

<b>Thesis Title</b>	Controlled Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters	
<b>Author</b>	Mrs. Achara Kleawkla	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>	Dr. Robert Molloy	Chairperson
	Dr. Wimol Naksata	Member
	Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom	Member

### ABSTRACT

The bulk ring-opening polymerization of two cyclic ester monomers, namely: L-lactide (LL) and  $\epsilon$ -caprolactone (CL) has been studied using a series of six tin(II) dialkoxides,  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}$  and  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ), as coordination-insertion initiators. Polymerizations were carried out at two different temperatures: 90 and 140 °C. The  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  initiators were synthesized via the reaction between anhydrous tin(II) chloride,  $\text{SnCl}_2$ , and the corresponding alcohol, ROH, with triethylamine,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , as an HCl scavenger. Yields varied between 9-91 %, decreasing with the size of R group. The hexoxide,  $\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$ , and octoxide,  $\text{Sn}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$ , are apparently novel compounds, not having been previously reported in the literature. The  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  compounds were characterized by a range of analytical techniques which, while confirming their molecular structures, also indicated that they were aggregated in the solid state. In CL polymerization at the lower temperature of 90 °C, and using an initiator concentration  $[\text{Sn}(\text{OR})_2]$  of 0.1 mol % ( $[\text{M}]/[\text{I}] = 1000$ ), polymerization did not occur, even at prolonged reaction times. However, polymerization did occur at the higher temperature of 140 °C yielding polymers with molecular weights ranging from  $M_n = 0.93\text{-}3.74 \times 10^4$  depending on the initiator used. When the kinetics of CL polymerization at 140 °C were studied by dilatometry, it was found that the rate data fitted more closely to zero-order than the expected first-order kinetics. This deviation from first-order behaviour was attributed to the slow and often incomplete solubilization of the initiator in the CL monomer. Only the hexoxide and octoxide initiators dissolved completely within the timescales of their polymerizations. The apparent zero-order rate constants,  $k_0$ , for the initiators that were only sparingly soluble ( $\text{R} \leq \text{C}_4\text{H}_9$ ) were all in the region of  $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . In contrast, the hexoxide and octoxide initiators ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) gave  $k_0$  values which were 2 to 3-fold higher due to their greater solubility. In addition to their highest rates, these 2 initiators also gave the highest polymer molecular weights. These results demonstrate that soluble  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  initiators can be prepared which offer more reaction control than if generated *in situ* via the conventional  $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{ROH}$  initiating system.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	พอลิเมอไรเซชันเปิดวงแบบควบคุมของไซคลิก เอสเทอร์	
ผู้เขียน	นางอัจฉรา แก้วกล้า	
ปริญญา	วิทยาศาสตร์ดุสิตบัณฑิต (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	อ. ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	ประธานกรรมการ
	อ. ดร. วิมล นาคสาธา	กรรมการ
	ผศ. ดร. วินิตา บุญโยดม	กรรมการ

### บทคัดย่อ

พอลิเมอไรเซชันเปิดวงแบบบัลค์ของไซคลิกเอสเทอร์มอนอเมอร์ 2 ชนิดคือแอล-แลคไทด์ (แอลแอล) และเอปไซลอน-แคโพรแลคโตน (ซีแอล) ได้ถูกศึกษาโดยใช้ทิน(II)ไดอัลคอกไซค์ 6 ชนิด (หมู่แทนที่ คือ เมซิล เอซิล โพรพิล บิวทิล เฮกซิล และ ออกซิล) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนชัน-อินเสิร์ตชัน ซึ่งได้ทำการพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิต่างกัน 2 ค่าคือ 90 และ 140 องศาเซลเซียส ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II)ไดอัลคอกไซค์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮดริสทิน(II)คลอไรด์ แอลกอฮอล์ และไตรเอทิลเอมีน ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวจับไฮโดรเจนคลอไรด์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ระหว่าง 9-91 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งลดลงตามขนาดของหมู่แทนที่ ทิน(II)เฮกซอกไซค์และทิน(II)ออกทอกไซค์ จัดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่ยังไม่มีการรายงานมาก่อน การหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบทิน(II)ไดอัลคอกไซค์ทำโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายวิธีร่วมกัน เพื่อยืนยันโครงสร้างโมเลกุลรวมทั้งแสดงถึงการรวมตัวกันในสถานะของแข็ง ในการพอลิเมอไรเซชันของแคโพรแลคโตนที่อุณหภูมิค่าที่ 90 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II)ไดอัลคอกไซค์ 0.1 โมลเปอร์เซ็นต์ (ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 1000) พบว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันไม่เกิดขึ้นแม้ว่าจะใช้เวลานาน อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงที่ 140 องศาเซลเซียสได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนอยู่ในช่วง  $0.93-3.74 \times 10^4$  ขึ้นกับตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ เมื่อทำการศึกษาทางจลนศาสตร์ของการพอลิเมอไรเซชันของแคโพรแลคโตนที่ 140 องศาเซลเซียสโดยเทคนิคคลาโทเม

ตรี พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกับปฏิกิริยาอันดับศูนย์มากกว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่งดังที่คาดไว้ การเบี่ยงเบนจากปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีสาเหตุจากการละลายได้ช้าและไม่สมบูรณ์ของตัวริเริ่มปฏิกิริยาในแคโทดโพแทสเซียมไอออนเมอร์ ยกเว้นตัวริเริ่มเฮกซอกไซด์และออกทอกไซด์ที่ละลายได้อย่างสมบูรณ์ในช่วงเวลาของการพอลิเมอไรเซชัน ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์สำหรับตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายได้เพียงเล็กน้อย (หมู่แทนที่น้อยกว่าหรือเท่ากับบิวทิล) อยู่ในช่วง  $2 \times 10^{-2}$  โมลต่อลิตรต่อวินาที ในทางตรงกันข้ามตัวริเริ่มเฮกซอกไซด์และออกทอกไซด์ (หมู่แทนที่เท่ากับเฮกซิล และออกซิล) ให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์มากกว่า 2-3 เท่าเนื่องจากความสามารถในการละลายที่เพิ่มขึ้น นอกจากค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงที่สุดแล้วตัวริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้ยังให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดด้วย จากผลที่ได้แสดงว่าสามารถเตรียมตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) ได้อัลคอกไซด์ที่ละลายได้ ซึ่งควบคุมปฏิกิริยาได้มากกว่าการใช้ระบบริเริ่มปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมซึ่งเกิดในระบบผ่านปฏิกิริยาของสแตนนัสออกไซด์และแอลกอฮอล์