

Thesis Title	Synthesis and Characterization of a Novel Star-Core Macroinitiator for the Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters	
Author	Miss Sawitree Kathongthung	
Degree	Master of Science (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom	Chairperson
	Dr. Robert Molloy	Member
	Asst. Prof. Dr. Puttinan Meepowpan	Member

ABSTRACT

In this research, the novel pentaerythritol tetrakis(6'-hydroxyhexanoate), as a star-core macroinitiator was prepared by using ϵ -caprolactone (CL) capped with the hydroxyl groups of pentaerythritol (PTOL) in the ratio of 4:1, resulting in a colorless oil and moderate yield (43% in overall steps) of the final product. The chemical structure of star-core macroinitiator was identified by IR, NMR and ESI-mass spectroscopy. The well-defined star-shaped poly(ϵ -caprolactone), PCL could be synthesized using a 4-arm star-core macroinitiator *via* the ring-opening polymerization (ROP) of CL in bulk using stannous octoate as catalyst. The effects of differing molecular architectures on the polymer properties of linear and star-shaped PCLs are being investigated. Low molecular weight PCLs (PCL_hexanol,

PCL_PTOL and PCL_macroinitiator) were synthesized and characterized to confirm their molecular architectures. The $^1\text{H-NMR}$ showed that the average number of OH groups initiating polymerization, as calculated from the average degree of the polymerization per arm (DP_n/arm), was close to the actual OH functionalities. The star-shaped PCLs had lower melting temperatures, degrees of crystallinity and decomposition temperatures than the linear PCL. This could be attributed to their shorter chain lengths and greater number of free chain ends which disrupts the orderly folded chain pattern in the crystal. This offers the possibility of being able to adjust the crystallinity by varying the shape of the polymer molecules, thus providing a useful means of controlling polymer properties and can be utilized and optimized for each application. Structure-property studies of high molecular weight PCLs have shown that the molecular architecture can have effects on the mechanical and rheological properties and *in vitro* hydrolytic biodegradation. In conclusion, the problem of the insolubility of PTOL in CL monomer and steric hindrance could be overcome by using the novel star-core macroinitiator leading to the synthesis of star-shaped PCLs with interesting properties which were different to linear PCL.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่ม
ชนิดแมโครที่มีแกนรูปดาวตัวใหม่สำหรับพอลิเมอไรเซชัน
ชั้นแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์

ผู้เขียน

นางสาวสาวิตรี กาทองทุ่ง

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. วินิตา บุญโยดม

ประธานกรรมการ

ดร. โรเบิร์ต มอลลอย

กรรมการ

ผศ.ดร. พุดินันท์ มีเผ่าพันธ์

กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ เพนทอะอีริทริทอลเตตระดรีซ(6'-ไฮดรอกซีเฮกซะโนเอท) ตัวริเริ่มชนิดแมโครที่มีแกนเป็นรูปดาวตัวใหม่ ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้เอปไซลอน-คาโพรแลคโทนจับกับหมู่ไฮดรอกซิลของเพนทอะอีริทริทอล (พีทีโอแอล) ในอัตราส่วนที่ต่อหนึ่ง ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นของเหลวหนืดไม่มีสี เปอร์เซ็นต์ผลผลิตปานกลางประมาณ 43 เปอร์เซ็นต์จากขั้นตอนการสังเคราะห์ทั้งหมด สามารถพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีของตัวริเริ่มชนิดแมโครที่มีแกนรูปดาวได้โดยไออาร์ เอ็นเอ็มอาร์ และอีเอสไอ-แมสสเปกโทรสโกปี สารประกอบที่ได้ถูกนำไปใช้สังเคราะห์พอลิเอปไซลอน-คาโพรแลคโทน (พีซีแอล) รูปร่างแบบดาว ผ่านปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงในบัลค์โดยใช้สแตนนัส ออกโทเอทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นได้ทำการศึกษาผลของโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันที่มีต่อสมบัติของพีซีแอลที่มีรูปร่างเป็นโซ่ตรงและรูปดาว พีซีแอลน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน ได้ถูกสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะเพื่อยืนยันโครงสร้างโมเลกุลจากเทคนิคโปรตอน เอ็นเอ็มอาร์ แสดงว่าจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่ริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันซึ่งคำนวณจากคิกริการพอลิเมอไรเซชันเฉลี่ยต่อแกน มีค่าใกล้เคียงกับหมู่ไฮดรอกซิลที่แท้จริง พีซีแอลที่มีโครงสร้างรูปดาวมีค่าอุณหภูมิการหลอมเหลว คิกริความเป็นผลึกและอุณหภูมิการสลายตัวต่ำกว่าโครงสร้างแบบโซ่ตรง แสดงให้เห็นว่าสายโซ่ที่สั้นลงและการเพิ่มของจำนวนปลายสายโซ่จะ

ขีดขวางการจัดเรียงตัวของผลึก จึงสามารถปรับความเป็นผลึกโดยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ ทั้งนี้มีความเป็นไปได้ที่จะปรับความเป็นผลึกโดยการเปลี่ยนรูปร่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ในการควบคุมสมบัติของพอลิเมอร์ให้เหมาะสมในการนำไปใช้ประโยชน์ จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของพีซีแอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างโมเลกุลมีผลต่อสมบัติเชิงกล สมบัติรีโอโลยีและสมบัติการสลายตัวทางชีวภาพแบบไฮโดรไลติกภายนอกร่างกาย จากผลการศึกษาทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าปัญหาการละลายของพีทีโอแอลในซีแอลมอนอเมอร์และผลของความเกะกะ ทำให้สามารถใช้ตัวริเริ่มชนิดแมกโครที่มีแกนเป็นรูปดาวตัวใหม่เพื่อสังเคราะห์พีซีแอลที่มีโครงสร้างรูปดาวที่มีสมบัติที่น่าสนใจแตกต่างจากพีซีแอลที่มีโครงสร้างเป็น โซ่ตรง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved