

การสังเคราะห์โพลีเอสเตอรัชนิดใหม่ที่มีสมบัติคาร์บอนที่เสถียร



นาย ปรุฬห์ ชาติถาวร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำเนินหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-892-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016599

T10310b91

The Syntheses of Novel Polyester containing Tin-Carboxylate



Mister Patipol Tadakorn

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-577-892-3

Thesis Title The Syntheses of Novel Polyester containing
Tin-Carboxylate

By Mister Patipol Tadakorn

Department Petrochemistry

Thesis Advisor Amorn Petsom, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
Partial Fulfillment of the Requirements for a Master Degree.

Thavorn Vajrabhaya
.....

Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Supawan Tantayanon
.....

Chairman

(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Amorn Petsom
.....

Thesis Advisor

(Amorn Petsom, Ph.D.)

Sophon Roengsamran
.....

Member

(Associate Professor Sophon Roengsamran, Ph.D.)

Preecha Ngoviwatchai
.....

Member

(Preecha Ngoviwatchai, Ph.D.)



ปฏิพล ชาดากร : การสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์ชนิดใหม่ที่มีตึบุก-คาร์บอกซิเลต (THE-SYNTHESSES OF NOVEL POLYESTER CONTAINING TIN-CARBOXYLATE.) อาจารย์
ที่ปรึกษา : อ.ดร.อมร เพชรสม, 119 หน้า. ISBN 974-577-892-3

แอลคิลีน หรือเพนดีน-บิส-(โคแอลคิลีน คลอไรด์) โมโนเมอร์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ
โคกรินยาด์ รีเอเจนท์ และโคเฮไลต์ของสารประกอบตึบุกอินทรีย์ที่เหมาะสม จากนั้นโพลีเมอไรซ์สาร-
ประกอบตึบุกอินทรีย์โมโนเมอร์ที่ได้กับกรดโคคาร์บอกซิลิก ตัวอย่างเช่น กรดแอคติก และกรดแมลลินิก ได้
โพลีเอสเตอร์ สอดคล้องกันที่มี ตึบุก-คาร์บอกซิเลต ในปริมาณผลได้สูง นอกจากนี้ ไฮโดรลิซิสด้วยแอลคา-
ไลน์ของสารประกอบตึบุกอินทรีย์โมโนเมอร์ ให้สารประกอบตึบุกอินทรีย์พอลิเมอร์ลักษณะเฉพาะของสาร
ประกอบใหม่ทั้งหมด ศึกษาโดยเทคนิคทางอินฟราเรด, นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์และการวิเคราะห์
ธาตุ



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา คหศึกษา นิโตรเคมี - โพลีเมอร์
สาขาวิชา นิโตรเคมี
ปีการศึกษา ๒๕๓๕

ลายมือชื่อนิติ [Signature]

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา [Signature]

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

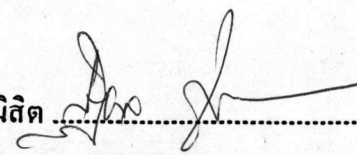
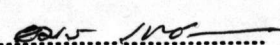
PATIPOL TADAKORN : THE SYNTHESIS OF NOVEL POLYESTER CONTAINING TIN-CARBOXYLATE. THESIS ADVISOR : MR. AMORN PETSOM, PH.D. 119 PP.

The alkylene or phenylene-bis-(dialkyltin chloride) Monomers were prepared from the reaction of the di-Grignard reagents and suitable organotin dihalides. The resulting organotin monomers were then polymerized with the dicarboxylic acid, for example, adipic acid and malonic acid. The corresponding polyesters containing tin-carboxylate were obtained in good yield. Moreover, alkaline hydrolysis of the organotin monomers gave the corresponding organotin oxide polymers. All new compounds were characterized by using the IR, NMR and elemental analysis techniques.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ มีโตะเคมี-โพลีเมอร์
สาขาวิชา มีโตะเคมี
ปีการศึกษา 2532

ลายมือชื่อนิสิต 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



Acknowledgments

At first, I wish to express my sincere appreciation to my advisor Dr. Amorn Petsom for his guidance, advice, support and kindness throughout the course of this research, to Dr. Preecha Ngoviwatchai, Associate Prof. Dr. Sophon Roengsamran and Assistant Prof. Dr. Supawan Tantayanon for their advise and proof of this thesis.

My Special thanks also goes to my family who gave me their sympathy and encouragement, to my best friend for patience and helpfulness through it all.

Thanks are due Miss Anuporn Worakarn for Suggestion and Miss Arunlak Kaewcamme to help typing this research. And Finally, Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and giving me support in the preparation this work.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Contents

	Page.
Abstract (in Thai)	iv
Abstract	v
Acknowledgments	vi
Contents	vii
List of Tables	ix
List of Figures	xi
Abbreviation	xvi
I. Introduction	1
1.1. Polyester	1
1.2. Organotin compounds	5
1.3. Application of organotin compounds	11
1.4. Objectives	11
II. Experimental	12
2.1. General Information	12
2.2. Synthesis of organotin monomers	15
2.3. Preparation of condensation polymerization ...	21
2.4. Reaction between organotin monomers with sodium hydroxide	26
2.5. Analysis of polymer composition	27
2.6. Characterization of Monomers and Polymers	28

	Page
III. Results and Discussion	99
3.1. Synthesis of organotin monomers	99
3.2. Preparation of Condensation polymerization ...	104
3.3. Reaction between organotin monomer with Sodium hydroxide.....	108
Chapter IV Conclusion and Suggestion	110
Reference	112
Appendix	116
Vita	119

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



List of Tables

Table	Page.
1. Reactant used for the preparation of polyester	4
2. Showed mole ratios of reactant and % yield of polymer in the model system without Catalyst.....	22
3. Showed the mole ratio of reactant and % yield of polymer in the presence of <u>p</u> toluenesulfonic acid ..	23
4. Showed the mole ratio of reactant and % yield of polymer in the presence of pyridine.....	24
5. Show % Sn in Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate) by I.C.P.S.....	66
6. Show C,H,O,Sn of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) prepared in without catalyst.....	67
7. Show C,H,O,Sn of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) in presence of <u>P</u> -toluenesulfonic acid.....	68
8. Show C,H,O,Sn of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) in presence of pyridine.....	69
9. Show % Conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-BDDAA) prepared in without catalyst.....	77
10. Show % Conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-BDDAA) in presence of <u>p</u> -toluenesulfonic acid.....	78
11. Show % Conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-BDDAA) in presence of pyridine.....	79

12. Show T_g , T_c , T_m of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate)..... 86
13. Show Solubility of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate)..... 98



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



List of Figures

Figure	Page.
1. IR Spectrum of dibutyltin dichloride : KBr	36
2. ^1H NMR Spectrum of dibutyltin dichloride : CDCl_3	37
3. ^{13}C NMR Spectrum of dibutyltin dichloride : CDCl_3	38
4. IR Spectrum of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) : KBr	39
5. ^1H NMR Spcetrum of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) : CDCl_3	40
6. ^{13}C NMR Spectrum of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) : CDCl_3	41
7. IR Spectrum of the product obtained from the reaction of 1,4-dibromobenzene and dibutyltin dichloride : KBr	42
8. ^1H NMR Spectrum of the product obtained from the reaction of 1,4-dibromobenzene and dibutyltin dichloride : CDCl_3	43
9. ^{13}C NMR Spectrum of the product obtained from the reaction of 1,4-dibromobenzene and dibutyltin dichloride : CDCl_3	44
10. IR Spectrum of diphenyltin dichloride : KBr	45
11. ^1H NMR Spectrum of diphenyltin dichloride : CDCl_3	46
12. ^{13}C NMR Spectrum of diphenyltin dichloride : CDCl_3	47
13. IR Spectrum of the product obtained from the reaction of 1,4-dibromobutane and diphenyltin dichloride : KBr.....	48




Figure	Page
14. ^1H NMR Spectrum of the product obtained from the reaction of 1,4-dibromobutane and diphenyltin dichloride : CDCl_3	49
15. ^{13}C NMR Spectrum of the product obtained from the reaction of 1,4-dibromobutane and diphenyltin dichloride : CDCl_3	50
16. IR Spectrum of dimethyltin dichloride : KBr.....	51
17. ^1H NMR Spectrum of dimethyltin dichloride : CDCl_3	52
18. ^{13}C NMR Spectrum of dimethyltin dichloride : CDCl_3	53
19. IR Spectrum of 1,4-butylene-bis-(dimethyltin chloride) : KBr cell.....	54
20. ^1H NMR Spectrum of 1,4-butylene bis-(dimethyltin chloride) : CDCl_3	55
21. ^{13}C NMR Spectrum of 1,4-butylene bis-(dimethyltin chloride) : CDCl_3	56
22. IR Spectrum of 1,4-phenylene bis-(dimethyltin chloride) : KBr.....	57
23. ^1H NMR Spectrum of 1,4-phenylene bis-(dimethyltin chloride) : CDCl_3	58
24. ^{13}C NMR Spectrum of 1,4-phenylene bis-(dimethyltin chloride) : CDCl_3	59
25. IR Spectrum of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate prepared in catalyst without.....	60
26. IR Spectrum of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate prepared in presence of <u>p</u> -toluenesulfonic acid.....	61

Figure	Page
27. IR Spectrum of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate prepared in presence of pyridine.....	62
28. IR Spectrum of polymerization between product obtained from reaction of 1,4-dibromobenzene and dibutyltin dichloride with adipic acid : KBr.....	63
29. IR Spectrum of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) malonate) prepared in <u>o</u> -dichlorobenzene : KBr.....	64
30. IR Spectrum of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) malonate) prepared in DMF : KBr.....	65
31. IR Spectrum of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) oxide) : KBr.....	70
32. Graph of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate) prepared in without catalyst	71
33. Graph of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate) prepared in <u>p</u> -toluenesulfonic acid.....	72
34. Graph of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate) prepared in pyridine.....	73
35. Graph of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate) prepared in mole ratio of 1,4 BDD : Adipic acid = 1:1.....	74
36. Graph of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate) prepared in mole ratio of 1,4 BDD : Adipic acid = 1:1.5.....	75
37. Graph of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) adipate) prepared in mole ratio of 1,4 BDD : Adipic acid = 1:2....	76

Figure	Page
38. Show conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) prepared in without catalyst with time.....	80
39. Show conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) prepared in <u>p</u> -toluenesulfonic acid with time.....	81
40. Show conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) prepared in pyridine.....	82
41. Show conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) prepared in mole ratio of 1,4 BDD : Adipic acid = 1:1.....	83
42. Show conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) prepared in mole ratio of 1,4 BDD : Adipic acid = 1:1.5.....	84
43. Show conversion of 1,4-butylene-bis-(dibutyltin chloride) in Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin adipate) prepared in mole ratio of 1,4 BDD : Adipic acid = 1:2.....	85
44. DTA diagram of Sample No. W15 1:2.....	87
45. DTA diagram of Sample No. W10 1:1.5.....	88
46. DTA diagram of Sample No. P20 1:1.5.....	89
47. DTA diagram of Sample No. W20 1:2.....	90

Figure	Page
48. GC Chromatogram of Reaction Sec. 2.2.2.....	91
49. DTA diagram of Sample No. C15 1:1.5.....	93
50. DTA diagram of Sample No. W15 1:1.5.....	94
51. DTA diagram of Sample No. W10 1:2.....	95
52. DTA diagram of Sample No. P20 1:2.....	96
53. IR Spectrum of Poly(1,4-butylene-bis-(dibutyltin) oxide).	97



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Abbreviation

THF	=	Tetrahydrofuran
Tg	=	glass transition temperature
Tm	=	melting temperature
Tc	=	crystalline temperature

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย