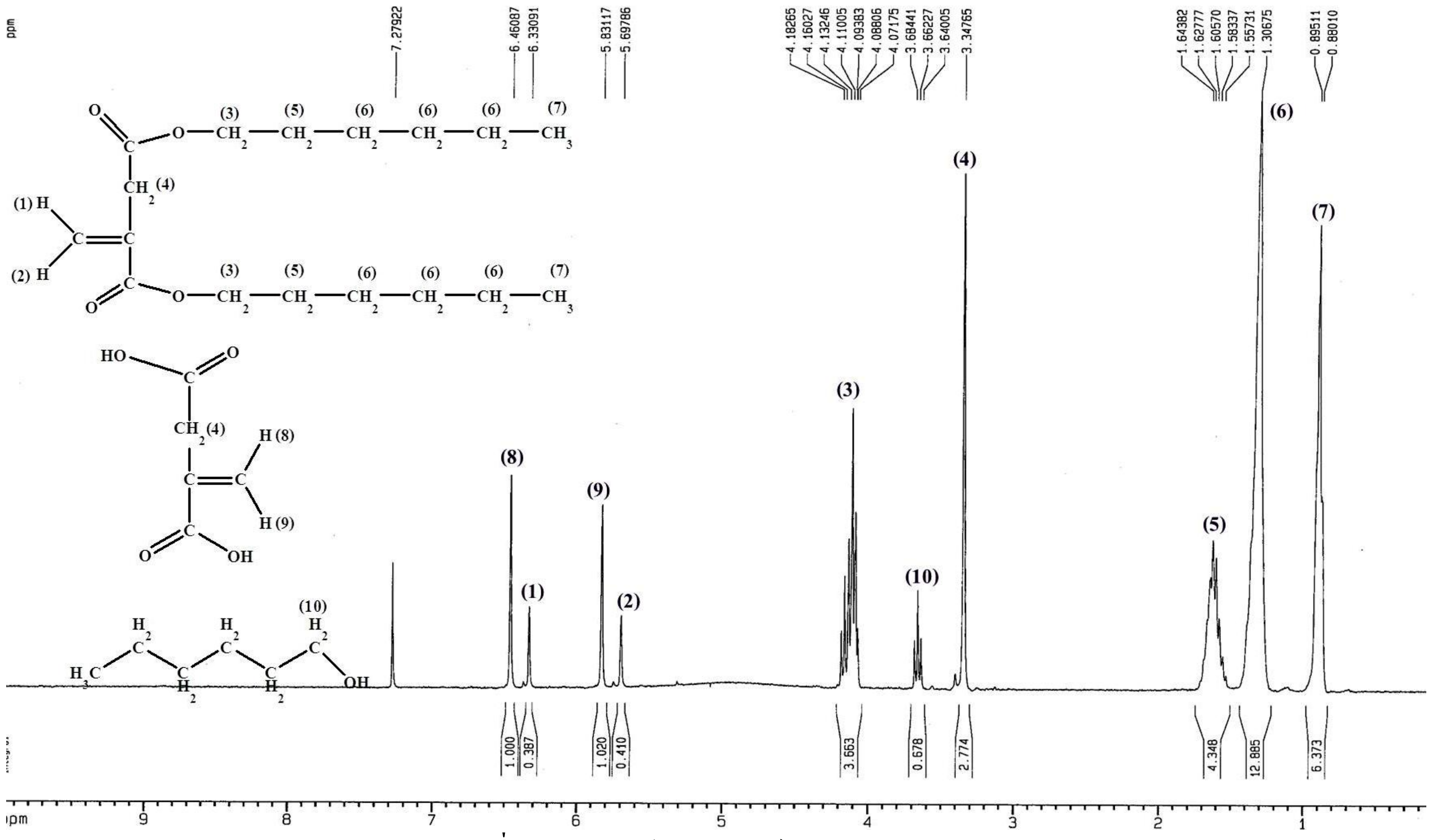
วิธีการกลั่นแยก ดังจะเห็นได้จากสัญญาณโอเลฟินิกโปรตอนของกรดอิทาโคนิกที่ตำแหน่ง 5.83 ppm และ 6.46 ppm และสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิลีนของเฮกซานอล (ตำแหน่งที่อยู่ติดกับหมู่ไฮดรอกซี) ตำแหน่ง 3.66 ppm ในสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์รูปที่ 4.2 ด้วยข้อจำกัดในด้านของความบริสุทธิ์ของสาร ซึ่งจะมีผลต่อการนำไปทำปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ต่อไป ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกไดอัลคิลอิทาโคเนตที่มีจำหน่ายในทางการค้า ได้แก่ ไดบิวทิลอิทาโคเนต สำหรับเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกแทนไดเฮกซิลอิทาโคเนต เนื่องจากพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตนั้นมีค่า T_g อยู่ที่ประมาณ 12 องศาเซลเซียส [8] ซึ่งสามารถแสดงพฤติกรรมความเป็นวัสดุคล้ายยางได้เช่นกัน



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนต

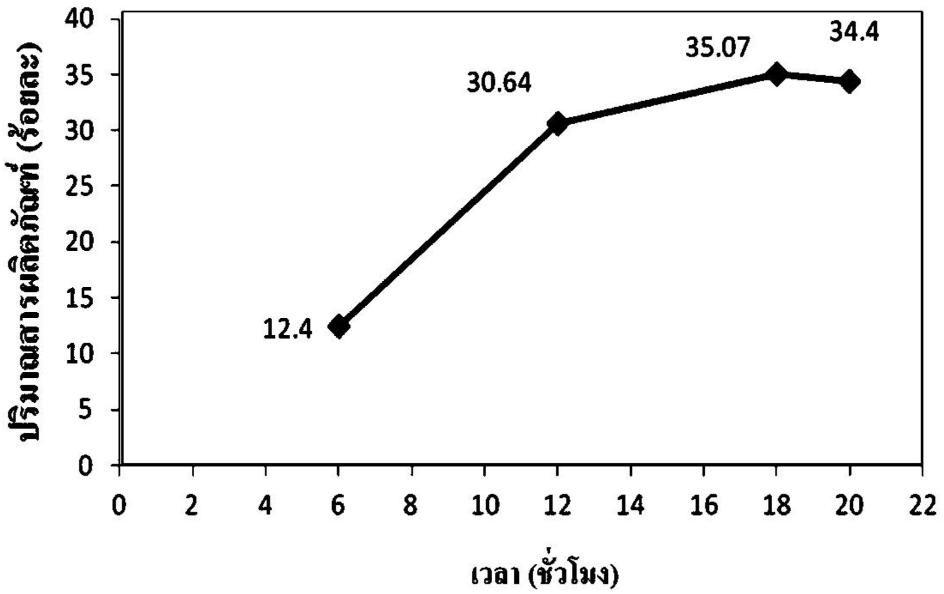


รูปที่ 4.2 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเมธิลอิทาโคเนตเกรดทางการค้า



รูปที่ 4.3 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของไดเฮกซิลอิทาโคเนต

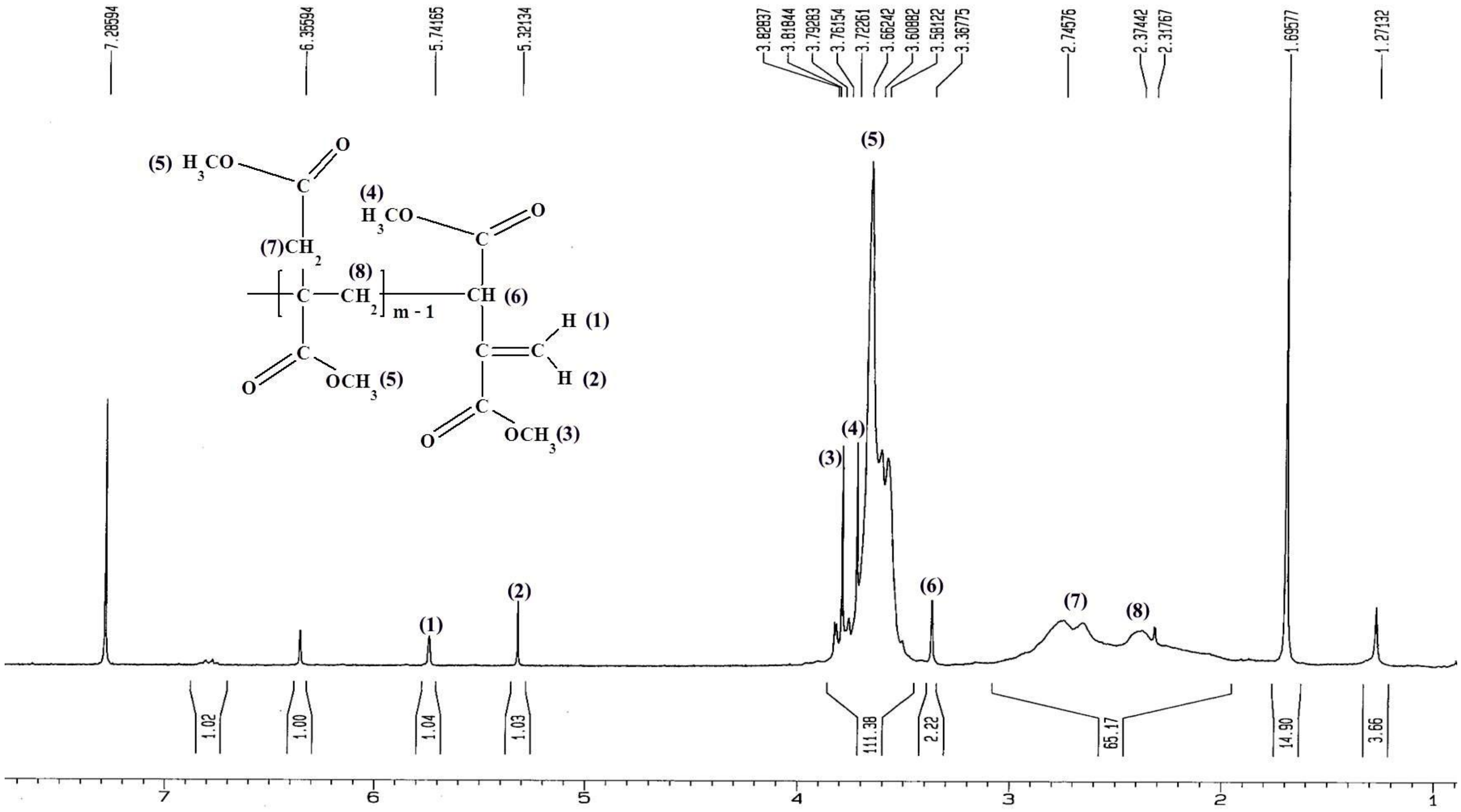
รูปที่ 4.4 แสดงปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมธิลอิทาโคเนตที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดอิทาโคนิกกับเมธานอลจะเห็นได้ว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยในที่นี้พบว่าเวลาที่ทำให้ได้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์มากที่สุด (ร้อยละ 35.07) คือ 18 ชั่วโมง และเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 20 ชั่วโมงพบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์เริ่มมีแนวโน้มคงที่ (ร้อยละ34.40) ทั้งนี้คาดว่าเนื่องจากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานเกินไปจะทำให้มอนอเมอร์บางส่วนเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์



รูปที่ 4.4 ปริมาณผลิตภัณฑ์ของไดเมธิลอิทาโคเนตที่เวลาต่างๆ (6, 12, 18, 20 ชั่วโมง)

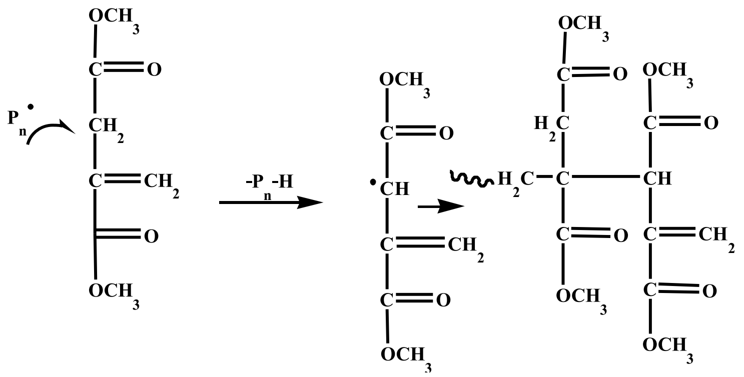
4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต

รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต ซึ่งจากรูปจะพบพีคที่ตำแหน่ง 2.74 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิลีน ($-CH_2$) ในสายโซ่หลักของโมเลกุลและพีคตำแหน่ง 2.37 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของโปรตอนในหมู่เมธิลีนที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิล ($-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) และเนื่องจากในพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตมีหมู่เมธิล 2 หมู่ที่อยู่ติดกับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ในแต่ละด้าน ดังนั้นพีคสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิล ($-CH_3$) ในสเปกตรัม ^{1}H-NMR จึงปรากฏแยกกันที่ตำแหน่ง 3.66 ppm และ 3.72 ppm โดยพีคที่ตำแหน่ง 3.66 ppm เป็น พีคของหมู่เมธิลด้านที่มีหมู่เมธิลีนเชื่อมระหว่างหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์กับสายโซ่หลัก



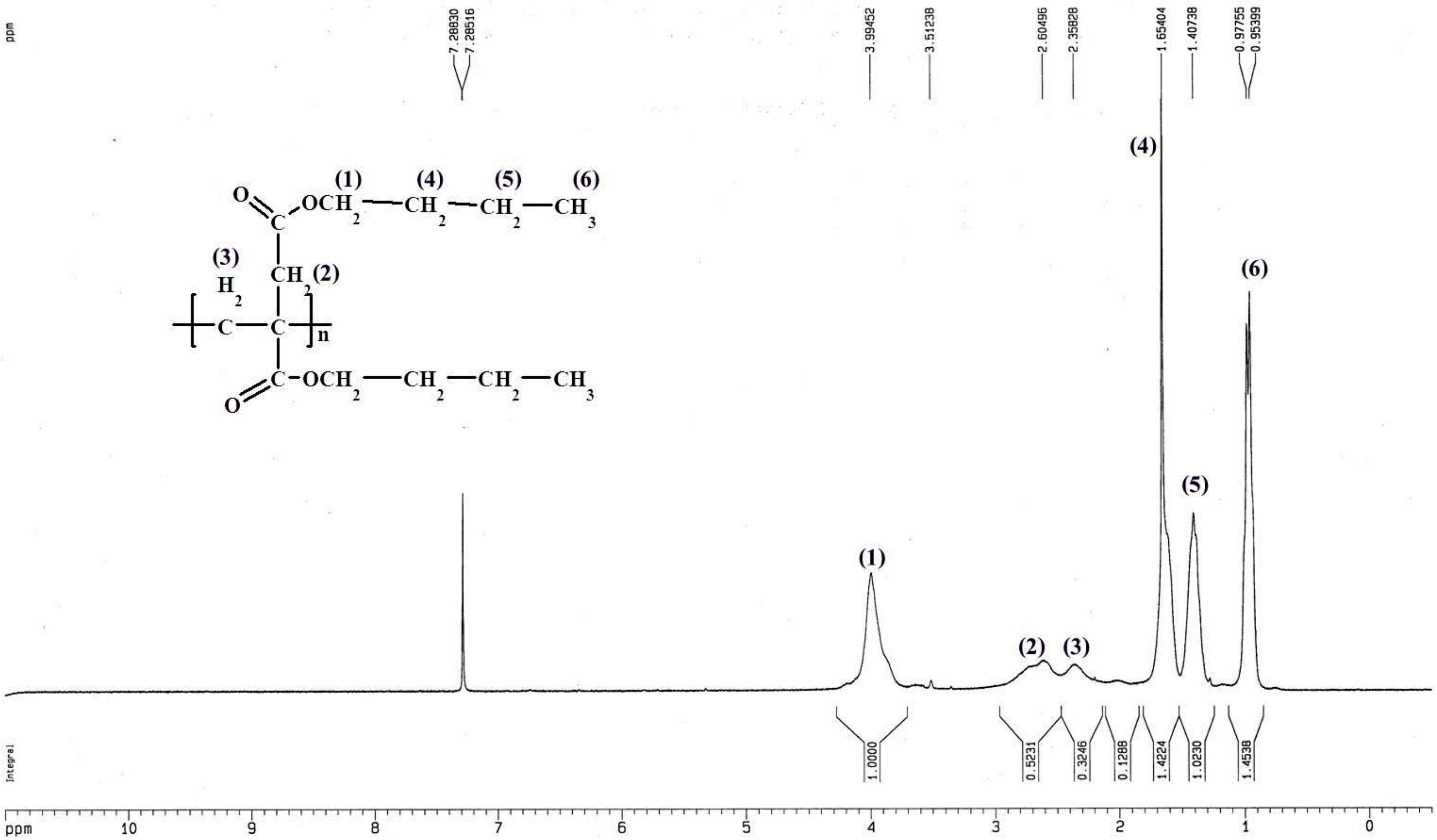
รูปที่ 4.5 สเปกตรัม [1]H-NMR ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต

นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง 5.32 ppm และ 5.74 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโอเลฟินิกโปรตอน ($H_2C=C$) พีคที่ตำแหน่ง 3.76 ppm และ 3.81 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิล ($-CH_3$) และพีคที่ตำแหน่ง 3.36 ppm เป็นตำแหน่งของโปรตอนในหมู่เมธิลีน ($-CH_2$) ที่เชื่อมระหว่างสายโซ่หลักของโมเลกุลกับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ ซึ่งพีคที่ตำแหน่งต่างๆ ดังที่กล่าวมาคาดว่าเป็นพีคสัญญาณโปรตอนของไดเมธิลอิทาโคเนตซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาปนเปื้อนอยู่ นอกจากนั้นอาจจะเป็นไปได้ว่าพีคสัญญาณดังกล่าวเป็นของโปรตอนในโครงสร้างโมเลกุลที่เกิดจากปฏิกิริยาการโยกย้ายสายโซ่ภายในโมเลกุลที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต โดยปฏิกิริยาการโยกย้ายสายโซ่ภายในโมเลกุลที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต แสดงได้ดังรูปที่ 4.6 ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อระบบมีอุณหภูมิในการสังเคราะห์สูง ดังที่เกิดขึ้นมาแล้วในการสังเคราะห์พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต อย่างไรก็ตามในกรณีดังกล่าว พันธะคู่ที่เกิดขึ้นน่าจะสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและทำให้พันธะคู่หายไปในที่สุด



รูปที่ 4.6 โครงสร้างพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่เกิดปฏิกิริยาการโยกย้ายสายโซ่ [42]

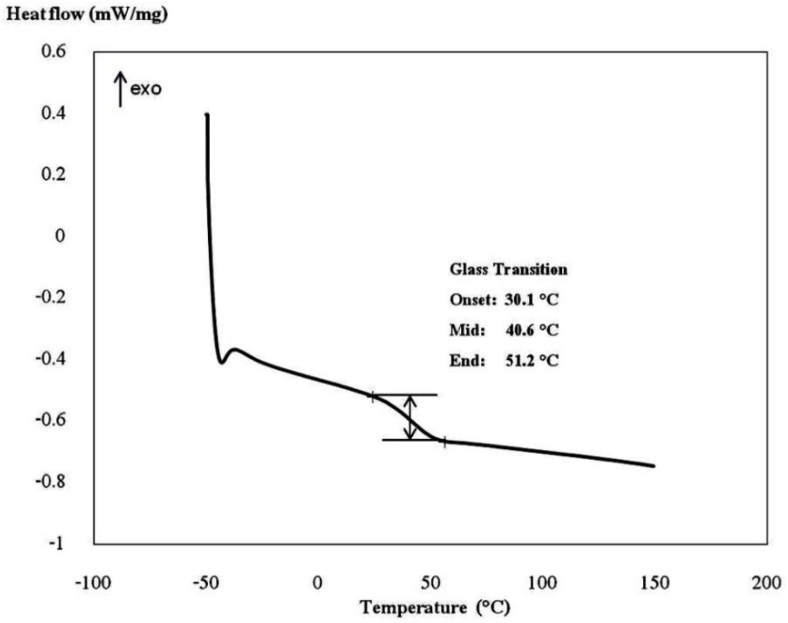
ในทำนองเดียวกันรูปที่ 4.7 แสดงสเปกตรัม ^1H-NMR ของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตซึ่งจะพบพีคที่ตำแหน่ง 2.60 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิลีนที่เชื่อมระหว่างสายโซ่หลักของโมเลกุลกับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ พีคตำแหน่ง 3.99 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมธิลีนที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนในหมู่บิวทิล พีคที่ตำแหน่ง 1.41 ppm และ 1.65 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมธิลีนในตำแหน่งเบต้าคาร์บอนและแกมมาคาร์บอนในหมู่บิวทิลตามลำดับ พีคที่ตำแหน่ง 0.97 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมธิลในตำแหน่งเดลต้าคาร์บอนของหมู่บิวทิลและพีคที่ตำแหน่ง 2.35 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนในหมู่เมธิลีนที่ตำแหน่งสายโซ่หลัก



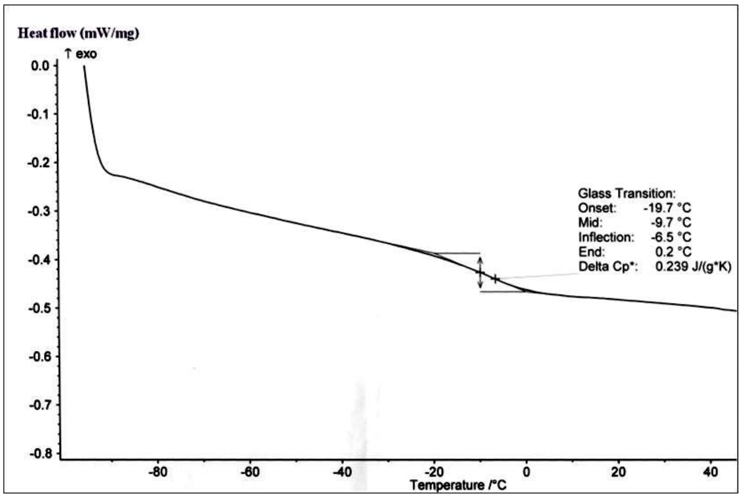
รูปที่ 4.7 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต

4.3 สมบัติทางความร้อนของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต

รูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตพบการเปลี่ยนแปลงของความร้อนจำเพาะในแบบดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 40.6 และ 9.7 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวแสดงถึงค่าอุณหภูมิในการเปลียนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์แต่ละชนิด



รูปที่ 4.8 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต



รูปที่ 4.9 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต

4.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของโฮโมพอลิเมอร์

4.4.1 ผลการสังเคราะห์พอลิไดเมธิลอิทาโคเนต

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ ที่สัดส่วนโมลต่างๆ พบว่าเมื่อสัดส่วนของคอปเปอร์โบร์ไมด์เพิ่มขึ้นปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างที่จะใกล้เคียงกัน ดังนั้นสำหรับสัดส่วนของคอปเปอร์โบร์ไมด์ในสภาวะที่ทำการทดลองในงานวิจัยนี้จึงถือว่าไม่มีผลต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล

ตารางที่ 4.1 ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต

มอนอเมอร์ต่อคอปเปอร์โบรไมด์ (สัดส่วนโมล)	ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)	น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)		ค่าการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (PDI)
		M_n	M_w	
100/2	15.43	1,449	1,883	1.30
100/3	11.09	1,521	2,191	1.44
100/4	11.02	1,537	1,935	1.26
100/5	11.05	1,389	1,750	1.26

สภาวะการสังเคราะห์: ไดเมธิลอิทาโคเนต 5 มิลลิลิตร, สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/2, สัดส่วนโมลระหว่างคอปเปอร์โบรไมด์กับลิแกนด์ (PMDETA) = 1:1, อุณหภูมิ 90 °C, เวลา 24 ชั่วโมง

ในด้านของน้ำหนักโมเลกุล (M_w) พบว่ามีการเพิ่มขึ้นตามปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ที่เติมลงไปในช่วงแรกจากนั้นจะเริ่มลดลงอีกครั้ง โดยคาดว่าปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ที่มากเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการรวมตัวกันของสายโซ่โมเลกุลที่กำลังโต ดังนั้นจึงทำให้สายโซ่โมเลกุลดังกล่าวจึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา ที่สัดส่วนต่างๆ

พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนดังกล่าวกับน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มไม่เป็นเส้นตรง กล่าวคือเมื่อสัดส่วนโมลของตัวเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและปริมาณสารผลิตภัณฑ์ลดลงในช่วงแรก เนื่องจากสัดส่วนของตัวเริ่มปฏิกิริยามากขึ้นจะทำให้ตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นมอนอเมอร์จึงแพร่เข้าทำปฏิกิริยากระจายไปตามตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ จึงทำให้แต่ละสายโซ่โมเลกุลสั้นลง น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงลดลง และส่วนของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ลดลงคาดว่าอาจจากเกิดการสูญเสียไปในขั้นตอนการตกตะกอนเนื่องโมเลกุลสายสั้นอาจจะละลายในสารละลายเมธานอลที่ใช้เป็นสารละลายในการตกตะกอน

แต่ที่สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 100/1 พบว่าน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นอีกครั้งทั้งนี้คาดว่าสัดส่วนของตัวเริ่มปฏิกิริยามากเกินไปอาจจะทำให้เกิดรวมตัวกันของสายโซ่โมเลกุลขึ้นได้ ซึ่งโดยปกติแล้วการรวมตัวกันระหว่างสายโซ่โมเลกุลน้ำหนักโมเลกุลควรที่จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดจากสายโซ่โมเลกุลสองสายมาเชื่อมต่อกัน [50]

ตารางที่ 4.2 ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมธิลอิทาโคเนต

มอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยา (สัดส่วนโมล)	**ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)**	**น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)**		**ค่าการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (PDI)**
		M_n	**M_w**	
100/0.125	18.18	1,889	3,128	1.66
100/0.5	6.63	1,602	2,460	1.54
100/1	17.72	1,689	3,054	1.80

สภาวะการสังเคราะห์: ไดเมธิลอิทาโคเนต 5 มิลลิลิตร, สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ 100/1, สัดส่วนโมลระหว่างคอปเปอร์โบรไมด์กับลิแกนด์ (PMDETA) = 1:1, อุณหภูมิ 90 °C, เวลา 24 ชั่วโมง

ซึ่งผลการวิจัยของ Wenjian X. และคณะฯ [46] ที่ทำการสังเคราะห์พอลิเฮกซะเดคิลอะคริเลตด้วยระบบการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ ATRP มีความสอดคล้องกับผลการทดลองดังในตารางที่ 4.2 โดยพบว่าเมื่อปริมาณของตัวเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราไปข้างหน้าเร็วขึ้น แต่น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเร็ว จึงเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากการรวมตัวกันของอนุมูลอิสระ

4.4.2 ผลการสังเคราะห์พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตที่ใช้สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าสัดส่วนโมลของคอปเปอร์โบรไมด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีสัดส่วนของคอปเปอร์โบรไมด์ที่มากจะส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (Activation) ได้มากหรือมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง [82] แต่อย่างไรก็ตามสัดส่วนโมลของคอปเปอร์โบรไมด์ที่มากเกินไป (ในที่นี้คือ 100/5) อาจทำปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดได้มากกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ ส่งผลให้อนุมูลอิสระของสายโซ่โมเลกุลที่กำลังเติบโตนั้นมีโอกาสที่จะรวมตัวกันได้ จึงเป็นการลดโอกาสในการเติบโตของสายโซ่โมเลกุลและลดตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลจึงลดลง ซึ่งในลักษณะผลของการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wootthikanokkhan J. และคณะฯ [50] ที่ทำการสังเคราะห์พอลิเมธิลเมธะคริเลตด้วยระบบ ATRP พบว่าเมื่อปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์เพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นในช่วงแรกและหลังจากนั้นจะลดลง เนื่องการเกิดการรวมกันเองของอนุมูลอิสระ จากการที่ระบบการเกิดปฏิกิริยามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเร็วกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ

ตารางที่ 4.3 ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต

มอนอเมอร์ต่อคอปเปอร์โบรไมด์ (สัดส่วนโมล)	**ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)**	**น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)**		**ค่าการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (PDI)**
		M_n	**M_w**	
100/2	39.58	5,153	8,222	1.60
100/3	45.80	7,089	11,739	1.66
100/4	48.35	7,949	13,124	1.65
100/5	39.66	5,168	8,545	1.65

สภาวะการสังเคราะห์: ไดบิวทิลอิทาโคเนต 10 มิลลิลิตร, สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/2, สัดส่วนโมลระหว่างคอปเปอร์โบรไมด์กับลิแกนด์ (PMDETA) = 1:1, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา ที่สัดส่วนต่างๆพบว่าเมื่อสัดส่วนโมลของตัวเริ่มปฏิกิริยามากขึ้น ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยามีมากขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เกิดได้มากขึ้นด้วย แต่เมื่อสัดส่วนโมลของสารเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นถึงจุดๆ หนึ่ง (ในที่นี้คือ 100/3) พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลลดลง คาดว่าเกิดจากการรวมตัวกันระหว่างอนุมูลอิสระที่ปลายสายโซ่โมเลกุล ทำให้โอกาสปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาลดลง [51]

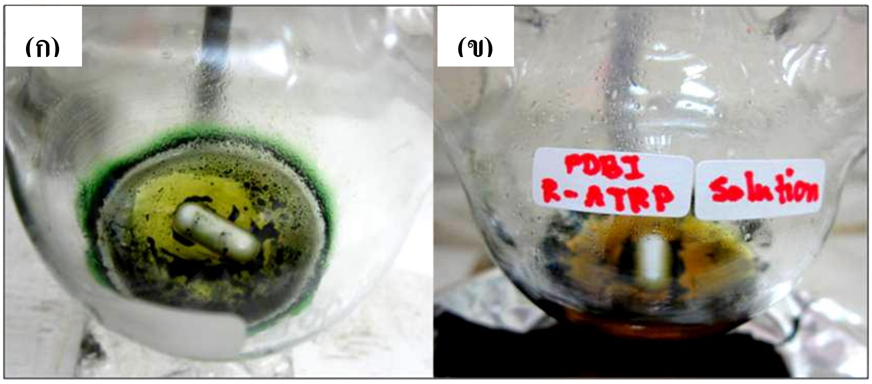
ตารางที่ 4.4 ผลของสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต

มอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยา (สัดส่วนโมล)	**ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)**	**น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)**		**ค่าการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (PDI)**
		M_n	**M_w**	
100/1	24.05	3,962	6,725	1.70
100/2	48.35	7,949	13,124	1.65
100/3	38.82	4,684	7,443	1.62
100/4	32.08	3,669	5,539	1.51

สภาวะการสังเคราะห์: ไดบิวทิลอิทาโคเนต 10 มิลลิลิตร, สัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ = 100/4, สัดส่วนโมลระหว่างคอปเปอร์โบรไมด์กับลิแกนด์ (PMDETA) = 1:1, อุณหภูมิ 60 °C, เวลา 24 ชั่วโมง

4.4.3 ผลการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP

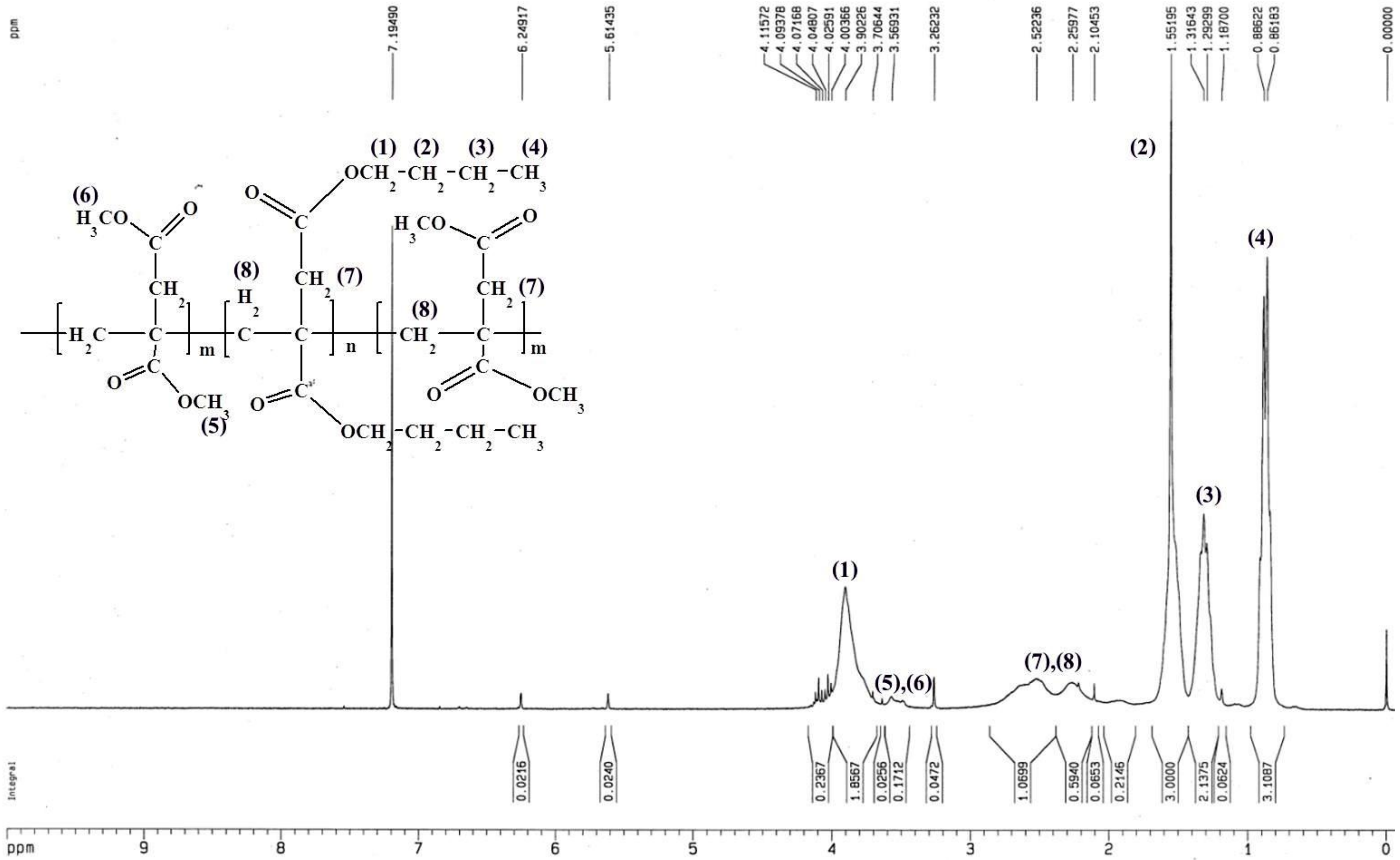
จากการพิจารณาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ของโฮโมพอลิเมอร์ดังแสดงในตารางที่ 4.1-4.4 พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นมีปริมาณสารผลิตภัณฑ์ต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีข้อสันนิษฐานว่าคอปเปอร์ (I) โบร์ไมด์อาจจะเกิดการสูญเสียความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศ จึงได้ทดสอบการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดด้วยระบบ reverse ATRP ซึ่งในระบบใช้คอปเปอร์ (II) โบร์ไมด์ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้อยกว่าคอปเปอร์ (I) โบร์ไมด์ โดยมีความคาดหวังว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ได้น่าจะเพิ่มขึ้น ซึ่งผลการสังเคราะห์พบว่าสารละลายไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.10 จึงทำให้ไม่เกิดสารผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยระบบ reverse ATRP



รูปที่ 4.10 สารละลายของสารผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์พอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ก) และพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ข) จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบ reverse ATRP

4.5 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์สารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบบล็อก

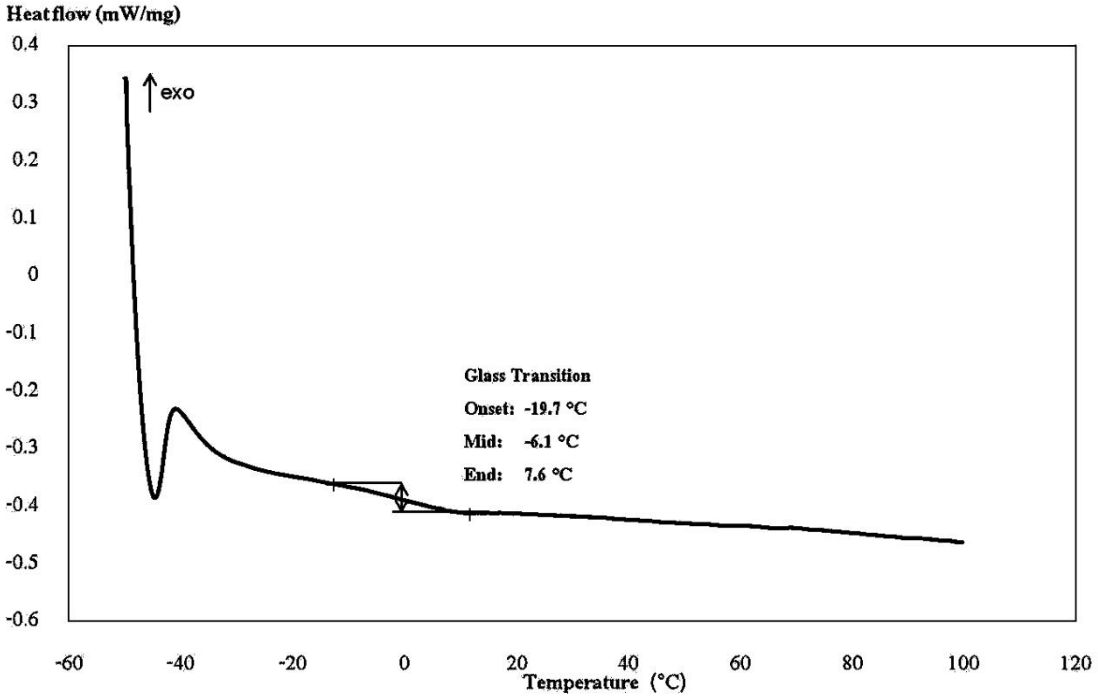
รูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร ซึ่งจะพบพีคที่ตำแหน่งต่างๆ สอดคล้องกับที่พบในสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (รูปที่ 4.5 และ 4.7 ตามลำดับ)



รูปที่ 4.11 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม

4.6 สมบัติทางความร้อนของสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม

จากรูปที่ 4.12 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม จะเห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงของความร้อนจำเพาะที่อุณหภูมิ -6.1 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงค่าอุณหภูมิในการเปลียนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต ซึ่งเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร (เดิมมีค่าเท่ากับ -9.7 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.8)) อย่างไรก็ตามไม่พบว่ามีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตปรากฏใน DSC เทอร์โมแกรมในรูปที่ 4.10 ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่าหน่วยซ้ำของบล็อกพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเกินไปจึงไม่อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบดังกล่าว



รูปที่ 4.12 DSC เทอร์โมแกรมของสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม

4.7 ผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วม

จากตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตกับพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ ซึ่งเป็นผลก่อนที่จะทำบริสุทธิ์โดยการล้างด้วยเฮกเซนเพื่อกำจัดพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่เกิดปฏิกิริยากันเอง (Self polymerization) ซึ่งจะพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ลดลงเมื่อเทียบกับตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร คาดว่าการที่มีพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่เกิดปฏิกิริยากันเองปนอยู่ซึ่งเป็นอาจจะเป็นพอลิเมอร์สายสั้นนั้นจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยลดลง ซึ่งพอลิเมอร์ดังกล่าวเมื่อผ่านการทำบริสุทธิ์ด้วยการล้างด้วยเฮกเซนแล้วจะมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร ดังแสดงในตารางที่ 4.6

จากการพิจารณาตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก โดยใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตที่ปริมาณต่างๆ และที่อุณหภูมิ 60 และ 90 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนระหว่างความเข้มข้นของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครเท่ากับ 100/0.5 และ 100/2 พบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เพิ่มขึ้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร เนื่องจากปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์มากขึ้น และเมื่อพิจารณาสภาวะการสังเคราะห์ที่มีสัดส่วนระหว่างความเข้มข้นของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครเท่ากับ 100/1 ที่อุณหภูมิ 60 และ 90 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

ถึงแม้ว่าสภาวะการสังเคราะห์ที่ 60 องศาเซลเซียสจะใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า (7,089กรัม/โมล) ซึ่งน่าจะเกิดปฏิกิริยาได้ยากกว่าสภาวะการสังเคราะห์ที่ 90 องศาเซลเซียส (6,053 กรัม/โมล) จากเหตุผลในด้านของน้ำหนักโมเลกุลของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่สูงจะไปขัดขวางการแพร่เข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ แต่ผลกลับไม่เป็นเช่นนั้น ทั้งนี้สันนิษฐานว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตด้วยตัวเอง (Self-polymerization) [49] น่าจะมีอิทธิพลมากกว่าปัจจัยทางด้านของน้ำหนักโมเลกุลของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครสำหรับการทดลองนี้

ตารางที่ 4.5 ผลของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครและเวลาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมก่อนการทำบริสุทธิ์

ปริมาณตัวแปร/สภาวะการสังเคราะห์			**น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ (M_n) (กรัม/โมล)**	**ค่าการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (PDI)**	**ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)**
มอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร (สัดส่วนโมล)	**M_n ของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร (กรัม/โมล)**	**อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)**			
100/ 0.5	6,825	90	2,718	2.33	39.14
100/ 1	6,053	90	5,807	2.36	35.73
100 / 1	7,089	60	8,123	1.44	28.41
100 / 2	6,825	90	4,134	2.20	61.09

สภาวะการสังเคราะห์*: ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์เท่ากับ 0.0258 กรัม, 24 ชั่วโมง*

ตารางที่ 4.6 ผลของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครและเวลาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมหลังการทำบริสุทธิ์

ปริมาณตัวแปร/สภาวะการสังเคราะห์			น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ (M_n) (กรัม/โมล)	ค่าการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (PDI)	ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)
มอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร (สัดส่วนโมล)	**M_n ของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร (กรัม/โมล)**	**อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)**			
100/ 0.5	6,825	90	6,938	1.82	21.47
100 / 1	6,053	90	7,214	1.64	30.83
100/ 1	7,089	60	9,486	1.53	24.73
100 / 2	6,825	90	7,650	1.76	46.75

สภาวะการสังเคราะห์: *ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์เท่ากับ 0.0258 กรัม, เวลา 24 ชั่วโมง*

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตกับพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตเกิดขึ้นได้ค่อนข้างน้อยสังเกตได้จากน้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ในตารางที่ 4.6 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกระหว่างสไตรีนกับไดเมธิลอิทาโคเนตและไดบิวทิลอิทาโคเนต เพื่อเปรียบเทียบความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างไดอัลคิลอิทาโคเนตด้วยกันเองกับไดอัลคิลอิทาโคเนตกับพอลิสไตรีน

จากตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกของพอลิสไตรีนกับพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตกับพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต ซึ่งสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นยังไม่ผ่านการทำบริสุทธิ์เพื่อกำจัดพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่เกิดปฏิกิริยาด้วยตัวเอง (Self polymerization) เนื่องจากในงานวิจัยนี้ยังไม่สามารถหาตัวทำละลายที่เหมาะในการสกัดพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตออกจากพอลิสไตรีนได้ ซึ่งจะพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ลดลงเมื่อเทียบกับตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร คาดว่าการที่มีพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่เกิดปฏิกิริยาด้วยตัวเอง (Self polymerization) ปนอยู่ซึ่งเป็นอาจจะเป็นพอลิเมอร์สายสั้นนั้นจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยลดลง

ตารางที่ 4.7 ผลของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครพอลิสไตรีนและเวลาที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ร่วมก่อนการทำบริสุทธิ์

ปริมาณตัวแปร/สภาวะการสังเคราะห์			**เวลา (ชั่วโมง)**	**น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ (M_n) (กรัม/โมล)**	**ค่าการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุล (PDI)**	**ปริมาณผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)**
มอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร (สัดส่วนโมล)	**M_n ของตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร (กรัม/โมล)**	**ชนิดมอนอเมอร์**				
100/ 0.125	11,069	ไดเมธิลอิทาโคเนต	12	11,048	1.06	22.67
100/ 0.125	11,069	ไดบิวทิลอิทาโคเนต	24	9,404	1.17	42.46

สภาวะการสังเคราะห์*: ตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร= พอลิสไตรีน, ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์เท่ากับ 0.0258 กรัม, 60 □C*

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมาทั้งในส่วนของการสังเคราะห์มอนอเมอร์ โฮโมพอลิเมอร์และพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก สามารถสรุปสาระสำคัญได้ดังนี้

1. จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR ยืนยันว่าการสังเคราะห์ไดเมธิลอิทาโคเนตและไดเฮกซิลอิทาโคเนตได้เป็นผลสำเร็จ แต่อย่างไรก็ตามสำหรับไดเฮกซิลอิทาโคเนตไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้
2. จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR ยืนยันว่าการสังเคราะห์โฮโมพอลิเมอร์ คือ พอลิไดเมธิลอิทาโคเนตและพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตได้เป็นผลสำเร็จ
3. ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลของโฮโมพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาและคอปเปอร์โบรไมด์ เมื่อถึงจุดๆ หนึ่งจากนั้นจะลดลง เมื่อปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาและคอปเปอร์โบรไมด์ที่ใช้มากเกินไป ในขณะที่เวลาในการสังเคราะห์พอลิไดเมธิลอิทาโคเนตที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น โดยปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล (M_n) ของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตสูงสุดที่ได้จากงานวิจัยนี้คือร้อยละ 18.18 และ 1,889 กรัม/โมล ตามลำดับ ซึ่งได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 0.01557 กรัม คอปเปอร์โบรไมด์ 0.05160 กรัม ในขณะที่ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุล (M_n) ของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตสูงที่คือร้อยละ 48.35 และ 7,949 กรัม/โมล ตามลำดับ ที่ปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 2.40 กรัม คอปเปอร์โบรไมด์ 0.2330 กรัม
4. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมจากไดเมธิลอิทาโคเนตและไดบิวทิลอิทาโคเนตได้ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทั้งนี้ทั้งนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะและตัวแปรในการสังเคราะห์กล่าวคือ ปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครมากจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครเท่ากับ 100/1 การใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์บล็อกโคพอเมอร์ที่ 60 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำหนักโมเลกุลของ

จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้พบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ปริมาณของตัวเริ่มปฏิกิริยา ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา เวลา และอุณหภูมิ ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะต้องมีสภาวะการสังเคราะห์ที่เหมาะสม เช่น ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาควรมีสัดส่วนโมลเป็น 1:1 เมื่อเทียบกับอะตอมของธาตุหมู่ 7 ในตัวเริ่มปฏิกิริยา เพื่อในขั้นของปฏิกิริยาไปข้างหน้าที่มีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่พอดีกัน เนื่องจากมีสัดส่วนโมลเป็น 1:1 หากมีการเติมปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินสัดส่วนดังกล่าว ทั้งปริมาณสารผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลจะลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากการที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเร็วกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ อนุมูลอิสระจึงมีโอกาสร่วมตัวกันมากขึ้น

ในส่วนของปริมาณตัวเริ่มปฏิกิริยาจะต้องมีการใช้ในปริมาณที่เหมาะสมเช่นกัน เพราะหากใช้ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้มีอนุมูลอิสระในระบบมากเกินไป แล้วจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงโดยเกิดจากการรวมตัวกันเองของอนุมูลอิสระขึ้นได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรควบคุมระบบไม่ให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเร็วเกินไป เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลสูง เช่น ไม่ควรเติมคอปเปอร์โบรไมด์ในปริมาณที่มากเกินไป ควรเติมในปริมาณที่เหมาะสมคือสัดส่วนโมลระหว่างมอนอเมอร์กับคอปเปอร์โบรไมด์ควรจะเป็น 1:1
2. หลีกเลี่ยงการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ด้วยตัวเองของมอนอเมอร์ (Self polymerization)
3. ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกหากมีการใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าในงานวิจัยที่ได้ทำมาแล้วนี้ มอนอเมอร์น่าจะแพร่เข้าทำปฏิกิริยากับตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครได้ง่ายขึ้น
4. ในส่วนของการสังเคราะห์พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตควรเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาโดยสังเคราะห์ในระบบที่มีการใช้ชนิดและสัดส่วนของสารละลายที่เหมาะสม
5. สำหรับการสังเคราะห์ในระบบที่ใช้สารละลายควรจะเปลี่ยนเป็นตัวทำละลายชนิดอื่นที่มีจุดเดือดสูงกว่าเตตระไฮโดรฟูแรน เช่น โทลูอีน

เอกสารอ้างอิง

1. Pierre G., 2011, "Direct Routes from Biomass to End-products", **Catalysis Today**, Vol. 167, pp. 31–36.

2. Jennifer L.R., Katherine B.A., 2008, "Ring-Opening Polymerization of Lactide To Form a Biodegradable Polymer", **Chemical Education**, Vol. 85 (2), pp. 285-294.

3. Gupta A.P., Vimal K., 2007, "New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymer – Polylactic: A critique", **European Polymer Journal**, Vol. 43, pp. 4053-4074.

4. **Natural Fiber Reinforced PLA Composites** [Online], Available: http://adsabs.harvard.edu/abs /2010AIPC.1255..261S [2012, Oct 12].

5. Ge J, Wang Y, Min S., 2010, "Degradable Performance and Bio-mineralization Function of PLA-PEG-PLA/PLA Tissue Engineering Scaffold in Vitro and In vivo", **National Center for Biotechnology Information advances science and health**, Vol. 25 (5), pp. 1070-1075.

6. **PLA applications** [Online], Available: http://www.purac.com/EN/Bioplastics/PLA-applications.aspx [2012, Sep 18].

7. Kai-Lai G.H., Anthony L., "Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil and Iowa State University Compost Rows", **Environmental Polymer Degradation**, Vol. 7 (4), pp 173-177.

8. Popovic I.G., 2005, "The Non-oxidative Thermal Degradation of Poly(di-n-alkyl itaconates) II. Analysisof the Polymer Residue," **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 89, pp.165-174.

9. Brinkmann-Rengel S., Abetz V., Stadler R., Thomas E.L., 1999, "Thermoplastic Elastomers based on ABA-and ABC-Triblock Copolymers**",** **Macromolecular chemistry**, Vol. 52, pp. 806-813.

10. **Block copolymers** [Online], Available: http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Pages /Block_Copolymer.aspx [2012, Oct 19].

11. Yingwu L., Xiaoguang W., Yue Z., Bo-Geng L., Shiping Z., 2010, "Polystyrene-block-poly(n-butyl acrylate)-block-polystyrene Triblock Copolymer Thermoplastic Elastomer Synthesized via RAFT Emulsion Polymerization", **Macromolecules**, Vol. 43 (18), pp. 7472–7481.

12. HadjichristidisN., 2003, "Block Copolymer by Cationic Polymerization," **Wiley-Interscience**, pp. 29-40.

13. Hadjichristidis N., 2003, "Block Copolymer by Anionic Polymerization," **Wiley-Interscience**, pp. 3-11

14. Long-Cheng G., Qi-Wei P., Chao W., 2007, "ABA-type Liquid Crystalline Triblock Copolymers via Nitroxide-mediated Radical Polymerization: Design, Synthesis, and Morphologies", **Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**,Vol. 45, pp. 5949–5956.

15. Shuhui Q., Kunyuan Q., 2001, "Synthesis of Triblock Copolymers Containing Polyisoprene Segments using Iniferter Technique", **Acta Polymerica Sinica**, Vol. 1, pp. 549-552.

16. Polymer Synthesis and Modification [Online], Available: http://www2.matse.psu.edu/fac/hicknergroup/research.html [2012, Oct 21].

17. Wang J.S., Jerome R., 1994, "Anionic Polymerization of Acrylic Monomers. 21. Anionic Sequential Polymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate and Methyl Methacrylate", **Macromolecules,** Vol. 27, pp. 4908-4913.

18. Ming Yu J., 1996,"Poly(alkyl methacrylate-b-butadiene-b-alkyl methacrylate) Triblock Copolymers: Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties at High Temperatures.", **Macromolecules,** Vol. 29, pp. 8362-8370.

19. Tong J.D., 2000, "Synthesis and Bulk Properties of Poly(methyl methacrylate)-b-Poly(isooctyl acrylate)-b-Poly(methyl methacrylate)", **Polymer**, Vol. 41, pp. 4617-4624.

20. Datta H., 2009, "Methacrylate/Acrylate ABA Triblock Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization; their Properties and Application as a Mediator for Organically Dispersible Gold Nanoparticles", **Polymer**, Vol. 50, pp. 3259-3268.

21. **Introduction to Polymer Chemistry Anionic Polymerization** [Online], Available: http://chem.chem.rochester.edu/~chem421/anionic.htm [2012, Aug 24].

22. Cvetkovka M., et al., 1998, "ABA Type Block Copolymer of Poly(methyl methacrylate) and Poly(dialkyl itaconate) with Poly(di methyl siloxane) :Synthesis and Characterization", **Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia**, Vol.17, pp. 17–24.

23. **ทีพีอี-วัสดุผสมของพลาสติกกับยางเพื่อทดแทนยาง** [Online], Available: http://www.mtec.or.th/index.php?option=com_content&task=view&id=1002&Itemid=176 [2012, Oct 18].

24. **Promising New Triblock Copolymers Based on Ionic Liquids** [Online], Available: http://www.materialsviews.com/promising-new-triblock-copolymers-based-on-ionic-liquids/ [2012, Oct 18].

25. **Styrenic Thermoplastic Elastomers** [Online], Available: http://www.polyone.com/en-us/products/thermoelastic/Pages/OnFlexSStyrenicThermoplasticElastomers.aspx [2012, Oct 22].

26. **Styrenic Block Copolymers (TPS or TPE-S)** [Online], Available: http://www.elastotpe.com/en/products_what-is-tpe_tps.html [2012, Oct 18].

27. **Thermoplastic elastomer** [Online], Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoplastic_elastomer [2012, Oct 18].

28. **Thermoplastic Valcanizates** [Online], Available: http://www.temarex.com/tpv.htm [2012, Oct 18].

29. **Thermoplastic vulcanizates (TPVs)** [Online], Available: http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/santoprene-thermoplastic-vulcanizate-tpv.aspx?ln=productsservices [2012, Oct 18].

30. **TPEs Move Up the Performance Scale** [Online], Available: http://www.ptonline.com/articles/tpes-move-up-the-performance-scale [2012, Oct 27].

31. Ahmad M., 2004, "Studies on Rheological Behaviour of Thermoplastic Elastomer Derived from PVC and NBR Using Torque Rheometry", **Iranian Polymer Journal**, Vol. 13, pp. 455-461.

32. Wade A.B., Krzysztof M., 2006, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives", **Progress in Polymer Science**, Vol. 32, pp. 93-146.

33. Vivek M., Rajesh K., 2012, "Living Radical Polymerization: A Review", **Scientific Research**, Vol. 56, pp. 141-176.

34. จตุพร วุฒิกนกกาญจน์, "การควบคุมปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ", **เอกสารประกอบการสอน MTT 653 Synthesis and Chemical Reaction of polymers**, คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 59-75.

35. Lechoslaw A.U., Robert S., Lewis J.F., 2003, "Solution properties of polystyrene–polybutadiene block copolymers", **Polymer Science,** Vol. 6, pp. 2051-2066.

36. **Living cationic polymerization** [Online], Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Living_cationic_polymerization [2011, May 21].

37. Hanne E., Jorgen K., Anders N., Bela I., 1993, "Living Carbocationic Polymerization of Isobutylene and Synthesis of ABA Block Copolymers by Conventional Laboratory Techniques", **Polymer Bulletin,** Vol. 31, pp. 59-166.

38. Atsushi G., Yoshinobu T., Takeshi F., 2000, "Effects of Acetic Anhydride on the Activation and Polymerization Rates in Nitroxide-Mediated Polymerization of Styrene", **Chemical Society of Japan**, Chemical Letters, pp. 788-789.

39. Milan M., Benoit H. L., Valerie C., Edwin J., Yang L., 2011, "Incorporating Primary Amine Pendant Groups into Copolymers via Nitroxide Mediated Polymerization", **Reactive and Functional Polymers**, Vol. 71, pp. 1137–1147.

40. Cralg J. H., Anton W. B., Eva H., 2001, "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations", **Chem Rev**, Vol. 101, pp. 3661-3688.

41. Tomohiro H., Ryoko T., Makiko S., Tsuneyuki S., 2002, "Chain-Transfer Reaction in the Radical Polymerization of Di-*n*-butyl Itaconate at High Temperatures", **Polymer Science**, Vol. 40, pp. 2415-2426.

42. **TEMPO** [Online], Available: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/426369?lang=en&region=TH [2011, May 21].

43. **Development of ATRP** [Online], Available: http://www.cmu.edu/maty/development-atrp/index.html [2011, Jun 20].

44. **Solvent Effects and Selection of a Catalyst for Aqueous Media** [Online], Available: http://www.cmu.edu/maty/chem/catalyst-development/solvent-effects-and-selection-of-a-catalyst-for-aqueous-media.html [2011, Jun 20].

45. Dayananda K., Ramakrishnan A., Dhamodharan R., 2007, "Synthesis and Characterization of Block Copolymers P(MMA-b-n-BA-b-MMA) via Ambient Temperature ATRP of MMA", **Macromolecular Science**, Vol. 42, pp. 471-484.

46. Wenjian X., Xiulin Z., Zhenping C., Jianying C. Jianmei L., 2003, "Atom Transfer Radical Polymerization of hexadecyl Acrylate Using CuSCN as the Catalyst", **Macromolecular Research**, Vol. 12, pp. 32-37.

47. Dewangan B., Jagtap R. N., 2005, "Preparation of PTBA-PAA-PMMA Compatibilizer for PET-PMMA Blend by Atom Transfer Radical Polymerization", **Chinese Chemical Society,** Vol. 52, pp. 975-964.

48. Do Weon L., 2004, "Several Effect on Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Mthacrylate Using CuX/Cyclopentyl Pyridine-2-Carboximidate Catalyst", **J. Ind. Eng.Chem**., Vol. 10, pp. 592-600.

49. **Atom-transfer radical-polymerization** [Online], Available: http://en.wikipedia.org/wiki/ Atom-transfer_radical-polymerization [2012, Nov 2].

50. Wootthikanokkhan J., Peesan M., Phinyocheep P., 2000, "Atom Transfer Radical Polymerization of (mehtyl)acrylic Monomer and Isoprene", **European Polymer Journal**, Vol. 37, pp. 2063-2071.

51. **Reverse" ATRP** [Online], Available: http://www.cmu.edu/maty/atrp-how/procedures-for-initiation-of-ATRP/reverse-atrp.html [2012, Oct 10].

52. **Activator ReGenerated by Electron Transfer (ARGET) ATRP** [Online], Available: http://www.cmu.edu/maty/atrp-how/procedures-for-initiation-of-ATRP/arget-icar.html [2012, Sep 28].

53. Matyjaszewski K., Bocheng Z., Steve E., 2006, "Applying ARGET ATRP to the Growth of Polymer Brush Thin Films by Surface-initiated Polymerization", **Sigma Aldrich**.

54. Takyuki O., 2000, "Iniferter Concept and Living Radical Polymerization", **Polymer Science**, Vol. 38, pp. 2121-2136.

55. Emmanuel M., Jean-Franc U. L., Thierry L., Matyjaszewski K., Olivier G., Wayne F. R., 2005, "Kinetics and Molar Mass Evolution during Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate Using Automatic Continuous Online Monitoring", **Macromolecules**, Vol. 38, pp. 9556-9563

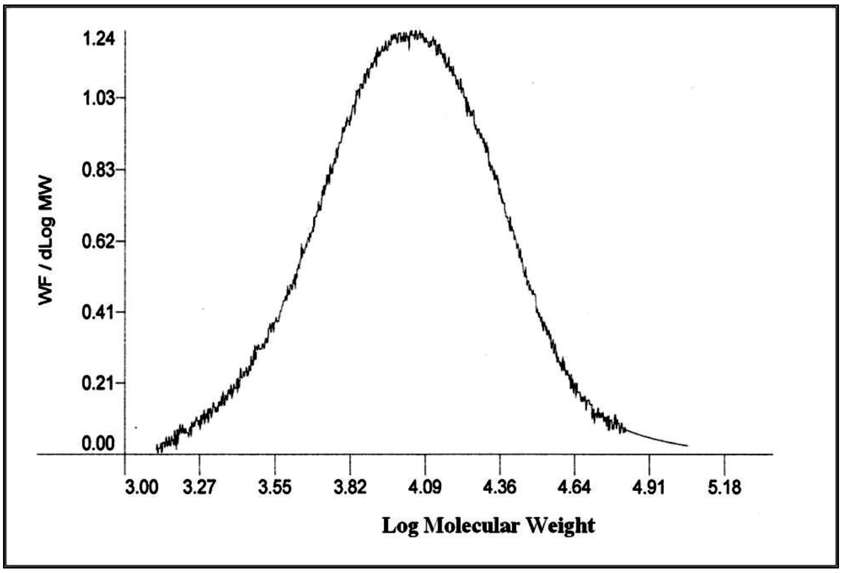
56. **Reversible addition−fragmentation chain-transfer polymerization** [Online], Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Reversible_addition%E2%88%92fragmentation_chain-transfer_polymerization [2012, Oct 12].

57. Han de B., 2001, "RAFT memorabilia: Living Radical Polymerization in Homogeneous and Heterogeneous Media", **Polymer Science**, Vol. 39, pp. 1353.

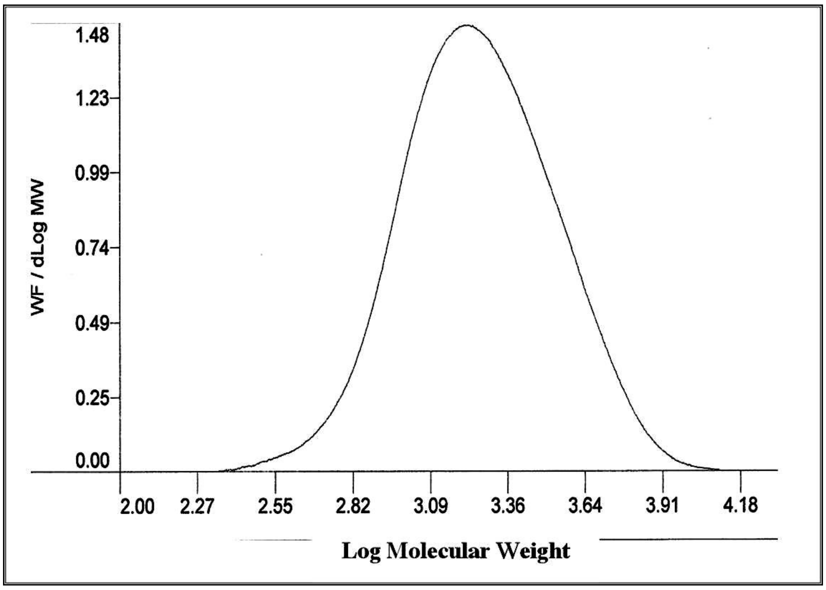
58. Edgar H. H.W., Cyrille B., Martina H. S., Barner-Kowollik C., Thomas J., 2010, "Spin Capturing with Nitrones: Radical Coupling Reactions with Concurrent Introduction of Midchain Functionality", **The Royal Society of Chemistry**, Vol. 11, pp. 1-13.

ภาคผนวก ก.

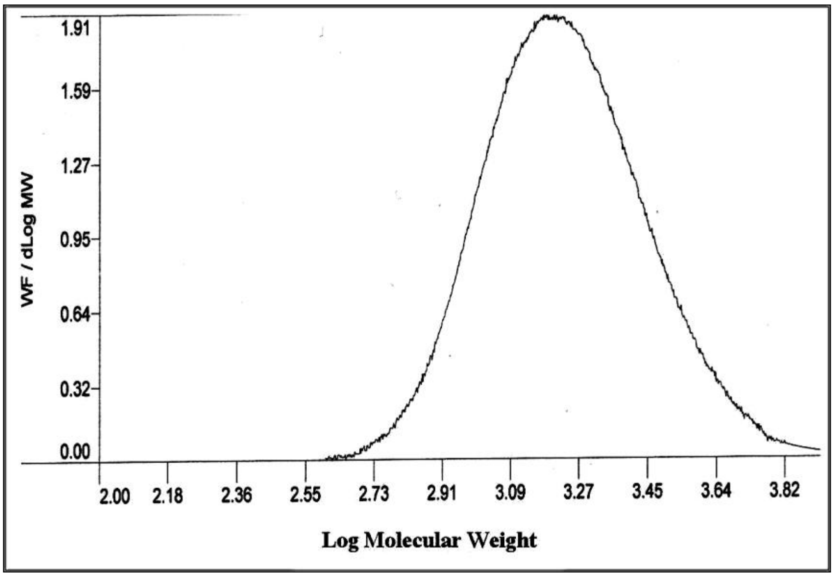
GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต
พอลิไดบิวทิลอิทาโคเนตและผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม
ที่สภาวะการสังเคราะห์ต่างๆ



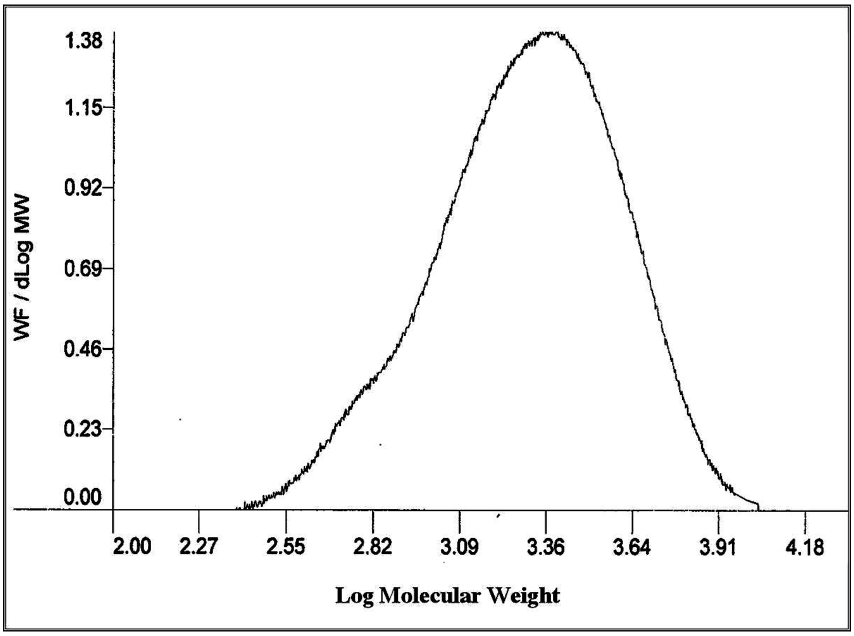
รูปที่ ก.1 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนตจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (น้ำหนักโมเลกุล (M_n) 8,251 กรัม/โมล (self-polymerization)



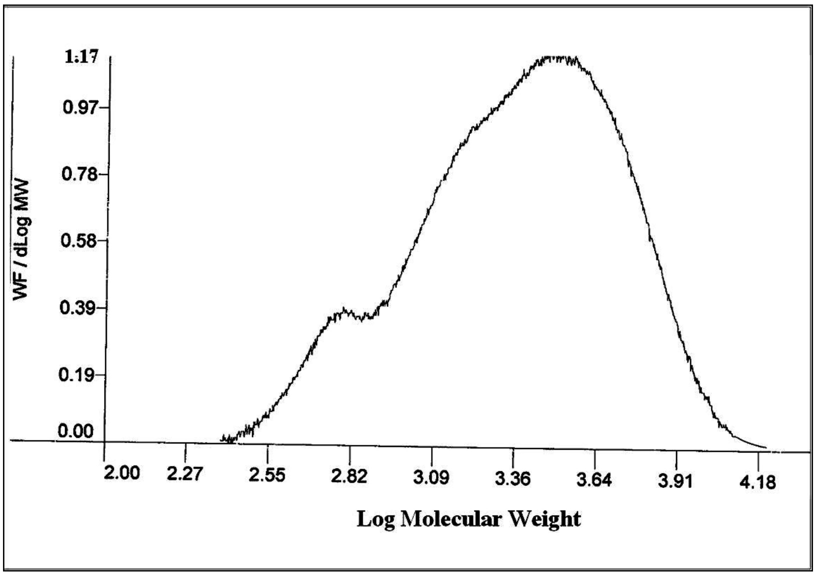
รูปที่ ก.2 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.1549 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2500 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



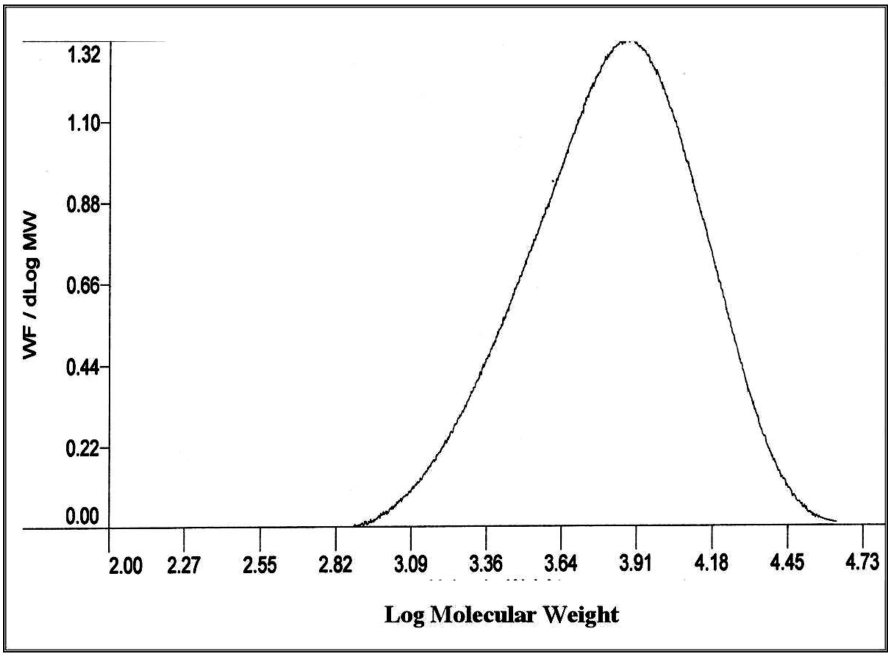
รูปที่ ก.3 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2066 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2500 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



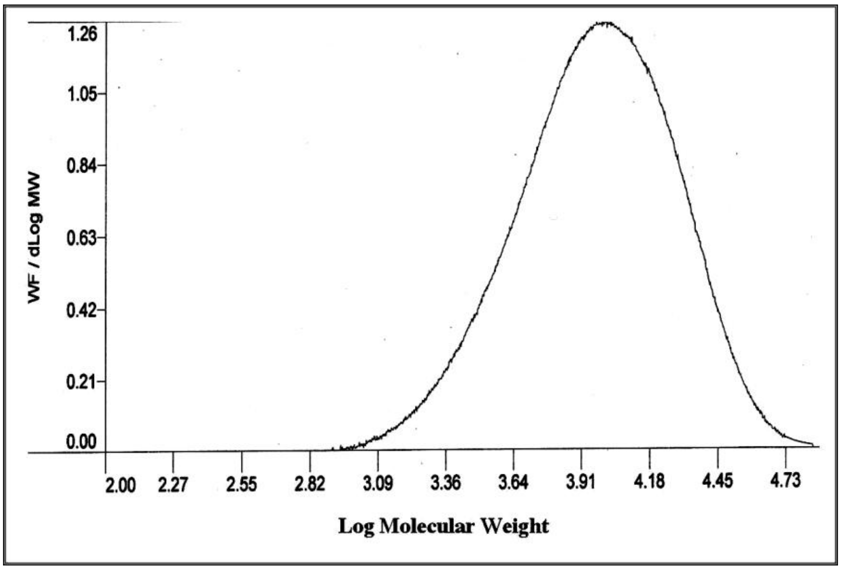
รูปที่ ก.4 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (สารเริ่มปฏิกิริยา 0.06228 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0516 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



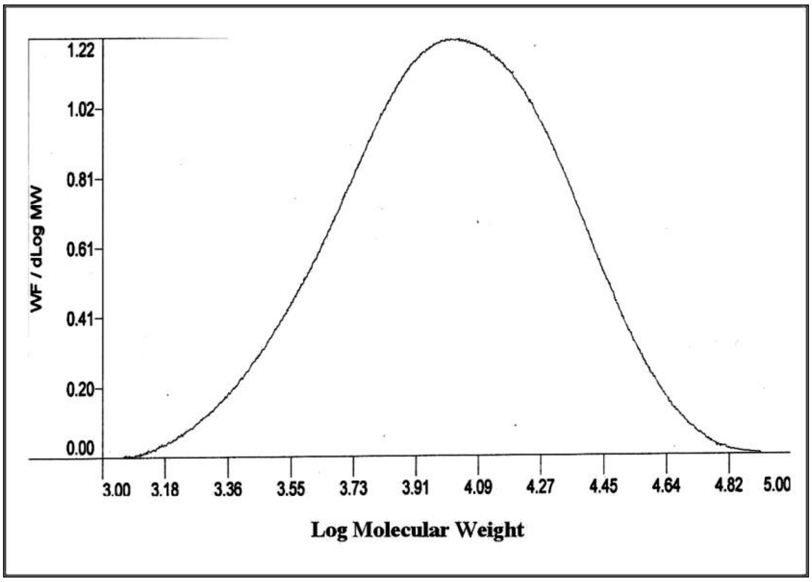
รูปที่ ก.5 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดเมธิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.1246 กรัม ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0516 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



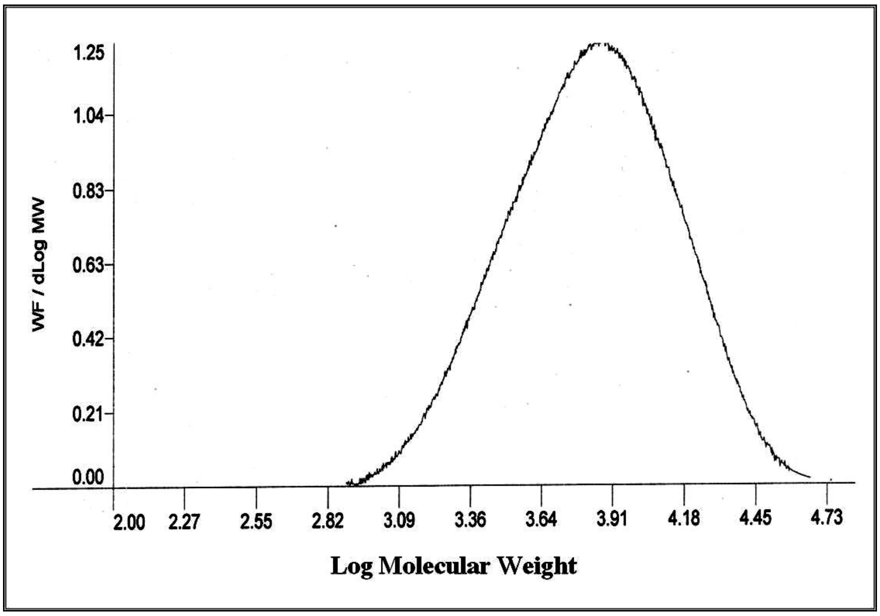
รูปที่ ก.6 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.1176 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



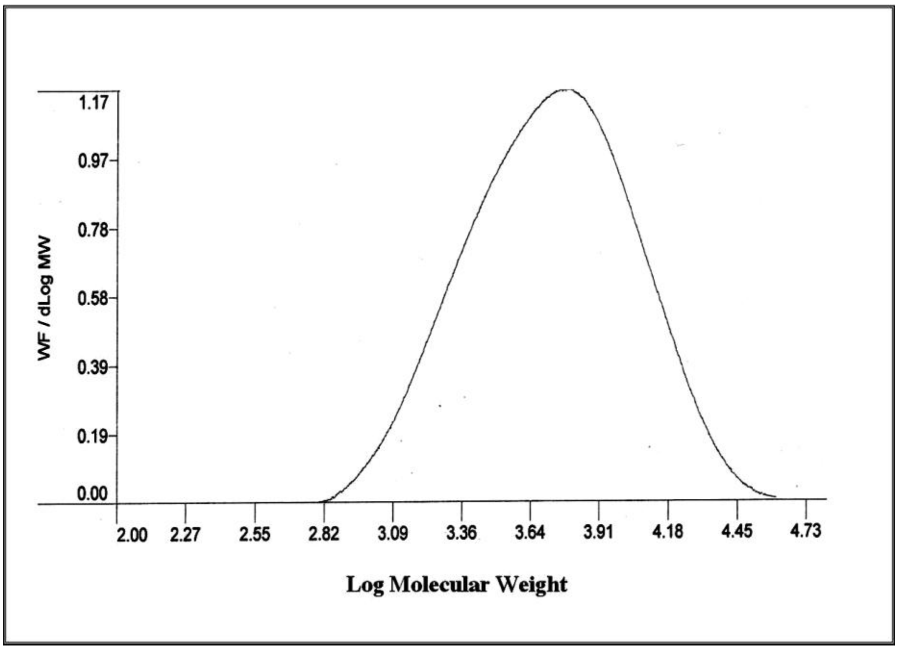
รูปที่ ก.7 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.1764 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส24 ชั่วโมง)



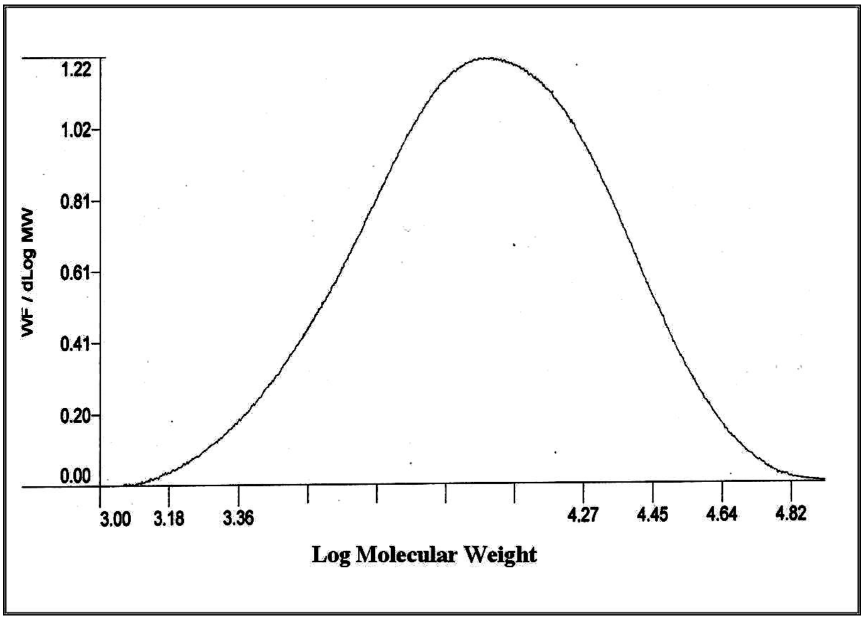
รูปที่ ก.8 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



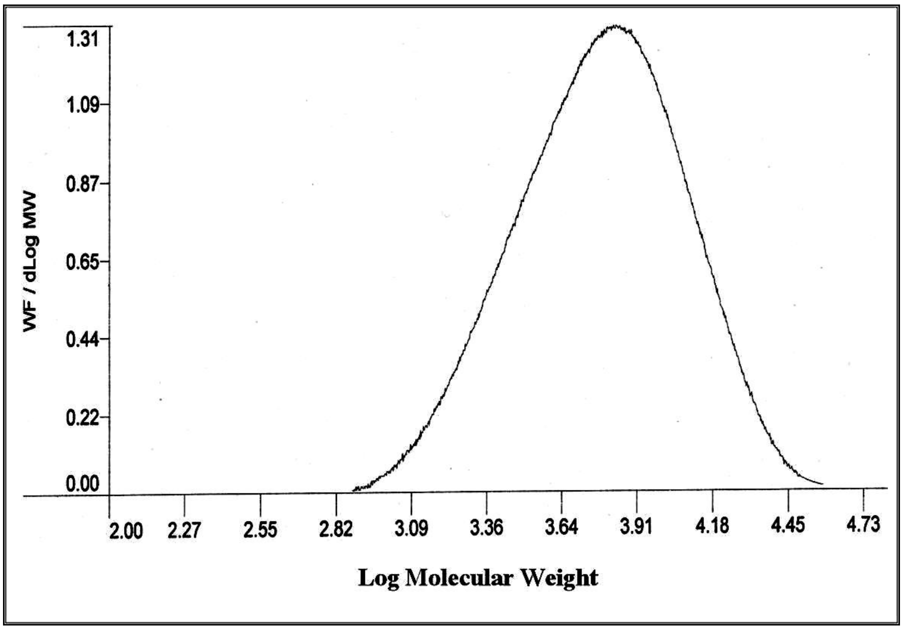
รูปที่ ก.9 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2940 กรัม ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



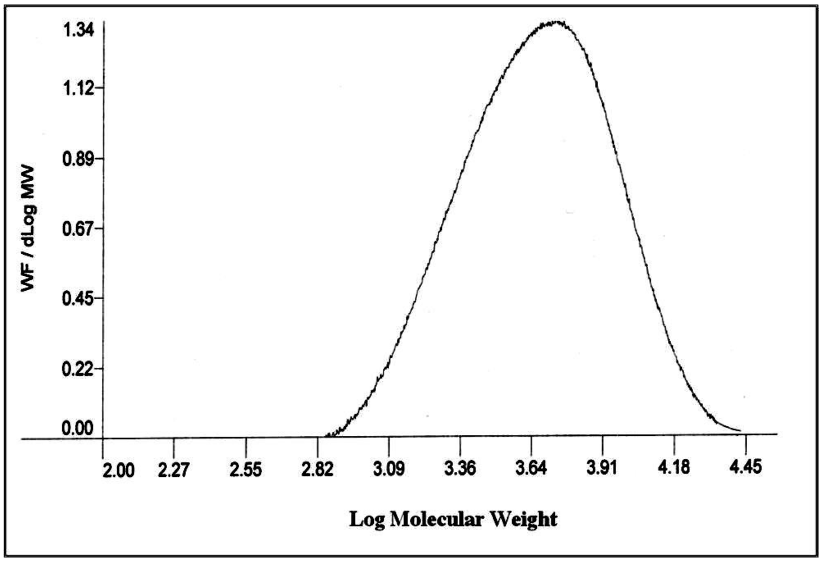
รูปที่ ก.10 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.1418 กรัมปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



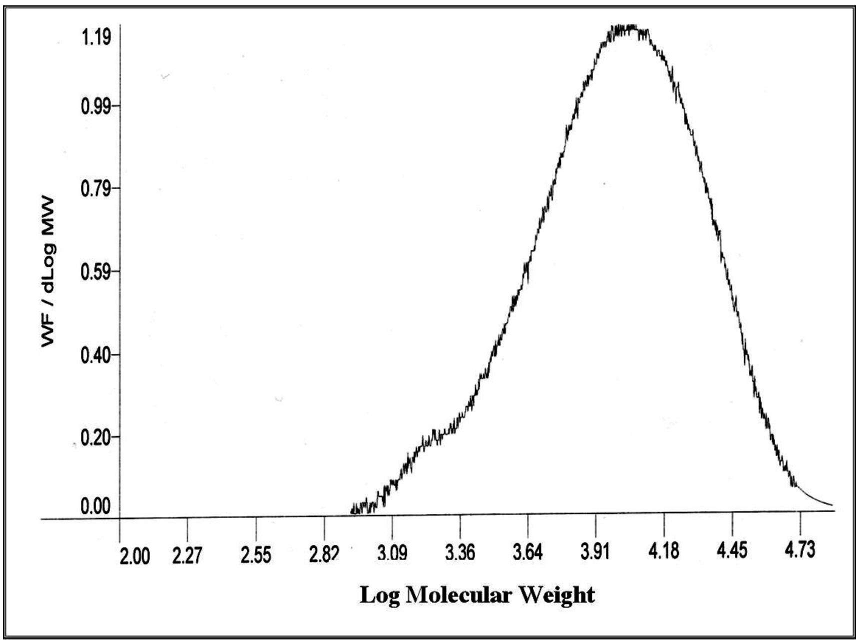
รูปที่ ก.11 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2837 กรัมปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



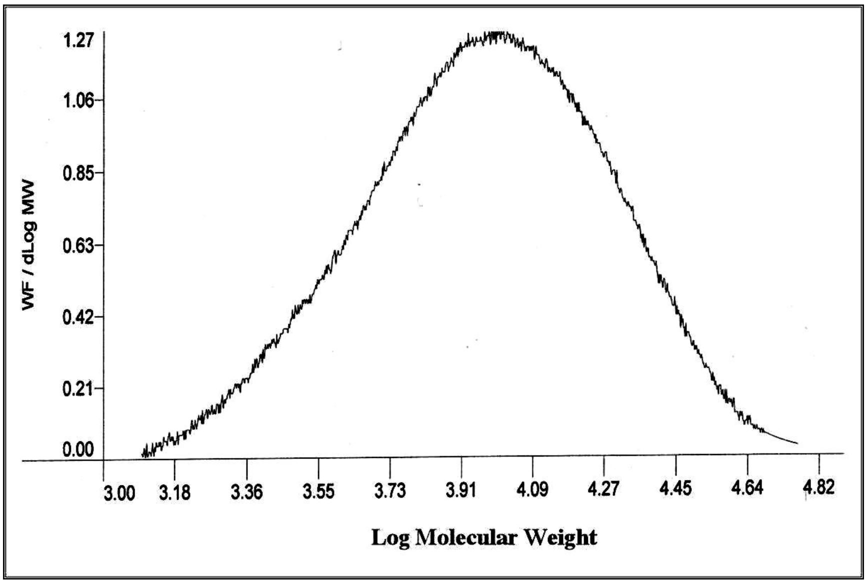
รูปที่ ก.12 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.4255 กรัมปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.2352 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



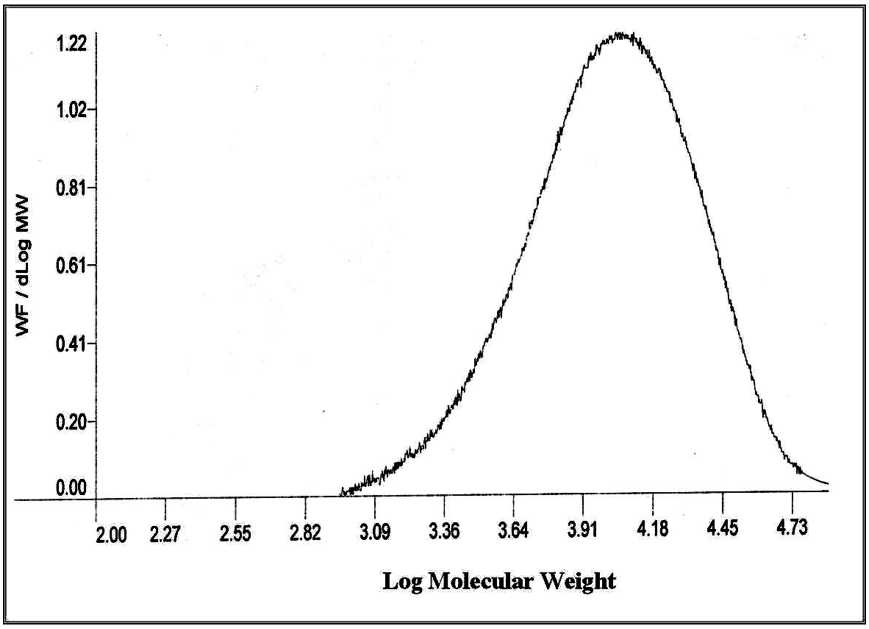
รูปที่ ก.13 GPC โครมาโทแกรมของพอลิไดบิวทิลอิทาโคเนต (ตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.2352 กรัมปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.5674 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



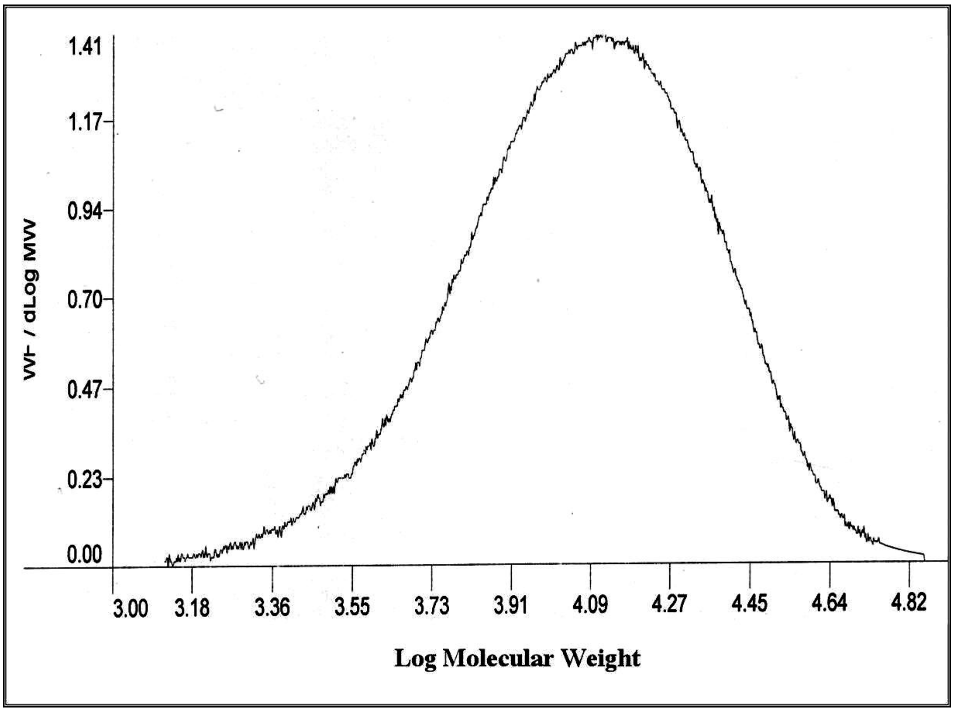
รูปที่ ก.14 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/0.5 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



รูปที่ ก.15 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/2 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



รูปที่ ก.16 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/1 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)



รูปที่ ก.17 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วม (สัดส่วนโมลของมอนอเมอร์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา 100/1 ปริมาณคอปเปอร์โบรไมด์ 0.0258 กรัม อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง)

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวภัทธีรา ศรีชัย
วัน เดือน ปีเกิด	16 พฤษภาคม พ.ศ. 2529
ประวัติการศึกษา	
ระดับมัธยมศึกษา	โรงเรียนเมืองพลพิทยาคม พ.ศ. 2547
ระดับปริญญาตรี	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร พ.ศ. 2551
ระดับปริญญาโท	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2555
ทุนวิจัย	มหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ (NRU)
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์	ภัทธีรา ศรีชัย และจตุพร วุฒิกนกกาญจน์, 2554, "Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers from Di-alkyl Itaconate Base Monomer via Atom Transfer Radical Polymerization", **การประชุมวิชาการสมาคมพอลิเมอร์แห่งประเทศไทย** ครั้งที่ 2, 20 -21 ต.ค. 2554, ศูนย์ประชุมสถาบันวิจัยจุฬาภรณ์ กรุงเทพฯ.