

Thesis Title A Study of Solid State Post–Polycondensation in
Linear Polyesters

Author Miss Maliwan Kittidacha

M.S. Chemistry

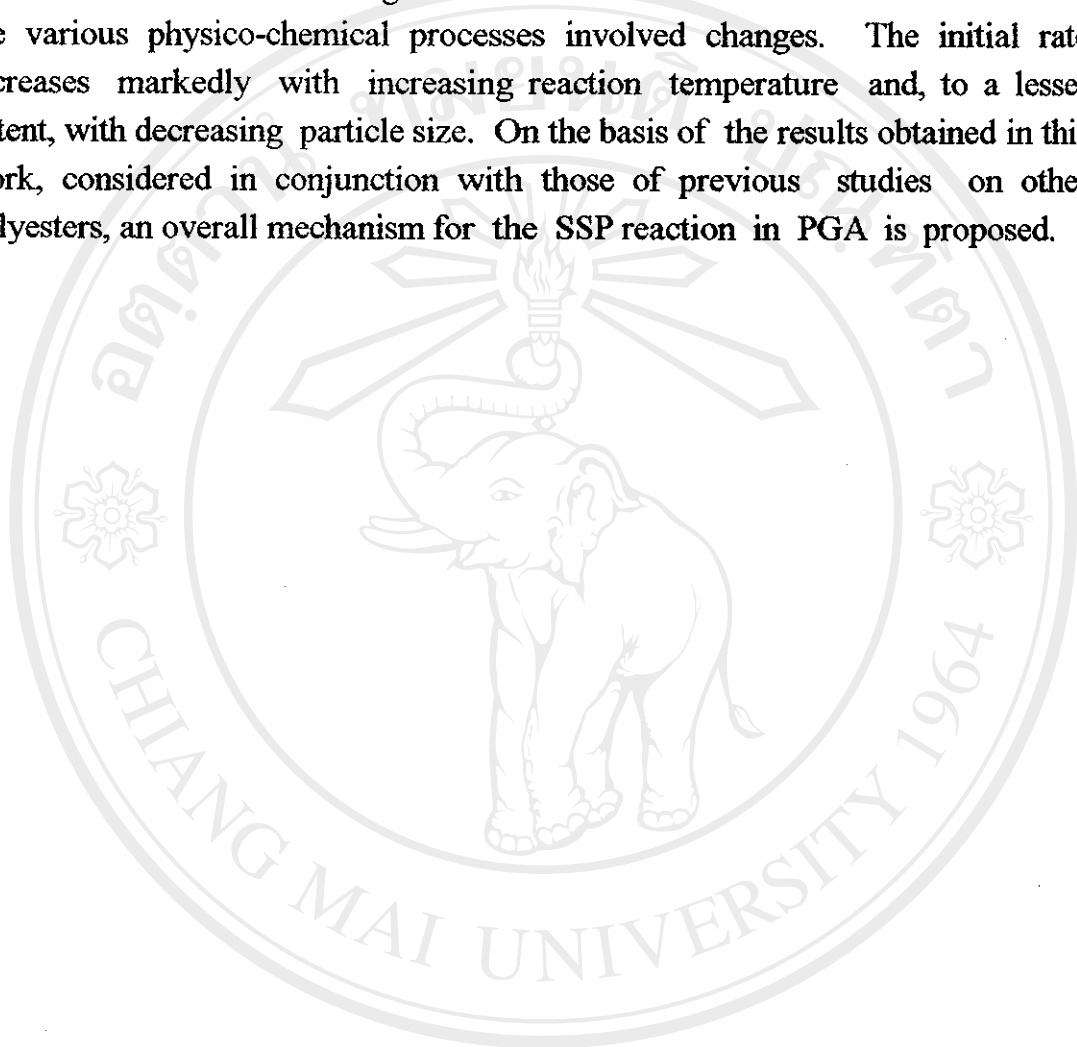
Examining Committee :

Lecturer Dr. Nipapan Molloy	Chairman
Lecturer Dr. Robert Molloy	Member
Lecturer Miss Jantrawan Taweplengsangsuke	Member

ABSTRACT

The solid state post-polycondensation (SSP) of poly(glycolic acid) (PGA) prepolymer was studied under various conditions. The PGA prepolymer was first synthesized via the acid-catalysed bulk polycondensation of glycolic acid. The catalyst used was p-toluenesulfonic acid (1% by weight). The low molecular weight prepolymer ($\overline{M}_n < 800$; $\overline{DP} < 15$) obtained was then polymerised further under vacuum in the solid state employing 2 different reaction temperatures: 170°C and 190°C, and 2 different particle size ranges: 25 – 65 mesh and 100 – 130 mesh. The progress of the SSP reaction was followed by means of end-group analysis employing a non-aqueous acid-base volumetric titration procedure. The results obtained showed reasonable adherence to the expected second-order kinetics, giving rise to a maximum molecular weight in the region of $\overline{M}_n \approx 3700$, $\overline{DP} \approx 65$. Other analytical techniques such as infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, vapour pressure osmometry, and dilute-solution viscometry were also used to support the kinetic data and for more detailed polymer characterisation. The main conclusions to be drawn from this study are that the SSP reaction in

PGA is a two-stage process comprising a relatively fast initial stage followed by a much slower second stage. The transition occurs as the balance between the various physico-chemical processes involved changes. The initial rate increases markedly with increasing reaction temperature and, to a lesser extent, with decreasing particle size. On the basis of the results obtained in this work, considered in conjunction with those of previous studies on other polyesters, an overall mechanism for the SSP reaction in PGA is proposed.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การศึกษาโพสท์-พอลิคอนเดนเซชันในสถานะของแข็งใน
พอลิเอสเทอร์สายตรง

ชื่อผู้เขียน นางสาว มลิวลัย กิตติเดชา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์:

อาจารย์ ดร. นิภาพันท์ มอลลอย	ประธานกรรมการ
อาจารย์ ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	กรรมการ
อาจารย์ จันทราวรรณ ทวีเปล่งแสงสุข	กรรมการ

บทคัดย่อ

ในการศึกษาโพสท์-พอลิคอนเดนเซชันในสถานะของแข็ง (เอสเอสพี) ของพรีพอลิเมอร์พอลิไกลคอลิค แอซิด (พีจีเอ) ภายใต้สภาวะต่าง ๆ การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์พีจีเอทำโดยวิธีพอลิคอนเดนเซชันแบบไม่มีตัวทำละลายของไกลคอลิค แอซิด ใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (1% โดยน้ำหนัก) เป็นตัวเร่ง พรีพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ($\bar{M}_n < 800$ $\bar{DP} < 15$) เมื่อนำมาพอลิเมอไรซ์ต่อไปภายใต้สภาวะในสถานะของแข็ง ณ อุณหภูมิต่างกัน 2 ค่า ที่ 170°C และ 190°C และใช้ขนาดของผงพรีพอลิเมอร์ที่ต่างกันอยู่ 2 ช่วง คือ 25 – 65 เมช และ 100 – 130 เมช และติดตามปฏิกิริยาเอสเอสพีโดยวิธีการวิเคราะห์กลุ่มที่อยู่ปลาย ใช้วิธีการไทเทรตกรด-เบสในระบบที่ไม่มีน้ำ ผลที่ได้แสดงความสอดคล้องกับจลนศาสตร์อันดับสองตามที่คาด โดยมีการเพิ่มของน้ำหนักโมเลกุลให้ค่าสูงสุดในช่วง $\bar{M}_n \approx 3700$ $\bar{DP} \approx 65$ การหาลักษณะ

เฉพาะของพอลิเมอร์และการสนับสนุนข้อมูลทางจลนศาสตร์ทำโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น ๆ เช่น อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนิงคาลอริเมทรี เวเพอร์เพรสเซอร์ออสโมเมทรี และการหาความหนืดของสารละลายเจือจาง บทสรุปที่สำคัญในการศึกษานี้ คือ ปฏิริยาเอสเอสพีของพีจีเอ เป็นกระบวนการ 2 ขั้นตอนประกอบด้วย ขั้นตอนแรกที่ค่อนข้างเร็ว ตามด้วยขั้นตอนที่สองที่ช้ากว่าอย่างมาก การทรานซิชันเกิดเมื่อสมดุลระหว่างกระบวนการต่าง ๆ ทางกายภาพและเคมีที่เกี่ยวข้องเปลี่ยนไป อัตราเร็วในขั้นตอนแรกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่ออุณหภูมิของปฏิริยาเพิ่มขึ้น และมีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อขนาดของผงพอลิเมอร์ลดลง บนพื้นฐานของผลที่ได้จากการศึกษานี้ เมื่อพิจารณาร่วมกับผลของการศึกษาพอลิเอสเทอร์อื่น ๆ ที่ทำมาก่อน จึงได้เสนอกลไกรวมของปฏิริยาเอสเอสพีของพีจีเอ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved