

Thesis Title	Synthesis and Microstructural Characterization of Poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) Copolymers with Different Molecular Architectures		
Author	Miss Piyanan Tangvenichcharoensuk		
Degree	Master of Science (Materials Science)		
Thesis Advisory Committee	Dr. Winita Punyodom Chairperson Dr. Robert Molloy Member		

ABSTRACT

Ring-opening bulk polymerization of L-lactide and ϵ -caprolactone using alcohols with different numbers of hydroxyl groups as initiators was employed as a method to prepare biodegradable polyesters with different molecular architectures. The influence of the initiator concentration on poly(ϵ -caprolactone) (PCL) molecular weight was also studied. The PCL average molecular weights increased as the alcohol initiator concentration decreased at constant stannous octoate (SnOct_2) catalyst concentration. The results confirmed that the polymer molecular weight could be controlled by the alcohol initiator concentration used. Linear, branched and star-shaped PCLs and poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone)s 50:50 mole %, P(LL-co-CL)s, were synthesized at 120°C for 48 hours using SnOct_2 as the catalyst and a range of alcohols with different numbers of hydroxyl groups (1-hexanol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol (DMP), trimethylolpropane (TMP) and pentaerythritol (PTOL)) as the initiator. Low molecular weight PCLs with different molecular architectures were successfully synthesized, as confirmed by $^1\text{H-NMR}$, DSC and TG analysis. The $^1\text{H-}$

NMR results showed that, in each case, the number of hydroxyl groups that initiated polymerization was near to the theoretical number. The DSC and TG results showed the branched and star-shaped PCLs to be characterized by lower melting temperatures, degrees of crystallinity and higher degradation temperatures (T_d) than the linear PCLs. Thermal properties were affected when branches were introduced into the polymer. In the preparation of high molecular weight P(LL-co-CL)s 50:50 with different molecular architectures, the $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra showed that the copolymers were successfully polymerized under the reaction conditions employed and that they had tapered character in their monomer sequence distributions. Their different molecular architectures did not appear to affect the thermal properties of the copolymers in this study since the tapered copolymers with approximately equimolar comonomer contents were amorphous and their glass transition temperatures could not be observed. Changes in mechanical properties were also investigated by tensile testing. The mechanical properties of the linear copolymers were found to be superior to those of the branched and star-shaped copolymers. On the basis of all of these results, it was concluded that the different molecular architectures gave rise to different polymer properties which, in turn, may be suited to different applications.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างจุลภาคของพอลิ (แอล-แลคไทด์-โค-เอปไซลอน-แคโพรแลคโตน) โคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างของโมเลกุลที่แตกต่างกัน

ผู้เขียน นางสาวปิยนันท์ ตั้งเวนิชเจริญสุข

ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร. วินิตา บุญโยดม	ประธานกรรมการ
ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	กรรมการ

บทคัดย่อ

การเตรียมพอลิเอสเทอร์ที่สลายตัวทางชีวภาพที่มีโครงสร้างของโมเลกุลแตกต่างกัน ทำโดยวิธี บัลด์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์และเอปไซลอน-แคโพรแลคโตน โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลแตกต่างกันเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา จากการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิ(เอปไซลอน-แคโพรแลคโตน) (พีซีแอล) พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพีซีแอลเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลดลงโดยให้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน ออกโทเอทคิงที่ ผลการศึกษายืนยันว่าสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้จากความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา การสังเคราะห์พีซีแอล และพอลิ (แอล-แลคไทด์-โค-เอปไซลอน-แคโพรแลคโตน) (พี(แอลแอล-โค-ซีแอล)) อัตราส่วน 50:50 โดยโมลเปอร์เซ็นต์ ที่มีโครงสร้างแบบโซ่ตรง โซ่กิ่ง และรูปดาว ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ใช้สแตนนัส ออกโทเอท เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและแอลกอฮอล์ที่มีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่ต่างกัน (1-เฮกซานอล 2,2-ไดเมทิล-1,3-โพรเพนไดออล (ดีเอ็มพี) ไตร-เมทิลอลโพรเพน (ทีเอ็มพี) และเพนตะอริทริทอล (พีทีโอแอล)) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอน เอ็นเอ็ม

อาร์ ดีเอสซี และ ทีจี ยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์พีซีแอลน้ำหนักรวมของโมเลกุลต่ำที่มีโครงสร้างของโมเลกุลที่แตกต่างกันเป็นผลสำเร็จ ผลจากเทคนิคโปรตอน เอ็นเอ็มอาร์แสดงให้เห็นว่าในแต่ละกรณีจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่เริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี ผลจากเทคนิคดีเอสซี และ ทีจีแสดงให้เห็นว่าพีซีแอลที่มีโครงสร้างโซ่กิ่งและรูปดาวมีค่าคุณนุ้การหลอมเหลวและปริมาณความเป็นผลึกต่ำกว่าพีซีแอลที่มีโครงสร้างแบบโซ่ตรง และคุณนุ้การสลายตัวของพีซีแอลที่มีโครงสร้างแบบโซ่กิ่งและรูปดาวสูงกว่าพีซีแอลที่มีโครงสร้างแบบโซ่ตรง จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบโซ่กิ่งที่เกิดขึ้นมีผลต่อสมบัติทางความร้อน ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคโปรตอน และคาร์บอนสิบสาม เอ็นเอ็มอาร์ พบว่าสามารถเตรียม (พี(แอลแอล-โค-ซีแอล)) อัตราส่วน 50:50 โดยโมลเปอร์เซ็นต์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีโครงสร้างของโมเลกุลที่แตกต่างกันเป็นผลสำเร็จภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ที่ใช้และโคพอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวแบบกึ่งสุ่ม (กึ่งบลิ๊อค) ในการศึกษาครั้งนี้ความแตกต่างทางโครงสร้างของโมเลกุลของโคพอลิเมอร์ไม่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนเนื่องจากโคพอลิเมอร์แบบสุ่มที่มีอัตราส่วนของปริมาณโคมอนอเมอร์เท่ากันจะมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานและไม่พบค่าคุณนุ้การเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลทำโดยวิธีการทดสอบโดยการดึงยืดพบว่าโคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบโซ่ตรงมีสมบัติที่ดีกว่าโคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบโซ่กิ่งและรูปดาว จากผลการศึกษาทั้งหมดข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าความแตกต่างทางโครงสร้างของโมเลกุลทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติแตกต่างกัน ซึ่งอาจจะเหมาะสมในการประยุกต์ใช้ที่แตกต่างกัน