

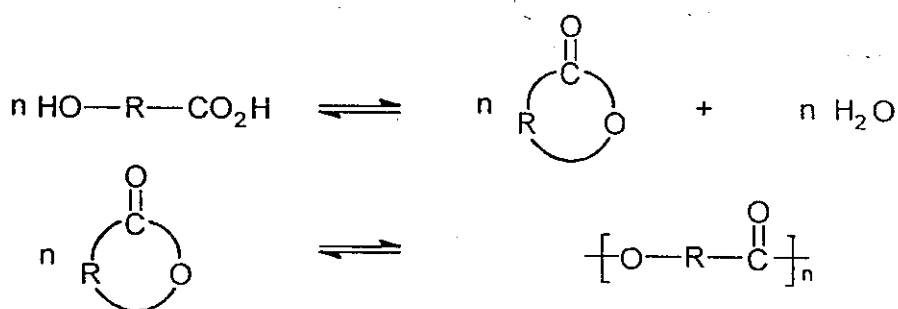
บทที่ 2

พอลิเมอร์เชนแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์

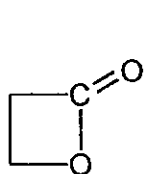
2.1 แลคโตน

โดยทั่วไปพอลิเอสเทอร์สังเคราะห์ได้โดยกลไกของการเกิดพอลิคอนเดนเชนแบบขั้น (step-growth polycondensation) ที่ได้จากส่วนผสมของ diol และ diacid หรือ diacid derivative หรือได้จากกรดไฮดรอกซี ข้อเสียของกลไกนี้เป็นที่ทราบกันดีคือ มีการใช้อุณหภูมิสูงและใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยานาน เพื่อให้ได้สายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนี้การผันแปรใดๆที่ต่างไปจากการคำนวณน้ำหนักของธาตุต่างๆ (stoichiometry) ยังมีผลต่อความยาวของสายโซ่ แม้ว่าการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของหมู่ไฮดรอกซิลหรือกรดไกล์จะเสร็จสมบูรณ์ก็ตาม ในขณะที่พอลิเมอร์เชนแบบเปิดวงของแลคโตนและสารประกอบประเภทเดียวกัน เป็นวิธีการที่สามารถเลือกใช้ในการสังเคราะห์อะลิฟาติก พอลิเอสเทอร์ โดยที่ไม่มีข้อเสียเหมือนในกรณีของพอลิคอนเดนเชน เนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรงและพอลิเอสเทอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยใช้ช่วงเวลาสั้นและการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ในปฏิกิริยาการแผ่ขยายไม่เกิดการย้ายสายโซ่ (chain transfer) และปฏิกิริยาสิ้นสุด (termination) น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงสามารถทำนายได้จากอัตราส่วนโดยโมลของมอนอเมอร์ต่อตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยที่ปลายสายโซ่อาจมีหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจะสัมพันธ์กับโคพอลิเมอร์เชนแบบบล็อกโดยตรง[12]

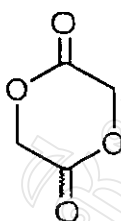
ไซคลิกเอสเทอร์ในเทอมของแลคโตน จะเป็นอนุพันธ์ของกรดไฮดรอกซี และการเกิดพอลิเมอร์เชนแบบเปิดวงของแลคโตนจะทำให้เกิดพอลิเอสเทอร์ แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



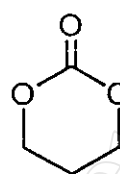
สำหรับแลคโตนอย่างง่าย เมื่อ R เป็น $(CH_2)_n$ และ $n = 2$ จะได้สมาชิกตัวแรกของกลุ่มที่มี 4-membered ring คือ β -propiolactone (1) และไดเอสเทอร์แลคโตนซึ่งเป็นโคเมอร์ของกรดไกลคอลิกที่รู้จักกันดีคือ ไกลคอลด์ (2) - ส่วนไซคลิกเอสเทอร์มอนอเมอร์อื่นๆ ที่สอดคล้องกับแลคโตนและเมื่อพอลิเมอไรซ์แล้วจะได้พอลิเอสเทอร์เช่นกัน ได้แก่ ไซคลิกคาร์บอนेट (3) ไดออกซานอน (4) ไซคลิกออกซาเลต (5) และ ไซคลิกแอนไฮไดรด์ (6) เป็นต้น



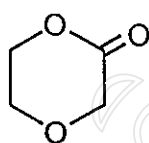
β -propiolactone
(2-oxetanone)
1



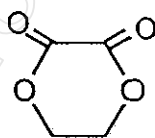
glycolide
(1,4-dioxane-2,5-dione)
2



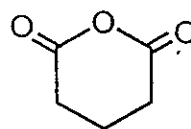
trimethylene carbonate
(1,3-dioxane-2-one)
3



p-dioxanone
(1,4-dioxane-2-one)
4



ethylene oxalate
(1,4-dioxane-2,3-dione)
5



glutaric anhydride
(dihydro-2H-pyran-2,6(3H)dione)
6

การเรียกชื่อย่อในระบบการเรียกชื่อของแลคโตนนั้นเป็นสิ่งที่สมควรอย่างยิ่ง เนื่องจากระบบการเรียกชื่อของแลคโตนและพอลิเมอร์ที่ได้ไม่มีความเป็นระบบมานาน แลคโตนมักจะถูกเรียกชื่อสามัญหรือชื่อที่รู้จักกันทั่วไปเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ที่ได้ ตัวอย่างเช่น สารประกอบ (1) โดยทั่วไปมีชื่อว่า β -propiolactone และเมื่อเป็นพอลิเมอร์จะเรียกชื่อว่า poly(β -propiolactone) และสารประกอบนี้มีชื่อตามกฎของ IUPAC ว่า 2-oxetanone และพอลิเมอร์มีชื่อเรียกว่า poly-2-oxetanone จะเห็นว่าการเขียนชื่อของแลคโตนนั้นทำได้ยากและจำเป็นต้องค้นหาใน *Index Guide Supplements of Chemical Abstracts*

พอลิเมอไรเซชันของแลคโตนและสารประกอบประเภทเดียวกันเป็นที่รู้จักกันมานาน ในปี 1893 Bischoff ได้พอลิเมอไรซ์ไกลคอลไลด์ และในปี 1903 Fichter ได้พอลิเมอไรซ์ δ -valerolactone ขึ้น Carothers ได้พิสูจน์หาระบบของแลคโตนและไซคลิกเอสเทอร์อื่นๆ ขณะที่ Hall และคณะได้แสดงผลงานวิจัยเกี่ยวกับแลคโตนมากมายในปี 1958 หลังจากนั้นจึงได้มีการเขียนที่ศึกษาทางด้านนี้เพิ่มมากขึ้น ผลงานหลักๆ ของพอลิเมอไรเซชันของแลคโตนมักจะเกี่ยวกับ ϵ -caprolactone และพอลิเมอร์ที่ได้ ตลอดจนโคพอลิเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาในพอลิเมอไรเซชัน เนื่องจาก ϵ -caprolactone เป็นแลคโตนชนิดหนึ่งที่มีความสนใจมากกว่า 30 ปีที่ผ่านมา

แลคโตนสามารถพอลิเมอไรซ์ได้โดยใช้ตัวเร่งที่มีอยู่หลายชนิด ได้แก่ แอนไอออนิก แคลไอออนิก และสารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compounds) เช่น พวกไฮไดรด์ของโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ (alkaline earth metal hydrides) อัลคอกไซด์และอัลคิล กรดคาร์บอกซิลิก เกลือคาร์บอเนต แอลกอฮอล์ ไกลคอล เอมีน (อันดับ 1 2 และ 3) อัลคาโนลาไมน์ อัลคิลอะลูมิเนียมหรือสารประกอบสังกะสี เกลือไตรดิล สารประกอบฟริเคิล-กราฟท์ ไททานนท์ ซิลิเกตและฟอสเฟต โดยสภาวะของปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นระบบของมอนอเมอร์และตัวริเริ่มที่มีการเปลี่ยนแปลงได้หลากหลายและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นในบัลค์ ในสถานะของแข็งและในสารละลาย โดยใช้ช่วงอุณหภูมิกว้าง[13]

2.2 การพิจารณาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ของการเกิดพอลิเมอไรเซชัน

พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy, G) ของระบบที่อุณหภูมิ T มีนิยามดังนี้

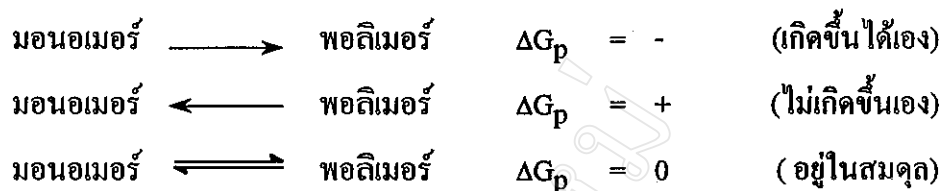
$$G = H - TS \quad (2.1)$$

เมื่อ H เป็นเอนทัลปี (enthalpy) และ S เป็นเอนโทรปี (entropy) ของระบบ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (ΔG) สำหรับพอลิเมอไรเซชันใดๆ เป็นดังนี้

$$\begin{aligned} \Delta G_p &= G_{\text{polymer}} - G_{\text{monomer}} \\ &= H_{\text{polymer}} - H_{\text{monomer}} - T(S_{\text{polymer}} - S_{\text{monomer}}) \\ &= \Delta H_p - T\Delta S_p \end{aligned} \quad (2.2)$$

เมื่อพอลิเมอร์มีพลังงานอิสระต่ำกว่ามอนอเมอร์เริ่มต้น พอลิเมอไรเซชันสามารถเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous) และเครื่องหมายของ ΔG เป็นลบ แต่ถ้า ΔG เป็นบวก แสดงว่าพอลิเมอไรเซชันไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง (non-spontaneous) เมื่อระบบอยู่ในสมดุลที่อุณหภูมิที่อัตราเกิดการเกิดพอลิเมอไรเซชันและดีพอลิเมอไรเซชันเท่ากัน ซึ่งเรียกว่า ceiling temperature (T_c) ค่า ΔG

จะเท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงมีแนวโน้มที่จะไม่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระสำหรับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันมี 3 สถานะที่เป็นไปได้ ดังนี้



ที่ T_c จะมีค่า ΔG_p เป็นศูนย์ ดังนั้น

$$T_c = \Delta H_p / \Delta S_p$$

เมื่อ ΔH_p และ ΔS_p เป็นการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและเอนโทรปีต่อหน่วยของมอนอเมอร์ตามลำดับ เมื่อพอลิเมอร์มีสายโซ่ยาว ปริมาณเหล่านี้จะเหมือนกับเป็นการเปลี่ยนแปลงความร้อนและเอนโทรปีของพอลิเมอร์ไรเซชัน ถ้าสถานะมาตรฐานหมายถึงหน่วยของความเข้มข้นและพฤติกรรมของมอนอเมอร์เป็นแบบอุดมคติ จะมี $\Delta S_p = \Delta S^\circ + R \ln[M]$ ดังนั้น

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{\Delta S^\circ + R \ln[M]} \quad (2.3)$$

เมื่อ ΔS° เป็นการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีสำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันในสถานะมาตรฐาน เมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์ $[M]$ เป็น 1 โมลต่อลิตร [14] เพราะฉะนั้นเมื่อ ΔS° เป็นลบ สามารถเพิ่ม T_c ได้โดยการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในตัวทำละลาย สมการ 2.3 แสดงให้เห็นว่า T_c เป็นลักษณะเฉพาะของสมดุลระหว่างมอนอเมอร์-พอลิเมอร์เท่านั้น และไม่ขึ้นอยู่กับมอนอเมอร์หรือธรรมชาติของ active centres ในระบบ

พอลิเมอร์หลายชนิดเสถียรต่ออุณหภูมิที่สูงกว่า T_c เนื่องจากการริเริ่มของ degradation centres บนโมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดได้ยาก ได้แก่ พอลิเมอร์ที่มีปฏิกิริยาสิ้นสุดซึ่งจะอยู่ในสถานะสมดุล เพราะฉะนั้นจึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันได้เอง แต่สามารถทำให้เกิดการดีพอลิเมอร์ไรซ์ได้ในสถานะที่เหมาะสม หากของตัวเร่งที่ไม่สามารถกำจัดออกจากพอลิเมอร์ระหว่างการทำให้บริสุทธิ์ อาจเป็นสาเหตุทำให้พอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน

ความเป็นไปได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน มี 4 อย่าง ได้แก่

- (1) เมื่อ ΔH_p และ ΔS_p เป็นลบทั้งคู่ (เหมือนกรณีทั่วไป) ΔG_p จะเป็นบวกมากกว่า T_c ของระบบ ดังนั้นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจึงไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c
- (2) ถ้าการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นแบบดูดความร้อน ($\Delta H_p > 0$) และ $\Delta S_p > 0$ จะไม่มีพอลิเมอร์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า floor temperature และถ้าอุณหภูมิสูงกว่าที่อุณหภูมินี้

ΔG_p จะเป็นลบ ปรากฏการณ์ของ floor temperature ได้แก่การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของวงซัลเฟอร์รอมบิก (S_8) ที่ทำให้เกิดพอลิเมอร์เส้นตรงของซัลเฟอร์ ($-[S_8]-$)

- (3) เมื่อ ΔH_p เป็นบวก และ ΔS_p เป็นลบ ΔG_p จะเป็นบวกเสมอ ดังนั้น พอลิเมอร์ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิใดๆ ก็ตาม
- (4) เมื่อ ΔH_p เป็นลบ และ ΔS_p เป็นบวก ΔG_p จะเป็นลบเสมอ ดังนั้น พอลิเมอร์สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิใดๆ ก็ตาม

การพิจารณาทางเทอร์โมไดนามิกส์ จะบ่งบอกถึงความเป็นไปได้ของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ในทางปฏิบัติ ระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเหมาะสมอาจไม่เกิดการพอลิเมอร์ไรเซชัน เนื่องจากสถานะของปฏิกิริยาไม่เหมาะสม แต่อาจเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันในปฏิกิริยาอื่นที่มีความเหมาะสมทางเทอร์โมไดนามิกส์มากกว่า[14] นั่นคือสารประกอบใดๆ ที่สามารถเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแล้วได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของปฏิกิริยาต้องเป็นลบภายใต้สภาวะที่ใช้[13] เมื่อสารประกอบไซคลิกผ่านการพอลิเมอร์ไรเซชันโดยการเปิดวงจะพบว่ามีพอลิเมอร์สายโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเกิดขึ้น โดยเป็นอนุกรมของไซคลิกมอนอเมอร์และมิ่งค์ประกอบทางเคมีเหมือนกับมอนอเมอร์ นอกจากนี้ไซคลิกโอลิโกเมอร์แต่ละตัวอาจเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันเข้าด้วยกัน หากมีความเข้มข้นเกินค่าวิกฤตที่เหมาะสม ซึ่งจะทำให้เกิดพอลิเมอร์สายโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ในการพิจารณาเกี่ยวกับสมดุลระหว่างวงและสายโซ่ของการเกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยการเปิดวงของไซคลิกมอนอเมอร์หลายๆ โมเลกุลที่เข้ามารวมกันเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ พบว่าถ้าตำแหน่งของสมดุลไม่เหมาะสมหรือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของปฏิกิริยาการแผ่ขยายเป็นบวกเล็กน้อย การพอลิเมอร์ไรเซชันที่ทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะไม่เกิดขึ้นเมื่อตัวทำละลายและความเข้มข้นของมอนอเมอร์ $[M]$ เป็นปัจจัยที่กำหนดค่าอุณหภูมิ T_c การพอลิเมอร์ไรเซชันที่ทำให้ได้สายโซ่ยาวจะไม่เกิดขึ้นถ้าหากมีอุณหภูมิสูงกว่าที่ T_c ซึ่งอุณหภูมินี้อาจหมายถึงจุดหลอมเหลว (melting point) ในทางตรงกันข้าม ที่อุณหภูมิ T ที่กำหนดและความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่สมดุล $[M]_c$ พอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงที่ทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อ $[M] > [M]_c$ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ หรือ $T < T_c$ ที่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่กำหนด

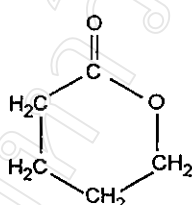
เมื่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานสำหรับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงใดๆ ที่อยู่ในเทอมของเอนทัลปีและเอนโทรปี ($\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T\Delta S_p^\circ$) ความมากน้อยของเทอมทั้งสองที่บ่งบอกถึงค่า ΔG_p° จะถูกกำหนดโดยปริมาณของปัจจัยทางเคมีและทางกายภาพ ดังจะอธิบายในหัวข้อ 2.3

2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกแบบเปิดวง

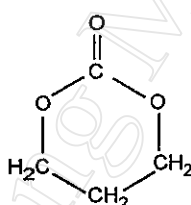
ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกของไซคลิกมอนอเมอร์ ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างที่สำคัญ ได้แก่ โครงสร้างเคมีภายในวง ความเครียดของวง ธรรมชาติของหมู่แทนที่ภายนอกวง ชนิดของตัวริเริ่มและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และธรรมชาติที่เหมาะสมของสภาวะที่ใช้ โดยแต่ละปัจจัยมีรายละเอียด ดังนี้

2.3.1 โครงสร้างเคมีภายในวง (Internal Chemical Structure within the Ring)

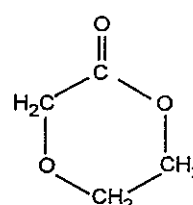
ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างเคมีภายในวงและความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกของมอนอเมอร์ไม่ได้มีการจำกัดความอย่างชัดเจนเกี่ยวกับไซคลิกเอสเทอร์ โดยทั่วไปเป็นที่ยอมรับกันว่า โครงสร้างเคมีภายในวงที่แตกต่างกันจะทำให้ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกแตกต่างกัน ดังรูป 2.1 แสดงตัวอย่างของไซคลิกเอสเทอร์ที่ไม่มีหมู่แทนที่และมีขนาดวงเท่ากัน แต่มีการจัดเรียงตัวของหมู่เอสเทอร์ภายในโครงสร้างแตกต่างกัน ซึ่งจะทำให้สมบัติทางกายภาพเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นสภาวะที่ใช้ในการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกจึงมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนตามไปด้วย



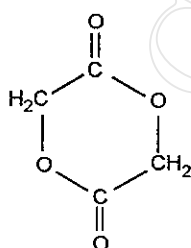
δ -valerolactone



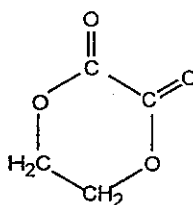
trimethylene carbonate



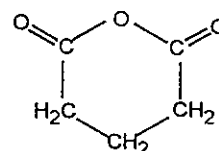
p-dioxanone



glycolide



ethylene oxalate



glutaric anhydride

รูป 2.1 ไซคลิกมอนอเมอร์ที่มีขนาดของวงเท่ากัน[12]

เมื่อพิจารณาโครงสร้างเคมีของไซคลิกมอนอเมอร์ในรูป 2.1 จะเห็นว่าหมู่เอสเทอร์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ทั้งจำนวน ($1 =$ แลคโตน และ $2 =$ แลคไทด์) และชนิด (ได้แก่ เอสเทอร์ คาร์บอเนต ออกซาเลต และแอนไฮไดรด์) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเหล่านี้ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมทางเคมีของหมู่เอสเทอร์และความว่องไวของการเกิดพอลิเมอร์

2.3.2 ความเครียดของวง (Ring Strain)

ในระยะแรกของการศึกษาการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกของแลคโตน Carothers ได้ตั้งสมมุติฐานเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไฮโดรไลซิสของไซคลิกมอนอเมอร์และแนวโน้มของพอลิเมอร์ไซคลิก Hall ได้ศึกษาเกี่ยวกับพอลิเมอร์ไซคลิกของไซคลิกมอนอเมอร์และได้พิสูจน์ข้อเสนองานของ Carothers โดยแสดงให้เห็นว่าสมมุติฐานนี้ยังไม่ถูกต้อง ตัวอย่างเช่น β -propiolactone ที่สามารถเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกได้เสร็จสมบูรณ์ ขณะที่ γ -butyrolactone ยังพอลิเมอร์ไซคลิกไม่สมบูรณ์ ทั้งๆ ที่แลคโตนทั้งสองเกิดไฮโดรไลซิสในอัตราที่ใกล้เคียงกันนั้น Hall ได้ให้เหตุผลว่าความสามารถในการพอลิเมอร์ไซคลิกของสารประกอบไซคลิกเป็นการบ่งบอกถึงความเครียดภายในวง ขณะที่ไฮโดรไลซิสไม่ได้ถูกกำหนดโดยความเครียดของวง เนื่องจากวงไม่ได้แตกออกในขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate-determining step) ของไฮโดรไลซิส[14]

จากสมมุติฐานของ Hall ที่ว่าความสามารถในการพอลิเมอร์ไซคลิกเป็นฟังก์ชันของความเครียดของวง ได้มีการวิจารณ์เกี่ยวกับสมมุติฐานนี้ในบางรายละเอียด โดยเฉพาะกรณีของ γ -butyrolactone ที่ไม่เกิดการพอลิเมอร์ไซคลิกนั้นอาจจะเกี่ยวข้องกับข้อเสนองานของ Hall คือไม่มีความเครียดในวง แต่จากการพิสูจน์โดย IR สเปกตรัมของแลคโตนนี้แสดงให้เห็นว่า ความถี่ของการดูดกลืนสูงสุดของหมู่คาร์บอนิลจะสูงกว่าระบบที่ไม่เป็นวง ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้น่าจะมีส่วนประกอบที่แสดงถึงความเครียดของวง γ -butyrolactone บ้างเล็กน้อย ซึ่งไม่สอดคล้องกับสมมุติฐานของ Hall Hall ได้ทำการศึกษารายละเอียดของ IR สเปกตรัมของสารประกอบที่เป็นวงหลายชนิด และได้ยืนยันผลการดูดกลืนรังสี IR ของสารเหล่านั้น โดยเชื่อว่าความถี่ของการดูดกลืนของหมู่คาร์บอนิลของแลคโตนที่สูงกว่าระบบที่ไม่เป็นวงนั้นไม่ได้แสดงถึงความเครียดของวง แต่จะเป็นลักษณะพื้นฐานของการผสมกันของพันธะ (bond hybridization) มากกว่า[12]

Gol'dfarb ได้พิสูจน์สมมุติฐานของ Hall และยืนยันว่าไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงระหว่างความเครียดภายในวงและแนวโน้มของพอลิเมอร์ไซคลิก นอกจากนี้ยังได้แย้งว่าไม่มีหลักฐานใดที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเสถียรของวงและความเครียดของวง

อย่างไรก็ตาม ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดของวงและความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันนั้นมีความเป็นไปได้และเป็นแนวทางที่มีประโยชน์ ดังจะเห็นได้จากการศึกษาถึงอิทธิพลของขนาดของวงและการแทนที่บนระบบแลคโตนของ Hall และ Schneider ที่ได้ทำการเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของไซคลิกเอสเทอร์หลายชนิด แสดงดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของสารประกอบไซคลิกเอสเทอร์[12]

สารประกอบไซคลิกเอสเทอร์	ขนาดของวง	ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน
β -propiolactone	4	+
β -butyrolactone	4	+
α,α -bis(chloromethyl)-propiolactone	4	+
γ -butyrolactone	5	-
γ -valerolactone	5	-
ethylene carbonate	5	-
2, 2-dimethyl-4-phenyl-1, 3-dioxolan-5-one	5	-
lactone of <i>trans</i> -2-hydroxy -cyclohexaneacetic acid	5	-
δ -valerolactone	6	+
α,β,γ -trimethoxy- δ -valerolactone	6	+
1, 4-dioxane-2-one	6	+
glycolide	6	+
lactide	6	+
1, 4-dithiane-2, 5-dione	6	+
trimethylene carbonate	6	+
neopentylene carbonate	6	+

ตาราง 2.1 (ต่อ)

สารประกอบไซคลิกเอสเทอร์	ขนาดของวง	ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน
ethylene oxalate	6	+
propylene oxalate	6	+
α , n-propyl- δ -valerolactone	6	-
δ , δ -dimethyl- δ -valerolactone	6	-
3-ethyl-1, 4-dioxan-2-one	6	-
3, 3, 6-trimethyl-1,4-dioxan-2-one	6	-
tetramethylglycolide	6	-
tetraphenylglycolide	6	-
lactone of 4-hydroxycyclohexane-carboxylic acid	6	+
ϵ -caprolactone	7	+
β -methyl- ϵ -isopropyl- ϵ -caprolactone	7	+
3-oxa- ϵ -caprolactone	7	-
tetramethylene carbonate	7	-
cis-disalicylide	8	+
di-o-cresotide	8	+
trisalicylide	12	+

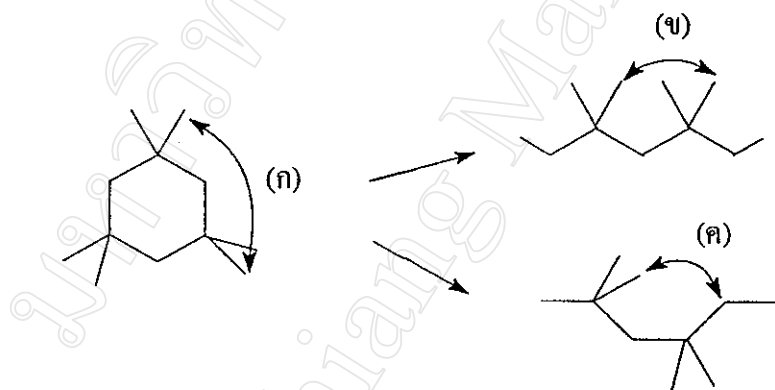
Hall และ Schneider ได้เสนอข้อสังเกตเชิงคุณภาพโดยทั่วไปที่เกี่ยวกับความสามารถในการพอลิเมอร์ไรซ์ของคาร์บอนิลไซคลิกมอนอเมอร์ ดังนี้

1. ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของ 5- และ 6-membered ring ของคาร์บอนิลไซคลิกมอนอเมอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบ
2. 4- 7- และ 8-membered ring สามารถเกิดการพอลิเมอร์ไรซ์ได้ทุกกรณี
3. หมู่แทนที่ที่เป็นอัลคิลหรือเอริว (aryl) บนวงจะมีผลทำให้ความสามารถในการพอลิเมอร์ไรซ์ลดลงเสมอ

แอลกอฮอล์อย่างง่ายที่ไม่มีหมู่แทนที่ มีเพียง 5-membered ring ของ γ -butyrolactone เท่านั้นที่ไม่สามารถพอลิเมอไรซ์ภายใต้สภาวะใดๆ ขณะที่ 4- 6- และ 7-membered rings สามารถเกิดการพอลิเมอไรซ์ได้

2.3.3 การแทนที่บนวง (Ring Substitution)

ในสมดุระหว่างไซคลิกมอนอเมอร์และพอลิเมอร์เส้นตรง การแทรกสอดทางสเตอริก (steric interference) ระหว่างหมู่ข้างเคียงหรือระหว่างหมู่ข้างเคียงกับอะตอมบนสายโซ่หลักจะเปลี่ยนสมดุลไปทางด้านไซคลิกมอนอเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ การผลักทางสเตอริก (steric repulsion) จะมีผลต่อพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่เปิดมากกว่าในไซคลิกมอนอเมอร์ และการผลักทางสเตอริกนี้จะทำให้มีพลังงานภายใน (internal energy) เกิดขึ้น ซึ่งจะทำให้เอ็นทัลปีของพอลิเมอร์ที่สัมพันธ์กับไซคลิกมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น ดังนั้น ΔH_p จะถูกทำให้เป็นลบน้อยลงและอาจเข้าใกล้ศูนย์ ทิศทางของการผลักทางสเตอริกมี 2 แบบ[12] แสดงดังรูป 2.2



รูป 2.2 การเปลี่ยนแปลงจากการผลักทางสเตอริกของหมู่ข้างเคียงในพอลิเมอร์เชนแบบเปิดวง

ในทางตรงกันข้าม การกีดกันทางสเตอริก (steric hindrance) ระหว่างหมู่ข้างเคียงสองหมู่บนคาร์บอนอะตอมเดียวกัน อาจทำให้มุมพันธะภายนอกระหว่างหมู่ทั้งสองกว้างขึ้น ซึ่งจะทำให้ skeletal bond angle ที่เป็นการเปลี่ยนแปลงของไฮบริดไดเซชันแคบลง โดยจะเกิดขึ้นในวงขนาดเล็กมากกว่าวงขนาดใหญ่ และยังทำให้เกิดแรงที่ผลักส่วนประกอบต่างๆ ของพอลิเมอร์ให้

เข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้น ถ้าโมเลกุลต่างๆ มาอยู่รวมกัน การเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยใน skeletal angle จะมีผลต่อเอ็นทัลปีของพอลิเมอร์มากแต่มีผลต่อเอนทัลปีของมอนอเมอร์น้อย ซึ่งผลดังกล่าวนี้เรียกว่า gem-dimethyl effect ที่สามารถทำให้อยู่ในเทอมทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างได้ โดยการคำนวณ ΔH ของปฏิกิริยาการปิดวง (ring-closure reaction) จะถูกพิจารณาเป็นอันดับแรก ซึ่งหมู่แทนที่มีผลทำให้การเปลี่ยนแปลงอันตรกิริยาของการปิดวง (ring-closure interaction) ที่เปลี่ยนจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ลดลง ทำให้เอ็นทัลปีของอันตรกิริยานี้ลดลง และการปิดวงจะเกิดมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ความร้อนของการเกิดพอลิเมอร์ ΔH_p ของไซคลิกมอนอเมอร์ลดลง ในการพิจารณาเกี่ยวกับเอ็นโทรปี พบว่าหมู่แทนที่จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเอ็นโทรปีของสารประกอบไซคลิกที่สัมพันธ์กับสารประกอบไซคลิกที่ไม่มีหมู่แทนที่ไม่มากนัก แต่จะมีผลอย่างมากต่อเอ็นโทรปีของสารประกอบที่มีสายโซ่เปิดคือ ทำให้เอ็นโทรปีลดลง เนื่องจากหมู่แทนที่จะจำกัดการหมุนของสายโซ่คาร์บอน ส่งผลให้เกิดการปิดวงของสารประกอบที่มีสายโซ่เปิดมากขึ้น ดังนั้นอิทธิพลของหมู่แทนที่ที่ส่งผลต่อทั้งเอ็นทัลปีและเอ็นโทรปีจะมีผลทำให้พลังงานอิสระของปฏิกิริยาการปิดวงเป็นบวกมากกว่ากรณีที่ไม่มีหมู่แทนที่ และหมู่ข้างเคียงที่มีขนาดใหญ่จะทำให้สมดุลเลื่อนไปทางด้านไซคลิกมอนอเมอร์มากขึ้น ดังนั้น ΔH_p สำหรับการเกิดพอลิเมอร์จะเปลี่ยนจากลบเข้าใกล้ศูนย์ และ ceiling temperature จะถูกทำให้ลดลงจนกว่าปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิใดๆ

การพิจารณาทฤษฎีเหล่านี้มีหลักฐานยืนยันที่ได้จากการสังเกตการทดลองนั้นคือ การแทนที่ในวงของแลคโตนมีแนวโน้มที่จะทำให้วงมีความเสถียร และจำนวนของหมู่แทนที่ที่ยึดกับคาร์บอนอะตอมในวงไซคลิกมอนอเมอร์ที่ไม่เกิน 3 หรือ 4 จะบ่งบอกถึงความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของวง โดยตำแหน่งและขนาดของหมู่แทนที่บนวงจะมีผลต่ออัตราการเกิดพอลิเมอร์ Hostellier ได้ศึกษาถึงผลของการแทนที่บน ϵ -caprolactone ที่ริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์โดยไดเอธิลทินไกลคอล ทั้งที่ใช้และไม่ใช้ tetrabutyl titanate เป็นตัวเร่ง พบว่าอัตราการเกิดพอลิเมอร์มีแนวโน้มที่จะเกิดการพอลิเมอร์ในทิศทางย้อนกลับ

2.3.4 ชนิดของตัวริเริ่มและตัวเร่งที่ใช้ (Type of Initiator/Catalyst Used)

พอลิเมอร์แบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์มอนอเมอร์ ปกติมักจะถูกริเริ่มโดยสปีชีส์ที่มีประจุลบและประจุบวก ในการเกิดพอลิเมอร์ การควบคุมปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุล (intra- and intermolecular transesterification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ทำให้เกิดของผสมระหว่างโมเลกุลที่เป็นเส้นตรงและ

โมเลกุลที่เป็นวงนั้นทำได้ยาก สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดเป็นตัวริเริ่มและตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ poly(ϵ -caprolactone) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยปฏิกิริยาถูกโซ่ที่เกิดผ่านพันธะโควาเลนต์ที่ว่องไว สแตนเนสออกโทเอท (stannous 2-ethyl hexanoate, $\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$) ได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากมีการยอมรับจากสถาบันทางด้านอาหารและยา (Food and Drug Administration, FDA) ในสหรัฐอเมริกาว่ามีความปลอดภัย ได้มีการนำสแตนเนสออกโทเอทและอนุพันธ์ของโลหะส่วนใหญ่ที่เป็นเฮไลด์ของโลหะ ออกไซด์และออกซาลาเลท มาใช้ร่วมกับสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ตัวอย่างเช่น แอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นตัวริเริ่มที่แท้จริง พอลิเมอไรเซชันจะว่องไวต่อสิ่งปลอมปนมากโดยจะทำให้ความสามารถในการเกิดผลิตภัณฑ์ลดลง[12]

ในงานวิจัยเกี่ยวกับพอลิเมอไรเซชันของไซคลิกเอสเทอร์ส่วนใหญ่ เทอมของตัวริเริ่มและตัวเร่งจะถูกใช้แทนที่กัน โดยเฉพาะการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบออร์แกนโนทิน ทำให้มีความสับสนในบทบาทของการริเริ่มและการกระตุ้นที่เกี่ยวข้องกับกลไกของพอลิเมอไรเซชัน

2.3.5 ธรรมชาติของสถานะที่ใช้ในปฏิกิริยา (Nature of Reaction Conditions Employed)

ในการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์ ตัวแปรของปฏิกิริยาที่ต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวัง[12] ได้แก่

1. อุณหภูมิ มีอิทธิพลอย่างมากต่ออัตราของปฏิกิริยาและธรรมชาติของการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์แบบแผนในการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ตามเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นสิ่งที่แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ มักจะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและการเพิ่มขึ้นของ $\bar{M}_n$ แต่อาจมีข้อยกเว้นในแนวโน้มดังกล่าว
2. ความดัน มีอิทธิพลบ้างต่ออัตราของปฏิกิริยา เช่น γ -butyrolactone ที่ไม่สามารถพอลิเมอไรซ์ได้ที่ความดันปกติ แต่สามารถทำให้เกิดการพอลิเมอไรซ์ได้ที่ความดัน 20000 atm และอุณหภูมิ 160 °C จะได้พอลิเมอร์ที่เสถียรและมี $\bar{M}_n = 1000-3000$ ซึ่งผลที่ได้จะคล้ายกับการพอลิเมอไรซ์ของ δ -valerolactone ที่ 1 atm 60 °C
3. เวลา มีอิทธิพลต่ออัตราของปฏิกิริยา ร้อยละของการเปลี่ยนแปลง (% conversion) และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น เมื่อกลไกของการเกิดพอลิเมอไรเซชันเป็นแบบรวมตัว
4. ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น เป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างแรกที่ทำให้การเกิดพอลิเมอไรเซชันมีคิกรีสสูง สารตั้งต้นไม่ควรมีส่วนประกอบใดๆ ที่สามารถริเริ่มการเกิดสายโซ่หรือแทรกอยู่ในโครงสร้างของสายโซ่โดยการเกิดเป็นหมู่ปลายที่ไม่ว่องไว

5. วิธีการผสมมอนอเมอร์และตัวริเริ่ม มีอยู่ 2 วิธี คือ วิธีการแรก มอนอเมอร์และตัวริเริ่ม ถูกผสมเข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงให้ความร้อนไปที่อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ส่วนวิธีการที่สอง เป็นการให้ความร้อนแก่มอนอเมอร์ไปจนถึงอุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน จากนั้นจึงฉีดตัวริเริ่มเข้าไปอย่างรวดเร็วโดยใช้หลอดฉีดที่มีประสิทธิภาพ ในทางปฏิบัติมักจะพบว่า ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายลำดับของมอนอเมอร์ในโคพอลิเมอร์แบบ สุ่ม ที่ได้จากวิธีทั้งสองมีความแตกต่างกัน

2.4 กลไกของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงสามารถเริ่มต้นได้อย่างมีประสิทธิภาพมากหรือน้อยแตกต่างกัน ขึ้นกับกลไกที่ใช้ ได้แก่ กลไกแบบแคทไอออนิก แอนไอออนิก โคออร์ดิเนชัน ฟรีแรดิคัล และไฮโดรเจนสปีชีส์ที่ว่องไว รายละเอียดของแต่ละกลไกมีดังนี้

2.4.1 กลไกแบบแคทไอออนิก (Cationic Mechanism)

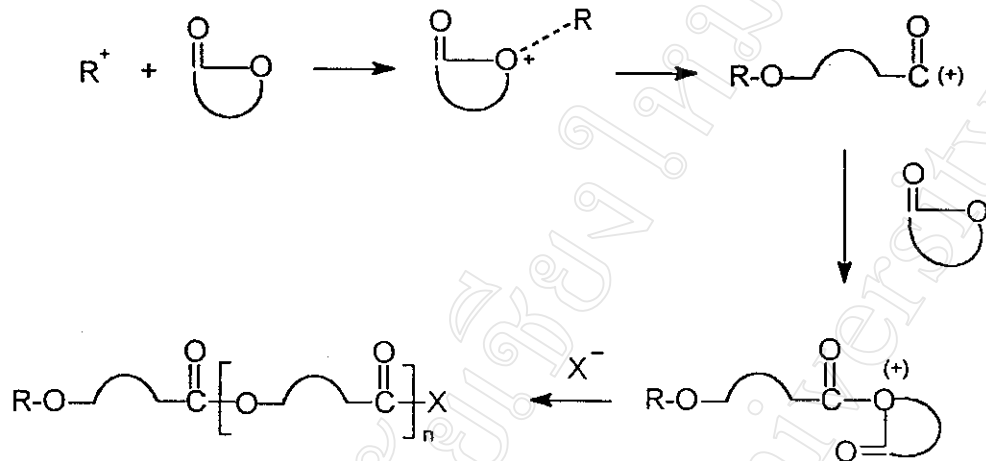
ตัวริเริ่มแบบแคทไอออนิกหลักๆ ที่ใช้ในพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของแลคโตน สามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มย่อย ดังนี้

1. กรดที่ให้โปรตอน (protonic acid) เช่น HCl RCO_2H และ RSO_3H เป็นต้น
2. กรดลิวอิส (Lewis acid) เช่น AlCl_3 BF_3 FeCl_2 และ ZnCl_2 เป็นต้น
3. alkylating agents (stabilized carbocations) เช่น $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ และ $\text{Et}_3\text{O}^{(+)}\text{BF}_4^{(-)}$
4. acylating agents เช่น $\text{CH}_3\text{CO}^{(+)}\text{OCl}_4$

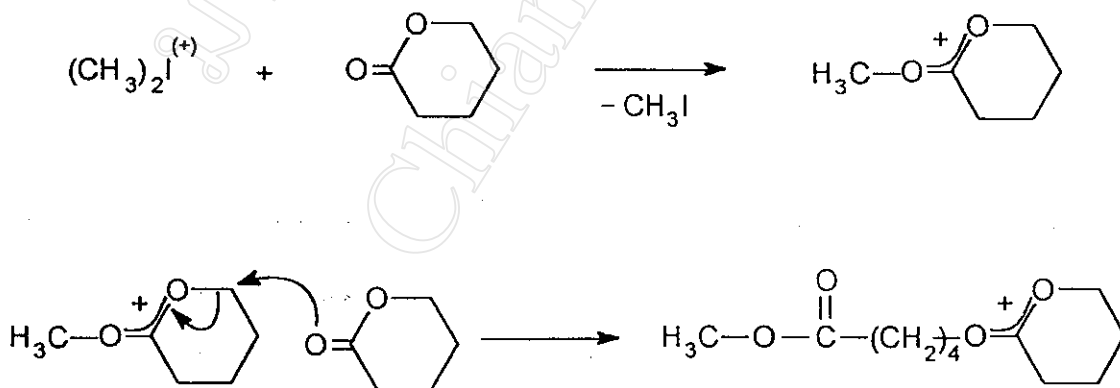
นอกจากนี้ยังมีตัวเริ่มต้น (precursors) ของคาร์บocationประจุบวก (carbocations) ได้แก่ เกลือแอมโมเนียม หรือเกลือฟอสฟอเนียมที่ทำให้เสถียรโดย counterions เชิงซ้อน ซึ่งจะถูกละลายไปเป็นสปีชีส์ที่ว่องไวโดยกระบวนการทางความร้อนหรือโดยการฉายแสงทางเคมี และยังมีเกลือ diaryliodonium ($(\text{Ar})_2\text{I}^{(+)}\text{AsF}_6^{(-)}$) ที่ทำให้เกิดสปีชีส์แบบแคทไอออนิกที่ว่องไว โดยใช้ปฏิกิริยาที่มีตัวริเริ่ม

Cherdron ได้เสนอกลไกของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแคทไอออนิก ซึ่งได้รับการยอมรับมานาน กลไกนี้จะเกี่ยวข้องกับการเข้าจับของหมู่ขั้วไฟฟ้าบวก (electrophile) บนออกซิเจนที่อยู่

ภายในวงของแลคโตน แล้วทำให้พันธะ acyl-oxygen แตกออกเกิดเป็น acyl carbonium ion ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายต่อไป ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

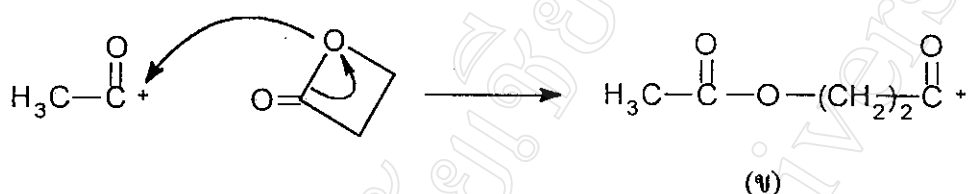


ในทางตรงข้าม Penczek ได้ทำการวิเคราะห์หมู่ปลายสายโซ่ของ poly(δ -valerolactone) ที่ริเริ่มปฏิกิริยาด้วย $(\text{CH}_3)_2\text{I}^{(+)}\text{SbF}_6^{(-)}$ และยืนยันการปรากฏของหมู่เมทิล เอสเทอร์ โดย IR และ NMR ซึ่งหมู่ปลายนี้แสดงถึงการเกิด methylation ของออกซิเจนที่อยู่นอกวงของ δ -valerolactone แล้วทำให้เกิดการแตกออกของพันธะ alkyl-oxygen ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



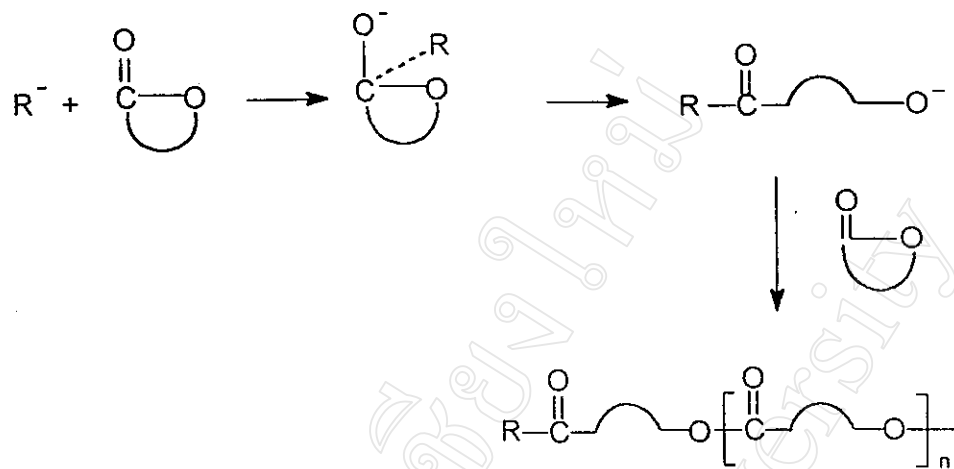
(ก)

Penczek ได้เสนอว่าพอลิเมอร์ไซคลิกโดยกระบวนการที่มีกลไกแบบสลับเกิดผ่านสปีชีส์ที่เป็นสารตัวกลางของวง dialkoxycarbocation (ก) ซึ่งการริเริ่มปฏิกิริยาด้วย alkylating agents ตัวอย่างเช่น $(\text{CH}_3)_2\text{I}^{(+)}\text{SbF}_6^{(-)}$ จะเกิดผ่านกลไกนี้ ส่วนการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยสารประกอบ acylating จะทำให้เกิดสปีชีส์สองชนิดที่แตกต่างกันคือ นอกจากจะเกิดวง dialkoxycarbocation แล้วยังเกิด acylcarbocation (ข) ด้วย ตัวอย่างเช่น เมื่อใช้ $\text{CH}_3\text{CO}^{(+)}\text{SbF}_6^{(-)}$ เป็นตัวริเริ่มการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกของ β -propiolactone จะทำให้เกิด acylcarbocation ที่เกิดขึ้นจากการแตกออกของพันธะ acyl-oxygen ของแลคโตน ทำให้มีหมู่ปลายเป็นเอสเทอร์ ดังปฏิกิริยา



2.4.2 กลไกแบบแอนไอออนิก (Anionic Mechanism)

พอลิเมอร์ไซคลิกแบบแอนไอออนิกมีการประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์หลายชนิด ที่เกิดโดยโคออร์ดิเนชันและมีกลไกแบบอินเซชัน (insertion-type mechanism) ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ aluminium alkyls ตัวริเริ่มแบบแอนไอออนิกที่แท้จริงได้แก่ อัลคอกไซด์ของโลหะ และเกลือคาร์บอกซิเลท ซึ่งใช้ในการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกของ β -lactone สำหรับตัวริเริ่มแบบแอนไอออนิกของวงแลคโตนที่มีขนาดใหญ่ นั้นยังไม่ทราบชัดเจนว่าทำหน้าที่อย่างไร Cherdron ได้เสนอกลไกที่ได้รับการยอมรับสำหรับพอลิเมอร์ไซคลิกแบบแอนไอออนิกของวงแลคโตนที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการแตกออกของพันธะ acyl-oxygen และมีปฏิกิริยาการแผ่ขยายที่เกิดขึ้นโดย alkoxide ion ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

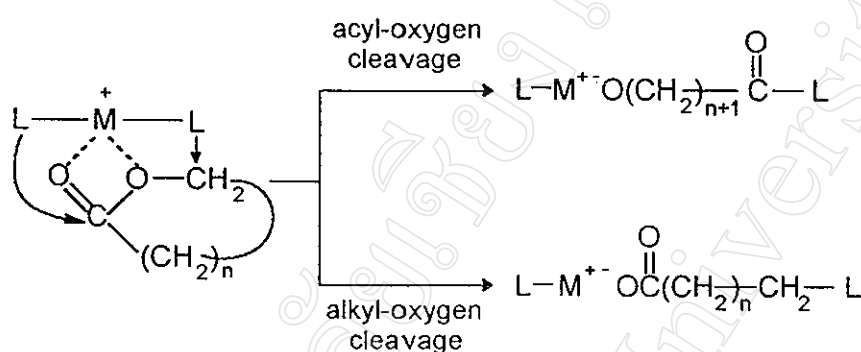


ในกลไกนี้ ลิฟวิ่งพอลิเมอร์ (living polymers) ที่ได้จาก ϵ -caprolactone และ δ -valerolactone เกิดจากการที่ไม่มีปฏิกิริยาสิ้นสุด (termination reaction) นอกจากนี้ยังเคยมีการศึกษาเกี่ยวกับลิฟวิ่งพอลิเมอร์ของ β -lactone อย่างละเอียด ทำให้ทราบว่าในปฏิกิริยาดังกล่าว ทั้งตัวทำละลายและ counterion มีผลต่ออัตราของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน

2.4.3 กลไกแบบโคออร์ดิเนชัน (Coordination Mechanism)

ตัวริเริ่มแบบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่เป็น aluminium alkyls ได้แก่ Et_3Al Et_2AlCl EtAlCl_2 เช่นเดียวกับสารประกอบออร์แกนโนซิงค์ (organozinc compounds) เช่น EtZnOCH_3 และสารประกอบออร์แกนโนทิน (organotin compounds) เช่น $\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$ ระบบของตัวริเริ่มเหล่านี้มักจะมีธรรมชาติของการเป็นสปีชีส์ที่ใช้ในการริเริ่มที่แท้จริงไม่ชัดเจน เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้ส่วนใหญ่ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป นอกจากนี้มักจะพบว่าการเติมสารประกอบอื่นๆ เช่น แอลกอฮอล์ และน้ำ เข้าไปจะทำให้อัตราของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้เพิ่มขึ้น ซึ่งสารประกอบเหล่านี้มักจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงบริเวณที่ว่องไวของสปีชีส์ที่ใช้ในการริเริ่ม ดังเช่นในกรณีของปฏิกิริยาที่มี Et_3Al กับน้ำ

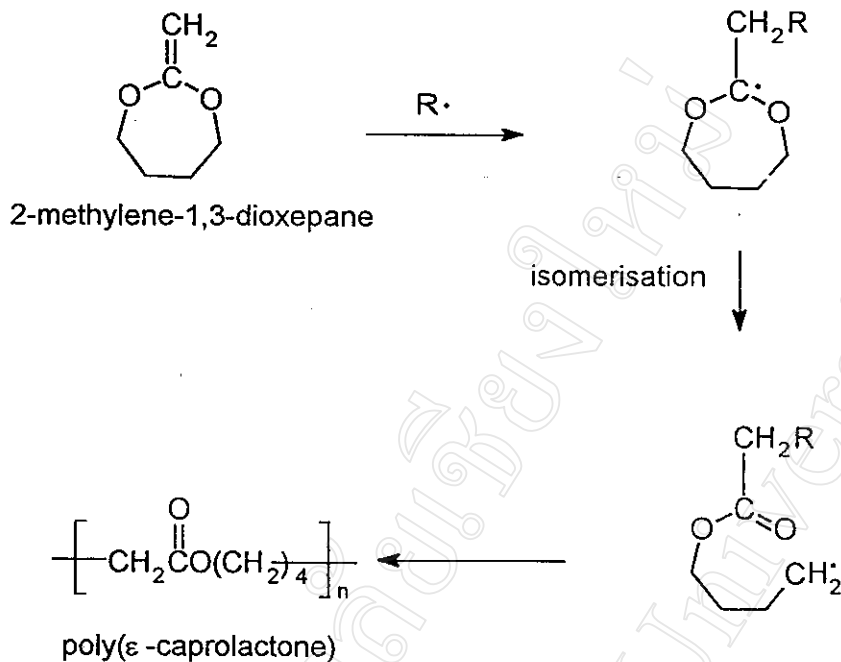
กลไกของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสำหรับตัวริเริ่มเหล่านี้ เชื่อว่าจะเกี่ยวข้องกับการเกิดโคออร์ดิเนชันของแลคโตนกับอะตอมของโลหะ (metal atom, M) แล้วตามด้วยการเปิดวงและการเกิดอินเซชันของมอนอเมอร์เข้าไปใน metal-ligand (L) ดังปฏิกิริยา



จากข้อสงสัยที่ว่าในหลายๆ ปฏิกิริยาที่มีกลไกเช่นนี้เป็นการแตกออกของพันธะใดระหว่าง พันธะ acyl-oxygen หรือ พันธะ alkyl-oxygen จนกระทั่ง Brode และ Koleske ได้ศึกษาการริเริ่มการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของ β -propiolactone โดยสปีชีส์ที่เป็นโคออร์ดิเนชันแบบแอนไอออนิก และได้เสนอว่า มีความเป็นไปได้ในการแตกออกของพันธะทั้งสองแบบ แต่จะเกิดแบบใดมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับระบบของตัวริเริ่ม[13]

2.4.4 กลไกแบบฟรีแรดิคัล (Free Radical Mechanism)

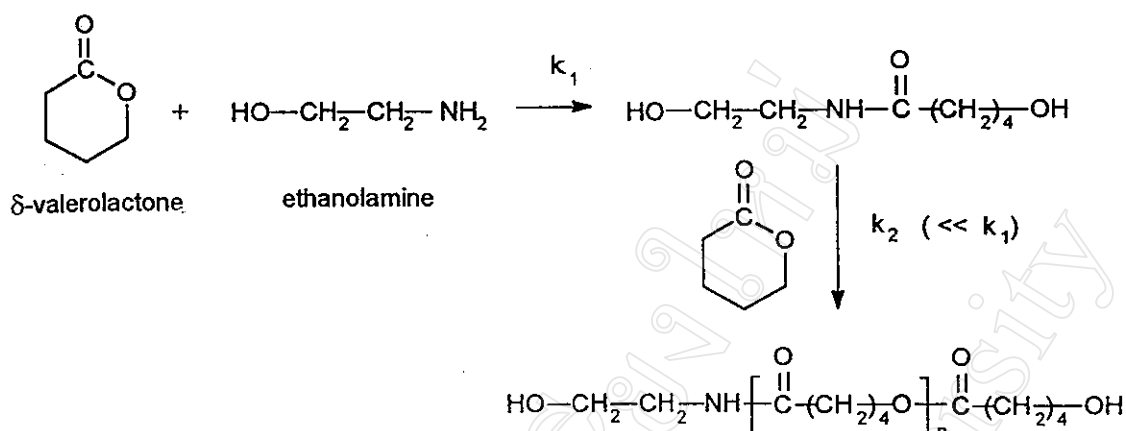
โดยทั่วไปฟรีแรดิคัลมักจะไม่มีผลในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของแลคโตน เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ต่ำและการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เกิดขึ้นน้อย ตัวอย่างของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบฟรีแรดิคัลที่ทำให้เกิด poly(ϵ -caprolactone) เป็นพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ 2-methylene-1, 3-dioxepane ที่ริเริ่มปฏิกิริยาโดย azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) ที่ 50°C แสดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



poly(ϵ -caprolactone) ที่ได้มี $\bar{M}_v = 42,000$ ใน 59 % yield แม้ว่ามอนอเมอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยานี้ไม่ได้เป็นไซคลิกเอสเทอร์ แต่ก็นับว่ามีประโยชน์ คือสามารถนำไปใช้เพื่อทำให้เกิดเป็นโคพอลิเมอร์อื่นๆ ได้ ตัวอย่างเช่น เมื่อนำมอนอเมอร์นี้ไปโคพอลิเมอไรซ์กับ vinyl monomers จะทำให้ได้โคพอลิเมอร์ของ ϵ -caprolactone หรืออาจนำไปโคพอลิเมอไรซ์กับ styrene 4-vinylanisole methyl methacrylate และ vinyl acetate ได้เช่นกัน แต่โคพอลิเมอไรเซชันที่ทำให้เกิดพอลิเอสเทอร์ โดยผ่านกลไกแบบฟรีแรดิคัลเช่นนี้ได้รับความสนใจน้อยมาก

2.4.5 กลไกแบบการย้ายไฮโดรเจนที่ว่องไว (Active Hydrogen Transfer Mechanism)

เมื่อริเริ่มปฏิกิริยาโดยใช้สารประกอบไฮโดรเจนที่ว่องไว เช่น เอมีน หรือแอลกอฮอล์ โดยไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาการเปิดวงของแลคโตนจะเกิดอย่างช้าๆ และพอลิเอสเทอร์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ตัวอย่างเช่น พอลิเมอไรเซชันของ δ -valerolactone โดยมี ethanolamine (หรือเอธิลีนไกลคอล) ที่อุณหภูมิ 160 °C ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

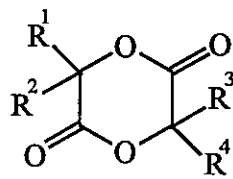


กลไกนี้ได้รับความสนใจเพียงเล็กน้อยเช่นเดียวกับกลไกแบบฟรีแรดิคอล เนื่องจากมีประสิทธิภาพต่ำเมื่อเทียบกับกลไกแบบไอออนิกและโคออร์ดิเนชัน

สำหรับงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของไฮดรอลิเอสเทอร์มอนอเมอร์ เพื่อสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ สำหรับใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ ดังจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

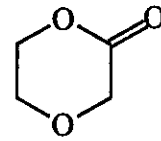
2.5 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง

พอลิเอสเทอร์สำหรับใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ กลุ่มแรกๆ สังเคราะห์ได้จาก ไฮดรอลิเอสเทอร์มอนอเมอร์พวก ไกลคอลได์ (glycolide, G) แลคไทด์ (lactide, L) เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน (ε-caprolactone, CL) ไตรเมธิลีน คาร์บอเนต (trimethylene carbonate, TMC) และ พาราไดออกซานอน (p-dioxanone, PD) [15] เป็นต้น โครงสร้างของมอนอเมอร์เหล่านี้ แสดงดังรูป 2.3

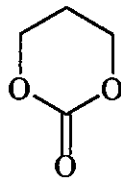


(G) : $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$

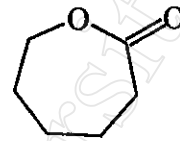
(L) : $R^1 = R^3 = CH_3$; $R^2 = R^4 = H$



(PD)



(TMC)



(CL)

รูป 2.3 ชนิดของไซคลิกมอนอเมอร์ประเภทเอสเทอร์[15]

โดยทั่วไปกลไกของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เกิดจากการกระตุ้นพันธะ เอสเทอร์-คาร์บอนิล ภายในวงของมอนอเมอร์ โดยตัวเร่งที่เป็นสารอนินทรีย์หรือโลหะอินทรีย์ที่มีสังกะสี (Zn) หรือ ดีบุก (Sn II) เป็นส่วนของโครงสร้างพื้นฐาน ตัวอย่างของตัวเร่งพวกนี้คือ ไดเอซิล หรือ ไดบิวทิล ซิงค์ (diethyl or dibutyl zinc) สแตนเนสออกโทเอท (stannous octoate) และ สแตนเนสคลอไรด์ (stannous chloride) ปฏิกิริยาการเปิดวงสามารถเกิดขึ้นในสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ใกล้กับหมู่คาร์บอนิล โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอสเทอร์สายโซ่ตรงที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล นั่นคือสารประกอบไฮดรอกซิลทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาของการเกิดพอลิเมอร์ และความเข้มข้นของตัวริเริ่มต้นปฏิกิริยา จะเป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ อาจมีมอนอเมอร์ปนอยู่ 1-15% ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดวง และอะตอมที่ต่างชนิดกันของมอนอเมอร์ ความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสายโซ่ และ อุณหภูมิของปฏิกิริยา ซึ่งเป็นตัวกำหนดสมดุลระหว่างมอนอเมอร์กับพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในระบบ วงแหวนเอสเทอร์-คาร์บอนิล ที่มีความเป็นลบ (nucleophilic) และมีความเครียด (strain energy) สูง จะทำให้อัตราของพอลิเมอไรเซชันสัมพัทธ์เกิดขึ้นเร็วและปริมาณของมอนอเมอร์ที่อยู่ในสมดุลค่าความเกะกะ (steric) ของเอสเทอร์จะมีผลต่อความว่องไวและความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของมอนอเมอร์ ตัวอย่างเช่น ไกลคอลไคด์กับแลคไทด์ เมื่อแลคไทด์เกิดพอลิเมอไรซ์อย่างรวดเร็วจะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่อยู่ในสมดุลกับมอนอเมอร์ที่มีปริมาณ 1-3% และปริมาณของมอนอเมอร์นี้จะ

มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการพอลิเมอไรซ์ เนื่องจากแลคไทด์เป็นมอนอเมอร์ที่มีความว่องไวต่ำ อาจพบว่ามีมอนอเมอร์ 2-7% ที่อยู่ในสมดุลกับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาแบบรวมตัว (addition reaction) เช่น ปฏิกิริยาระหว่างเอสเทอร์-เอสเทอร์ ด้วยกัน ถ้าสายโซ่ของพอลิเมอร์สร้างมาจากเอสเทอร์ที่มากกว่า 1 ชนิดจะเกิดการเรียงตัวแบบสลับและเกิดปฏิกิริยาการสับเปลี่ยนระหว่างเอสเทอร์-เอสเทอร์ ที่เป็นผลมาจากการรวมตัวขึ้น และอาจเกิด chain unzipping ซึ่งมีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์สุดท้าย ส่วนขอบเขตของปฏิกิริยา (extent of reaction) ขึ้นอยู่กับความว่องไวของเอสเทอร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้มีทั้ง มอนอเมอร์ ไซคลิกไดเมอร์ ไซคลิกไตรเมอร์ รวมทั้ง ไซคลิกโอลิโกเมอร์ปนอยู่กับพอลิเมอร์ สิ่งปลอมปนเหล่านี้จะสลายตัวได้เร็วกว่าพอลิเมอร์ และก่อให้เกิดผลทางเคมีและทางชีวภาพที่ไม่ต้องการขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับเนื้อเยื่อที่อยู่รอบบริเวณที่ทำการปลูกฝังวัสดุ แต่สามารถกำจัดออกจากพอลิเมอร์ได้โดย การกลั่น/การระเหิดภายใต้ความดัน หรือการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

พอลิเมอร์ที่ไม่มีมอนอเมอร์ (monomer-free polymer) ปนอยู่เลย สามารถเกิด chain depolymerization ขึ้นจากการปฏิบัติการทางความร้อน ระหว่างการหลอมหรือการแอนนัล (annealing) ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น มอนอเมอร์/โอลิโกเมอร์ ขึ้น การใช้แอลกอฮอล์หรือไดออกไซด์ริเริ่มปฏิกิริยาจะช่วยควบคุมผลที่เกิดจากการกระตุ้นของหมู่ปลายสายโซ่ที่เป็นกรด ทำให้ chain depolymerization เกิดขึ้นน้อยที่สุดได้

2.6 โคพอลิเมอไรเซชันโดยการเปิดวงของไซคลิกมอนอเมอร์

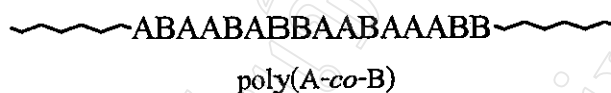
2.6.1 โคพอลิเมอไรเซชัน

โคพอลิเมอไรเซชัน (copolymerization) หมายถึง การนำมอนอเมอร์มากกว่าหนึ่งชนิดมาพอลิเมอไรซ์เข้าด้วยกัน เป็นการปรับปรุงคุณสมบัติของพอลิเมอร์ให้ดีกว่าการใช้มอนอเมอร์เพียงชนิดเดียว โดยมีคุณสมบัติอยู่ระหว่างโฮโมพอลิเมอร์ที่มาจากมอนอเมอร์เหล่านั้น [7, 16] โคพอลิเมอไรเซชันเป็นวิธีการที่ดีที่สุดในหนึ่ง ที่สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ให้มีความหลากหลายและมีสมบัติที่แตกต่างกันอย่างไม่จำกัด โดยการเปลี่ยนชนิดหรืออัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่ใช้ เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมดุลของสมบัติต่างๆ ดีขึ้นและเหมาะสมกับการใช้งาน [7, 17-19]

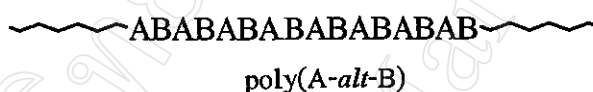
2.6.2 ชนิดของโคพอลิเมอร์

โคพอลิเมอร์ เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปในสายโซ่ โมเลกุล ในกรณีของโคพอลิเมอร์ที่มาจากมอนอเมอร์สองชนิด ได้แก่ มอนอเมอร์ A และมอนอเมอร์ B สามารถแบ่งชนิดของโคพอลิเมอร์ตามลักษณะการเรียงตัวของมอนอเมอร์ได้เป็น 4 ชนิด [7, 19] ดังนี้

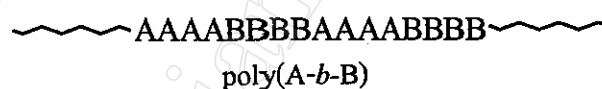
1. โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymers) เป็นโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ A และ มอนอเมอร์ B อยู่ปะปนกันอย่างไม่เป็นระเบียบในสายโซ่โพลิเมอร์ มีลักษณะเป็น



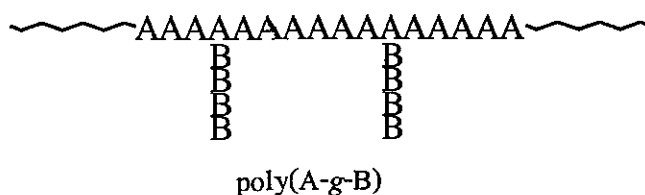
2. โคพอลิเมอร์แบบสลับ (alternating copolymers) เป็นโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ A และ มอนอเมอร์ B อยู่สลับกันอย่างเป็นระเบียบในสายโซ่โพลิเมอร์ มีลักษณะเป็น



3. โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymers) เป็นโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยกลุ่มของมอนอเมอร์ A และ กลุ่มของมอนอเมอร์ B ที่อยู่รวมกันในสายโซ่โมเลกุล มีลักษณะคือ



4. โคพอลิเมอร์แบบกราฟท์ (graft copolymers) เป็นโคพอลิเมอร์ที่สายโซ่โพลีเมอร์มีกิ่งแยกจากสายโซ่หลัก โดยมีหน่วยของมอนอเมอร์ในสายโซ่หลักเพียงชนิดเดียว คือ มอนอเมอร์ A และมีหน่วยของมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง คือ มอนอเมอร์ B เป็นกิ่งแยกออกไป มีลักษณะคือ



2.6.3 โคพอลิเมอร์แบบบล็อก

โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymer) หมายถึง พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยส่วน (segments) หรือ บล็อกของมอนอเมอร์ที่แตกต่างกันอย่างน้อย 2 ชนิด มารวมเข้าด้วยกันแบบปลายต่อปลาย (end-to-end addition) และมีการจัดเรียงตัวแบบเส้นตรง ซึ่งแต่ละบล็อกจะแสดงลักษณะเด่นทางโครงสร้างโดยไม่มีผลจากบล็อกที่อยู่ข้างเคียง[16, 20-21] โดยทั่วไปจุดประสงค์ของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบบล็อก คือ เพื่อผลิตวัสดุที่รวมเอาส่วนต่างๆ ที่แตกต่างกันมาอยู่ในโคพอลิเมอร์ โดยแต่ละส่วนนั้นแสดงสมบัติที่แตกต่างกัน[21] ดังจะเห็นได้จากในทางอุตสาหกรรมมีความสนใจโคพอลิเมอร์แบบบล็อกเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีศักยภาพในการทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีการรวมเอาสมบัติต่างๆ ที่มีอยู่ในโฮโมพอลิเมอร์สองชนิดหรือมากกว่าเข้าด้วยกัน[19]

สมบัติต่างๆ ของโคพอลิเมอร์แบบบล็อกขึ้นอยู่กับสัณฐานวิทยา (morphology) ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้หลากหลาย อันเนื่องมาจากตัวแปรทางโครงสร้างเหล่านี้[18, 21] คือ

1. การกระจายลำดับของโคพอลิเมอร์ ได้แก่ ความยาวและจำนวนของบล็อก
2. ธรรมชาติทางเคมีของบล็อก
3. องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ ได้แก่ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของบล็อกและของโคพอลิเมอร์

2.6.3.1 ระบบการเรียกชื่อ (nomenclature)

โคพอลิเมอร์แบบบล็อกที่มีลำดับของบล็อก — AAAAAAAAAA — —BBBBBBBBBB — และ — AABABAABA — เมื่อ A และ B เป็นหน่วยของมอนอเมอร์ ได้มีการกำหนดการเรียกชื่อไว้ในระบบ IUPAC สำหรับโคพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงลำดับของมอนอเมอร์ ดังนี้

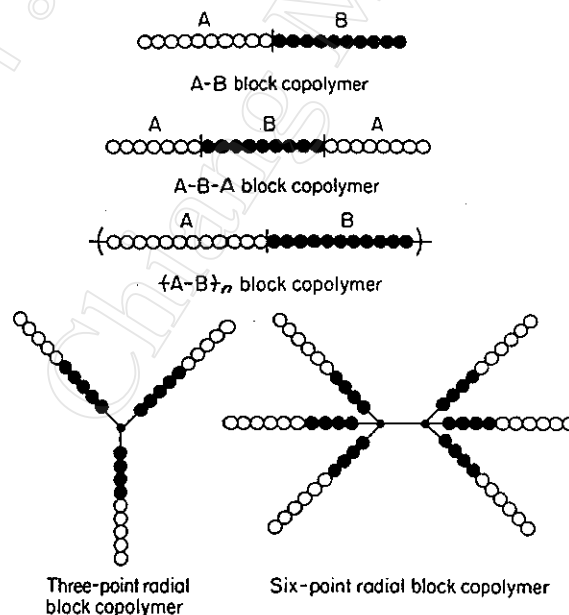
- (1) — AAAAAAAAAA-BBBBBBBBBB —
- (2) — AAAAAAAAAA-BBBBBBBBBB-AAAAAAAAA —
- (3) — AABABAABA-AAAAAAAAA-BBBBBBBBBB —

การจัดเรียงลำดับของบล็อกแบบ (1) (2) และ (3) จะเขียนแสดงเป็น A_k -block- B_m A_k -block- B_m -block- A_j และ (A-stat-B)-block- A_k -block- B_m ตามลำดับ เมื่อ k m และ j เป็นดีกรีของพอลิเมอร์โซ่ในบล็อกต่างๆ และพอลิเมอร์จะมีชื่อเป็น polyA-block-polyB polyA-block-polyB-block-polyA และ poly(A-stat-B)-block-polyA-block-polyB จะเห็นว่า

การเรียกชื่อของโคพอลิเมอร์แบบบล็อกจะมีลำดับจากบล็อกที่เขียนจากทางซ้ายมือไปทางขวามือ ในระบบอื่นโดยทั่วไปใช้ตัวย่อ -b- แทน -block- ระบบของสัญลักษณ์ย่อของโคพอลิเมอร์แบบบล็อกโดยทั่วไปแสดงดังตาราง 2.2

ตาราง 2.2 สัญลักษณ์ย่อของโคพอลิเมอร์แบบบล็อกชนิดต่างๆ[16]

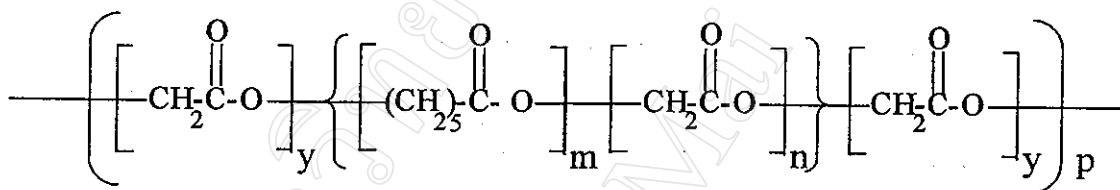
โครงสร้างของพอลิเมอร์	ชนิดของบล็อก	
	สัญลักษณ์	โคพอลิเมอร์
-AAAAAAAA-BBBBBBBBBB-	A-B	โคบล็อก
-AAAAAAAA-BBBBBBBBBB-AAAAAAAA-	A-B-A	โคทรบล็อก
-AAAAAAAA-BBBBBBBBBB-CCCCCCCC-	A-B-C	โคทรบล็อก
-AAAA-BBBB-(AAAA-BBBB) _{n-2} -AAAA-BBBB-	(A-B) _n	มัลติบล็อก
(AAAAAAAA-BBBBBBBBBB) _n -X	(A-B) _n -X	สตาร์



รูป 2.4 ชนิดของโคพอลิเมอร์แบบบล็อก[22]

2.6.3.2 โคพอลิเมอร์แบบบล็อกที่มีการใช้งานทางการแพทย์

พอลิเมอร์ที่มีการใช้งานทางการแพทย์ส่วนใหญ่เป็นไฮโมพอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์แบบกลุ่มของพวกลิพิดิก พอลิเอสเทอร์ ดังแสดงในตาราง 1.1 สำหรับโคพอลิเมอร์แบบบล็อกที่ใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์มีน้อยมาก เนื่องจากยังไม่ประสบความสำเร็จที่จะนำมาใช้ประโยชน์ได้จนกระทั่งเมื่อเร็วๆ นี้มีงานวิจัย[23] ได้พัฒนาไหมละลายสังเคราะห์ชนิดเส้นเดี่ยว (synthetic absorbable monofilament suture) ที่มีความอ่อนตัวมากที่สุดขึ้น ในรูปของโคพอลิเมอร์แบบบล็อก โดยมีชื่อทางการค้าว่า Monocryl พอลิเมอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยส่วนของบล็อกที่มาจากเอปไซลอน-คาโปรแลคโตนและไกลคอลไคลด์ โดยมีส่วนที่อ่อน (soft segments) เป็นโคพอลิเมอร์แบบกลุ่มของเอปไซลอน-คาโปรแลคโตนและไกลคอลไคลด์ ที่ให้คุณสมบัติด้านความสะดวกในการใช้งาน (good handling characteristic) และมีส่วนที่แข็ง (hard segments) เป็นพอลิไกลคอลไคลด์ ที่ให้คุณสมบัติด้านความแข็งแรง ทั้งสองส่วนนี้ถูกนำมารวมอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน จึงทำให้ Monocryl มีคุณสมบัติที่เฉพาะ



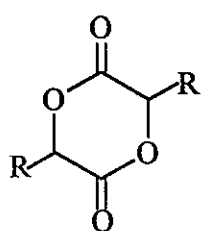
MONOCRYL

poly(glycolide-*b*-ε-caprolactone) segmented triblock copolymer

ปัจจุบันโคพอลิเมอร์แบบบล็อกยังคงได้รับความสนใจในงานวิจัยเพื่อพัฒนาเป็นวัสดุทางการแพทย์ โดยมีความพยายามที่จะนำเอาส่วน “hard-soft-hard” มารวมไว้ในโมเลกุลเดียวกัน ในรูปของ ABA ไตรบล็อก โคพอลิเมอร์ เพื่อให้มีความสมดุลที่ระหว่างสมบัติต่างๆ การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยา (morphology) ของพอลิเมอร์ในลักษณะนี้จะเป็นแนวทางในการขยายช่วงการใช้งานของพอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวทางชีวภาพให้กว้างขึ้น ตัวอย่างของวัสดุพอลิเมอร์ที่ได้รับการสนใจและมีการศึกษากันมากคือ โคพอลิเมอร์แบบบล็อกของพวกลิพิดิก-อีเธอร์[10] ตัวอย่างเช่น พอลิ(แอล-แลคไทด์-บล็อก-ออกซิอีรีลิน) [24-25] และ พอลิ(แอล-แลคไทด์-โค-ไกลคอลไคลด์-บล็อก-พอลิโพรพิลีนไกลคอล) [26] เป็นต้น

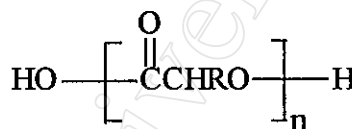
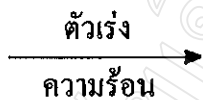
2.7 โอลิโพลิเมอร์ของไกลกอฮอล์ แลคไทด์ และโคโพลิเมอร์

พอลิไกลกอฮอล์ หรือพอลิ (ไกลคอลิก แอซิด) (PGA) และพอลิแลคไทด์หรือพอลิ (แลคติก แอซิด) (PLA) เป็นพอลิเอสเทอร์ที่สามารถสลายตัวทางชีวภาพ การสังเคราะห์พอลิเมอร์ทั้งสองเพื่อให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงไม่สามารถทำได้โดย การควบแน่นของไกลคอลิก แอซิด หรือแลคติก แอซิด โดยตรง แต่ทำได้โดยพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ cyclic diester dimers ที่เป็นไกลกอฮอล์ หรือ แลคไทด์ ดังนี้



ไกลกอฮอล์ : R = H

แลคไทด์ : R = CH₃



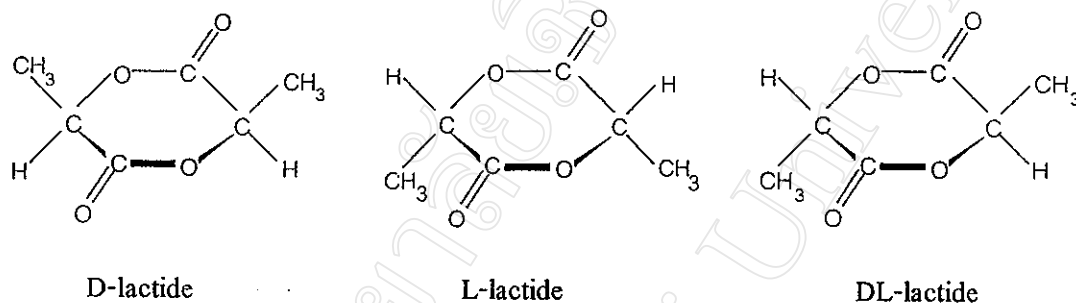
พอลิไกลกอฮอล์หรือพอลิแลคไทด์
ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

การเรียกชื่อของพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำกันของไกลกอฮอล์หรือแลคไทด์ ที่ถูกต้องควรเป็น พอลิไกลกอฮอล์ (PG) หรือพอลิแลคไทด์ (PL) และ โคโพลิเมอร์ของพอลิเมอร์ทั้งสอง ควรเป็น พอลิ(ไกลกอฮอล์-โค-แลคไทด์) (PGL) หรือ พอลิ(แลคไทด์-โค-ไกลกอฮอล์) (PLG) ถึงแม้ว่าพอลิไกลกอฮอล์และพอลิแลคไทด์จะมีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกัน แต่สมบัติทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ทั้งสองค่อนข้างแตกต่างกัน ดังนี้

พอลิไกลกอฮอล์ มีอุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (T_m) $\sim 225^\circ\text{C}$ และอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) $\sim 35^\circ\text{C}$ มีความร้อนของการหลอมผลึก (heat of fusion) $100\% = 45.7 \text{ cal/gram}$ มีความเป็นผลึกสูง คืออยู่ในช่วง 35-75% เนื่องจากมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยหนึ่งหมู่เอธิลีนที่ไม่มีขั้วกับหนึ่งหมู่เอสเทอร์ซึ่งมีขั้วจึงทำให้โครงสร้างในระดับโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวที่แน่นมาก PG ที่มีความเป็นผลึกสูง จะมีค่าความทนแรงดึง (tensile strength) สูงมากถึง 10,000 – 20,000 psi และมีค่ามอดูลัสของความยืดหยุ่น (modulus of elasticity) $\sim 1,000,000 \text{ psi}$ PG ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป แต่จะละลายได้ใน hexafluoroisopropanol (HFIP) และ hexafluoroacetone sesquihydrate (HFASH) และสามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพโดยการไฮโดรไลซิสบน aliphatic-ester linkages โดยมีระยะเวลาในการสลายตัวเพียงไม่กี่สัปดาห์ขึ้นอยู่กับ

น้ำหนักโมเลกุล ตีกริของความเป็นผลึก สัณฐานวิทยาของผลึก รูปทรงทางกายภาพของวัสดุและสถานะแวดล้อมทางเคมีและชีวภาพ

พอลิแลคไทด์ เป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่เมทิล บนตำแหน่งแอลฟา-คาร์บอน จึงทำให้ตำแหน่งนี้ไม่มีความสมมาตรและส่งผลให้เกิดออปติคัลไอโซเมอร์ (optical isomers) แบบต่างๆ ของ PL ได้แก่ L D และ DL ไอโซเมอร์ โดย PLL (poly(L-lactide)) ผลิตจาก L(-)-แลคไทด์ และ PDL (poly(D-lactide)) ผลิตจาก D(+)-แลคไทด์ ขณะที่ PDLL (poly(DL-lactide)) ผลิตจาก DL-แลคไทด์ ซึ่งเป็นราซีมิก (racemic mixture) ของ L(-) และ D(+) ไอโซเมอร์ และแบบเมโซ (meso) ซึ่งมีทั้ง D(+) และ L(-) บนโมเลกุลเดียวกัน ซึ่งมีโครงสร้างดังนี้



PLL PDLL และโคพอลิเมอร์ของทั้งสองสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย ดังตาราง 1.1 PL แต่ละไอโซเมอร์จะมีสมบัติแตกต่างกัน โดย PLL เป็นพอลิเมอร์ที่มีสัณฐานวิทยาเป็นแบบกึ่งผลึก มี $T_m \sim 175^\circ\text{C}$ และ $T_g \sim 65^\circ\text{C}$ ปกติ PLL จะมีความเป็นผลึกน้อยกว่า PG คือ มีความเป็นผลึกอยู่ในช่วง 35% PLL สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป เช่น คลอโรฟอร์ม PLL ที่มีความเป็นผลึกจะมีค่าความทนแรงดึงต่ำกว่า PG ไม่มาก คือ $\sim 10,000\text{--}15,000$ psi แต่มีค่ามอดุลัสของความยืดหยุ่นต่ำกว่า PG มาก คือ $\sim 500,000$ psi ส่วน PDLL เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐานอย่างสมบูรณ์ มี $T_g \sim 57^\circ\text{C}$ และเนื่องจากไม่มีความเป็นผลึก PDLL จึงมีค่าความทนแรงดึงต่ำมาก คือ ~ 5000 psi และมีค่ามอดุลัสของความยืดหยุ่น $\sim 250,000$ psi

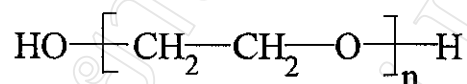
PL สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ และมีระยะเวลาในการสลายตัวขึ้นอยู่กับปัจจัยที่คล้ายกับ PG และขึ้นอยู่กับชนิดของ PL ด้วย นั่นคือ PDLL จะสลายตัวได้เร็วกว่า PLL แต่ PL จะมีความเสถียรต่อการถูกไฮโดรไลซ์มากกว่า PG เนื่องจาก PL มีหมู่เมทิลที่ทำให้เกิดความเกะกะต่อการเข้าถึงของน้ำที่ตำแหน่งคาร์บอนิลของพันธะเอสเทอร์ ทำให้ PL สลายตัวได้ช้ากว่า PG นอกจากนี้โคพอลิเมอร์ของไกลคอลิดและแลคไทด์ จะสลายตัวทางชีวภาพได้เร็ว

กว่า PG และ PL โอลิโพลิเมอร์เนื่องจากโพลิเมอร์ไฮดรอกซิลจะทำให้ความเป็นผลึกโดยรวมของโพลิเมอร์ลดลง จึงทำให้ความชื้นซึมผ่านเข้าไปได้ง่าย[27]

ปัจจุบันได้มีการนำโพลิเมอร์ของ PG และ PL รวมทั้งโพลิเมอร์ของไกลคอลิดและแลคไทด์ ไปใช้งานทางการแพทย์มากมาย ตัวอย่างเช่น โพลิเมอร์ของ PG ใช้ทำเป็นไหมละลายสำหรับเย็บแผล มีชื่อทางการค้าว่า “Dexon®” ผลิตโดยบริษัท Davis & Geck Corporation และ โพลิเมอร์ของไกลคอลิดและแลคไทด์ (อัตราส่วน 90:10) ใช้ทำเป็นไหมละลายสำหรับเย็บแผล มีชื่อทางการค้าว่า “Vicryl®” ผลิตโดยบริษัท Ethicon, Inc[28] เป็นต้น

2.8 พอลิเอทิลีนไกลคอล

พอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene glycol), PEG) มีสูตรโครงสร้างเป็น



PEG เป็นชื่อเรียกทางการค้า เมื่อโพลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 200-10,000 หรืออาจเรียกว่า พอลิ(เอทิลีนออกไซด์) ในกรณีที่โพลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง คืออยู่ในช่วง 100,000-500,000 การสังเคราะห์ PEG ทำได้โดยการเปิดวงแหวนของเอทิลีนออกไซด์ตามกลไกแบบไอออนิกในระบบที่มีตัวเร่งหลายระบบ[29-31] โดยทั่วไป PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสังเคราะห์ได้จากการใช้เบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยผ่านเอทิลีนออกไซด์เข้าไปยังเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 120-150 °C ความดัน 3 บรรยากาศ จะเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไฮดรอกซิลที่มีกลไกแบบไอออนิกซึ่งทำให้ได้โพลิเมอร์ที่มีปลายสายโซ่เป็นหมู่ -OH [31] ส่วนการสังเคราะห์ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำได้โดยโพลิเมอร์ไฮดรอกซิลในระบบที่ใช้ตัวเร่งแบบเนื้อผสม (heterogeneous catalytic polymerization) ของเอทิลีนออกไซด์ ซึ่งใช้ตัวเร่งสองระบบคือ ระบบหนึ่งได้แก่ สารประกอบอัลคาลิเอิร์ท เช่น คาร์บอนेटหรือออกไซด์ของแคลเซียม แบเรียม หรือ สตรอนเชียม ส่วนอีกระบบหนึ่ง ได้แก่ สารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก เช่น อัลคิล หรือ อัลคอกไซด์ของอะลูมิเนียมหรือสังกะสี (มีการใช้ตัวเร่งร่วม หรือ cocatalysts) ทำให้ได้โพลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ -OH ที่ปลายสายโซ่

PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลช่วง 200-600 มีสถานะเป็นของเหลวหนืด ใช้ประโยชน์เป็น surfactant ในน้ำมันก๊าดและสีน้ำมัน PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 600 จะเป็นของแข็งคล้ายขี้ผึ้ง มีจุดหลอมตัวต่ำ ใช้ทำเป็นเครื่องสำอางค์ เกสซ์กันซ์และสารหล่อลื่น (lubricants) ทั่วไป ส่วน PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีสมบัติเหนียวและยืดหยุ่นได้ดี มีความเป็นผลึกสูง มีอุณหภูมิการหลอมตัวของผลึกที่ $62-67^{\circ}\text{C}$ ในบรรดาของ PEG ทั้งหมด PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 6000 จะมีความเป็นผลึกสูงที่สุดคือ 95% และมีค่า $T_g \sim -17^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดเช่นกัน ทั้งนี้เพราะ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าหรือน้อยกว่านี้จะมีความเป็นผลึกลดลงเนื่องจากผลของ chain entanglement[30-31]

PEG สามารถละลายได้ในน้ำ และตัวทำละลายหลายชนิด เช่น เบนซีน เมธานอล อะซีโตน และโทลูอิน เป็นต้น และการสลายตัวทางชีวภาพของ PEG เกิดขึ้นโดยกระบวนการไฮโดรไลเซชัน[29] เนื่องจาก PEG ไม่มีความเป็นพิษ จึงมีการนำไปใช้ประโยชน์มากมายโดยอาศัยสมบัติการละลายน้ำได้ ในรูปของฟิล์มและแคปซูล ใช้สำหรับห่อหุ้มวัคซีน ยาเม็ดและเมล็ดพืช เป็นต้น และในรูปสารละลายของพอลิเมอร์นี้ ใช้เป็นตัวช่วยทำให้เข้มข้นขึ้นในกระบวนการเตรียมเกสซ์กันซ์ เช่น ใช้เป็น contact-lens fluid เป็นต้น