

Thesis Title           The Synthesis and Mechanisms of Thermal  
                                  Degradation of Selected Poly( $\alpha$ -esters)  
Name                     Mr. Viroj Boonariya  
Thesis For             Master of Science in Chemistry  
                                  Chiang Mai University 1985

ABSTRACT

Two selected poly( $\alpha$ -esters), poly(mandelic acid)(PMA) and poly(benzilic acid)(PBA), were successfully synthesized. Starting from their parent  $\alpha$ -hydroxy acids, PMA was obtained from the triethylaluminum-initiated ring-opening polymerisation of mandelide, while PBA was obtained from the thermally-initiated ring-opening polymerisation of benzilic acid anhydrosulphite. The structures of both polymers were confirmed spectroscopically.

Following their synthesis and characterisation, the thermal degradation of PMA and PBA was studied by means of a combination of dynamic thermogravimetric analysis (TGA), product analysis, and pyrolysis-mass spectrometry. The combined results showed that the predominant mechanism of thermal degradation in both PMA and PBA was a first-order intramolecular ester interchange process. In the case of PMA, this mechanism led to the formation of mandelide as the primary product which then immediately underwent secondary breakdown to benzaldehyde and carbon monoxide between 200-300°C. Competitive cross-linking also became significant as the temperature increased, the cross-linked residue subsequently decomposing between 500-600°C. Similarly, for PBA, benzophenone and carbon monoxide were formed via benzilide within the temperature range 220-350°C, cross-linking, in this case, being of only very minor importance.

In the course of these degradation studies, various reported methods of TGA data analysis were evaluated and compared. This also included computerization of the related calculations.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ และกลไกการลครูปโดยความร้อนของ  
โพลีอัลฟา-เอสเทอร์บางชนิด

ชื่อผู้เขียน

นายวิโรจน์ บุญอริยะ

วิทยานิพนธ์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2528

บทคัดย่อ

โพลีอัลฟา-เอสเทอร์ สองชนิดคือ โพลีแมนเคิลิกแอซิด (พีเอ็มเอ) และโพลีเบนซิลิกแอซิด ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้น โดยเริ่มจากการคลออัลฟา-ไฮดรอกซี ของตัวมันเอง พีเอ็มเอสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนของแมนเคิลด์ โดยมีไตรเอธิลอลูมิเนียมเป็นตัวริเริ่ม ส่วนพีเอสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนของแอนไฮโดรซัลไฟด์ของกรดเบนซิลิก โดยมีความร้อนเป็นตัวริเริ่ม โครงสร้างของโพลีเมอร์ทั้งสองได้รับการยืนยันโดยวิธีทางสเปกโทรสโกปี

หลังจากการสังเคราะห์ และการอธิบายลักษณะเฉพาะแล้ว การลครูปโดยความร้อนของ พีเอ็มเอ และ พีเอ ได้รับการศึกษาโดยการวิเคราะห์แบบไดนามิกส์ เทอร์โมกราวิเมตริก (ทีจีเอ) การวิเคราะห์ผลึกหนัก และ แมสสเปกโตรเมตรี จากการรวมผลการทดลองโดยวิธีดังกล่าว แสดงให้เห็นว่ากลไกการลครูปโดยความร้อนที่เกิดขึ้นเป็นหลักคือ กระบวนการเอสเทอร์อินเทอร์เชนจ์ ภายในโมเลกุลที่มีอันคัปของปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ในกรณีของพีเอ็มเอ กลไกนี้จะทำให้ได้แมนเคิลด์เป็นผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ ซึ่งสลายตัวให้เบนซิลดีไฮด์ และ คาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ทุติยภูมิทันที ที่อุณหภูมิ 200-300 °C การแข่งขันในการเกิดการเชื่อมตอระหว่างโมเลกุลจะเริ่มมีบทบาทขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และสารตกค้างที่มีการเชื่อมตอระหว่างโมเลกุลจะสลายตัวต่อไปที่อุณหภูมิ 500-600 °C สำหรับพีเอก็เช่นเดียวกันคือ จะได้เบนโซฟีโนน และ คาร์บอนมอนนอกไซด์ จากการสลายตัวของเบนซิลด์ ที่อุณหภูมิ 220-350 °C ในกรณีที่มีการแข่งขันในการเกิดการเชื่อมตอระหว่างโมเลกุลมีความสำคัญน้อยมาก

ในการศึกษาการลครูปนี้ได้ใช้วิธีต่างๆในการวิเคราะห์ข้อมูลของ ทีจีเอ ตามที่มีการรายงานมาเปรียบเทียบกัน และใช้คอมพิวเตอร์ในการคำนวณ