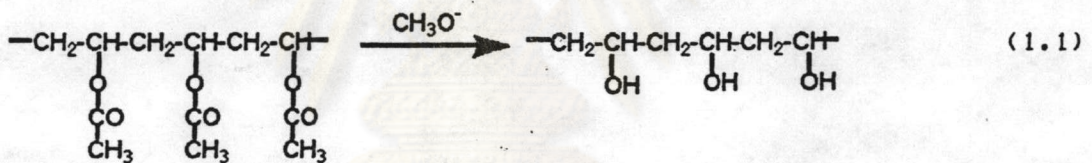




บทที่ 1

บทนำ

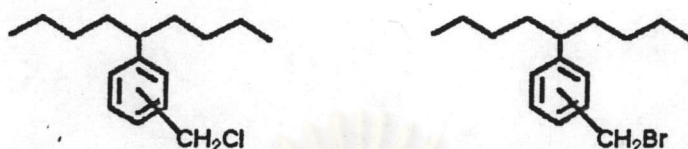
โพลิเมอร์ที่ใช้ในปัจจุบันส่วนใหญ่ได้จากปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของโมโนเมอร์ เมื่อประมาณ 10 ปีมานี้ นักวิทยาศาสตร์หลายท่านพบว่า กระบวนการเตรียมโพลิเมอร์ชนิดใหม่ ๆ อาจได้จากกระบวนการที่เรียกว่า "การตัดแปรทางเคมี" กระบวนการนี้โพลิเมอร์ที่ได้จะมีสายโซ่เหมือนเดิมทุกประการ แต่จะมีสมบัติทางด้านเคมีและฟิสิกส์เปลี่ยนแปลงไป อันเนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่สร้างขึ้น ตัวอย่างของโพลิเมอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมที่ได้จากกระบวนการตัดแปรทางเคมี ได้แก่ โพลิไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโพลิไวนิลอะซิเตต



โพลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถเตรียมได้จากกระบวนการนี้เท่านั้น ทั้งนี้เพราะโมโนเมอร์ไวนิลแอลกอฮอล์ไม่เสถียร จึงไม่สามารถนำโมโนเมอร์มาทำปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันโดยตรงได้ เมื่อศึกษาสมบัติของโพลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าโพลิไวนิลอะซิเตต มีลักษณะคล้ายยางและมี T_g เพียง 28°C . [1] ส่วนโพลิไวนิลแอลกอฮอล์มี T_g สูงถึง 358°C . เพราะเกิดพันธะไฮโดรเจนที่หมู่ฟังก์ชันใหม่

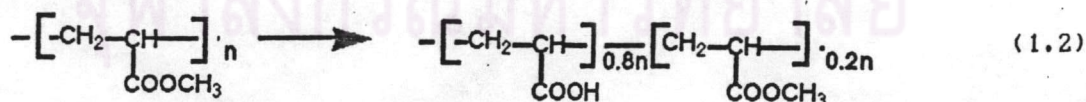
ดังนั้น การศึกษาและการสังเคราะห์โพลิเมอร์ชนิดฟังก์ชันนัล มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับให้โพลิเมอร์มีสมบัติเฉพาะทางด้านเคมีและทางค่านสเปกโทรสโกปีมากกว่าที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกล [2] ฉะนั้นการนำโพลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นทางเชิงกลมาทำการตัดแปรทางเคมี จะมีผลให้โพลิเมอร์นั้นมีสมบัติดีพร้อมทั้งทางด้านเคมี สเปกโทรสโกปี และเชิงกลด้วย จากการศึกษาปฏิกิริยาการตัดแปรทางเคมีพบว่า ปฏิกิริยาที่นิยมศึกษามากที่สุดคือ ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์

และมีกลไกเป็น S_N2 โพลีเมอร์ที่ใช้ศึกษาจะมีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเช่น คลอโรเมทิลหรือโบรโมเมทิลต่อกับวงแหวนเบนซีนซึ่งอยู่บนสายโซ่หลัก ปฏิกิริยาเกิดได้กับโพลีเมอร์ทั้งชนิดสายโซ่ตรงและชนิดร่างแห [3-7]



รูป 1.1 ตัวอย่างโพลีเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลที่มีหมู่ว่องไวเป็นคลอโรเมทิลหรือโบรโมเมทิล

ข้อจำกัดของการเตรียมโพลีเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลจากโพลีเมอร์ที่มีหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยา คือ ต้องใช้สภาวะของปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง ทั้งนี้เพื่อป้องกันมิให้สายโซ่เกิดการย่อยสลายหรือเกิดเจลได้โดยเฉพาะเมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่เลว ซึ่งต้องใช้เวลาทำปฏิกิริยานานขึ้นและใช้สภาวะปฏิกิริยาที่รุนแรง นอกจากนี้ยังพบว่า อัตราของปฏิกิริยาจะมีค่าต่ำ เพราะมีการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่ว่องไวของหมู่อะตอมข้างเคียง และมักพบว่าค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่าลดลงเมื่อระดับของการแทนที่เพิ่มมากขึ้นด้วย [8] ซึ่งหมายความว่า ปฏิกิริยาการแทนที่ในโพลีเมอร์ส่วนใหญ่จะเกิดไม่สมบูรณ์ ฉะนั้นในหน่วยซ้ำของโพลีเมอร์จะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน 2 ชนิด คือหมู่ฟังก์ชันเดิมและหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทนที่ ส่วนผลของหมู่ฟังก์ชันทั้งสองในหน่วยซ้ำของโพลีเมอร์ขึ้นกับร้อยละของการแทนที่ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโพลีเมทิลอะครีเลตได้ผลิตภัณฑ์ร้อยละ 80 หมายความว่าในหน่วยซ้ำของโพลีเมอร์ประกอบด้วยโพลีอะคริลิกแอซิดร้อยละ 80 และโพลีเมทิลอะครีเลตร้อยละ 20 ดังสมการ 1.2



1.1 การตัดแปรทางเคมีของโพลีเมอร์

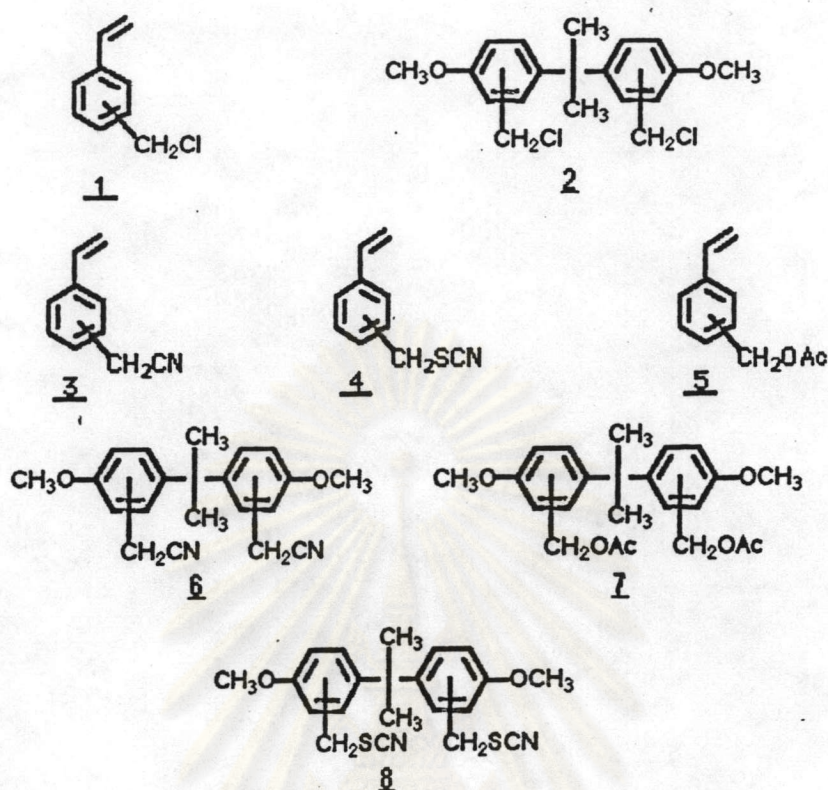
จากปัญหาการเตรียมโพลีเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลโดยการเติมหมู่ว่องไวลงบนสายโซ่โพลีเมอร์

แล้วจึงทำการตัดแปรทางเคมีเพื่อให้ได้โพลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันตามต้องการ นักวิทยาศาสตร์บางท่านได้เสนอแนวความคิดใหม่ของการเตรียมโพลิเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลอีกวิธีหนึ่ง ซึ่งได้จากปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของโมโนเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลหรือโอลิโกเมอร์โดยตรง โดยเริ่มจากการนำโมโนเมอร์หรือโอลิโกเมอร์ที่มีหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาทำการตัดแปรทางเคมีโดยใช้ปฏิกิริยาเดิมเมื่อได้โมโนเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันตามต้องการแล้ว จึงนำโมโนเมอร์หรือโอลิโกเมอร์นั้นมาทำปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันหรือโคโพลิเมอไรเซชันเพื่อให้ได้โพลิเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลซึ่งมีสมบัติตามต้องการ จากการศึกษาทางจลนศาสตร์เคมีพบว่า การเตรียมโมโนเมอร์ชนิดฟังก์ชันัล ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของโพลิเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลมีข้อดีหลายประการ คือ

1. โมโนเมอร์หรือโอลิโกเมอร์เป็นสารที่โมเลกุลมีขนาดเล็ก จึงเกิดปฏิกิริยาได้เร็ว เนื่องจากไม่มีผลของหมู่อะตอมที่จะมาขัดขวางการทำปฏิกิริยาของรีเอเจนต์
2. ในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากสารเริ่มต้นได้ง่าย โดยอาศัยเทคนิคการแยกสารอินทรีย์ทั่ว ๆ ไป
3. ปฏิกิริยาการตัดแปรทางเคมีของโมโนเมอร์หรือโอลิโกเมอร์เกิดได้ง่ายในสภาวะไม่รุนแรงและใช้เวลาน้อยกว่า ทำให้โมโนเมอร์ไม่เกิดโพลิเมอไรเซชันหรือเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

ในงานวิจัยนี้จะเป็นการเตรียมโมโนเมอร์ชนิดฟังก์ชันัล 6 ตัว คือ 2-4 ซึ่งเตรียมจากโมโนเมอร์ 1 และ 6-8 ซึ่งเตรียมจากโมโนเมอร์ 5

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป 1.2 โครงสร้างของโมโนเมอร์ชนิดฟังก์ชันนัล 1-8

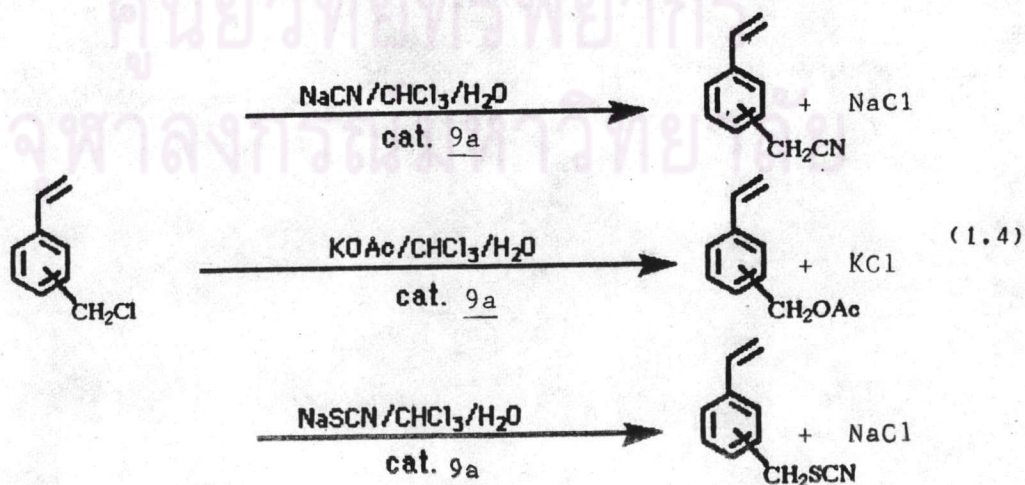
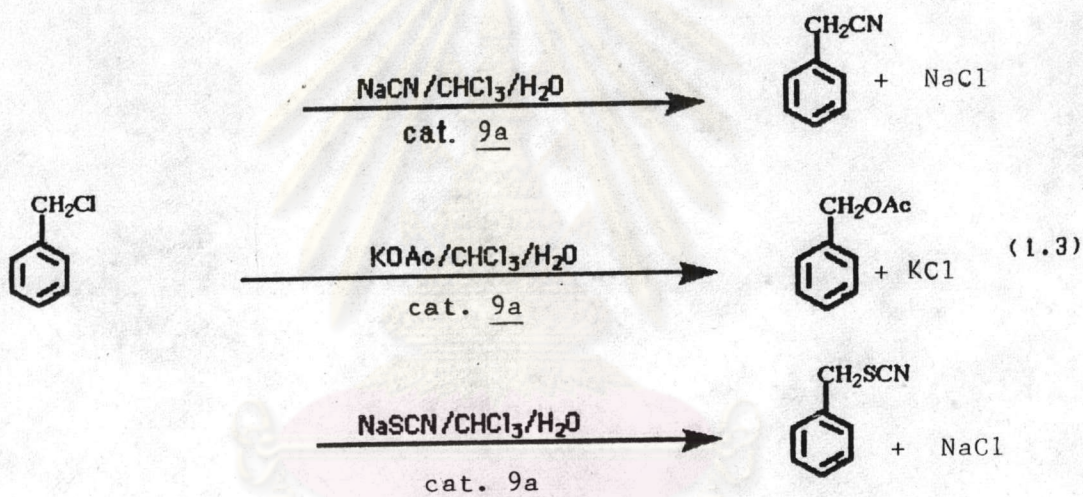
ปฏิกิริยาการตัดแปรทางเคมีที่ใช้ เป็นปฏิกิริยาการแทนที่แอนไอออนคลอไรด์ด้วยแอนไอออนไซยาไนด์ อะซีเตต และไทโอไซยาเนต ภายใต้สภาวะการเร่งปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค (Triphase Catalysis, ทีพีซี) โดยกวนสารละลายด้วยอัตรา 600 รอบต่อนาทีในตัวทำละลายผสมของคลอโรฟอร์ม (5มล.) และน้ำ (2 มล.) และใช้เบนซิลคลอไรด์เป็นสารแบบจำลอง โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยน ปัจจัยเหล่านี้ได้แก่

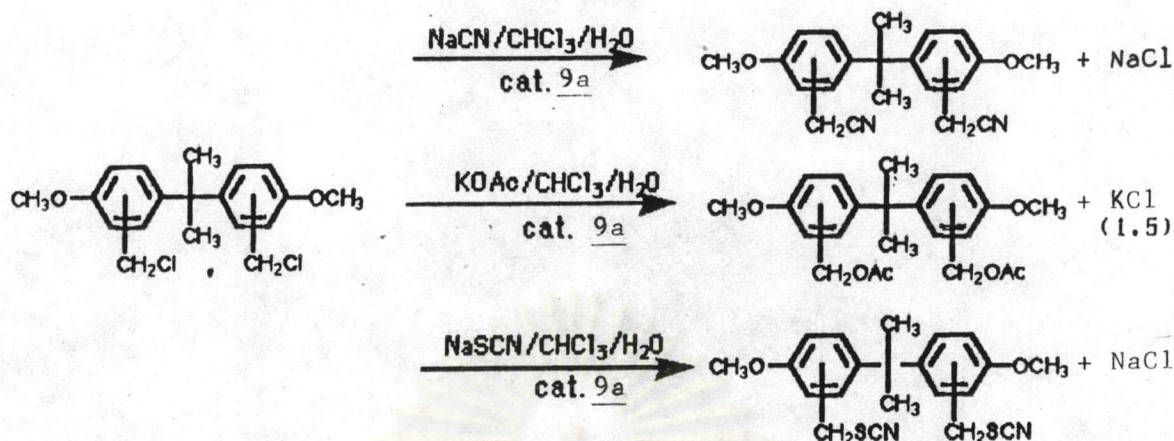
1. อิทธิพลของปริมาณตัวเร่ง ปัจจัยนี้เป็นการหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งภายใต้สภาวะที่ใช้ในงานวิจัย โดยศึกษาปฏิกิริยาของสารแบบจำลองกับไซเดียมไซยาไนด์เร่งด้วยตัวเร่ง 9a ศึกษาปริมาณตัวเร่งในช่วง 0.004-0.026 โมล ที่อุณหภูมิ 30°C. เวลา 60 ชั่วโมง อัตราส่วนโมลของสารแบบจำลอง/NaCN = 0.009:0.026

2. อิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของรีเอเจนต์ รีเอเจนต์ที่ใช้ศึกษา คือ

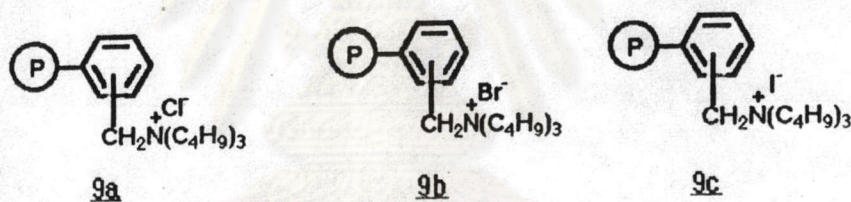
โซเดียมไซยาไนด์ โพแทสเซียมอะซิเตตและโซเดียมไทโอไซยาเนต โดยใช้ความเข้มข้นของรีเอเจนต์เหล่านี้ในช่วง 0.009-0.035 โมล จะศึกษาอิทธิพลนี้กับสารแบบจำลองและวิธีคือ ทำที่อุณหภูมิ 30°ซ. เวลา 60 ชั่วโมงและมี 9a เป็นตัวเร่ง ใช้อัตราส่วนโมลของสารแบบจำลอง (หรือวิธี) / 9a = 0.009 : 0.017.

3. อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลา ในการศึกษาผลของอิทธิพลนี้ใช้สารเริ่มต้น 3 ตัว (ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันเป็นคลอโรเมทิลเหมือนกัน) คือสารแบบจำลอง วิธีที่(1) และ วิธีที่(5) โดยมีสภาวะที่ใช้ศึกษาคือใช้เวลาตั้งแต่ 10-100 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30°ซ., 50°ซ. และ 70°ซ. ใช้อัตราส่วนโมลของสารเริ่มต้น/รีเอเจนต์/9a = 0.009:0.026:0.017 ดังสมการ 1.3-1.5





4. อิทธิพลของชนิดของตัวเร่ง ตัวเร่งที่ใช้ศึกษาเป็นเรซินประเภทแลกเปลี่ยนแอนไอออน จะศึกษาตัวเร่ง 3 ตัว คือ 9a (มีแอนไอออนเป็นคลอไรด์) 9b (มีแอนไอออนเป็นโบรไมด์) และ 9c (มีแอนไอออนเป็นไอโอดีน)



รูป 1.3 โครงสร้างของตัวเร่งโพลีเมอร์ที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่

1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถใช้เตรียมโพลีเมอร์ชนิดฟังก์ชันัล ภายใต้สภาวะเร่งปฏิกิริยาแบบสามวัฏภาค ในสารละลายผสมของคลอโรฟอร์มและน้ำ ตัวเร่งเป็นเรซินประเภทโพลีเมอร์เป็นตัวยึดซึ่งไม่ละลายทั้งในคลอโรฟอร์มและน้ำ มีข้อดีทั้งในด้านอุตสาหกรรมและด้านเศรษฐกิจ คือ

1.1. สามารถแยกตัวเร่งออกจากสารผสมของปฏิกิริยาได้ง่ายโดยใช้การกรอง [9] ซึ่งเป็นการประหยัดเวลาและพลังงาน

1.2. สามารถนำตัวเร่งมาใช้ใหม่ได้อีก โดยมีประสิทธิภาพของการเร่งเท่าเดิมหรือเกือบเท่าเดิม [10]

1.3 สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากชั้นน้ำได้ง่ายโดยการสกัดแยกชั้น และผลิตภัณฑ์ที่ได้บริสุทธิ์ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เนื่องจากสถานะของปฏิกิริยาที่ใช้ไม่รุนแรง

1.4 เนื่องจากตัวเร่งเป็นของแข็งและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย จึงเหมาะที่จะใช้ในอุตสาหกรรมซึ่งใช้ได้ทั้งแบบกระบวนการต่อเนื่อง (ใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลวน) และกระบวนการทำเป็นครั้ง ๆ (batch process)

2. สามารถนำโมโนเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลไปสังเคราะห์โพลิเมอร์ชนิดฟังก์ชันัลได้และใช้ประโยชน์ได้หลายทางคือ ใช้เป็นรีเอเจนต์โพลิเมอร์ (polymer reagents) [11] ตัวเร่งโพลิเมอร์ (polymer catalysts) ลิแกนด์โพลิเมอร์ (polymeric ligands) และโพลิเมอร์ประเภทแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange polymers) [12] เป็นต้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย