



Polymerisations were carried out in bulk at 120 °C for 72 hrs using both the solid and liquid tin(II) alkoxide initiators from Methods 1 and 2 in concentrations ranging from 0.05-0.40 mol %. The molecular weights and thermal properties of the poly(L-lactide) (PLL) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) products were characterised by dilute-solution viscometry and GPC and thermal analysis (DSC and TGA). Kinetic studies of CL polymerisation were carried out via dilatometry at polymerisation temperatures of 110-140 °C and initiator concentrations of 0.05-0.40 % mol. It was found that the expected adherence to first-order kinetic with respect to monomer was only partially obeyed due to a combination of factors, the main one being the molecular aggregation of the initiator and its effect on the initiator's solubility in the CL monomer. In this respect, the liquid form of the initiator was more soluble than the solid form and gave a much faster rate of polymerization; cf. rate constants for propagation at an initiator concentration of 0.2 mol % at 140 °C:  $k_p = 0.109 \text{ l.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$  (solid),  $k_p = 0.226 \text{ l.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$  (liquid). For the liquid initiator (0.2 mol %),  $k_p$  increased with temperature over the range of 110-140 °C giving an activation energy  $E_p$  of 40.4 kJ mol<sup>-1</sup>. Overall, these results confirm that the new method (Method 2) of initiator synthesis yields a more soluble initiator which offers practical advantages as far as kinetic control is concerned.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของทิน(II)-  
แอลคอกไซด์สำหรับใช้เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาโคออร์-  
ดิเนชันอินทรีย์ชั้นในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง  
ของไซคลิกเอสเทอร์

ผู้เขียน

นางสาวธีราภรณ์ พรหมอนันต์

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร. โรเบิร์ต มอลลอย

ประธานกรรมการ

ผศ.ดร. วินิตา บุญโยดม

กรรมการ

ผศ.ดร. พุฒินันท์ มีเฟ่าพันธ์

กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของทิน(II) แอลคอกไซด์ สำหรับใช้เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชันอินทรีย์ชั้นในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์ (แอล-แอล) และแอปซิลอน-กาโปรแลคโตน (ซี-แอล) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮดริสทิน-(II)คลอไรด์ ไดเอทิลีนไกลคอลโมโนเอทิลอีเทอร์กับไตรเอทิลเอมีนและไดเอทิลเอมีนสองวิธีการสังเคราะห์ด้วยกัน วิธีเก่าให้ทิน(II)แอลคอกไซด์เป็นของแข็งส่วนวิธีใหม่ได้เป็นของเหลว ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างในการจัดเรียงตัวของโมเลกุล การหาลักษณะเฉพาะของทิน(II) แอลคอกไซด์ ทำได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายวิธีร่วมกัน คือ วิธีทางสเปกโทรสโกปี (ไออาร์ และ โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์) และการวิเคราะห์ทางความร้อน (ดีเอสซีและทีจีเอ) ได้ทำการหาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของทิน(II) แอลคอกไซด์ที่เป็นของแข็งและของเหลวจากกรรมวิธีการสังเคราะห์ที่ 1 และ 2 ในการริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ (แอล-แอล) และ (ซี-แอล) การพอลิเมอไรเซชันทำแบบบัลค์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมงโดยใช้ทิน(II)แอลคอกไซด์ที่มีความเข้มข้นระหว่าง 0.05-0.40 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา หาน้ำหนักโมเลกุลของผลผลิต

พอลิ(แอล-แลคไทด์) (พีแอลแอล) และพอลิ(แอปซิลอน-คาโพรแลคโตน)(พีซีแอล) ทำโดยการวัดความหนืดของสารละลายเจือจางและจีพีซีและการวิเคราะห์ทางความร้อน (ดีเอสซีและทีจีเอ) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของคาร์โพลแลคโตนด้วยเทคนิคไดลาโทเมทรีที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน (110-140 องศาเซลเซียส) และที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มแตกต่างกัน (0.05-0.40 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) จากผลการทดลองพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งบางส่วน โดยหลักแล้วเกิดจากการจัดเรียงตัวกันของตัวริเริ่มที่มีผลต่อการละลายในคาโพรแลคโตน โมโนเมอร์ในส่วนตัวริเริ่มที่เป็นของเหลวละลายใน โมโนเมอร์ได้ดีกว่าตัวริเริ่มที่เป็นของแข็งจึงให้อัตราการพอลิเมอไรเซชันที่เร็วกว่า ค่าคงที่อัตราของการแผ่ลูกโซ่สำหรับตัวริเริ่มที่เป็นของแข็งที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยโมลอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.109 ลิตรต่อโมลต่อนาที่ ตัวริเริ่มที่เป็นของเหลวเท่ากับ 0.226 ลิตรต่อโมลต่อนาที่ สำหรับตัวริเริ่มที่เป็นของเหลวความเข้มข้น 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ค่าคงที่อัตราของการแผ่ลูกโซ่เพิ่มขึ้นตามช่วงอุณหภูมิ 110-140 องศาเซลเซียส ให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 40.4 กิโลจูลต่อโมล โดยรวมแล้วผลการทดลองที่ได้สามารถยืนยันได้ว่าการสังเคราะห์ตัวริเริ่มวิธีใหม่ละลายได้ดีใน โมโนเมอร์และเป็นประโยชน์ในการควบคุมจลนพลศาสตร์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
 Copyright© by Chiang Mai University  
 All rights reserved