

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาจลนพลศาสตร์ของพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของดี-แลคไทด์โดยใช้ทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ที่ละลายได้ตัวใหม่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ผู้เขียน นางสาวจิรวรรณ แก้วกันทะ

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.วินิตา บุญโยดม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์หลักเพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ที่ละลายได้ตัวใหม่สำหรับการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงในบัลค์ของดี-แลคไทด์ ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาโดยเทคนิคกราวิเมตรีและโปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์โดยทำการติดตามคอนเวอร์ชัน ณ เวลาต่างๆ คือ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 และ 1440 นาที กราวิเมตรีเป็นวิธีที่จะได้รับข้อมูลคอนเวอร์ชัน โดยตรง ในขณะที่โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ถูกใช้สำหรับเปรียบเทียบเนื่องจากเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสามารถคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคที่สัมพันธ์กันของมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ จากผลการทดลองที่ได้พบว่า ความเข้มข้นของทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ในช่วง 0.010-1.00 เปอร์เซ็นต์โดยโมล สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามเวลา โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดของพอลิเมอร์จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น นอกจากนี้อัตราของการพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 100-130 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีพลังงานมากขึ้นในการขับเคลื่อนปฏิกิริยาให้เร็วกว่าอุณหภูมิต่ำ จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งและค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งที่ได้ สามารถหาได้จากช่วงเส้นตรงของการพลอตกราฟ จากการเปรียบเทียบระหว่างตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ที่ละลายได้ตัวใหม่ และระบบริเริ่มแบบดั้งเดิมคือ ทิน(II) ออกโทเอท/เอ็น-บิวทานอล แสดงให้เห็นว่าภายใต้สภาวะการพอลิเมอไรเซชันเดียวกัน ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ให้ค่าคงที่อัตราที่เห็นได้ต่ำกว่า และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของระบบริเริ่มแบบดั้งเดิมเท่ากับ 110.04 กิโลจูลต่อโมลต่อเคลวิน ซึ่งมีค่าน้อยกว่าระบบของทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ซึ่งเท่ากับ 143.57 กิโลจูลต่อโมลต่อเคลวิน พบว่ากลไกของ

การพอลิเมอร์เชนเป็นไปตามกลไกที่เสนอโดยเคอเซอร์ฟ แต่ก็มีความเป็นไปได้ที่ในบางส่วนของปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกที่เสนอโดยเพนเชกได้เช่นกัน ท้ายสุดระบบริเริ่มแบบดั้งเดิมให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนักที่ต่ำกว่าตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ซึ่งพิจารณาแล้วว่าจะมีสาเหตุมาจากการเกิดแข่งขันของปฏิกิริยาข้างเคียงของทิน(II) ออกโทเอทและเอ็น-บิวทานอล เช่น ทรานเอสเทอร์ฟิเคชันและการย้ายสายโซ่ รวมทั้งความไม่แน่นอนของความเข้มข้นของทิน(II) โมโนบิวทอกไซด์ และทิน(II) ไดบิวทอกไซด์ซึ่งเป็นสปีชีส์ริเริ่มที่ว่องไวซึ่งเกิดขึ้นในระบบ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

Thesis Title	Kinetics Studies of the Ring-opening Polymerisation of D-Lactide Using a Novel Soluble Tin(II) <i>n</i> -Butoxide as Initiator
Author	Miss Jeerawan Kaewkanta
Degree	Master of Science (Chemistry)
Advisor	Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom

ABSTRACT

The main purpose of this research was to investigate the effectiveness of a novel soluble tin(II) *n*-butoxide, Sn(*On*-C₄H₉)₂, initiator for the bulk ring-opening polymerisation (ROP) of D-lactide. The effects of temperature and initiator concentration were studied by gravimetry and ¹H-NMR as a means of following conversion as a function of time (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 and 1440 mins). Gravimetry was the more direct method of obtaining conversion data for polymerisation while ¹H-NMR was used for comparison since the % conversion could be calculated from the relative peak areas of the monomer and polymer. From the results obtained, it was found that the concentration of Sn(*On*-C₄H₉)₂ in the 0.010-1.000 % mol range could control the molecular weight of the polymer. The % conversion increased rapidly with time, especially as the concentration increased. However, the viscosity-average molecular weight (\bar{M}_v) of the polymer decreased with initiator concentration. In addition, the rate of polymerisation increased with temperature over the range of 100-130°C. These results indicated that higher temperature provided more energy to drive the reaction faster than lower temperature. Close adherence to first-order kinetics was observed with the apparent first-order rate constants (k_{app}) being determined from the linear portions of the kinetic plots. Comparison between the novel liquid Sn(*On*-C₄H₉)₂ initiator and the conventional, tin(II) octoate/*n*-butanol (Sn(Oct)₂/*n*-C₄H₉OH) initiating system show that the Sn(*On*-C₄H₉)₂ initiator gave the low k_{app} under the same polymerisation condition. The activation energy (E_a) of the conventional initiating

system of $110.04 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ was lower than that of $\text{Sn}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2$ of $143.57 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The mechanism of the polymerisation appeared to follow mainly the Kricheldorf mechanism although it was possible that some elements of the alternative Penczek mechanism also occurred in system. Finally, the conventional system gave a lower viscosity-average molecular weight (\bar{M}_v) than the $\text{Sn}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2$ initiator which was considered to be mainly due to competing side-reactions of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ such as transesterification and chain transfer and also the uncertain concentrations of the $\text{Sn}(\text{Oct})(\text{OC}_4\text{H}_9)$ and $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ active initiating species which had to be generated *in situ*.