

แบบจำลองอันดับเอ็นสำหรับการทำนายประสิทธิภาพ ของซิงค์(II) คลอไรด์ในการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน)

วานิช หลิมวานิช^{1*} พุฒินันท์ มีเผ่าพันธ์² นาวี กังวาลย์² และ วินิตา บุญโยดม²

¹ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา

² คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

รับเมื่อ 3 กุมภาพันธ์ 2560 ตอบรับเมื่อ 29 มิถุนายน 2560 เผยแพร่ออนไลน์ 1 กรกฎาคม 2560

© 2017 Rajamangala University of Technology Lanna. All Rights Reserved.

บทความวิจัย

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้คณะวิจัยได้ทำการศึกษาถึงประสิทธิภาพของซิงค์(II) คลอไรด์ ($ZnCl_2$) ในการริเริ่มพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของเอปไซลอน-คาโพรแลกโตน (E-CL) โดยใช้เทคนิคคอน-ไอโซเทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลแคลอริเมตริ (DSC) และการทำโมเดลฟิตติ้ง จากผลการทดลองพบว่าซิงค์(II) คลอไรด์ สามารถริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ E-CL ได้และพบกราฟของการคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 160 - 280 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min จากการทำโมเดลฟิตติ้งโดยใช้แบบจำลองอันดับเอ็น ($f(\alpha) = (1-\alpha)^n$; $n = 0.1-1.0$) พบว่าค่าของมอดูลัสของคอนเวอร์ชัน (α) ที่ได้จากการสมการอัตราอันดับที่ 0.5 ($d\alpha/dt = A \exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^{0.5}$) ได้ผลใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุดและสามารถทำนายการเกิดพอลิเมอไรเซชันของ E-CL ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 15 และ 20 °C/min ได้ จากข้อมูลที่ได้จากการจำลองพบว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นและสิ้นสุดได้เร็วขึ้นเมื่อใช้อัตราการให้ความร้อนสูง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามอัตราการให้ความร้อน นอกจากนี้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) และค่าคงที่ความถี่ของการชน (A) สามารถหาได้จากวิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของคิสซิงเกอร์-อาากาอิระ-ซูโนส (KAS) และมีค่าเฉลี่ยของ E_a และ A เท่ากับ 73.7 kJ/mol และ $4.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ตามลำดับ

คำหลัก : พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง ดีเอสซี เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน ซิงค์(II) คลอไรด์ โมเดลฟิตติ้ง จลนพลศาสตร์

*Corresponding author : wanich.lim@gmail.com โทร. 053-921444 ต่อ 2830 โทรสาร 053-213183

¹ อาจารย์ แผนกวิชาวิทยาศาสตร์(เคมี)

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี

***n*-Order Reaction Model for Predicting the Efficiency of Zinc(II) Chloride in the Synthesis of Poly(ϵ -Caprolactone)**

**Wanich Limwanich^{1*} Puttinan Meepowpan² Nawee Kungwan²
and Winita Punyodom²**

¹ Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala University of Technology Lanna

² Faculty of Science, Chiang Mai University

Received 3 February 2017; accepted 29 June 2017; published online 1 July 2017

© 2017 Rajamangala University of Technology Lanna. All Rights Reserved.

Research Article

Abstract

In this work, the initiating efficiency of zinc(II) chloride (ZnCl_2) in the ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) was firstly investigated by the non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) and model fitting techniques. The results showed that ZnCl_2 could initiate the polymerization of ϵ -CL with the polymerization exotherm around 160 - 280 °C at a heating rate of 10 °C/min. From *n*-order reaction model fitting ($f(\alpha) = (1-\alpha)^n$; $n = 0.1-1.0$), it was found that the monomer conversion (α) obtained from 0.5 order rate equation ($d\alpha/dt = A\exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^{0.5}$) was in agreement with the experimental results. Furthermore, it could be used to predict the polymerization of ϵ -CL at the heating rates of 5, 15 and 20 °C/min. The results demonstrated that the polymerization occurred and completed faster at high heating rate and the polymerization rate increased with increasing heating rate. Moreover, the activation energy (E_a) and frequency factor (A) were determined from Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) isoconversional method. The average values of E_a and A were 73.6 kJ/mol and $4.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keywords : Ring-opening polymerization, DSC, ϵ -Caprolactone, Zinc(II) chloride, Model fitting, Kinetics

*Corresponding author : wanich.lim@gmail.com. Tel. 053-921444 # 2830 Fax. 053-213183

¹ Lecturer, Department of Sciences (Chemistry).

² Assistant Professor, Department of Chemistry.

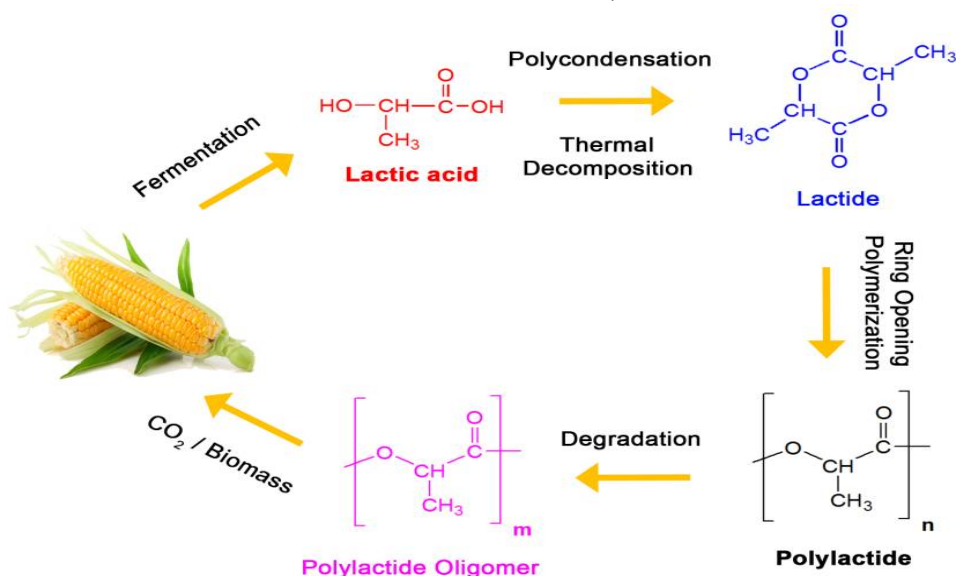
1.บทนำ

ในปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกได้ให้ความสนใจพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น พอลิแลกไทด์และพอลิคาโพรแลกโตน พอลิเมอร์เหล่านี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายไม่ว่าจะเป็น พอลิเมอร์ทางการแพทย์ หรือ ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ [1,2,3] เป็นต้น คุณสมบัติที่จำเป็นสำหรับพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพมีดังต่อไปนี้ [4]

1. ไม่เป็นพิษ เพื่อลดการต่อต้านจากร่างกายมนุษย์
2. ต้องมีระยะเวลาในการสลายตัวที่เหมาะสม
3. ต้องมีคุณสมบัติเชิงกลที่เหมาะสม
4. เมื่อสลายตัวแล้วต้องไม่ปลดปล่อยสารที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

กระบวนการสังเคราะห์และการสลายตัวของพอลิแลกไทด์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1 [5] จากรูปจะเห็นว่ากระบวนการเตรียมพอลิแลกไทด์เริ่มจากการนำข้าวโพดมาทำการหมักเพื่อให้ได้กรดแลกติก ซึ่งจะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์หมอนอเมอร์แลกไทด์

จากนั้นเมื่อทำพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของ แลก ไทด์ จะได้ พอลิ แลก ไทด์ ออกมา ซึ่งพอลิแลกไทด์สามารถย่อยสลายได้กลายเป็นสายโซ่ที่สั้นลงและสุดท้ายจะเปลี่ยนเป็นสารชีวมวลและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวไม่ก่อให้เกิดสารที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมโดยทั่วไปแล้วคุณสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพเหล่านี้สามารถควบคุมได้โดยการควบคุมโครงสร้างย่อยของพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาสังเคราะห์ [1,6] ระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพคือ ระบบทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ซึ่งเป็นระบบริเริ่มที่ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง และสามารถใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ [7] แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากระบบริเริ่มนี้จะมีทิน หรือ ดีบุก (Sn) หลงเหลืออยู่ซึ่งมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องกำจัดโลหะชนิดนี้ออกจากพอลิเมอร์ก่อนนำไปใช้งาน เนื่องจากมีความเป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์และสิ่งแวดล้อม [8]



รูปที่ 1 กระบวนการสังเคราะห์และการย่อยสลายของพอลิแลกไทด์ดัดแปลงจากงานวิจัยของ Gupta [5]

ระบบริเริ่มที่มีองค์ประกอบของสังกะสี (Zn) เป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ทั่วโลก เนื่องจากมีความเป็นพิษต่ำและราคาไม่แพง Pandey (Pandey, 2014) [9] ได้รายงานถึงการใช้องค์โปรลีนเตต (zinc prolinat, $Zn(Pro)_2$) เป็นตัวริเริ่ม ROP ของ แอล- และ ดี-แลกไทด์ (L- and D-lactide) (LL และ DL) ระบบดังกล่าวสามารถใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) < 5,100 และพบว่า $Zn(Pro)_2$ ไม่ก่อให้เกิด racemization ของ พอลิแลกไทด์

Huang และ คณะ [10] ได้รายงานถึง การสังเคราะห์ซิงค์ อัลลิลออกไซด์ (zinc allyloxide) ที่มีความระเคระะสูง เพื่อใช้เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มี ประสิทธิภาพสำหรับ ROP ของ เอปไซลอน- คาโพรแลกโตน (ϵ -CL) และ LL และพบว่าระบบริเริ่ม ปฏิกิริยานี้สามารถใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มี M_n < 39,100 มากไปกว่านั้น Zn 1 อะตอมสามารถผลิต สายโซ่พอลิเมอร์ได้ 20 สาย และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมี ลักษณะแบบ living ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากการ เพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลเมื่อความเข้มข้นของตัว ริเริ่มลดลง

Abbina และ Du [11] ได้นำเสนอการเตรียม ไอโซแทกติก พอลิ(ราเซมิก-แลกไทด์)โดยใช้ตัวริเริ่มใน กลุ่มสารเชิงซ้อนของ chiral zinc amido-oxazolinat พบว่าตัวริเริ่มนี้มีความว่องไวและสามารถใช้สังเคราะห์ พอลิเมอร์ที่มีค่า M_n < 59,200 มากไปกว่านั้นพอลิเมอร์ ที่ได้มีความจำเพาะเจาะจงสูง ตัวริเริ่มนี้สามารถ ควบคุมสเตอริโอเคมีของพอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์ มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติก (Isotactic) ซึ่งมีความ เป็นระเบียบสูง ส่งผลให้จุดหลอมเหลวมีค่าสูงถึง 214 °C

Gowda และ Chakraborty [12] ได้ศึกษา ถึงประสิทธิภาพของซิงค์ อะซีเตต (Zinc acetate, $Zn(OAc)_2$) ในพอลิเมโรไลเซชันของไซคลิกเอสเทอร์

ต่าง ๆ ได้แก่ ราเซมิก-แลกไทด์ (rac-LA), LL, ϵ -CL และ เดลตา-วาเลโรแลกโตน (δ -VL) โดยใช้ ไอโซ-โพรพานอล ($iPrOH$) และ เบนซิลแอลกอฮอล์ (BnOH) เป็นตัวริเริ่ม จากผลการทดลองพบว่าระบบ ริเริ่มนี้สามารถใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มี น้ำหนักโมเลกุลและร้อยละผลผลิตที่สูงได้และให้ พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ที่แคบ จากการศึกษาจลนพลศาสตร์พบว่าอัตราการ เกิดปฏิกิริยาพอลิเมโรไลเซชันของไซคลิกเอสเทอร์ ต่างๆกับ $Zn(OAc)_2$ เป็นดังต่อไปนี้ δ -VL > LL > ϵ -CL > rac-LA

Obuah และคณะ [13] ได้นำเสนอเกี่ยวกับการ สังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL) โดยใช้สารกลุ่มเฟอโรซีนิลไพราโซลซิงค์(II) เบนโซเอต ((Ferrocenylpyrazolyl)zinc(II) benzoates) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คณะผู้วิจัยได้สังเคราะห์ตัวเร่ง ปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ขึ้นมาหลาย ๆ ตัว และพบว่าระบบนี้ สามารถใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (< 7,080) และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ก่อนข้างกว้างซึ่งสัมพันธ์กับความเป็นอิลิกโทรไฟล์ที่ แรงของ Zn จากการศึกษาจลนพลศาสตร์พบว่า ปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งเทียม และอัตราการ เกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวเร่ง ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สารเชิงซ้อนของ Zn ที่มีเอมีนเป็น ลิแกนด์จะให้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนัก โมเลกุลสูงที่สุด

ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงได้พยายามค้นหา ระบบริเริ่มอื่นๆที่มีความว่องไวและปราศจากดีบุก (Sn) ในโครงสร้างโดยคณะผู้วิจัยพบว่าระบบของซิงค์(II) คลอไรด์ ($ZnCl_2$) มีความน่าสนใจ ตัวริเริ่มระบบนี้ สามารถละลายได้หมดในมอนอเมอร์ซึ่งทำให้ไม่มีความคลาดเคลื่อนของความเข้มข้นที่ใช้ มากไปกว่า นั้นจะทำการศึกษาถึงพฤติกรรมของ $ZnCl_2$ ใน พอลิเมโรไลเซชันของ ϵ -CL โดยทั่วไปแล้วการที่จะเข้าใจ

ถึงพฤติกรรมของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะต้องทำการศึกษาค้นคว้าข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ ข้อมูลที่ได้จะทำให้ทราบถึงประสิทธิภาพของตัวริเริ่มได้

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของ พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของไซคลิกเอสเตอร์สามารถทำได้อย่างรวดเร็วโดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) [14,15] ในปัจจุบัน Limwanich และคณะ [16] ได้รายงานถึงการศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหภูมิพลศาสตร์ของ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มไตร-เอ็น-บิวทิลทิน เอ็นบิวทอกไซด์ ($n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$) โดยเทคนิค DSC คณะผู้วิจัยพบว่าเทคนิค DSC เป็นเทคนิคที่มีความสะดวก รวดเร็วในการศึกษาพฤติกรรมของตัวริเริ่มปฏิกิริยาและสามารถหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ได้อย่างรวดเร็ว Zhang และคณะ [17] ได้รายงานการใช้เทคนิค DSC และการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างอีพอกซีเรซิน กับ ซัลเฟอร์ คณะผู้วิจัยพบว่าผลการทดลองที่ได้จากแบบจำลองอันดับเอ็นมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ได้จาก DSC มากไปกว่านั้น Li และคณะ [18] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}=\text{CH}_2]_4$ โดยใช้เทคนิค DSC คณะผู้วิจัยพบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ลดลงเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มเพิ่มขึ้น และคณะผู้วิจัยใช้แบบจำลองอันดับหนึ่งในการฟิตติ้งกับผลการทดลองจาก DSC และพบว่าแบบจำลองสามารถอธิบายระบบพอลิเมอไรเซชันได้ตั้งแต่มอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน > 0.2 จากการทบทวนวรรณกรรมจึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เพื่อให้เข้าใจถึงพฤติกรรมการริเริ่มปฏิกิริยา ของตัวริเริ่มรวมถึงข้อมูลที่ได้ยังมีประโยชน์ต่อการออกแบบสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

ดังนั้นงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยแรกๆ ที่ทำการศึกษาถึงประสิทธิภาพของ ZnCl_2 ใน ROP ของ

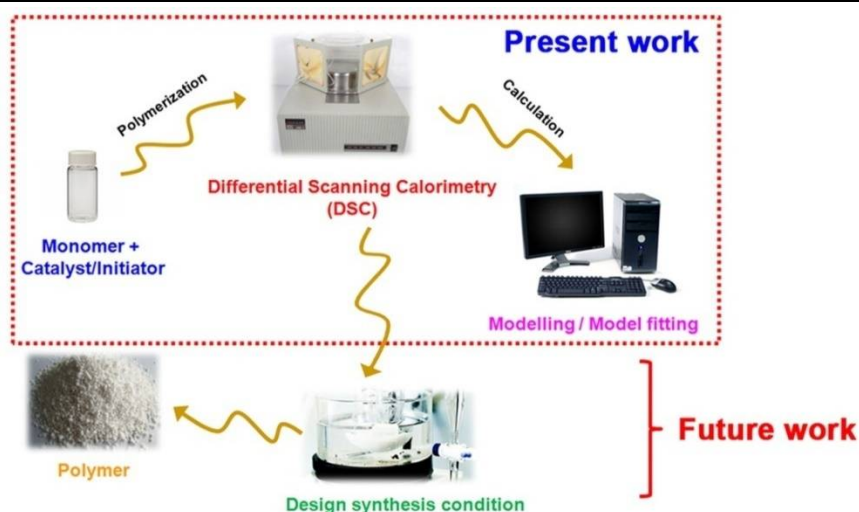
ϵ -CL โดยทำการวิเคราะห์พฤติกรรมการริเริ่มปฏิกิริยาโดยอาศัยข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จากเทคนิคนอน-ไอโซเทอร์มอล DSC รวมถึงการสร้างสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อใช้ในการอธิบายและเปรียบเทียบตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่ได้โดยอาศัยแบบจำลองอันดับเอ็น ข้อมูลที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาระบบริเริ่มปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพในอนาคตต่อไป

2.วิธีการวิจัย

เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน (ϵ -CL, Sigma ร้อยละ 97.0) จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศก่อนใช้งานเป็นมอนอเมอร์ซิงค์(II) คลอไรด์ (ZnCl_2 , Sigma > ร้อยละ 98.0) ถูกใช้งานเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาโดยไม่ทำให้บริสุทธิ์ก่อนสำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์โดยเทคนิค DSC (Perkin Elmer DSC-7) เริ่มจากการผสม ϵ -CL กับ ZnCl_2 ในขวดผสมสารแล้วทำการกวนเป็นเวลา 10 min จากนั้นทำการชั่งสารตัวอย่างปริมาณ 7-8 mg ลงในภาชนะสุญญากาศและปิด จากนั้นทำการให้ความร้อนตัวอย่างจาก 20°C ถึง 280°C ที่อัตราการให้ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{min}$ แล้วทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้โดยใช้โปรแกรม Pyris DSC-7 ภาพรวมของงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 เมื่อทราบข้อมูลทางจลนพลศาสตร์จะสามารถทำนายสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการควบคุมปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน ได้ในอนาคต

3.ผลการวิจัย

โดยทั่วไปสามารถติดตามพอลิเมอไรเซชันที่เกิดขึ้นในสภาวะนอน-ไอโซเทอร์มอลโดยใช้เทคนิค DSC โดยอาศัยการติดตามการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่คายออกมาจากการเชื่อมต่อ (สร้างพันธะ) กันของมอนอเมอร์ด้วยพันธะโควาเลนต์โดยการดำเนินไปของ



รูปที่ 2 ภาพรวมอย่างง่ายของงานวิจัยนี้

ปฏิกิริยาจะมีความสัมพันธ์กับค่าของ มอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (1)

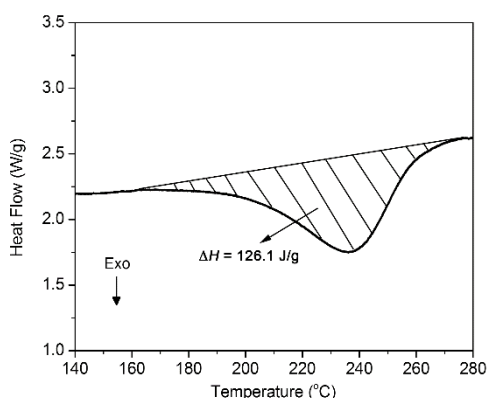
$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_p} \quad (1)$$

โดยที่ H_t และ H_p คือ ความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยา ณ เวลาใดๆ และ ความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาทั้งหมด ตามลำดับ สำหรับ ROP ของไซคลิกเอสเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการคายความร้อนจากกราฟของ DSC กราฟ DSC ของการคายความร้อนจาก ROP ของ ϵ -CL กับร้อยละ 1.0 mol ของ $ZnCl_2$ ที่อัตราการให้ความร้อน $10^\circ C/min$ ได้แสดงไว้ใน รูปที่ 3 จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาเริ่มเกิดที่อุณหภูมิประมาณ $160^\circ C$ และสิ้นสุดที่ $275^\circ C$ โดยมีค่าความร้อนจากปฏิกิริยา (ΔH_p) $126.1 J/g$ มากไปกว่านั้น ระบบริเริ่ม $ZnCl_2$ เป็นระบบที่สามารถละลายในมอนอเมอร์ได้อย่างสมบูรณ์เป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้สามารถควบคุมความเข้มข้นที่แน่นอนได้ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาผ่านไประบบจะคายความร้อนมากขึ้นจนถึงจุดต่ำสุดของกราฟความร้อนที่คาย

ออกมาจะเริ่มลดลงเนื่องจากมอนอเมอร์จะเชื่อมต่อกันแล้วเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์จึงส่งผลทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ลดลงเมื่อเวลาผ่านไปจึงทำให้ความร้อนที่ได้มีค่าลดลง

จากข้อมูลทางความร้อนที่ได้จากกราฟ DSC ในรูปที่ 3 สามารถนำไปสู่การคำนวณหาค่ามอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) โดยใช้ค่าความร้อนที่คายออกมาที่เวลาใดๆ เทียบกับความร้อนจากปฏิกิริยาทั้งหมด [19] จากค่าของ α สามารถหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($d\alpha/dt$) ได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับเวลา ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4 โดยทั่วไปแล้ว ค่าความร้อนที่วัดได้จากเทคนิค DSC จะมีความสัมพันธ์กับมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน (การดำเนินไปของปฏิกิริยา) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนั้นจึงสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันได้ดังสมการที่ (2)

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (2)$$



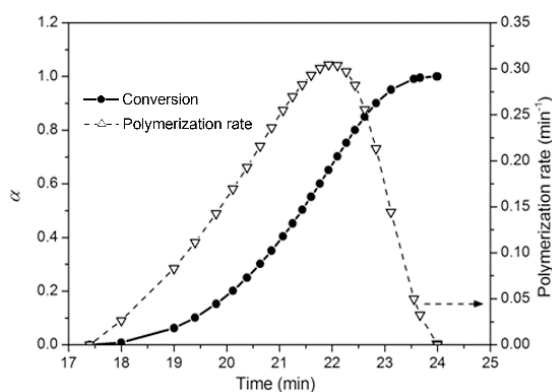
รูปที่ 3 กราฟ DSC ของการคายความร้อนจาก ROP ของ ϵ -CL กับร้อยละ 1.0 mol ของ ZnCl_2 ที่ อัตราการให้ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{min}$

โดยที่ $K(T)$ คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ ขึ้นกับอุณหภูมิสำหรับเทคนิคนอนไอโซเทอร์มอล DSC ค่าของ $d\alpha/dt = \beta(d\alpha/dT)$ โดยที่ β คือ อัตราการให้ความร้อน ($^\circ\text{C}/\text{min}$) เมื่อทำการแทนค่าของ $K(T)$ ด้วยสมการของ Arrhenius สามารถเขียน สมการอัตราในรูปแบบได้ดังสมการที่ (3) [20 – 21]

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

โดยที่ β A R E_a และ $f(\alpha)$ คือ อัตราการให้ความร้อน ความถี่ของการชน ค่าคงที่ของแก๊สพลังงาน ก่อเกิดมันต์ และฟังก์ชันของมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วค่า $f(\alpha)$ มีอยู่หลากหลาย ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของระบบที่สนใจดังแสดงใน ตารางที่ 1 [19]

ในงานวิจัยนี้ฟังก์ชันที่ใช้คือ แบบจำลอง อันดับเอ็น (n -order reaction model, $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$) ซึ่งเป็นแบบจำลองที่สามารถใช้ในการทำนายการ เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้ [17] โดยที่จะทำการ ปรับเปลี่ยนค่าอันดับของปฏิกิริยา (n) ให้มีค่าตั้งแต่



รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอนอเมอร์ คอนเวอร์ชัน และ อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ ไรเซชัน กับ เวลาสำหรับ ROP ของ ϵ -CL กับ ร้อยละ 1.0 mol ของ ZnCl_2 ที่อัตราการให้ ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{min}$

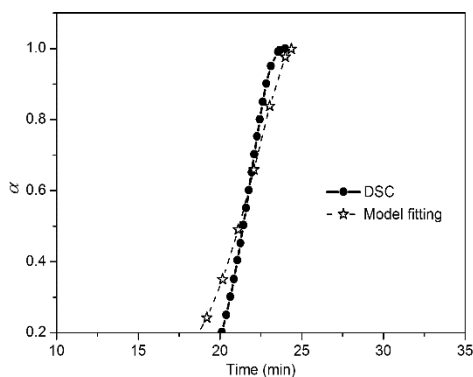
ตารางที่ 1 ตัวอย่างฟังก์ชันของมอนอเมอร์ คอนเวอร์ชันสำหรับปฏิกิริยาที่ถูก กระตุ้นด้วยความร้อน [19]

ฟังก์ชัน	$f(\alpha)$
Contracting sphere	$3(1-\alpha)^{2/3}$
n -order	$(1-\alpha)^n$
Avrami-Erofeev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
Mampel (first-order)	$1-\alpha$

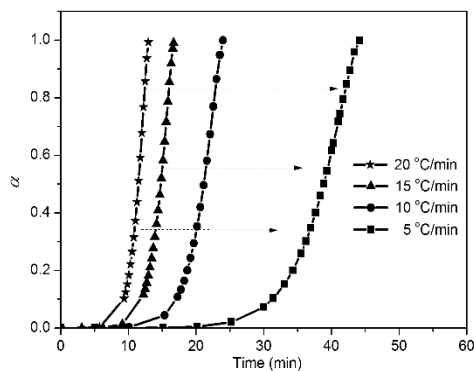
0.1 ถึง 1.0 โดยทำการแทนค่าฟังก์ชันนี้ลงไป ใน สมการที่ (2) ได้สมการอัตราใหม่ดังแสดงใน สมการที่ (4)

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (4)$$

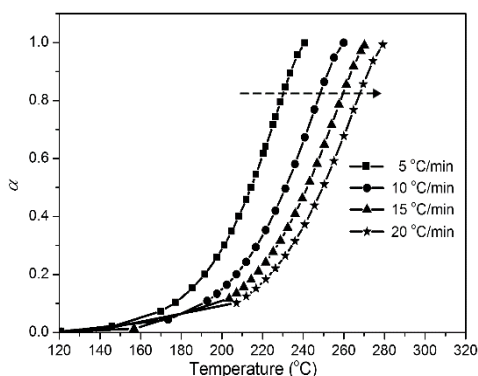
จากข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้สามารถนำไป ใช้ในการสร้างสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อใช้ทำนาย การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้โดยการปรับ



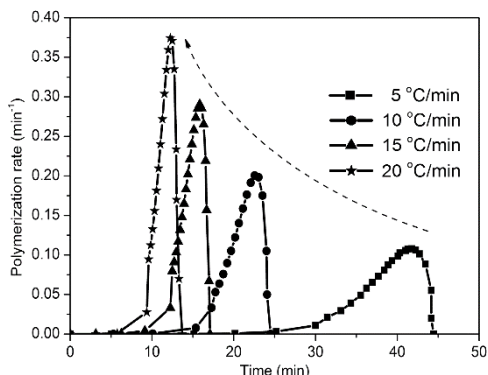
รูปที่ 5 เปรียบเทียบกราฟที่ได้จากข้อมูลการทดลองด้วยเทคนิค DSC กับการทำโมเดลฟิตติ้งด้วยแบบจำลองอันดับเอ็น



รูปที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน กับ เวลา สำหรับ ROP ของ E-CL กับร้อยละ 1.0 mol ของ ZnCl_2 ที่อัตราการให้ความร้อน 5 10 15 และ 20 °C/min จากการทำโมเดลฟิตติ้ง



รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน กับ อุณหภูมิสำหรับ ROP ของ E-CL กับร้อยละ 1.0 mol ของ ZnCl_2 ที่อัตราการให้ความร้อน 5 10 15 และ 20 °C/min จากการทำโมเดลฟิตติ้ง

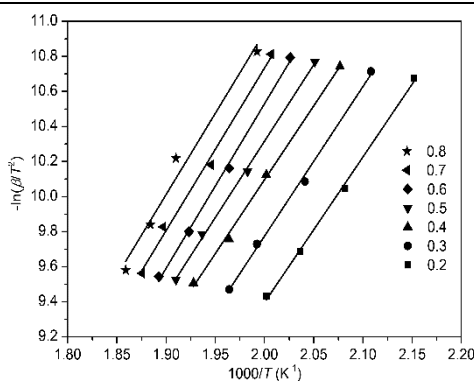


รูปที่ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ชัน กับ เวลา สำหรับ ROP ของ E-CL กับร้อยละ 1.0 mol ของ ZnCl_2 ที่อัตราการให้ความร้อน 5 10 15 และ 20 °C/min จากการทำโมเดลฟิตติ้ง

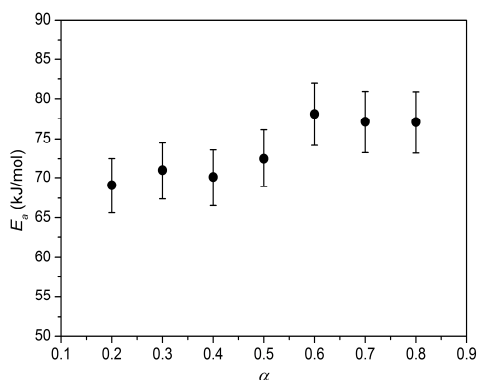
ค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ ได้แก่ AE_s และ n จากผลการทดลองพบว่าสมการอัตราที่เหมาะสมและให้ผลการทำนายที่ใกล้เคียงกับ การทดลองมากที่สุดได้แสดงไว้ในสมการที่ (5) และผลจากการทำโมเดลฟิตติ้งได้แสดงไว้ใน รูปที่ 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.7 \times 10^7 \exp\left(\frac{-7600}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.5} \quad (5)$$

จากผลการทดลองในรูปที่ 5 และจากสมการที่ (5) สามารถนำไปใช้ในการทำนายการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราการให้ความร้อนอื่นๆ ได้ กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน กับอุณหภูมิ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 6 จากผลการทดลองในรูปที่ 5 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อนปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับ



รูปที่ 9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T^2)$ กับ $1000/T$ ที่มอโนเมอร์คอนเวอร์ชันต่างๆจากการทำโมเดลฟิตติ้ง



รูปที่ 10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T^2)$ กับ $1000/T$ ที่มอโนเมอร์คอนเวอร์ชันต่างๆจากการทำโมเดลฟิตติ้ง

ผลงานวิจัยของ Limwanich และคณะ [22] เพื่อให้ง่ายต่อการทำความเข้าใจเมื่อทำการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอโนเมอร์คอนเวอร์ชันกับเวลา ตามที่แสดงไว้ในรูปที่ 7 พบว่าเมื่อใช้อัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นและสิ้นสุดได้เร็วซึ่งสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่คำนวณได้ดังรูปที่ 8 จากผลการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอัตราการให้ความร้อน

จากข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้สามารถคำนวณค่า E_a และ A ได้โดยใช้วิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ดังสมการที่ (6) (Akahira และ Sunose, 1971; Kissinger, 1956) [23,24]

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{-R\Delta f'(\alpha)}{E_a} \right) \quad (6)$$

วิธีนี้สามารถใช้ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงของ E_a ที่ระดับต่างๆของการเกิดปฏิกิริยาได้ (Limwanich และคณะ, 2015) [25] ในงานวิจัยนี้จะทำการคำนวณค่า E_a ในช่วงมอโนเมอร์คอนเวอร์ชันตั้งแต่ 0.2-0.8 โดยค่าของ E_a และ A สามารถหาได้จากความชันและจุดตัดของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T^2)$ กับ $1000/T$ ดังแสดงในรูปที่ 9

ตัวอย่างการคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่มอโนเมอร์คอนเวอร์ชัน 0.2 ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 ค่าของ E_a และ A ที่มอโนเมอร์คอนเวอร์ชันต่าง ๆ ที่หาได้จากวิธีของ KAS ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 3 จากผลการทดลองค่าเฉลี่ยของ E_a และ A มีค่าเท่ากับ 73.7 kJ/mol และ $4.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ตามลำดับ แนวโน้มของค่า E_a กับมอโนเมอร์คอนเวอร์ชันได้แสดงไว้ในรูปที่ 10 ค่า E_a ที่ได้จากวิธีของ KAS มีค่าใกล้เคียงกับการทำโมเดลฟิตติ้ง จากการพิจารณาค่า E_a และกราฟของการคายความร้อนพบวาระบบ ZnCl_2 มีความว่องไวใกล้เคียงกับระบบปริเริ่มไตรบิวทิลทิน (IV) อัลคอกไซด์ (Bu_3SnOR) (Limwanich และคณะ, 2015)[25] ค่า E_a ที่ได้จากการจำลองมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอาจเกิดจากการเลื่อนของข้อมูลตามอัตราการให้ความร้อนที่ไม่เป็นไปตามความสัมพันธ์แบบเส้นตรง แต่ภาพรวมของค่า E_a ถือว่ามีค่าที่ไม่แตกต่างกัน

ตารางที่ 2 ค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้ในการคำนวณค่า E_a ที่มอดโมเมอร์คอนเวอร์ชัน 0.2 จากการทำโมเดลฟิตติ้ง

β (°C/min)	T (°C)	$-\ln(\beta/T^2)$	$1000/T_p$ (K ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
5.0	191.6	10.674	2.152	69.1
10.0	207.2	10.046	2.082	
15.0	218.0	9.685	2.036	
20.0	226.4	9.432	2.002	

ตารางที่ 3 ค่าของ E_a และ A ที่คำนวณได้จาก ROP ของ ϵ -CL กับร้อยละ 1.0 mol ของ $ZnCl_2$ ที่ มอดโมเมอร์คอนเวอร์ชันต่างๆที่ได้จากวิธีของ KAS จากการทำโมเดลฟิตติ้ง

α	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	R^2
0.2	69.06	1.42×10^7	0.998
0.3	70.95	1.79×10^7	0.997
0.4	70.11	1.22×10^7	0.997
0.5	72.51	2.17×10^7	0.998
0.6	78.09	9.03×10^7	0.998
0.7	77.13	7.71×10^7	0.993
0.8	77.09	9.31×10^7	0.979

4. สรุปผลการทดลอง

ประสิทธิภาพของ $ZnCl_2$ ในพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ ϵ -CL ได้ถูกตรวจสอบอย่างรวดเร็วโดยเทคนิคนอน-ไอโซเทอร์มอล DSC และการทำโมเดลฟิตติ้ง จากผลการทดลองพบว่า $ZnCl_2$ สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในมอดโมเมอร์ จากข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้ จากเทคนิค DSC สามารถนำไปใช้ในการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ($d\alpha/dt = 1.7 \times 10^7 \exp(-7600/RT)(1-\alpha)^{0.5}$) เพื่อใช้ในการทำนายการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของ ϵ -CL และพบว่าค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่คำนวณได้จากแบบจำลองนี้ มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ได้จาก

เทคนิค DSC ผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ไรเซชันของ ระบบริเริ่มหรือ มอดโมเมอร์อื่นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้สามารถนำไปใช้ประกอบการทำนายและออกแบบสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์พอลิ (เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) ให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูงและมีโครงสร้างย่อยทางเคมีที่ดี

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณเงินทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) และการสนับสนุนด้านเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆจาก

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
และ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา
เชียงใหม่

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Albeertsson, C. Varma, I. K. Recent Development in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules* 4 : 1466 – 1486., 2003.
- [2] M. Marini, Preparation of star - shaped polylactic acid drug carrier nanoparticles. *Materials Sciences and Applications* 1 : 36 – 38., 2010.
- [3] Y. Ikada, H. Tsuji. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular Rapid Communication* 21 : 117 – 132., 2000.
- [4] L. A. Sisson, M. Schroeter, A. Lendlein. Hand book of biodegradable polymers : Synthesis, Characterization and Applications, Germany : Wiley-VCH., 2011.
- [5] P. A. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers- polylactide : a critique, *European Polymer Journal* 43 : 4053 – 4074., 2007.
- [6] K. M. Stridberg, M. Ryner, A. C. Albertsson. Controlled ring- opening polymerization : polymers with designed macromolecular architecture. *Advance in Polymer Science* 157 : 41-65., 2002.
- [7] F. R. Storey, D. B. Mullen, S. G. Desai, W. J. Sherman, N. C. Tang. Soluble tin(II) macroinitiator adducts for the controlled ring-opening polymerization of lactones and cyclic carbonates. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* 40(20) : 3434 – 3442., 2002.
- [8] A. Stjern Dahl, F. A. Wistrand, C. A. Albertsson. Industrial utilization of tin- initiated resorbable polymers: synthesis on a large scale with a low amount of initiator residue, *Biomacromolecules* 8(3) : 937-940., 2007.
- [9] K. A. pandey. Ring opening polymerization of lactide by using zinc prolinat catalyst, *Advanced Materials Letters* 5(1) : 44-51., 2014.
- [10] H. B. Huang, N. C. Lin, L. M. Hsueh, T. Athar, C.C. Lin. Well-defined sterically hindered zinc aryloxides: excellent catalysts for ring-opening polymerization of ϵ - caprolactone and L- lactide. *Polymer* 47 : 6622-6629. , 2006.
- [11] S. Abbina, G. Du. Zinc- catalyzed highly isoselective ring opening polymerization of *rac*-lactide. *ACS Macro Letters* 3 : 689-692., 2014.
- [12] R. R. Gowda, D. Chakraborty. Zinc acetate as a catalyst for the bulk ring opening polymerization of cyclic esters and lactide. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 333 : 167-172., 2010.
- [13] C. Obuah, Y. Lochee, J.H.L Jordaan, D.P. Otto, T. Nyokong, J. Darkwa. (Ferrocenylpyrazolyl) zinc(II) benzoates as catalysts for the ring opening polymerization of ϵ - caprolactone. *Polyhedron* 90 : 154- 164. , 2015.
- [14] G. N. Sedush, N. S. Chvalun. Kinetics and thermodynamics of L-lactide polymerization

- studied by differential scanning calorimetry. European Polymer Journal 62 : 198-203., 2015.
- [15] R. Mazarro, A. Lucas, I. Gracia, F. J. Rodriguez. Kinetic study of D,L-lactide and glycolide homopolymerizations by differential scanning calorimetry. Macromolecular Chemistry and Physics 209 : 818-24., 2008.
- [16] W. Limwanich, P.Meepowpan, K. Nalampang, N. Kungwan, R. Molloy, W. Punyodom. Kinetics and thermodynamics analysis for ring- opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by tributyltin *n*-butoxide using differential scanning calorimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 119(1) : 567-579., 2015.
- [17] G. Zhang, J. Cheng, L. Shi, X. Lin, J. Zhang. Study on curing kinetics of diallyl-bearing epoxy resin using sulfur as curing agent, Thermochimica Acta 538 : 36-42., 2012.
- [18] P. Li, A. Zerroukhi, J.Chen, Y. Chalamet, T. Jeanmaire, Z. Xia. Kinetics study of Ti [O(CH₂)₄OCH=CH₂]₄ initiated ring-opening polymerization of ϵ - caprolactone by differential scanning calorimetry, Journal of Applied Polymer Science 110(6) : 3990-3998., 2008.
- [19] R. A. Hernandez, M. A. Richa. Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by decamolybdate anion : determination of kinetic and thermodynamic parameters by DSC and ¹H- NMR. Journal of Applied Polymer Science 115(4) : 2288-2295., 2010.
- [20] S. Vyazovkin, K.A. Burnham, M.J. Criado, A. L. Perez- Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetics computation on thermal analysis data. Thermochimica Acta 520 : 1-19., 2011.
- [21] W. Meelua, R. Molloy, P. Meepowpan, W. Punyodom. Isoconversional kinetic analysis of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone: steric influence of titanium(IV) alkoxides as initiators. Journal of Polymer Research 19 : 9799., 2012.
- [22] W.Limwanich, W.Punyodom, N. Kungwan, P. Meepowpan.DSC kinetics analysis for the synthesis of three- arms poly(ϵ -caprolactone) Using aluminum tri- sec-butoxide as initiator. International Journal of Chemical Kinetics 47 : 734-743., 2015.
- [23] T. Akahira, T. Sunose. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Research Report: Chiba Institute of Technology 16 : 22-33., 1971.
- [24] E. H. Kissinger. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. Journal of Research of the National Bureau of Standards 57 : 217-221., 1956.
- [25] W. Limwanich, S. Khunmanee, N. Kungwan, W. Punyodom, P. Meepowpan. Effect of tributyltin alkoxides chain length on the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone: kinetics studies by non-iso thermal DSC; Thermo Chimica Acta 599 : 1-7., 2015.