

Thesis Title	A Study of the Reaction Profile in the Bulk Polymerization of L-Lactide	
Author	Miss Butsakorn Waraegsiri	
M.S.	Chemistry	
Examining Committee	Dr. Robert Molloy	Chairman
	Dr. Teerapol Wongchanapiboon	Member
	Dr. Winita Punyodom	Member

ABSTRACT

In this research project, the reaction profile in the bulk polymerization of L-lactide (LL) has been studied by following changes in the % conversion and molecular weight with time. Poly(L-lactide) (PLL) was synthesized using either stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) or stannous oxalate (SnOx) as a catalyst in combination with diethylene glycol as an initiator in a ratio of 0.02 : 0.04 mol % at 140 °C and 180 °C. The PLL samples obtained were characterized by a range of analytical techniques in terms of their % conversion (gravimetry and FT-IR), viscosity-average molecular weight \bar{M}_v (dilute-solution viscometry), chemical structure (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$) and temperature transitions (DSC). From the results obtained, the % conversion-time profile using $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ at 140 °C from gravimetry indicated a slower reaction than that from FT-IR. This highlighted the main disadvantage of gravimetry, namely that the low molecular weight fractions in the polymer did not completely precipitate during the monomer-polymer separation procedure, resulting in an underestimate of the % conversion. Regarding the effect of temperature, the reaction rate at 180 °C was faster than at 140 °C but the final polymer molecular weight (\bar{M}_v) was lower. Whereas, using $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, the molecular

weight at 140 °C increased steadily up to a maximum value of \bar{M}_V of 6.10×10^4 after 72 hrs, at 180 °C the maximum value of \bar{M}_V reached only 3.90×10^4 after 6 hrs and then started to decrease. The decrease was due to thermal degradation via transesterification reactions which were more influential at the higher temperature. Regarding the effect of catalyst structure, when SnOx was compared with Sn(Oct)₂ at the same temperature of 140 °C, it was found that both the % conversion and \bar{M}_V increased more slowly with SnOx. The maximum value of \bar{M}_V of 4.20×10^4 after 72 hrs was also lower than for Sn(Oct)₂. This was interpreted in terms of the constraints imposed by the ring structure in SnOx decreasing the catalytic activity of the Sn-O bond relative to Sn(Oct)₂. The polymerization mechanism was of the coordination-insertion type. Finally, the DSC results showed that the synthesized PLL was crystallizable with a % crystallinity in the range of 40-50 % and a melting point, T_m , of 160-170 °C. In conclusion, the results obtained in this project have provided a valuable insight into the reaction profile in the bulk polymerization of L-lactide including the effects of temperature and catalyst structure. This forms a platform for further work which, hopefully, will lead to a more detailed understanding of the kinetics and mechanism of this reaction.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาในบัลด์ฟอร์ดิเมอโรเซชันของแอล-แลคไทด์	
ชื่อผู้เขียน	นางสาวบุษกร วราเอกศิริ	
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต	สาขาวิชาเคมี	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์:		
	อาจารย์ ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	ประธานกรรมการ
	อาจารย์ ดร. ชีระพล วงศ์ชนะพิบูลย์	กรรมการ
	อาจารย์ ดร. วินิตา บุญโยดม	กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาลักษณะของปฏิกิริยาในบัลด์ฟอร์ดิเมอโรเซชันของแอล-แลคไทด์ โดยได้ติดตามการเปลี่ยนแปลงของร้อยละการเกิดพอลิเมอร์และน้ำหนักโมเลกุลเทียบกับเวลา พอลิแอล-แลคไทด์ (พีแอลแอล) ถูกสังเคราะห์โดยใช้สแตนนัส ออกโทเอต ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) หรือ สแตนนัส ออกซาลेट (SnOx) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไดเอทิลซีน ไกลคอลเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในอัตราส่วน 0.02 ต่ 0.04 โมลเปอร์เซ็นต์ ณ อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสและ 180 องศาเซลเซียส พีแอลแอลที่ได้จากการสังเคราะห์จะถูกนำมาศึกษาโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายวิธีร่วมกันคือ ร้อยละการเกิดพอลิเมอร์ (กราวิเมตรี และ เอฟที-ไออาร์) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (M_v) (วิสโคเมตรีของสารละลายเจือจาง) โครงสร้างเคมี (เอฟที-ไออาร์, โปรตรอน เอ็นเอ็มอาร์) และการวิเคราะห์ทางความร้อน (ดีเอสซี) จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อใช้สแตนนัส ออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ลักษณะการเปลี่ยนแปลงร้อยละการเกิดพอลิเมอร์เทียบกับเวลาจากวิธีกราวิเมตรีจะมีค่าน้อยกว่าวิธีเอฟที-ไออาร์ โดยเป็นผลเนื่องจากข้อเสียของวิธีกราวิเมตรี กล่าวคือส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในพอลิเมอร์จะไม่สามารถตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์ระหว่างกระบวนการแยกมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ เป็นผลให้ร้อยละการเกิดพอลิเมอร์มีค่าน้อยกว่าความเป็นจริง สำหรับผลของอุณหภูมิพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ 180 องศา

เซลเซียสเร็วกว่าที่ 140 องศาเซลเซียส แต่น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สุดท้ายน้อยกว่า ในขณะที่(เมื่อใช้สแตนเลส ออกโทเอต) น้ำหนักโมเลกุลที่ 140 องศาเซลเซียสมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอจนมีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดหลังจากเวลา 72 ชั่วโมงคือ 6.02×10^4 ส่วนที่ 180 องศาเซลเซียสมีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดเพียง 3.90×10^4 หลังจากเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นเริ่มมีค่าลดลง โดยการลดลงที่เกิดขึ้นเป็นผลเนื่องจากการสลายตัวด้วยความร้อนจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งมีอิทธิพลมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูง สำหรับผลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบระหว่างสแตนเลส ออกซาลेटกับสแตนเลส ออกโทเอต ที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 140 องศาเซลเซียส พบว่าในกรณีของสแตนเลส ออกซาลेट ร้อยละการเกิดพอลิเมอร์และน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และมีค่าสูงสุดหลังจากเวลา 3 ชั่วโมง คือ 4.20×10^4 ซึ่งน้อยกว่าในกรณีของสแตนเลส ออกโทเอต โดยอาจเป็นผลเนื่องจากโครงสร้างแบบวงของสแตนเลส ออกซาลेटเป็นตัวลดความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งของพันธะ Sn-O เมื่อเทียบกับสแตนเลส ออกโทเอต และมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนชัน-อินเซิรท์ชัน สุดท้ายนี้ผลจากดีเอสซีได้แสดงให้เห็นว่าพีแอลแอลที่สังเคราะห์ได้นี้มีร้อยละของผลึกอยู่ในช่วง 40 – 50 % และจุดหลอมเหลว (T_m) เท่ากับ 160 – 170 องศาเซลเซียส โดยสรุปแล้วงานวิจัยนี้ได้ให้ความเข้าใจถึงลักษณะการเกิดปฏิกิริยาในบัลค์พอลิเมอไรเซชันของแอล-แลคไทด์จากอิทธิพลของอุณหภูมิและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งเหล่านี้จะกำหนดแนวทางสำหรับการศึกษาต่อไปและคาดหวังว่าได้ให้รายละเอียดเกี่ยวกับจลนศาสตร์และกลไกของปฏิกิริยา