

| | | |
|----------------------------------|--|------------|
| Thesis Title | Synthesis and Characterisation of Novel Tin(II) Alkoxide-based Macroinitiators for Use in the Ring-opening Polymerisation of Cyclic Esters | |
| Author | Ms. Vajaneeporn Bua-own | |
| Degree | Master of Science (Chemistry) | |
| Thesis Advisory Committee | Dr. Robert Molloy | Advisor |
| | Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom | Co-advisor |
| | Asst. Prof. Dr. Puttinan Meepowpan | Co-advisor |

ABSTRACT

In this research project, the synthesis and characterisation of some novel tin(II) alkoxide-based macroinitiators for use in the ring-opening polymerisation (ROP) of two cyclic ester monomers, namely: ϵ -caprolactone (CL) and L-lactide (LL), were studied. Firstly, tin(II) *t*-butoxide and tin(II) *n*-butoxide, $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ and $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, were synthesized via 2 similar procedures: (Procedure 1) using anhydrous tin(II) chloride (SnCl_2), triethylamine ($((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})$) and either *t*-butanol (*t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) or *n*-butanol (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) and (Procedure 2) using anhydrous tin(II) chloride, diethylamine ($((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH})$), the alcohol and *n*-heptane (*n*- C_7H_{16}) as a solvent. Both procedures yielded $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ and $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ products which, after purification, had only limited solubility due to molecular aggregation. It was observed that the products from Procedure (2) were slightly more soluble than those from Procedure (1) while $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ was slightly more soluble than $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$. Structural characterisation was carried out by a combination of analytical techniques including FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, DSC and TGA. Following their purification, the tin(II) butoxides were then employed as initiators in the low molecular weight ROP of CL monomer to yield the $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ and $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ macroinitiators using monomer : initiator mole ratios, $[\text{M}]:[\text{I}]$, of 10:1 and 20:1 at temperatures of 120°C and 150°C for 72 hours. However, due to the incomplete

solubilities of the initiators in the CL monomer, the number-average molecular weights, \bar{M}_n , of the macroinitiators, as determined by both $^1\text{H-NMR}$ and dilute-solution viscometry, were significantly greater than the theoretical values ($\bar{M}_n = 1.41 \times 10^3$ and 2.55×10^3) based on the $[\text{M}]:[\text{I}]$ ratios. The difference was much greater for the $\text{Sn}(\text{O-}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ macroinitiators ($\bar{M}_n = 1.59\text{-}2.29 \times 10^4$) than for the $\text{Sn}(\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ macroinitiators ($\bar{M}_n = 3.40\text{-}3.66 \times 10^3$). The purified macroinitiators were completely soluble in solvents such as chloroform, acetone and toluene and stable on prolonged storage. When the macroinitiators were used at a concentration of 0.1 % mol to initiate the bulk ROPs of CL and LL at 120°C and 150°C for 72 hours, polymerisations occurred yielding PCL and PLL polymers, thus confirming that the Sn-O bonds in the macroinitiators were active sites for initiation and propagation. However, there was some evidence to suggest that some transesterification may have occurred in the PLL polymerisations resulting in lower \bar{M}_n values than for PCL. The results also indicated that, due to their lower \bar{M}_n and therefore greater molecular mobility, the $\text{Sn}(\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ macroinitiators were more efficient than the $\text{Sn}(\text{O-}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ macroinitiators in terms of yielding PCL and PLL final products with higher \bar{M}_n values. This view was supported by kinetic data obtained from dilatometry at 120°C which gave values for the apparent first-order rate constant, k_{app} , of $1.27 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ and $8.25 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ respectively for CL polymerisation at a macroinitiator concentration of 0.07 mol %. When this concentration was increased to 1.0 mol % for the $\text{Sn}(\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ macroinitiator, a much more typical kinetic profile was obtained, reaching 90% conversion within 2 days, with a 5-fold increase in the rate constant to $5.95 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. On the basis of these combined results, it is concluded that the use of a soluble macroinitiator does provide a useful alternative to the more conventional $\text{Sn}(\text{OR})_2$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{ROH}$ initiating systems. However, the synthesis procedure still needs to be improved in order to be able to produce macroinitiators with predictable and reproducible \bar{M}_n which are high enough for solubility to occur (estimated to be $\bar{M}_n \approx 10^3$ for PCL) but not too high to decrease initiating efficiency and affect the properties of the polymer that they initiate.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่ม
ปฏิกิริยาขนาดใหญ่ที่มีทิน(II)แอลคอกไซด์เป็น
องค์ประกอบหลักตัวใหม่สำหรับการเกิดพอลิเมอร์
แบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์

ผู้เขียน

นางสาววจนิตร์ บัวอัน

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

| | |
|-------------------------------|----------------------|
| อ. ดร. โรเบิร์ต มอลลอย | อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก |
| ผศ. ดร. วินิตา บุญโชค | อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม |
| ผศ. ดร. พุฒินันท์ มีเผ่าพันธ์ | อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม |

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ตัวใหม่ ที่มี ทิน(II) แอลคอกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก สำหรับการเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวง (ROP) ของไซคลิกเอสเทอร์มอนอเมอร์ สองชนิด คือ แอปไซลอน-คาโพรแลคโตน (CL) และ แอล-แลคไทด์ (LL) อันดับแรกนั้น ทิน(II) เทอเทียรี-บิวทอกไซด์ และ ทิน(II) นอมอล-บิวทอกไซด์, $(\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ และ $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ ถูกสังเคราะห์ขึ้นผ่านกระบวนการคล้ายกัน 2 กระบวนการ คือ (วิธีที่ 1), การใช้ ทิน(II) คลอไรด์ (SnCl_2) ที่ปราศจากน้ำ, ไตรเอทิลเอมีน ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) และใช้ เทอเทียรี-บิวทานอล ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) หรือ นอมอล-บิวทานอล ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) และ (วิธีที่ 2) ใช้ ทิน(II) คลอไรด์ ที่ปราศจากน้ำ, ไตรเอทิลเอมีน ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$), แอลกอฮอล์ และ นอมอล-เฮปแทน ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) เป็นตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสองวิธีคือ $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ และ $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ เมื่อทำให้บริสุทธิ์ พบว่า มีข้อจำกัดเกี่ยวกับการละลาย เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของโมเลกุล พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้วิธีที่ 2 ละลายได้มากกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีที่ 1 เล็กน้อย ในขณะที่ $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ นั้นละลายมากกว่า $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ เล็กน้อย การหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้าง ทำได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายเทคนิคพร้อมกัน ได้แก่ เอฟที-ไออาร์, โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์, ดีเอสซี และ ทีจีเอ เมื่อผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แล้ว, ทิน(II) บิวทอกไซด์ ก็ถูกนำมาใช้เป็นตัวริเริ่ม

ปฏิกิริยาในการเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ คาโพรแลคโตน มอนอเมอร์ เพื่อให้ได้ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ และ $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ มอนอเมอร์ ต่อ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา, $[\text{M}]:[\text{I}]$, เป็น 10:1 และ 20:1 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการละลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ ใน คาโพรแลคโตน มอนอเมอร์, น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน, \bar{M}_n , ของตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ ที่ถูกหาค่าได้โดย ทั้งวิธี โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ และ วิธีการวัดค่าความหนืดของสารละลายเจือจาง พบว่าผลที่ได้มีค่าสูงกว่าทางทฤษฎีที่ขึ้นกับอัตราส่วนของ $[\text{M}]:[\text{I}]$ มาก ($\bar{M}_n = 1.41 \times 10^3$ และ 2.55×10^3) ค่าความแตกต่างของมวลโมเลกุลกับทางทฤษฎีสำหรับ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ ($\bar{M}_n = 1.59\text{-}2.29 \times 10^4$) ค่าความแตกต่างมากกว่า ตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ ($\bar{M}_n = 3.40\text{-}3.66 \times 10^3$) ตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ที่ถูกทำให้บริสุทธิ์แล้ว ถูกละลายในตัวทำละลาย เช่น คลอโรฟอร์ม, อะซิโตน และ โทลูอิน ได้อย่างสมบูรณ์ และยังสามารถเก็บรักษาได้เป็นเวลานาน เมื่อตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ถูกใช้ที่ความเข้มข้น 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เพื่อ ริเริ่มปฏิกิริยาบัลค์ของการเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวง ของ คาโพรแลคโตน และ แอล-แลคไทด์ ที่ 120 องศาเซลเซียส และ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง, ได้ผลิตภัณฑ์ คือ พอลิเมอร์ PCL และ PLL ซึ่ง เป็นการยืนยันว่าพันธะ Sn-O ในตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ เป็น จุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาสำหรับ ปฏิกิริยาการริเริ่ม และ ปฏิกิริยาการเพิ่ม อย่างไรก็ตาม มีบางหลักฐานว่ามี บางปฏิกิริยาทรานสเอสเตอร์ริฟิเคชันที่อาจเกิดขึ้น นั่นคือในการเกิดพอลิเมอร์ PLL มีค่า \bar{M}_n ที่ต่ำกว่า PCL ผลที่เกิดขึ้นยังคงแสดงให้เห็นว่า ตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ มีประสิทธิภาพมากกว่าตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$ เนื่องจาก ค่าที่ต่ำกว่าและความสามารถในการเคลื่อนไหวทางโมเลกุลที่ใหญ่กว่าของพวกมัน, ทำให้ได้ PCL และ PLL ที่มี \bar{M}_n ที่สูงกว่า แนวคิดนี้ถูกสนับสนุนโดยข้อมูลตัวเลขทางจลนพลศาสตร์ ที่ได้จากวิธี ไดลาโทเมทรี ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ได้ ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง, k_{app} คือ 1.27×10^{-1} ต่อนาที และ 8.25×10^{-5} ต่อนาทีตามลำดับ สำหรับการเกิดพอลิคาโพรแลคโตนเมื่อใช้ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น 0.07 โมล เปอร์เซ็นต์ เมื่อความเข้มข้นนี้ถูกทำให้เพิ่มขึ้นเป็น 1.0 โมลเปอร์เซ็นต์ สำหรับ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ $\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-PCL}$, ได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์แบบปกติ 90 เปอร์เซ็นต์ เกิดปฏิกิริยา ภายใน 2 วัน, มีค่าคงที่อัตราเพิ่มขึ้นห้าเท่าเป็น 5.95×10^{-4} ต่อนาที เมื่อพิจารณาผลต่างๆร่วมกันสามารถสรุปได้ว่า การใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายได้ให้ทางเลือกที่เป็นประโยชน์ และ มีความสะดวกในการใช้งานมากกว่า $\text{Sn}(\text{OR})_2$ และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{ROH}$ ในระบบดั้งเดิม อย่างไรก็ตาม กระบวนการการสังเคราะห์ ยังคงต้องการการปรับปรุง เพื่อที่จะสามารถผลิตตัวริเริ่มปฏิกิริยาขนาดใหญ่ ที่สามารถ

ทำนาย M_n และ สามารถทำซ้ำได้ ซึ่งมีค่า M_n สูงเพียงพอที่จะทำให้การละลายเกิดขึ้นได้ (ประมาณ $M_n \approx 10^3$ สำหรับ PCL) แต่ไม่สูงเกินไป เนื่องจากจะทำให้ประสิทธิภาพในการริเริ่มปฏิกิริยาลดลง และ ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ทำการสังเคราะห์



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved