

Abstract

Project Code: MRG6080164

Project Title: The Development of Tin(II)-macroinitiators for The Controlled Synthesis of High Molecular Weight Polyesters

Investigator: Dr. Wanich Limwanich
Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala
University of Technology Lanna

E-mail Address: Wanich.lim@gmail.com

Project Period: 2 April 2017 – 2 April 2019 (2 years)

Poly lactides and polylactones, the well known biodegradable polyesters, are generally utilized as starting materials for biomedical and packaging applications. They are synthesized by ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters such as L-lactide (LL) and ϵ -caprolactone (ϵ -CL). The key to achieve control polymerization and high molecular weight of these polymers is highly effective initiators. Among these, tin-containing compounds such as tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) and tin(II) alkoxides ($\text{Sn}(\text{OR})_2$) are considered as reactive initiating systems in the ROP of cyclic esters. In our research group, the liquid tin(II) *n*-butoxide ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) was successfully synthesized for the first time and patented. It acted as a powerful initiator that produced high polymerization rate and molecular weight polymers. However, it was very sensitive to moisture that limits the utilization for the industrial applications. Therefore, the effective route to overcome the limitations of liquid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ was introduced. Liquid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ was converted to novel tin(II)-macroinitiators (SnLL and SnCL) that still reactive in the ROP of LL and ϵ -CL. The SnLL and SnCL macroinitiators were prepared from the ROP of LL and ϵ -CL with 4.0 and 8.0 mol% of liquid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ initiator and assigned to SnLL4 , SnLL8 , SnCL4 and SnCL8 . The functional groups, chemical structures, molecular weights and thermal properties of tin(II)-macroinitiators were investigated by furier-transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and thermo gravimetric analysis (TGA). The kinetics and thermodynamics of ROP of ϵ -CL initiated by

these tin(II)-macroinitiators were completely investigated by non-isothermal DSC technique. The synthesized SnLL macroinitiators were more reactive at lower temperature range than SnCL macroinitiators. The reactivity of tin(II)-macroinitiators in the ROP of ϵ -CL was determined in the following order: SnLL8 > SnLL4 and SnCL8 > SnCL4. The important kinetic parameters were determined and utilized for predicting the polymer synthesis conditions. The efficiency of the synthesized tin(II)-macroinitiators in the synthesis of poly(L-lactide) (PLL), poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) (PLC) was also investigated by the bulk polymerization. Tin(II)-macroinitiators produced very high molecular weight PCL and PLL with number average molecular weight ($\bar{M}_n$) > 1.0×10^5 and molecular weight distribution (MWD) < 1.9. Moreover, SnLL4 macroinitiator produced the highest PCL with $\bar{M}_n$ of 6.3×10^5 . The effectiveness of all tin(II)-macroinitiators and the conventional initiating systems of Sn(Oct)₂ and Sn(Oct)₂/*n*-butanol (Sn(Oct)₂/*n*BuOH) in the synthesis PCL was also investigated and compared. The synthesized SnLL4 macroinitiator produced higher molecular weight PCL than those of Sn(Oct)₂ and Sn(Oct)₂/*n*BuOH. Furthermore, the mechanism of the ROP of cyclic esters with the synthesized tin(II)-macroinitiators was proposed through the classic coordination-insertion mechanism.

Keywords : Ring-opening polymerization, ϵ -Caprolactone, L-Lactide, Kinetics, Macroinitiator

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG6080164

ชื่อโครงการ: การพัฒนาระบบรีเริ่มทิน(II) แบบแมคโครสำหรับการควบคุม
การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง

ชื่อนักวิจัย: ดร.วานิช หลิมวานิช
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการเกษตร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา

E-mail Address: wanich.lim@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 เมษายน 2560 – 2 เมษายน 2562 (2 ปี)

พอลิแลกไทด์ และพอลิแลกโตน จัดเป็นพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่เป็นที่นิยมใช้งานอย่างแพร่หลาย พอลิเมอร์เหล่านี้มักจะถูกนำไปใช้งานในด้านการแพทย์ และบรรจุภัณฑ์ พอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของไซคลิกเอสเทอร์ เช่น แอล-แลกไทด์ (LL) และเอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน (ϵ -CL) กฎเกณฑ์สำคัญที่จะนำไปสู่การควบคุมปฏิกิริยา และการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง คือ ตัวรีเริ่มปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง โดยสารประกอบที่มีทินเป็นองค์ประกอบ เช่น ทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ทิน(II) อัลคอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OR})_2$) จัดเป็นระบบรีเริ่มปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์ ในกลุ่มวิจัยของเราได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ตัวรีเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) ชนิดของเหลว และได้ทำการจดสิทธิบัตรตัวรีเริ่มดังกล่าว $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว เป็นตัวรีเริ่มปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงมาก ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สูง แต่อย่างไรก็ตาม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ มีความว่องไวต่อความชื้น ซึ่งทำให้มีข้อจำกัดในการใช้งานเชิงอุตสาหกรรม ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำเสนอแนวทางใหม่ที่มีประสิทธิภาพในการแก้ไขปัญหาดังกล่าว โดยการเปลี่ยน $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวให้กลายเป็นตัวรีเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร (SnLL และ SnCL) ชนิดใหม่ ที่ยังคงมีความว่องไวในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ LL และ ϵ -CL โดยตัวรีเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโคร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ LL และ ϵ -CL ที่รีเริ่มโดย $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวที่ความเข้มข้น 4.0 และ 8.0 mol% และได้ใช้สัญลักษณ์แทนดังนี้ SnLL4 SnLL8 SnCL4 และ SnCL8 หมู่ฟังก์ชัน โครงสร้างทางเคมี น้ำหนักโมเลกุล และคุณสมบัติทางความร้อนของตัวรีเริ่มทิน(II)แบบแมคโครได้ถูกบ่งบอกคุณลักษณะโดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) โปรตอน-

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) เจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมตรี (DSC) และเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TGA) ตามลำดับ จลนพลศาสตร์ และ อุณหพลศาสตร์ ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ $\varepsilon\text{-CL}$ ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครได้ถูกตรวจสอบอย่างสมบูรณ์โดยเทคนิคนอน-ไอโซเทอร์มอล DSC ตัวริเริ่ม SnLL มีความว่องไวในช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า SnCL ความว่องไวของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ $\varepsilon\text{-CL}$ มีลำดับดังต่อไปนี้ $\text{SnLL8} > \text{SnLL4}$ และ $\text{SnCL8} > \text{SnCL4}$ ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการทำนายสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครในการสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) พอลิ(เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโทน) (PCL) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโทน) (PLC) ได้ถูกตรวจสอบผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ พบว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร สามารถใช้ในการสังเคราะห์ PCL และ PLL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ($\bar{M}_n$) มากกว่า 1.0×10^5 และมีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) น้อยกว่า 1.9 นอกจากนี้ตัวริเริ่ม SnLL4 ยังสามารถใช้ในการผลิต PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดโดยมีค่า $\bar{M}_n$ เท่ากับ 6.3×10^5 ประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร และระบบริเริ่มที่นิยมใช้โดยทั่วไป ได้แก่ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{เอ็น-บิวทานอล}$ ($\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$) ในการสังเคราะห์ PCL ได้ถูกตรวจสอบ และเปรียบเทียบโดยพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์เช่นกัน พบว่าตัวริเริ่ม SnLL4 สามารถผลิต PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าระบบ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$ นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเตอร์กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครได้ถูกนำเสนอผ่านกลไกโคออร์ดิเนชัน-อินเซรชัน

คำหลัก: พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง, เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโทน, แอล-แลกไทด์, จลนพลศาสตร์, ตัวริเริ่มแบบแมคโคร