Thesis Title A Study of the Kinetics and Mechanisms of Poly-α-ester Formation via α-Hydroxy Acid Polycondensation

Author Miss Pinkaew Pradit

M.S. Chemistry

Examining Committee :

Lecturer Dr. Robert Molloy Chairman

Lecturer Dr. Nipapan Molloy Member

Asst. Prof. Paisit Siriwittayakorn M.D. Member

ABSTRACT

The kinetics of the polycondensation of glycolic acid in bulk have been studied. It was found that self-catalysed polyesterification occurs at a relatively slow rate and gives only low molecular weight polymer. Using a catalyst leads to significant increases in both reaction rate and final molecular weight. In this respect, p-toluene-sulfonic acid was found to be a more effective catalyst than antimony trioxide. The kinetic plots showed deviations from the established theory which are discussed both in the light of previous work and current findings. Following on from this, the synthesis of glycolide

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

was studied. It was found that the continuous antimony trioxide-catalysed polyesterification of glycolic acid followed by thermal decomposition of the low molecular weight polymer intermediate gave the best results from the point of view of yield, appearance, and melting range of the glycolide product. Purified glycolide was obtained as a white crystalline solid of melting range 82-84 °C and purity 99.14%. In the final part of this work, the ring-opening bulk polymerisation of glycolide to higher molecular weight poly(glycolic acid) was studied. Four different initiators were used, namely : aluminium triethyl, antimony trifluoride, stannous octoate and stannous oxalate; at three different polymerisation temperatures : 180, 200 and 220 °C. Different conditions produced different results in terms of the physical appearances, melting ranges and intrinsic viscosities of the final polymer products. While all of the initiators proved effective, the choice of temperature was more critical. Increasing the temperature from 180 °C to 200 °C tended to increase and narrow the polymer melting range; however, at 220 °C, thermal degradation occurred. Proposed mechanisms of polymerisation for each of the inititors studied are discussed.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การศึกษาจลนศาสตร์และกลไกของการเกิดพอลิอัลฟาเอสเทอร์ โดยพอลิคอนเดนเซชันของกรดอัลฟาไฮดรอกซี

ชื่อผู้เขียน นางสาว ปิ่นแก้ว ประดิษฐ์

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ :

อาจารย์ ดร. โรเบิร์ต มอลลอย ประธานกรรมการ

อาจารย์ ดร. นิภาพันธ์ มอลลอย กรรมการ

ผศ. นพ. ไพศิษฐ์ ศิริวิทยากร กรรมการ

บทคัดย่อ

ในการศึกษาจลนศาสตร์ของพอลิคอนเดนเซชันของกรดไกลคอลิค โดยไม่มีตัวทำละลาย พบว่าเกิดปฏิกิริยาพอลิเอสเทอริฟิเคชันแบบเร่งโดยตัวเองในอัตราที่ค่อนข้างช้า และให้พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของทั้งอัตราเร็วของปฏิกิริยาและน้ำหนักโมเลกุลสุดท้าย โดยพบว่ากรดพารา-โทลูอีนซัลโฟนิคเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าแอนติโมนีไตรออกไซด์ กราฟทางจลนศาสตร์แสดงการเบี่ยงเบนไปจากทฤษฎีซึ่งจะมีการวิจารณ์ผลทั้งในส่วนของงานที่ทำมาก่อนและงานปัจจุบัน ต่อมาในการศึกษาการสังเคราะห์ไกลคอไลด์ พบว่าการใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์เป็นตัวเร่งแบบต่อเนื่องในปฏิกิริยาพอลิเอสเทอริฟิเคชันของกรดไกลคอลิค แล้วตามด้วยการสลายตัวโดยความร้อนของพอลิเมอร์อินเทอร์มีเดียตน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะให้ผลที่ดีที่สุดโดยพิจารณาทั้งในด้านผลผลิต ลักษณะภายนอกและช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ไกลคอไลด์ ไกลคอไลด์ที่ทำให้บริสุทธิ์แล้วเป็นผลึกสีขาว มีช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลว 82-84 °ซ และมีความบริสุทธิ์ 99.14% ในส่วนสุดท้ายของงานวิจัยเป็นการศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง โดยไม่มีตัวทำละลายของไกลคอไลด์เพื่อให้ได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

พอลิไกลคอลิคแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ตัวตั้งต้นปฏิกิริยา 4 ชนิดที่ใช้ คือ อลูมิเนียม ไตรอีไทล์ แอนติโมนีไตรฟลูออไรด์ สแตนนัสออกโตเอต และ สแตนนัสออกซาเลต ทำที่อุณหภูมิของพอลิเมอไรเซชัน 3 ค่า คือ 180, 200 และ 220 °ซ พบว่าสภาวะแตกต่างกันจะให้ผลการทดลองที่แตกต่างทั้งลักษณะทางกายภาพ ช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลว และ ความหนืดอินทรินซิคของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ แต่การเลือกอุณหภูมิมีความสำคัญมากกว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 180 °ซ เป็น 200 °ซ จะส่งผลให้ช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นและมีช่วงแคบลง ณ อุณหภูมิ 220 °ซ จะมีการสลายตัวโดยความร้อนเกิดขึ้น มีการเสนอกลไกของการพอลิเมอไรเซชันโดยตัวเริ่มต้นต่างกันพร้อมทั้งการวิจารณ์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved