

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์** การศึกษาการต่อสายโซ่เพื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิเอสเทอร์ที่สามารถสลายตัวทางชีวภาพ

**ชื่อผู้เขียน** นางสาวพูนศิริ ทิพย์เนตร

**วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต** สาขาวิชาเคมี

**คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์**

ดร. นิภาพันท์ มอลลอย	ประธานกรรมการ
ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	กรรมการ
ดร. วินิตา บุญโยดม	กรรมการ

### บทคัดย่อ

การสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) หรือ พีแอลแอลเอน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำโดยปฏิกิริยาบัลค์พอลิคอนเดนเซชันของกรดแอล-แลคติก มีกรดพารา-ทอลูอินซัลฟอนิก 1 % โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C ขั้นตอนแรกทำโดยผ่านก๊าซไนโตรเจนตามด้วยภายใต้ความดันต่ำ ได้ศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจนถึง 92-95 % คอนเวอร์ชัน และใช้วิธีไทเทรตเพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $\bar{M}_n$ ) ของพีแอลแอลเอพบว่าลักษณะของจลนศาสตร์เป็นไปตามพอลิเอสเทอร์ิฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่ง

การศึกษาการต่อสายโซ่ของพีแอลแอลเอที่อุณหภูมิ 160 °C ใช้ 1,6-เฮกซะเมทิลลิน-ไดไฮโซไซยานเท (เฮชเอ็มดีไอ) เป็นตัวต่อสายโซ่ โดยใช้อัตราส่วนหมู่ฟังก์ชันไฮโซไซยานเท ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลรวมกับคาร์บอกซิลเท่ากับ 1 ต่อ 1 การหาลักษณะเฉพาะของพีแอลแอลเอก่อนและหลังการต่อสายโซ่ทำโดยเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ร่วมกัน : วิธีทางสเปกโทสโคปี (ไออาร์ ไพรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ และคาร์บอน 13-เอ็นเอ็มอาร์) วิธีการวิเคราะห์ทางความร้อน (ดีเอสซี

และที่จี) และวิธีการหาน้ำหนักโมเลกุล (จีพีซี และวิสโคเมทรีของสารละลายเจือจาง) จากผลการวิเคราะห์สามารถยืนยันได้ว่า เกิดการต่อสายโซ่ของพีแอลแอลเอจากการเพิ่มขึ้นของค่า  $M_n$  เมื่อเวลาที่ใช้ในการต่อสายโซ่เพิ่มขึ้นส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) และในขณะเดียวกันมีการลดลงของ % ความเป็นผลึก การทดสอบสมบัติการละลายในคลอโรฟอร์ม แสดงให้เห็นว่าพีแอลแอลเอที่ถูกต่อสายโซ่ประกอบไปด้วยส่วนที่ละลายกับส่วนที่ไม่ละลาย จากดีเอสซีเทอร์โมแกรมของส่วนที่ไม่ละลายจะมี  $T_g$  เพิ่มขึ้นสูงกว่าพีแอลแอลเอเริ่มต้น และไม่ปรากฏพีคของการหลอมเหลว แสดงให้เห็นว่าส่วนที่ไม่ละลายนี้มีโครงสร้างบางส่วนเป็นแบบร่างแห ซึ่งไม่อาจมีโครงสร้างที่เป็นแบบกิ่งผลึกได้

นอกจากนี้ยังได้ทำการโพส-พอลิเมอไรเซชันในสถานะของแข็งของพีแอลแอลเอน้ำหนักโมเลกุลต่ำ 2 ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน โดยทำการแอนนิลในช่วงอุณหภูมิ 100-130 °C เป็นเวลา 1 อาทิตย์ พบว่าพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนประมาณ 4-5 เท่าตัว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการแอนนิลทำให้  $T_g$  และ % ของความเป็นผลึกของพีแอลแอลเอเพิ่มขึ้น

<b>Thesis Title</b>	Chain Extension Studies for Molecular Weight Enhancement in Biodegradable Polyester	
<b>Author</b>	Miss Phunsiri Tipanet	
<b>M.S.</b>	Chemistry	
<b>Examining Committee</b>	Dr. Nipapan Molloy	Chairperson
	Dr. Robert Molloy	Member
	Dr. Winita Punyodom	Member

## ABSTRACT

Low molecular weight poly(L-lactic acid) (PLLA) was synthesized via the bulk polycondensation of L-lactic acid catalysed by 1 % by weight of p-toluene sulphonic acid at 140 °C, at first under a flowing nitrogen atmosphere and then under reduced pressure. The kinetics of the polymerization were studied up to about 92-95 % conversion and the change in  $\bar{M}_n$  of the PLLA during the reaction followed by a simple titrimetric method. The kinetic profiles were typical of normal acid-catalysed polyesterification.

Chain extension of the PLLA at 160 °C was studied using 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) as the chain extender at a functional group ratio of isocyanate : combined hydroxyl and carboxylic acid of 1 : 1. Low molecular weight PLLA and chain-extended PLLA were characterized by a combination of analytical techniques:

spectroscopic methods (IR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ ), thermal analysis methods (DSC and TG) and molecular weight methods (GPC and dilute-solution viscometry). From the results obtained, the PLLA chains were extended, as confirmed by the increase in  $\bar{M}_n$ . Increasing the chain-extension reaction time resulted in an increase in  $T_g$  and, at the same time, a decrease in % crystallinity. Solubility testing in chloroform showed that the chain-extended PLLA was comprised of a mixture of soluble and insoluble fractions. The DSC thermogram of the insoluble fraction gave  $T_g$  values higher than those of the pre-chain-extended PLLA with no melting temperature, suggesting a partially crosslinked polymer which could not form a semi-crystalline structure.

Solid-state post-polymerisation of low molecular weight PLLA was also investigated. Two different low molecular weight PLLA samples were annealed at temperatures between 100-130 °C for a period of 1 week. It was found that  $\bar{M}_n$  increased markedly by a factor of 4-5. Increasing the annealing temperature also increased  $T_g$  and the % crystallinity of the PLLA.