

Thesis Title	Kinetic and Mechanistic Studies of the Ring-Opening Polymerisation of Cyclic Esters	
Author	Miss Wallika Suksomran	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Dr. Robert Molloy	Chairperson
	Dr. Wimol Naksata	Member
	Dr. Kessara Suvannachut	Member

ABSTRACT

In this research project, attention has been focused on the ways in which the kinetics of cyclic ester (lactone) polymerisation are influenced by the choice of reactants and reaction conditions. Three unsubstituted lactones were chosen for study, namely: γ -butyrolactone (γ -BL), δ -valerolactone (δ -VL) and ϵ -caprolactone (ϵ -CL) with the emphasis on ϵ -CL. The method of polymerisation used was bulk polymerisation at 90, 120 and 140°C using either stannous octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, or stannous acetate, $\text{Sn}(\text{Acet})_2$, as initiator in combination with 1-hexanol or 1,6-hexanediol as coinitiator. The kinetics of the reaction were studied by means of dilatometry and gravimetry. As expected, the relatively unstrained 5-membered ring γ -BL did not polymerise under the mild reaction conditions employed. However, the medium-strained 6- and 7-membered δ -VL and ϵ -CL rings polymerised quite easily, with ϵ -CL slightly the faster of the two. All polymerisations were found to show good adherence to first-order kinetics relative to monomer conversion, although only after an induction period. This induction period was found to be much shorter for $\text{Sn}(\text{Acet})_2$ than $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. First-order rate constants, k_1 (min^{-1}), were determined from the linear portions of the first-order rate plots from dilatometry. Comparison of the k_1 values showed that $\text{Sn}(\text{Acet})_2$ gave faster rates than $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ while 1,6-hexanediol gave faster rates than 1-hexanol.

However, their effects on the molecular weight of the final polymer were less well-defined due partly to accompanying chain transfer and transesterification reactions. These results were interpreted in the light of the now widely accepted coordination-insertion mechanism in which the $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ or $\text{Sn}(\text{Acet})_2$ reacts *in situ* with the alcohol coinitiator to form a stannous mono- and/or dialkoxide as the ‘true’ initiator(s). The polymer products obtained were characterised by a combination of analytical techniques including IR and $^1\text{H-NMR}$ for structural confirmation, DSC and TGA for thermal characterisation, and GPC and dilute-solution viscometry for molecular weight determination. In conclusion, this work has revealed some interesting features of this type of polymerisation which, now that they are more clearly understood, will aid reaction control and enable polymers (and copolymers) to be synthesized with more controlled properties and molecular architectures.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกของการเกิดพอลิเมอร์
แบบเปิดวงของเอสเทอร์แบบวง

ผู้เขียน

นางสาววัลย์ลิกา สุขสำราญ

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

อาจารย์ ดร. โรเบิร์ต มอลลอย

ประธานกรรมการ

อาจารย์ ดร. วิมล นาคสาทา

กรรมการ

อาจารย์ ดร. เกศรา สุวรรณฉัตร

กรรมการ

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ในงานวิจัยนี้มุ่งความสนใจถึงอิทธิพลของสารตั้งต้นและสภาวะการเกิดปฏิกิริยา ที่มีต่อจลนพลศาสตร์ของการเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวงของเอสเทอร์แบบวง (แลคโตน) แลคโตนที่ไม่มีหมู่แทนที่ 3 ชนิดที่นำมาศึกษาคือ แกมมา-บิวทิลโรแลคโตน เดลต้า-วาลิโรแลคโตน และ เอปซิลอน-แคโพรแลคโตน ซึ่งเน้นศึกษาไปที่เอปซิลอน-แคโพรแลคโตน เป็นการพอลิเมอไรซ์แบบบัลค์ ที่อุณหภูมิ 90 120 และ 140 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา คือ สแตนเนสออกโทเอท และ สแตนเนสแอซิเตท ทำปฏิกิริยาร่วมกับ 1-เฮกซานอล และ 1,6-เฮกเซนไดออลเป็นตัวร่วมริเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคหลักคือ ดิลาโทเมตรีและกราวิเมตรี เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นไปตามที่คาดไว้คือ แกมมา-บิวทิลโรแลคโตน วงขนาด 5 อะตอมที่ไม่มีความเครียดในวงไม่สามารถพอลิเมอไรซ์ที่สภาวะที่ทำการทดลองนี้ได้ อย่างไรก็ตาม วงที่มีความเครียดปานกลาง คือ วงขนาด 6 และ 7 อะตอม ได้แก่ เดลต้า-วาลิโรแลคโตน และ เอปซิลอน-แคโพรแลคโตน สามารถพอลิเมอไรซ์ได้ง่าย ซึ่งเอปซิลอน-แคโพรแลคโตน เกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า โดยพบว่า การพอลิเมอไรเซชันทุกสภาวะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์หลังจากช่วงเริ่มต้น พบว่าสแตนเนสแอซิเตทมีช่วงเริ่มต้นที่สั้นกว่าสแตนเนสออกโทเอท ค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหาได้จากความชันเชิงเส้นตรงของกราฟปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่ได้จากดิลาโทเมตรี เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งพบว่าสแตนเนสแอซิเตทมีอัตราการเกิด

ปฏิกิริยาเร็วกว่าสแตนนัสออกโทเอท ในขณะที่ 1,6-เฮกเซนไดออลมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า 1-เฮกซานอล อย่างไรก็ตามอิทธิพลของตัวริเริ่มและตัวร่วมริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดอาจอธิบายได้ว่า เกิดร่วมกับปฏิกิริยาเซนทรานซ์เฟอร์และปฏิกิริยาทรานซ์เอสเทอร์ฟิเคชัน จากผลการทดลองอธิบายถึงการยอมรับอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบโคออดิเนชัน-อินเซิร์ทชันว่าสแตนนัสออกโทเอทหรือสแตนนัสแซซิเตทเกิดปฏิกิริยากับอัลกอฮอล์ซึ่งเป็นตัวร่วมริเริ่มปฏิกิริยาก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นมอนออัลคอกไซด์หรือไดอัลคอกไซด์ ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แท้จริง การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ทำโดยใช้การร่วมกันของเทคนิค อีฟราเรดสเปกโทรสโกปีและ โพรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี เพื่อยืนยันโครงสร้าง ใช้ดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรีและเทอร์โมกราวิเมตรี เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะทางความร้อน ใช้เจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (จีพีซี) และการหาความหนืดแบบสารละลายเจือจางเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุล โดยสรุปแล้ว การทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงความน่าสนใจบางอย่างของการเกิดพอลิเมอร์เซชัน ซึ่งทำให้เข้าใจมากขึ้นถึงการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาและความเป็นไปได้ที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ที่สามารถควบคุมสมบัติและโครงสร้างของโมเลกุลได้มากขึ้น

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved