

Title An Investigation into the Synthesis and Degradation of Selected Poly(α -esters).

Thesis Master of Science (Chemistry), Chiang Mai University, 1980.

Name Parinya Aronvisoot

Abstract

The main objectives of this study were twofold. Firstly, various reported methods of synthesising poly(α -esters) from their parent α -hydroxy acids as starting materials were to be critically examined. Secondly, the mechanisms of thermal degradation of the poly(α -esters) prepared were to be investigated.

The synthesis of poly(α -esters) from their parent α -hydroxy acids can be divided into two main methods:

- 1) ring-opening polymerisation of glycollide intermediates; in this method the glycollides can be prepared by either:
 - a) vacuum distillation of the acid, or
 - b) acid-catalysed ring closure of the acid, the glycollide then being polymerised at elevated temperature in the presence of $AlEt_3$ as initiator;
- 2) ring-opening polymerisation of anhydrosulphite heterocycles, also at elevated temperature, although in this case in the presence of benzyl alcohol as initiator.

In this way, lactide was obtainable from dl-lactic acid via method (1), either in the form of a d-/l- enantiomeric mixture or as a d-/l-/dl- racemate. The 85% yield of amorphous poly(lactic acid), $\bar{M}_n = 3100-5400$, subsequently obtained was much higher than that (ca. 20%) from method (2). Similarly, poly(mandelic acid) from mandelide via method (1) was also obtained in approximately 80% yield. However, in addition to mandelide, the vacuum distillation of dl-mandelic acid also yielded diphenylmaleic anhydride and benzaldehyde as apparent, by-products of secondary mandelide decomposition.

The poly(α -ester) thermal degradation studies, using a purpose-built degradation/fractionation column, were carried out on:

- i) poly(lactic acid).....PLA
- ii) poly(mandelic acid).....PMA

Under pyrolysis conditions (@ 300°C), PLA thermally degrades resulting in the formation of lactide as the primary decomposition product via an intramolecular ester interchange process. This lactide, however, can subsequently undergo secondary decomposition yielding acrylic acid and acetaldehyde as minor products under bulk conditions.

PMA degrades pyrolytically via a similar process to PLA, yielding mandelide analogously as a primary product. However, the decreased stability of the mandelide ring compared with that of

lactide, coupled with PMA's greater liking for free radical cross-linking reactions, leads to a more competitive decomposition profile.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การเสาะหาวิธีสังเคราะห์ และการลดรูปของ โพลีอัลฟา-
เอสเทอร์ บางชนิด

วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาเคมี) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
2523

ชื่อ ปริญา อรุณวิสุทธิ

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ตอนคือ ตอนที่หนึ่งเป็นการวิเคราะห์
และเปรียบเทียบวิธีสังเคราะห์ poly(α -esters) จาก α -hydroxy acids
จากวิธีต่างๆ ที่มีผู้ศึกษามาแล้ว ตอนที่สองเป็นการหา mechanism ของการ
ลดรูปโดยความร้อนของ poly(α -esters) ที่เตรียมได้

การสังเคราะห์ poly(α -esters) จาก α -hydroxy acids
แบ่งเป็น 2 วิธีคือ

1) ring-opening polymerisation ของ glycollide
intermediates ซึ่ง glycollides สามารถเตรียม
ได้จาก

(ก) การกลั่นกรดภายใต้สุญญากาศ หรือ

(ข) acid-catalysed ring closure ของกรด

การเตรียม polymers จาก glycollides ทำ
ที่อุณหภูมิสูง และใช้ $AlEt_3$ เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา

2) ring-opening polymerisation ของ anhydro-
sulphite heterocycles ณ อุณหภูมิสูง โดยใช้ benzyl

alcohol เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา

lactide ที่สังเคราะห์ได้จาก dl-lactic acid โดยวิธีที่

(1) จะเป็นของผสมระหว่าง d- กับ l- enantiomers ส่วนหนึ่ง และอีกส่วนหนึ่งเป็นของผสมทั้ง d-, l- และ dl- racemate poly(lactic acid) ที่เตรียมได้เป็น amorphous มี M_n อยู่ในช่วง 3100-5400 และให้ผลผลิตสูงถึง 85% ซึ่งสูงกว่าที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีที่ (2) (มีผลผลิต ~20%) ทำนองเดียวกับ poly(mandelic acid) ที่สังเคราะห์จาก mandelide ในวิธีที่ (1) จะให้ผลผลิตประมาณ 80% อย่างไรก็ตาม ในการกลั่น dl-mandelic acid ภายใต้สภาวะปกติจะได้ by-products เป็น diphenylmaleic anhydride และ benzaldehyde ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ mandelide ปนออกมาด้วย

การศึกษาการลกรูปโดยความร้อนของ poly(α -esters) ทำโดยใช้เครื่องมือที่สร้างขึ้นมาโดยเฉพาะ เป็นแบบ degradation/fractionation column ใช้กับ poly(α -esters)ต่อไปนี้

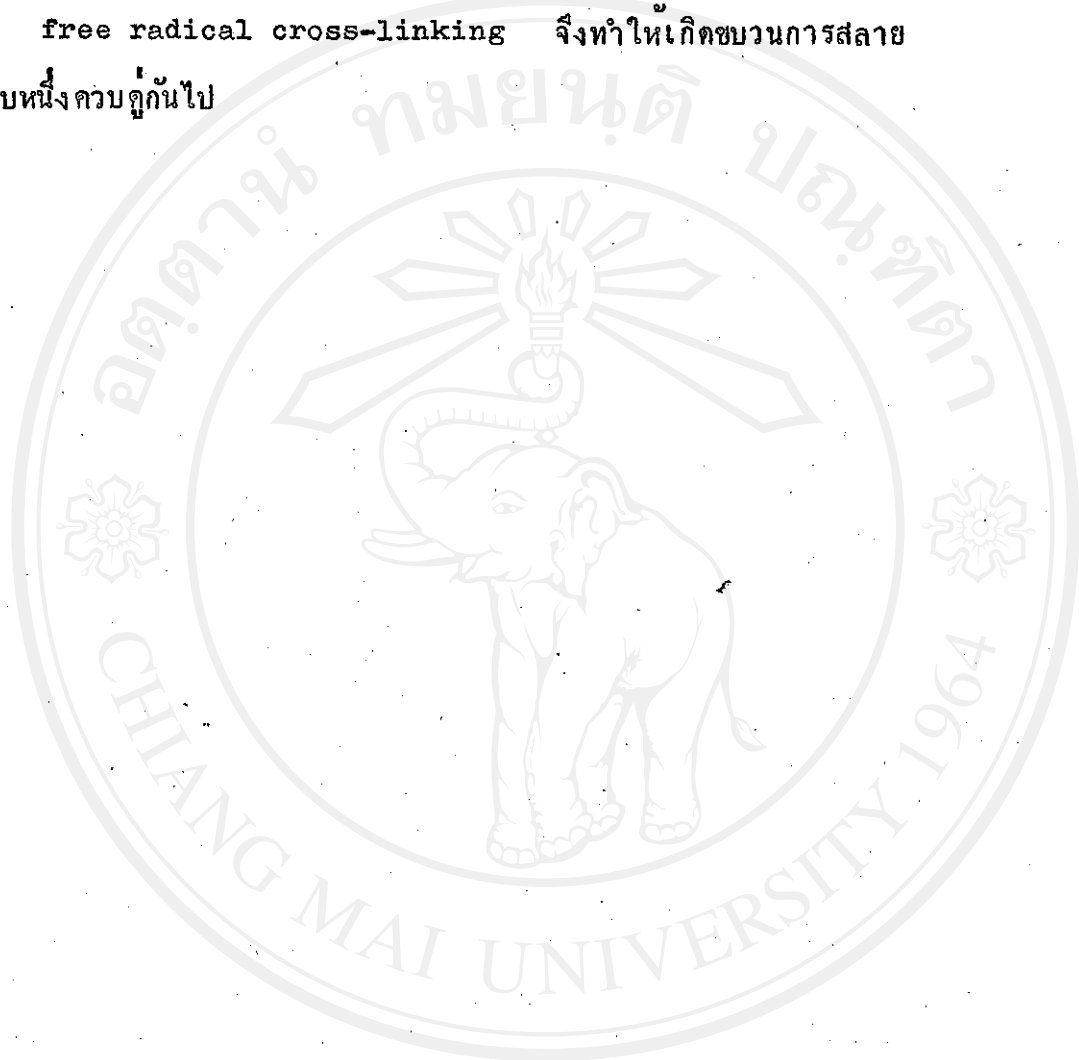
- i) poly(lactic acid) PLA
- ii) poly(mandelic acid) PMA

ภายใต้สภาวะของ pyrolysis (อุณหภูมิประมาณ 300 °C)

PLA จะสลายตัวให้ lactide เป็น primary product โดยขบวนการ intramolecular ester interchange ภายใต้สภาวะปิด (bulk conditions) lactide จะสลายตัวต่อไปให้ secondary products คือ acrylic acid และ acetaldehyde ซึ่งเป็น minor products

PMA มีการสลายตัวคล้ายกับ PLA ให้ mandelide เป็น primary product อย่างไรก็ตามเนื่องจากที่ mandelide ring มีความ

อยู่ตัวที่ต่ำกว่าของ lactide รวมกับการที่ PMA มีความโน้มเอียงที่จะเกิด
ปฏิกิริยา free radical cross-linking จึงทำให้เกิดขบวนการสลาย
ตัวอีกแบบหนึ่งควบคู่กันไป



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved