

Thesis Title	Synthesis and Characterisation of a Hypercoiling Polymer	
Author	Miss Chanida Medhavidhayakool	
M.S.	Chemistry	
Examining Committee	Dr. Robert Molloy	Chairman
	Dr. Winita Punyodom	Member
	Dr. Nipapan Molloy	Member

ABSTRACT

In this project, the molecular design, synthesis and characterisation of a hypercoiling polymer has been the subject of study. The polymer which was designed and chosen for this study was poly(DL-malic acid-co-DL-mandelic acid), P(MLA-co-MNDLA), a potentially biodegradable, water-soluble copolyester with both hydrophilic (COOH) and hydrophobic (phenyl) pendant groups. These groups provided the competing hydrophilic-hydrophobic interactions necessary for a hypercoiling capability in solution. The P(MLA-co-MNDLA) copolymers were synthesized with varying compositions, ranging from 30-57 mol % MLA, via the condensation copolymerisation of DL-malic acid and DL-mandelic acid in solution in toluene at 108°C. The copolymers were obtained as cream-coloured solids in approximately 60 % yield. Characterisation was carried out via a combination of physical tests and analytical methods, namely: solubility tests in a range of different solvents, ¹H-NMR for compositional analysis, and both vapour pressure osmometry and end-group analysis for number-average molecular weight (\bar{M}_n) determination. Water solubility, which was of particular interest, was only

partial but increased with increasing MLA content in the copolymer. Complete solubilization in an aqueous medium required an increase in pH by addition of NaOH solution. As expected, \bar{M}_n values were generally low and in the range of $1-3 \times 10^3$. The copolymers hypercoiling capability in aqueous solution was evaluated by means of potentiometric titration against standardized 0.5 M aqueous NaOH solution. Changes in chain conformation from a compact coil to an extended chain, i.e. hypercoiling behaviour, were indicated by the presence of discontinuities in the plots of pH and pK_a against degree of ionization, α . For reference purposes, these plots were compared with those of a commercial sample of poly(acrylic acid), PAA, a non-hypercoiling conventional polyelectrolyte, and a synthesized sample of poly(styrene-*alt*-maleic acid), P(ST-*alt*-MA), a known hypercoiler. From the results obtained, and in particular from the plots of pH against α , it was concluded that the P(MLA-*co*-MNDLA) copolymers showed signs of conformational changes, especially at the higher MLA contents. However, solubility effects tended to obscure these changes to the extent that the final results could only be said to be suggestive rather than conclusive of hypercoiling behaviour. Further studies are continuing.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของไฮเพอร์คอยลิงพอลิเมอร์	
ชื่อผู้เขียน	ชนิดา เมธาวิทยกุล	
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต	สาขาวิชาเคมี	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	ประธานกรรมการ
	ดร. วินิตา บุญไยตม	กรรมการ
	ดร. นิภาพันธ์ มอลลอย	กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการออกแบบโมเลกุล การสังเคราะห์ และหาลักษณะเฉพาะของไฮเพอร์คอยลิงพอลิเมอร์ ได้เลือกและออกแบบพอลิ(มาลิก แอซิด-โค-แมนดีลิก แอซิด) (P(MLA-co-MNDLA) เพื่อศึกษา ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีศักยภาพในการสลายตัวได้ทางชีวภาพ และเป็นพอลิเอสเทอร์ที่สามารถละลายน้ำได้ เนื่องจากมีทั้งหมู่ที่ชอบน้ำ (COOH) และหมู่ที่ไม่ชอบน้ำ (ฟีนิล) จะแข่งขันกันและกันในปฏิสัมพันธ์ของการชอบน้ำ-การไม่ชอบน้ำ ซึ่งจำเป็นสำหรับความสามารถเป็นไฮเพอร์คอยลิงในสารละลาย ได้สังเคราะห์ (P(MLA-co-MNDLA) ที่มีอัตราส่วนของมาลิก แอซิด 30-50 %โมล โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นของ ดีแอล-มาลิก แอซิด และ ดีแอล-แมนดีลิก แอซิด ในสารละลายโทลูอีนที่ 108 °C โคพอลิเมอร์ทั้งหมดที่ได้เป็นของแข็งสีครีม ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตประมาณ 60 % การหาลักษณะเฉพาะของโคพอลิเมอร์อาศัยการทดสอบร่วมกันทั้งทางกายภาพและการวิเคราะห์หลายวิธี เช่น ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ¹H-NMR เพื่อวิเคราะห์อัตราส่วนของโคพอลิเมอร์ และหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_n) จากสองเทคนิค คือ เวเฟอร์ เพรส เซอร์ ออสโมเมตรี และการวิเคราะห์ปลายสายโซ่

ความสามารถในการละลายน้ำเป็นที่น่าสนใจ โคพอลิเมอร์ละลายน้ำได้บางส่วน โดยการละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณมาลิก แอซิด ในโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น การละลายอย่างสมบูรณ์ในสารละลายที่เป็นน้ำจะเกิดต่อเมื่อมีการเพิ่ม pH โดยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยทั่วไป M_n ของโคพอลิเมอร์มีค่าต่ำประมาณ $1-3 \times 10^3$ เหมือนดังที่คาดไว้ ทดสอบความสามารถในการเป็นไฮเพอร์คอลลิงของโคพอลิเมอร์ในสารละลายน้ำได้จากโพเทนซีโอเมตริกไตเตรชันกับสารละลายมาตรฐาน 0.5 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ การเปลี่ยนคอนฟอรัมเมชันจากคอมแพคคอย เป็นสารโซที่ยืดออก (พฤติกรรมแบบไฮเพอร์คอลลิง) สามารถติดตามได้จากการเปลี่ยนแปลงแบบไม่ต่อเนื่องของกราฟระหว่าง pH และ pK_a กับ ดีกรีของการแตกตัวเป็นไอออน (α) นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบกราฟดังกล่าวกับกราฟของ พอลิเมอร์ทางการค้า พอลิ(อะคริลิก แอซิด) (PAA) ซึ่งเป็นพอลิอิเล็กโตรไลต์และไม่แสดงสมบัติไฮเพอร์คอลลิง และ ตัวอย่างของพอลิ(สไตรีน-*alt*-มาเลอิก แอซิด) (P(ST-*alt*-MA)) ได้สังเคราะห์ขึ้นซึ่งพอลิเมอร์ตัวนี้เป็นที่รู้กันว่าเป็นไฮเพอร์คอลลิงพอลิเมอร์ จากผลการทดลองและโดยเฉพาะอย่างยิ่งจากกราฟระหว่าง pH กับ α สรุปได้ว่าโคพอลิเมอร์ P(MLA-co-MNDLA) แสดงการเปลี่ยนแปลงคอนฟอรัมเมชัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีปริมาณของ มาลิก แอซิด เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการละลายที่ไม่สมบูรณ์มีผลบังคับการเปลี่ยนแปลงเหล่านี้ทำให้ไม่สามารถสรุปได้ว่าโคพอลิเมอร์แสดงสมบัติไฮเพอร์คอลลิง ได้เพียงแค่สรุปว่ามีความเป็นไปได้ที่เป็นไฮเพอร์คอลลิง ซึ่งจะต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป