

Research Title : The Synthesis and Characterisation of Cellulose
Acetates

Name : Mr. Panya Mahachai

Research For : Master of Science in Teaching Chemistry
Chiang Mai University 1981

ABSTRACT

Primary cellulose acetates having degrees of acetyl substitution, DS, of 2.88 - 2.91 and viscosity-average molecular weights, \bar{M}_v , of 47-58,000 have been synthesized from three different forms of cellulose starting material, namely: cellulose powder, cotton wool and filter paper. Their subsequent hydrolysis to secondary cellulose acetates yielded polymers of DS 2.59 - 2.69 and \bar{M}_v 54-100,000, having somewhat wider solubilities in common organic solvents such as acetone.

Additionally, the hydrolytic degradation of both acetates in a 90% formic acid(solvent)/concentrated sulphuric acid(catalyst) (10 : 1 v/v) medium has been followed viscometrically with respect to polymer molecular weight in solution. At temperatures within the range 45 - 60°C, primary cellulose acetate was found to degrade via a predominantly first-order process attributable to a chain-end depolymerization type mechanism. However, some competition from accompanying random chain scission at internal points along the chain, particularly during the initial stages of degradation, is

also postulated. This latter mechanism, which apparently fits second-order kinetics, would give rise to a more drastic molecular weight reduction. For the primary acetates studied, activation energies and frequency factors of $83.1 - 93.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $1 \times 10^{12} - 3 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ respectively have been determined from the first-order rate constants. Further studies have indicated, however, that these Arrhenius parameters are likely to be extremely sensitive to changes in the acid catalyst concentration.

Finally, hydrolytic degradation of the secondary cellulose acetates followed much the same path as their primary precursors but with clearly more competition from the random chain scission mechanism. This would seem to support the view that lower acetyl content renders the polymer more hydrolytically unstable.

ชื่อเรื่อง : การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของเซลลูโลสอาซิเตท

ชื่อผู้เขียน : นาย ใหญ่ มาหาชัย

การค้นคว้าแบบอิสระเชิงวิทยานิพนธ์ : วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาการสอนเคมี
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2524

บทคัดย่อ

เซลลูโลสอาซิเตทปฐมภูมิที่เตรียมได้จากผงเซลลูโลสสำลี และกระดาษกรอง ซึ่งเป็นเซลลูโลสตั้งต้นนั้น พบว่ามีปริมาณอาซิไทลเข้าแทนที่ (DS) เท่ากับ 2.88 - 2.91 มีค่า viscosity-average molecular weight (\bar{M}_v) 47-58,000 การไฮโดรลิซิสเซลลูโลสอาซิเตทปฐมภูมิทำให้ได้เซลลูโลสอาซิเตททุติยภูมิ มีปริมาณอาซิไทลเข้าแทนที่ (DS) 2.59 - 2.69 มีค่า viscosity-average molecular weight (\bar{M}_v) 54 - 100,000 และละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้มากกว่า เช่น อาซิโตน เป็นต้น

การศึกษาปฏิกิริยาการลดรูปโดยการไฮโดรลิซิสของเซลลูโลสทั้งสองชนิด ได้ทำในสารละลายกรดฟอร์มิก 90% (ตัวทำละลาย) / กรดซัลฟูริกเข้มข้น (ตัวเร่งปฏิกิริยา) (อัตราส่วน 10 : 1 โดยปริมาตร) โดยการวัดความหนืดของสารละลายเทียบกับน้ำหนักโมเลกุล พบว่าที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 45-60° เซลลูโลสอาซิเตทปฐมภูมิลดรูปแบบปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง ซึ่งเป็นผลมาจากกลไกการดีโพลีเมอไรเซชันที่เกิดที่ส่วนปลายของลูกโซ่ กลไกอีกแบบหนึ่งที่เกิดขึ้นพร้อมกันไปด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในขั้นตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยาการลดรูป คือการแตกบริเวณส่วนกลางของลูกโซ่แบบเคาสุ่ม ซึ่งกลไกแบบหลังนี้พบว่าตรงกับปฏิกิริยาลำดับที่สองทางจลนศาสตร์ และมีผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงอย่างรวดเร็ว ค่าพลังงานกระตุ้นและ frequency factors ที่หาได้จากค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่งของเซลลูโลสอาซิเตทปฐมภูมิมีค่า 83.1-93.5 กิโลจูลต่อโมล และ 1×10^{12} - 3×10^{13} ต่อวินาที ตามลำดับ จากการศึกษาจึงพบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัว

เร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อ Arrhenius parameters เหล่านี้

ปฏิกิริยาการลดรูปของ เซลลูโลสอาซิเตททุติยภูมิ พบว่าส่วนใหญ่จะเกิดแบบ
เดียวกันกับ เซลลูโลสอาซิเตทปฐมภูมิ แต่มีกลไกการแตกของลูกโซ่แบบเคาส์ม์ เกิดแข่งขันขึ้น
และเห็นได้ชัดมากกว่ากรณีของ เซลลูโลสอาซิเตทปฐมภูมิ ผลที่ได้สนับสนุนความคิดเห็นที่ว่า
ยังมีอาซิไคล์เข้าแทนที่ในเซลลูโลสน้อยลงยิ่งทำให้โพลีเมอร์ไม่เสถียรต่อการไฮโดลลิซิส



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved