

Thesis Title The Synthesis and Thermal Degradation of
Poly(2-hydroxy-2-methylbutyric acid)
Name Mr. Teerapol Wongchanapiboon
Thesis For Master of Science in Chemistry
Chiang Mai University 1985

ABSTRACT

Poly(2-hydroxy-2-methylbutyric acid), PHMB, was synthesized via the ring-opening polymerisation of methylethyl anhydrosulphite in both benzene and chlorobenzene as solvents at 80-90 °C. Polymers of molecular weights of the order of 10,000 (degrees of polymerisation of about 100) were obtained.

The thermal degradation of PHMB was studied using a combination of isothermal and dynamic thermogravimetric analysis (TGA), pyrolysis-mass spectrometry, and product analysis. The results obtained demonstrated that the main degradation mechanism was random chain scission brought about by a first-order intramolecular hydrogen-elimination mechanism. Both β - and γ -hydrogen eliminations were involved, the latter being the more favoured, leading to angelic acid (37 %), tiglic acid (47 %), and ethacrylic acid (13 %) as the primary products. Computer analysis of the TGA data revealed a degradation profile which, after initial deviations, showed close adherence to first-order kinetics. The first-order rate constant, k , over the isothermal temperature, T , range 260-300 °C was given by the Arrhenius expression :

$$k = 1.8 \times 10^{14} \exp(-40,500/1.99T) \text{ sec}^{-1}$$

Computer programs were devised for all data calculations where appropriate.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ และการลดรูปโดยความร้อนของ

โพลี(2-ไฮดรอกซี-2-เมธิลบัวทริก แอซิด)

ชื่อผู้เขียน

นายธีระพล วงศ์ชนะพิบูลย์

วิทยานิพนธ์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2528

บทคัดย่อ

โพลี(2-ไฮดรอกซี-2-เมธิลบัวทริก แอซิด), พีเอชเอ็มบี, สามารถเตรียมได้โดยขบวนการเป็ควงแหวนของเมธิลเอธิลแอซไฮโครซัลไฟต์ ทั้งในสารละลายเบนซีน และคลอโรเบนซีนที่ 80-90 °ซ โพลีเมอร์ที่ได้มีมวลโมเลกุลประมาณ 10,000 (ที่กรีของการคอสายโซ่ประมาณ 100)

การลดรูปโดยความร้อนของ พีเอชเอ็มบี ได้ศึกษาโดยการใช้การวิเคราะห์แบบไอโซเทอร์มอลร่วมกับไคนามิกส์ เทอร์โมกราวิเมตริก(ทีจีเอ), ขบวนการไพโรลิซิส-แมสสเปกโตรเมตรี, และการวิเคราะห์ผลผลิตที่เกิดขึ้น จากผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่ากลไกการลดรูปเป็นแบบตัดสายโซ่อย่างเคาสุ่ม โดยขบวนการกำจัดไฮโดรเจนภายในโมเลกุลแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง การกำจัดจะเกิดขึ้นทั้งตำแหน่ง เบตา- และแกมมา-ไฮโดรเจน ซึ่งในกรณีหลังขอบที่จะเกิดขึ้นมากกว่า ให้ผลผลิตเป็นกรดแอนจิริค (37 %), กรดทริก(47 %) และ กรดเอทาไครค(13 %) ผลวิเคราะห์ข้อมูลจากทีจีเอโดยคอมพิวเตอร์บ่งแสดงว่า การลดรูปเป็นแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง หลังจาการเบี่ยงเบนในตอนเริ่มต้นชั่วขณะหนึ่ง โดยค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง, k , n อุณหภูมิคงที่, T , ในช่วง 260-300 °ซ สามารถเขียนได้ความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ดังนี้

$$k = 1.8 \times 10^{14} \exp(-40,500/1.99T) \quad \text{วินาที}^{-1}$$

ในที่นี้ได้ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่เขียนขึ้นมาอย่างเหมาะสมในการคำนวณข้อมูลต่างๆ ทั้งหมด