



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาระบบรีเริ่มทิน(II) แบบแมโครสำหรับ
การควบคุมการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง

โดย ดร.วาณิช หลิมวานิช

มีนาคม 2562

สัญญาเลขที่ MRG6080164

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาระบบริเริ่มทีน(II) แบบแมโครสำหรับ
การควบคุมการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง

ดร.วณิช หลิมวานิช

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการเกษตร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย
สกว. และ สกอ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

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 ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง โดยสารประกอบที่มีทินเป็นองค์ประกอบ เช่น ทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ทิน(II) อัลคอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OR})_2$) จัดเป็นระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์ ในกลุ่มวิจัยของเราได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ตัวริเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) ชนิดของเหลว และได้ทำการจดสิทธิบัตรตัวริเริ่มดังกล่าว $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงมาก ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สูง แต่อย่างไรก็ตาม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ มีความว่องไวต่อความชื้น ซึ่งทำให้มีข้อจำกัดในการใช้งานเชิงอุตสาหกรรม ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำเสนอแนวทางใหม่ที่มีประสิทธิภาพในการแก้ไขปัญหาดังกล่าว โดยการเปลี่ยน $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวให้กลายเป็นตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร (SnLL และ SnCL) ชนิดใหม่ ที่ยังคงมีความว่องไวในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ LL และ ϵ -CL โดยตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโคร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ LL และ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวที่ความเข้มข้น 4.0 และ 8.0 mol% และได้ใช้สัญลักษณ์แทนดังนี้ SnLL4 SnLL8 SnCL4 และ SnCL8 หมู่ฟังก์ชัน โครงสร้างทางเคมี น้ำหนักโมเลกุล และคุณสมบัติทางความร้อนของตัวริเริ่มทิน(II)แบบแมคโครได้ถูกบ่งบอกคุณลักษณะโดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) โปรตอน-

นิวเคลียสแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) 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(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (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, เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน, แอล-แลกไทด์, จลนพลศาสตร์, ตัวริเริ่มแบบแมคโคร

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การนำพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพไปใช้งาน เช่น พลาสติกชีวภาพ และพอลิเมอร์ทางการแพทย์ จะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกล ซึ่งสามารถควบคุมสมบัติเหล่านี้ผ่านปฏิกิริยาสังเคราะห์ ในหน่วยวิจัยพอลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ทางการแพทย์ เช่น พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) พอลิ(ไกลโคไลด์) (PGA) พอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) (PCL) และโคพอลิเมอร์ต่างๆ มาเป็นเวลานาน ในหน่วยวิจัยนี้ได้มีการพัฒนาระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ เช่น โลหะแอลคอกไซด์ (MOR) และโลหะคาร์บอกซิเลท (MCOOR) สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของไซคลิกเอสเทอร์มอนอเมอร์

โลหะแอลคอกไซด์ (MOR) โดยเฉพาะอย่างยิ่งทิน(II) แอลคอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OR})_2$) ที่อยู่ในสถานะของแข็งสามารถใช้ในการสังเคราะห์ PLL และ PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ โดยมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) สูงถึง 10^6 แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ทางการแพทย์สังเคราะห์ผ่านระบบริเริ่มปฏิกิริยาดังกล่าวจะต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ที่มีประสิทธิภาพเพื่อกำจัด Sn ออกจากพอลิเมอร์เพราะว่า Sn ที่หลงเหลือในพอลิเมอร์มีความเป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ และ $\text{Sn}(\text{OR})_2$ ที่อยู่ในสถานะของแข็งละลายในตัวทำละลายอินทรีย์และมอนอเมอร์ได้น้อยมากเพราะอยู่ในรูปของโมเลกุลที่เกาะกลุ่มกันทำให้มีความซับซ้อนในการเกิดปฏิกิริยา ต่อมาในหน่วยวิจัยพอลิเมอร์จึงได้ทำการพัฒนาระบบริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) ที่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์และมอนอเมอร์ได้อย่างสมบูรณ์ และมีประสิทธิภาพสูงในการสังเคราะห์ PCL และ PLL แต่อย่างไรก็ตามระบบดังกล่าวยังคงมีข้อจำกัดดังต่อไปนี้

1. ตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ที่เป็นของเหลวมีเสถียรภาพต่อออกซิเจนและความชื้นต่ำทำให้ไม่สะดวกในการใช้งานในทางอุตสาหกรรม
2. ตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ มีอายุการใช้งานที่สั้น ส่งผลให้เพิ่มต้นทุนในการผลิตมากขึ้น
3. ที่ความเข้มข้นสูงตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ สามารถเกาะกลุ่มกันได้ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง

ดังนั้นเป้าหมายของงานวิจัยนี้คือการแก้ไขปัญหาดังกล่าวมาโดยการออกแบบโครงสร้างของตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ให้มีเสถียรภาพมากขึ้นโดยอาศัยพื้นฐานของ living ring-opening polymerization โดยจะทำการเปลี่ยนตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ให้กลายเป็นตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร โดยผู้วิจัยคาดหวังว่าระบบตัวริเริ่มแบบแมคโครที่สังเคราะห์ขึ้นมาจะมีประโยชน์ดังต่อไปนี้

1. ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร จะมีเสถียรภาพต่อออกซิเจนและความชื้นในอากาศมากขึ้น ทำให้สามารถนำไปใช้งานในเชิงอุตสาหกรรมได้ง่ายขึ้น
2. ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร จะสามารถควบคุมพอลิเมอร์ไรเซชันของไซคลิกเอสเทอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ
3. สามารถสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ *ε*-CL/โพลี(ε-CL)-คาโพรแลกโตนและแอล-แลกไทด์ โดยใช้ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครได้
4. ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร สามารถใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลและร้อยละผลผลิตสูงได้
5. ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร มีอายุการใช้งานที่ยาวกว่าตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ที่เป็นของเหลว

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาถึงพฤติกรรมการริเริ่มปฏิกิริยาของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร โดยการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ รวมถึงศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ *ε*-CL/โพลี(ε-CL)-คาโพรแลกโตนและแอล-แลกไทด์ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร นอกจากนี้ยังทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร กับระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในท้องตลาดในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

2. วัตถุประสงค์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อทำการปรับปรุงเสถียรภาพของตัวริเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) ที่มีความว่องไวสูงในพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของ *ε*-CL/โพลี(ε-CL)-คาโพรแลกโตน (ε-CL) และแอล-แลกไทด์ (LL) โดยการเปลี่ยนจาก $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวไปเป็นตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร (Tin(II)-macroinitiators: SnLL และ SnCL) ที่มีความว่องไว นอกจากนี้ยังศึกษาถึงการควบคุมปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันและการผลิตพอลิ(ε-CL/โพลี(ε-CL)-คาโพรแลกโตน) (PCL) พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) และพอลิ(ε-CL/โพลี(ε-CL)-คาโพรแลกโตน-โค-แอล-แลกไทด์) (PLC) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง วัตถุประสงค์ย่อยของงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- 2.1 เพื่อสังเคราะห์และบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร เช่น ทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$)/*ε*-CL/โพลี(ε-CL)-คาโพรแลกโตน (ε-CL) (SnCL) และ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ /แอล-แลกไทด์ (LL) (SnLL)
- 2.2 เพื่อตรวจสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของ ε-CL และ LL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมตรี (DSC)
- 2.3 เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ROP ของ ε-CL และ LL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิคนอนไอโซเทอร์มอล-DSC
- 2.4 เพื่อควบคุมการสังเคราะห์พอลิ(ε-CL/โพลี(ε-CL)-คาโพรแลกโตน) (PCL) พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-คาโพรแลกโตน) (PLC) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า

5.0×10^4 โดยใช้ตัวรีเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ทำการหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC)

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1 การสังเคราะห์และบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวรีเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

ตัวรีเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร เช่น ตัวรีเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์/เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน (SnCL) และตัวรีเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์/แอล-แลกไทด์ (SnLL) แบบแมคโครสามารถสังเคราะห์ได้โดยพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไซลอน-คาโพรแลกโตน และแอล-แลกไทด์ กับทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ความเข้มข้นสูง ได้แก่ 4.0 และ 8.0 โมล% เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวรีเริ่ม SnCL และ SnLL หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของ SnCL และ SnLL โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FT-IR) และ โปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$)

3.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไซลอน-คาโพรแลกโตน และ แอล-แลกไทด์ที่รีเริ่มโดยตัวรีเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไซลอน-คาโพรแลกโตน และ แอล-แลกไทด์ที่รีเริ่มโดย SnCL และ SnLL โดยใช้เทคนิคนอน-ไอโซเทอร์มอล DSC การควบคุมปฏิกิริยาของ SnCL และ SnLL สามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของตัวรีเริ่มแบบแมคโคร ที่อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ทำการหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ เช่น อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($d\alpha/dt$) พลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) เอนทัลปีกัมมันต์ ($\Delta H^\ddagger$) และ เอนโทรปีกัมมันต์ ($\Delta S^\ddagger$) เป็นต้น นอกจากนี้ทำการศึกษาและวิเคราะห์กลไกในการเกิดปฏิกิริยาของทุกระบบโดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$

3.3 การสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) พอลิ(แอล-แลกไทด์) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน)โดยพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์

ประสิทธิภาพของ SnCL และ SnLL ในการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL) พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PLC) จะถูกตรวจสอบโดยพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการทำนายโดยข้อมูลที่ได้จากนอน-ไอโซเทอร์มอล DSC เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาสังเคราะห์ทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง และสมบัติทางความร้อน ของพอลิเมอร์ที่ได้โดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ นอกจากนี้ทำการหาค่าน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค GPC

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

ลำดับ	แผนงานวิจัย	ปีที่ 1		ปีที่ 2		ผลที่คาดว่าจะได้รับ
		เดือน 1-6	เดือน 6-12	เดือน 1-6	เดือน 6-12	
1	สังเคราะห์ตัวริเริ่ม SnCL และ SnLL และทำการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะโดยเทคนิค FTIR และ ¹ H-NMR	✓				ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างทางเคมี หมู่ฟังก์ชันความสามารถในการละลายและความยาวสายโซ่ของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร
2	ศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหภูมิศาสตร์ของพอลิเมอร์ไอเซนแบบเปิดวงของเอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตนและแอล-แลกไทด์ที่ริเริ่มโดย SnCL และ SnLL โดยใช้เทคนิค DSC	✓	✓			1. ทราบข้อมูลทางจลนพลศาสตร์และอุณหภูมิศาสตร์ของพอลิเมอร์ไอเซนแบบเปิดวงของเอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตนและแอล-แลกไทด์ที่ริเริ่มโดย SnCL และ SnLL โดยใช้เทคนิค DSC 2. ส่งบทความที่ 1 เพื่อตีพิมพ์
3.	การสังเคราะห์พอลิ(เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน) พอลิ(แอล-แลกไทด์) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน)ผ่านพอลิเมอร์ไอเซนแบบบัลค์		✓	✓		1. สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 50,000 ได้โดยใช้ SnCL และ SnLL เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา
	3.1 ควบคุมการสังเคราะห์และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิ(เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน) พอลิ(แอล-แลกไทด์) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน)โดยใช้ SnCL และ SnLL เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา		✓			2. สามารถหาค่าน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค GPC
	3.2 ระบุโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR และ ¹ H-NMR		✓			3. สามารถบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
	3.3 วิเคราะห์ความเป็นระเบียบของโครงสร้างของพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิค ¹³ C-NMR		✓			4. ส่งบทความที่ 2 เพื่อตีพิมพ์
	3.4 หาค่าน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิค GPC		✓	✓		
	3.5 วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิค DSC			✓		
	3.6 ศึกษากลไกการเกิดพอลิเมอร์ไอเซนแบบเปิดวงของเอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตนและแอล-แลกไทด์ที่ริเริ่มโดย SnCL และ SnLL		✓			
4	จัดทำรูปเล่มรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์			✓	✓	ได้รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์:	The homogeneous tin(II)-macroinitiators for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide
ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์:	European Polymer Journal
ค่า impact factor:	3.48
ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์:	DSC kinetics and thermodynamics analysis for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide using tin(II)-macroinitiators
ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์:	Thermochimica Acta
ค่า impact factor:	1.94

6. งบประมาณโครงการ

	ปีที่ 1	ปีที่ 2	รวม
1. หมวดค่าตอบแทน			
- ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	156,000	156,000	312,000
2. หมวดค่าวัสดุ			
- ค่าสารเคมี ตัวทำละลาย มอนอเมอร์ ฯลฯ	94,000	94,000	192,000
- ค่าวัสดุสำนักงาน	2,000	2,000	
3. หมวดค่าใช้สอย			
- ค่าวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์	34,000	34,000	96,000
ค่าวิเคราะห์ทางความร้อน ค่าวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และโครงสร้างทางเคมีของตัวเริ่มและพอลิเมอร์			
- ค่าจัดทำรูปเล่มรายงาน	4,000	4,000	
- ค่าเข้าร่วมประชุมวิชาการ	10,000	10,000	
4. หมวดค่าจ้าง			
- ไม่มี	-	-	-
รวมงบประมาณโครงการ	300,000	300,000	600,000

ผลการดำเนินงานของโครงการ

1. วัตถุประสงค์ของโครงการ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อทำการปรับปรุงเสถียรภาพของตัวริเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) ที่มีความว่องไวสูงในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของเอปไซลอน-คาโพรแลกโตน (ϵ -CL) และแอล-แลกไทด์ (LL) โดยการเปลี่ยนจาก $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวไปเป็นตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร (Tin(II)-macroinitiators: SnLL และ SnCL) ที่มีความว่องไว นอกจากนี้ยังศึกษาถึงการควบคุมปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและการผลิตพอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL) พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) และพอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน-โค-แอล-แลกไทด์) (PLC) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง วัตถุประสงค์ย่อยของงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1.1 เพื่อสังเคราะห์และบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร เช่น ทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$)/เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน (ϵ -CL) (SnCL) และ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ /แอล-แลกไทด์ (LL) (SnLL)

1.2 เพื่อตรวจสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ ϵ -CL และ LL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมตรี (DSC)

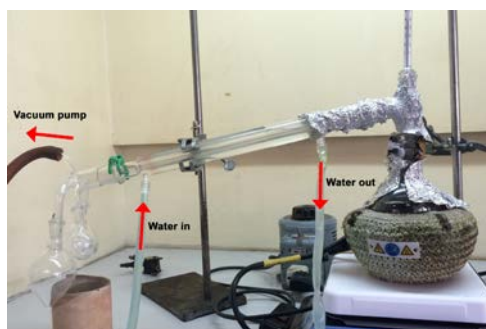
1.3 เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL และ LL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิคนอนไอโซเทอร์มอล-DSC

1.4 เพื่อควบคุมการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL) พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-คาโพรแลกโตน) (PLC) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 5.0×10^4 โดยใช้ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ทำการหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC)

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมมอนอเมอร์

เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน (ϵ -CL) (Sigma, 99.0%) จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นภายใต้สภาวะสุญญากาศ ณ อุณหภูมิ 60°C ก่อนใช้งาน โดย ϵ -CL ที่บริสุทธิ์จะมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี อุปกรณ์ที่ใช้ในการกลั่น ϵ -CL ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1 สำหรับแอล-แลกไทด์ (LL) (CMU, 99.5%) จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกในเอทิล อะซีเตตที่แห้ง 3 ครั้ง จากนั้นทำการกรองเพื่อแยกผลึก LL ออกจากตัวทำละลาย แล้วนำผลึก LL ที่ได้ไปอบภายใต้สภาวะสุญญากาศที่ 45°C จนกระทั่งน้ำหนักของ LL คงที่ จากนั้นทำการเก็บผลึก LL ในขวดกันกลมภายใต้สภาวะสุญญากาศก่อนใช้งาน ลักษณะของผลึก LL ที่ได้จะเป็นผลึกใส ไม่มีสี กระบวนการทำให้ LL บริสุทธิ์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2



รูปที่ 1 กระบวนการกลั่นนอเมอร์ ϵ -CL และอุปกรณ์ที่ใช้ในการกลั่นแบบลดความดัน

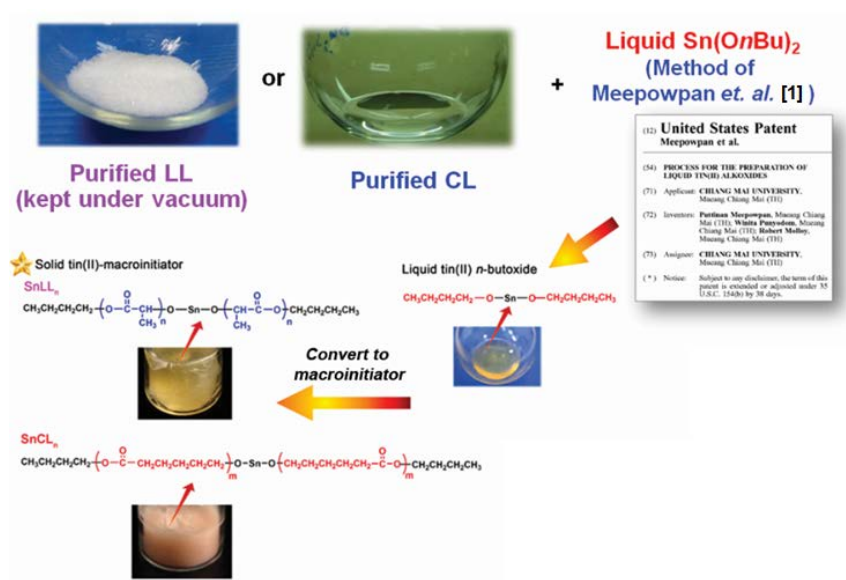


รูปที่ 2 กระบวนการทำนอเมอร์ LL ให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึก การกรอง และการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศ

2.2 การสังเคราะห์ตัวเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

ตัวเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง แอล-แลกไทด์ (LL) หรือ เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน (ϵ -CL) กับตัวเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) ชนิดของเหลว ซึ่งตัวเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง ทิน(II) คลอไรด์ (SnCl_2) ไดเอทิลามีน (Et_2NH) และ เอ็น-บิวทานอล ($n\text{BuOH}$) ตามวิธีการที่รายงานไว้ในสิทธิบัตรของ Meepowpan และคณะ [1] ตัวเริ่มทิน(II) แบบแมคโครที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา LL หรือ ϵ -CL ปริมาณ 2 g กับ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว โดยทำการเตรียมของผสมในไวอัลที่แห้งภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนในกล่องควบคุมบรรยากาศ (Control atmosphere glove box) และใช้ความเข้มข้นของ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ เท่ากับ 4.0 และ 8.0 mol% โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 5 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา จะได้ตัวเริ่มแบบแมคโครของทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์/เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน (SnCL4

และ SnCl₄) และทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์/แอล-แลกไทด์ (SnLL4 และ SnLL8) กระบวนการสังเคราะห์ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร อย่างง่ายได้แสดงไว้ในรูปที่ 3



รูปที่ 3 แผนภาพอย่างง่ายแสดงกระบวนการสังเคราะห์ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

2.3 การบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

เมื่อเตรียมตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครตามขั้นตอน 2.2 จากนั้นทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันต่างๆโดยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FT-IR) โดยเครื่อง Bruker Tensor 27 spectrometer โดยทำการวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 400 – 4000 cm⁻¹ จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของตัวริเริ่มดังกล่าวโดยเทคนิคโปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (¹H-NMR) โดยใช้เครื่อง Bruker Avance 400 NMR spectrometer โดยใช้ CDCl₃ เป็นตัวทำละลาย ทำการวิเคราะห์ที่ความถี่ 400 MHz และใช้ TMS เป็นสารมาตรฐานภายใน นอกเหนือจากเทคนิคทั้งสองที่ได้กล่าวมา ผู้วิจัยได้เพิ่มเติมเทคนิคการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มดังต่อไปนี้ ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเฉพาะของตัวริเริ่มเพิ่มเติมโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) โดยใช้เครื่อง T64000 JOBIN YVON HORIBA spectrometer นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) โดยใช้เครื่อง Water e2695 gel permeation chromatography และใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน และทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนิงคาลอริเมตรี (DSC) โดยใช้เครื่อง Perkin

Elmer DSC-7 และเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TGA) โดยใช้เครื่อง Perkin Elmer TGA-7 สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC จะใช้น้ำหนักของสารตัวอย่าง 8-10 mg โดยทำการชั่งสารตัวอย่างลงในภาชนะอะลูมิเนียม แล้วปิดให้สนิท จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างจาก 20 – 200 °C ที่ อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 20 mL/min สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA จะใช้น้ำหนักของสารตัวอย่าง 8-10 mg โดยทำการชั่งสารตัวอย่างลงในภาชนะอะลูมิเนียม แล้วปิดให้สนิท จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างจาก 60 – 600 °C ที่ อัตราการให้ความร้อน 20 °C/min ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ที่อัตราการไหล 20 mL/min

2.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไซลอน-คาโปรแลกโตนโดยเทคนิค DSC

การตรวจสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของ ϵ -CL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครที่เตรียมขึ้นมา สามารถทำได้อย่างรวดเร็วโดยใช้เทคนิค non-isothermal DSC โดยใช้เครื่อง Perkin Elmer DSC-7 โดยเริ่มจากการผสม ϵ -CL ปริมาณ 2 g กับตัวริเริ่ม SnLL เข้มข้น 1.0 %w/w หรือตัวริเริ่ม SnCL เข้มข้น 2.0 %w/w ในไวอัลสี่ที่แห้ง จากนั้นทำการกวนของผสม 5 นาที แล้วจึงทำการชั่งของผสมปริมาณ 8-10 mg ลงในภาชนะอะลูมิเนียม แล้วปิดให้สนิท จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่ของผสมจาก 20 °C ถึง 200 °C ณ อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 °C/min โดยไม่มีการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่าง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 20 mL/min จากนั้นทำการตรวจสอบการเกิดขึ้นของปฏิกิริยาโดยการทำการให้ความร้อนครั้งที่สองแก่สารตัวอย่าง และนำตัวอย่างไปทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สำหรับการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ผู้วิจัยจะใช้ตัวอย่างที่ได้จากการให้ความร้อนโดยเทคนิค DSC ณ อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min ไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

2.5 การสังเคราะห์ และการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) และพอลิ(แอล-แลกไทด์) ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

เมื่อผู้วิจัยทราบถึงพฤติกรรมการริเริ่มปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครต่างๆ รวมถึงเข้าใจกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแล้ว จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ซึ่งเป็นการทดสอบความเป็นไปได้ในการนำตัวริเริ่มปฏิกิริยาไปใช้ประโยชน์จริง สำหรับการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) (PCL) และ พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) สามารถทำได้โดยการผสม ϵ -CL หรือ LL ปริมาณ 4 g กับตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโครที่ความเข้มข้น 0.050 0.075 0.100 0.150 และ 0.200 %w/w ในขวดก้นกลมขนาด 10 mL ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนใน Glove box (LABCONCO) จากนั้นทำการปิดขวดแล้วนำไปจุ่มลงในอ่าง

น้ำมันซิลิโคน (Silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลานำพอลิเมอร์เหล่านี้มาละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วทำการตกตะกอนในเมทานอลเย็น กรอง แล้วนำ PCL หรือ PLL ที่ได้ไปทำการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศ ณ อุณหภูมิ 50 °C จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปหาค่าน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution, MWD) ด้วยเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวทำละลาย

2.6 การสังเคราะห์ และบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโปรแลกไทน์) ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโคร เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

พอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโปรแลกไทน์) (PLC) สามารถสังเคราะห์ได้โดยการผสม LL และ ε-CL ในสัดส่วน 50:50 และ 70:30 โดยโมล กับตัวริเริ่ม SnLL4 ที่ความเข้มข้น 0.100 %w/w ในขวดกันกลขนาด 10 mL ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนใน Glove box (LABCONCO) จากนั้นทำการปิดขวดแล้วนำไปจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลานำพอลิเมอร์เหล่านี้มาละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วทำการตกตะกอนในเมทานอลเย็น กรอง แล้วนำ PLC ที่ได้ไปทำการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศ ณ อุณหภูมิ 50 °C จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปหาค่าน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) ด้วยเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวทำละลาย และทำการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค ¹³C-NMR โดยใช้ CDCl₃ เป็นตัวทำละลาย

2.7 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ทิน(II) ออกโทเอท ทิน(II) ออกโทเอท/เอ็น-บิวทานอล และทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ ในการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกไทน์) ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์

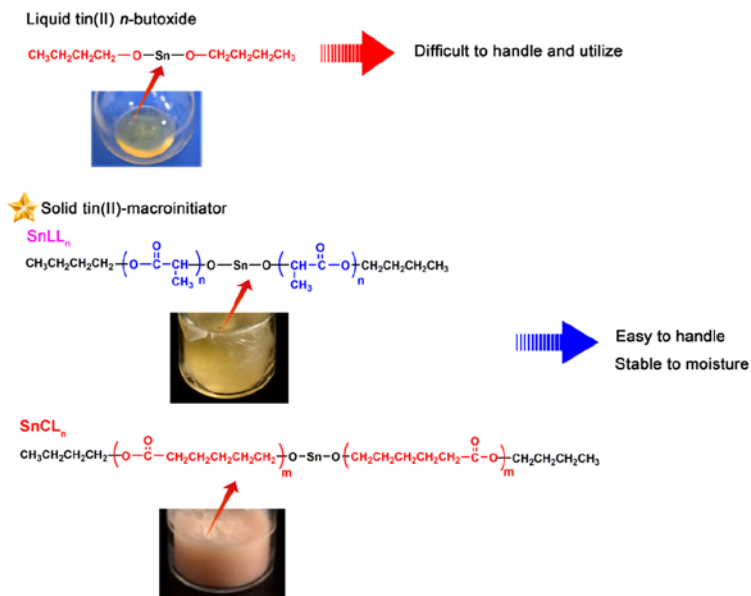
เมื่อผู้วิจัยทราบถึงประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครต่างๆ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร กับตัวริเริ่มที่เป็นที่นิยมใช้โดยทั่วไปได้แก่ ทิน(II) ออกโทเอท (Sn(Oct)₂) และ Sn(Oct)₂/เอ็น-บิวทานอล (nBuOH) โดยสามารถทำได้โดยการผสม ε-CL ปริมาณ 4 g กับตัวริเริ่ม SnLL4 SnCL4 Sn(Oct)₂ หรือ Sn(Oct)₂/nBuOH ที่ความเข้มข้น 0.050 0.075 0.100 0.150 และ 0.200 %w/w ในขวดกันกลขนาด 10 mL ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนใน Glove box (LABCONCO) จากนั้นทำการปิดขวดแล้วนำไปจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลานำพอลิเมอร์เหล่านี้มาละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วทำการตกตะกอนในเมทานอลเย็น กรอง แล้วนำ PCL ที่ได้ไปทำการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศ ณ อุณหภูมิ 50 °C

จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปหาน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) ด้วยเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวทำละลาย

3. ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

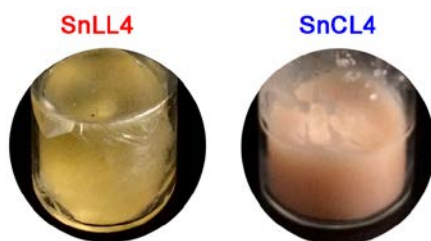
3.1 การสังเคราะห์ และการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยต้องการที่จะแก้ปัญหาเกี่ยวกับการใช้งานของระบบริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว ซึ่งเป็นตัวริเริ่มที่มีความว่องไวสูง และสามารถใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ แต่ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว มีเสถียรภาพต่อความชื้น และออกซิเจนต่ำ ใช้งานยาก และเก็บรักษาไว้ได้ไม่นาน โดยผู้วิจัยต้องการเปลี่ยน $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว ให้กลายเป็นตัวริเริ่มตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ซึ่งเป็นของแข็งซึ่งมีเสถียรภาพต่อออกซิเจน และความชื้น ใช้งานได้ง่าย และคาดว่าจะสามารถนำไปใช้งานได้จริงเชิงอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่ง อุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ และพอลิเมอร์ทางการแพทย์ ผู้วิจัยได้แสดงแผนภาพอย่างง่ายเกี่ยวกับการเปรียบเทียบโครงสร้างทางเคมีของตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว และทิน(II) แบบแมคโครในรูปที่ 4

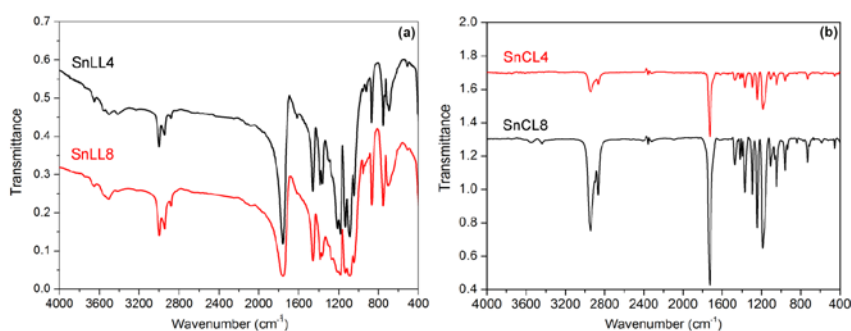


รูปที่ 4 แผนภาพอย่างง่ายของโครงสร้างทางเคมีของตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว และตัวริเริ่มตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร (SnLL และ SnCL)

ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง ε -CL หรือ LL กับตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว ผู้วิจัยได้ทำการเตรียมของผสมโดยการชั่ง ε -CL หรือ LL ปริมาณ 2 กรัม และ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลวที่ความเข้มข้น 4.0 และ 8.0 mol% ลงในไวอัลที่แห้ง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนในกล่องควบคุมบรรยากาศ (Control atmosphere glove box, LABCONCO) จากนั้นทำการจุ่มไวอัลลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน ณ อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 5 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวริเริ่มแบบแมคโครของทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์/เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน (SnCL4 และ SnCL8) และทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์/แอล-แลกไทด์ (SnLL4 และ SnLL8) ตัวอย่างลักษณะทางกายภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ได้แสดงในรูปที่ 5 เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครเสร็จสิ้น จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มดังกล่าวเบื้องต้นโดยใช้เทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ สำหรับผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิค FT-IR ได้แสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 5 ลักษณะทางกายภาพของตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnCL4



รูปที่ 6 FT-IR สเปกตรัม (KBr) ของตัวริเริ่ม SnLL (a) และ SnCL (b)

จากผลการทดลองพบว่าเส้นสเปกตรัมของตัวริเริ่มทั้งสองปรากฏสัญญาณของ Sn-O-Sn bond ใกล้กับ 750 cm^{-1} แสดงถึงการเกาะกลุ่มกัน (Aggregation) ระหว่างโมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยผู้วิจัยคาดการณ์ว่าการเกาะกลุ่มกันนี้น่าจะเป็นการเกาะกลุ่มผ่าน

intermolecular force ไม่ใช่ chemical bonding และตำแหน่งของสัญญาณการสั่นของหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ได้แสดงในตารางที่ 1 และ 2 ผลการทดลองที่ได้มีความใกล้เคียงกับสัทธิตระของ Meepowpan และคณะ [1] ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว และได้ยืนยันหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FT-IR จากผลการทดลองพบ Sn-O-Sn stretching ที่บริเวณ 740 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยนี้ เมื่อทำการยืนยันหมู่ฟังก์ชันแล้ว ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnCL4 เพิ่มเติมโดยใช้เทคนิค Raman-IR โดย Raman สเปกทราของตัวริเริ่มดังกล่าวได้แสดงไว้ในรูปที่ 7

ตารางที่ 1 สัญญาณ FT-IR สเปกตรัมของตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnLL8

การสั่นของหมู่ฟังก์ชัน	Wave number (cm^{-1})
O-H stretching	3328 – 3848 (s)
C-H/ CH_3 stretching	2994 (w)
C=O stretching	1756 (s)
C-H/ CH_3 bending	1464 (w), 1368 (m)
C-O stretching, acyl-oxygen	1195 (s)
Sn-O-Sn stretching	760 (w)

หมายเหตุ: s = strong, m = medium, w = weak

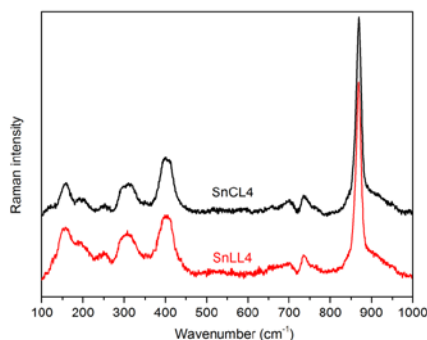
ตารางที่ 2 สัญญาณ FT-IR สเปกตรัมของตัวริเริ่ม SnCL4 และ SnCL8

การสั่นของหมู่ฟังก์ชัน	Wave number (cm^{-1})
CH_2, CH_3 stretching	2994 (w)
C=O stretching	1727 (s)
CH_2, CH_3 bending	1476 (w), 1357 (m)
C-O stretching	1295 (m)
C-O-C stretching	1244 (m)
COO stretching	1175 (m)
Sn-O-Sn stretching	730 (w)
Sn-O stretching	452 (w)

หมายเหตุ: s = strong, m = medium, w = weak

จากผลการทดลองในรูปที่ 7 พบว่า Raman สเปกทราของตัวริเริ่มปรากฏสัญญาณเฉพาะของ Sn-O ที่เลขคลื่นในช่วง $150\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ [2] นอกจากนี้ยังพบสัญญาณค่อนข้างอ่อนของ Sn-O-Sn บริเวณ 750 cm^{-1} แสดงว่าตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโครที่เตรียมได้มีการเกาะกลุ่ม

กันของโมเลกุล (Molecular aggregation) บริเวณพันธะ Sn-O ต่ำ ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการใช้ Sn(OnBu)_2 ชนิดของเหลวเป็นสารตั้งต้นซึ่งมีการเกาะกลุ่มกันของโมเลกุลที่ต่ำกว่าชนิดของแข็ง หลังจากทีวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันแล้ว ผู้วิจัยจะทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของตัวริเริ่มทิน (II) แบบแมคโครด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ต่อไป

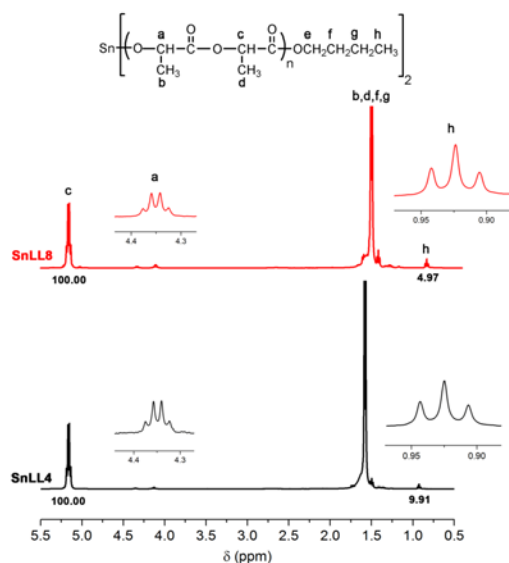


รูปที่ 7 Raman สเปกตรัมของตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnCL4 แบบแมคโคร

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ผลการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 8 และ 9 จากผลการทดลองในรูปที่ 8 พบว่ามีสัญญาณ triplet ของ methyl proton ($-\text{CH}_3$) ในหมู่ปลาย butoxy ($-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ที่ 0.90-0.95 ppm (h) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณ doublet ของ methyl proton ($-\text{CH}_3$) ของสายโซ่พอลิแลคไทด์ และ methylene proton ($-\text{CH}_2-$) ของ butoxy chain end ในช่วง 1.50-1.70 ppm (b d f และ g) สัญญาณ quartet ของ methine proton ($-\text{CH}-$) ที่อยู่ติดกับ Sn-O ถูกตรวจพบที่ 4.35 ppm (a) ส่วนสัญญาณ quartet ของ methine proton ($-\text{CH}-$) ที่ติดกับออกซิเจนของสายโซ่พอลิแลคไทด์ ถูกตรวจพบที่ 5.15 ppm (c) จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมในรูปที่ 8 สามารถคำนวณหาความยาวสายโซ่โดยประมาณ (Approximate chain length (L)) ของตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnLL8 ได้โดยการทำการวิเคราะห์หมู่ปลาย (End group analysis) โดยใช้สมการที่ (1)

$$L_{\text{SnLL}} = \frac{I_c}{I_h} \quad (1)$$

เมื่อ I_c และ I_h คือ ค่าโปรตอนอินทิกรัลของสัญญาณตำแหน่ง c และ h ในรูปที่ 8 จากผลการคำนวณพบว่าค่า L ของตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnLL8 มีค่าเท่ากับ 126.0 และ 58.2 ตามลำดับ แสดงว่าความยาวของ SnLL4 และ SnLL8 มี L-lactyl unit ($-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$) เชื่อมต่อกันประมาณ 126 และ 58 หน่วยตามลำดับ



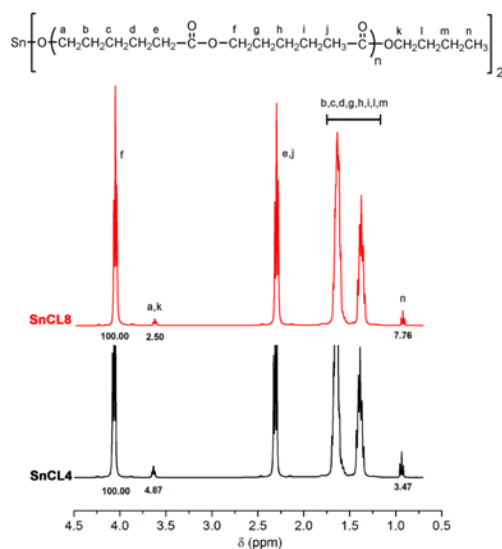
รูปที่ 8 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) สเปกตรัมของตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnLL8 ที่สังเคราะห์จากพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ LL กับ 4.0 และ 8.0 mol% ของ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$

จากการวิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของตัวริเริ่ม SnCL4 และ SnCL8 ที่แสดงในรูปที่ 9 พบสัญญาณของหมู่ต่างๆ ดังต่อไปนี้ สัญญาณ triplet ของ methyl proton ($-\text{CH}_3$) ในหมู่ปลาย butoxy ($-(\text{OCH}_2)_3\text{CH}_3$) ที่ 0.90-0.95 ppm (n) สัญญาณ multiplet ของ methylene proton ($-\text{CH}_2-$) ของสายโซ่ PCL ที่ 1.20 – 1.65 ppm (b, c, d, g, h, i, l, m) สัญญาณ triplet ของ methylene proton ($-\text{CH}_2-$) ที่เชื่อมต่อกับคาร์บอนิลคาร์บอนของ PCL และ เชื่อมต่อกับ Sn-O ที่ 2.30 (e, j) และ 3.65 (e, k) ตามลำดับ นอกจากนี้สัญญาณของ methylene proton ($-\text{CH}_2-$) ที่เชื่อมต่อกับออกซิเจนของสายโซ่ PCL ถูกตรวจพบที่ 4.25 ppm (f) จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมในรูปที่ 9 สามารถคำนวณหาค่า L ของตัวริเริ่ม SnCL4 และ SnCL8 ได้โดยใช้สมการที่ (2)

$$L_{\text{SnLL}} = \frac{I_f}{I_n} \quad (2)$$

เมื่อ I_f และ I_n คือ ค่าโปรตอนอินทิกรัลของสัญญาณตำแหน่ง f และ n ในรูปที่ 9 จากผลการคำนวณพบว่าค่า L ของตัวริเริ่ม SnCL4 และ SnCL8 มีค่าเท่ากับ 38.6 และ 18.6 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ เพิ่มขึ้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวริเริ่มชนิดแมโคร ส่งผลทำให้ความยาวสายโซ่ของตัวริเริ่มชนิดแมโครที่เตรียมได้ลดลง นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ สามารถสรุปได้ว่าตัวริเริ่ม

SnLL และ SnCL ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีบริเวณที่ว่องไว (Active site) ของพันธะ Sn-O อยู่ในโครงสร้างซึ่งน่าจะส่งผลทำให้ SnLL และ SnCL ยังคงมีความว่องไวในการริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ในภายหลัง ดังนั้นผู้วิจัยคิดว่าน่าจะสามารถใช้ SnLL และ SnCL เป็นตัวริเริ่มชนิดแมคโคร สำหรับพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแลกไทด์หรือแลกโทนได้ซึ่งผู้วิจัยจะทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค DSC ต่อไป



รูปที่ 9 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) สเปกตรัมของตัวริเริ่ม SnCL4 และ SnCL8 ที่สังเคราะห์จากพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ $\epsilon\text{-CL}$ กับ 4.0 และ 8.0 mol% ของ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$

นอกเหนือจากการวิเคราะห์ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครด้วยเทคนิค FT-IR Raman-IR และ $^1\text{H-NMR}$ ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC) เพิ่มเติม เพื่อตรวจสอบค่าความยาวสายโซ่ของตัวริเริ่มตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครที่สังเคราะห์ได้ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 3 จากผลการทดลองพบว่าค่าน้ำหนักโมเลกุลของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นของ $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ น้อยลง ซึ่งเป็นเรื่องปกติที่พบได้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเตอร์ที่ริเริ่มโดยโลหะอัลคอกไซด์ [3, 4] ซึ่งผลการทดลองที่ได้มีความสอดคล้องกับเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ตารางที่ 3 ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) และ%มอนอเมอร์คอนเวอร์ชันของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

ตัวริเริ่ม	$M_{n,GPC}^a$	$M_{n,NMR}^b$	MWD ^a	L^c
SnLL4	6.6×10^3	7.5×10^3	1.69	53
SnLL8	4.2×10^3	3.9×10^3	1.66	26
SnCL4	8.3×10^3	4.7×10^3	1.75	41
SnCL8	4.4×10^3	2.0×10^3	1.50	19

^a หาจากเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวชะ และทำการเทียบมาตรฐานโดยพอลิสไตรีน

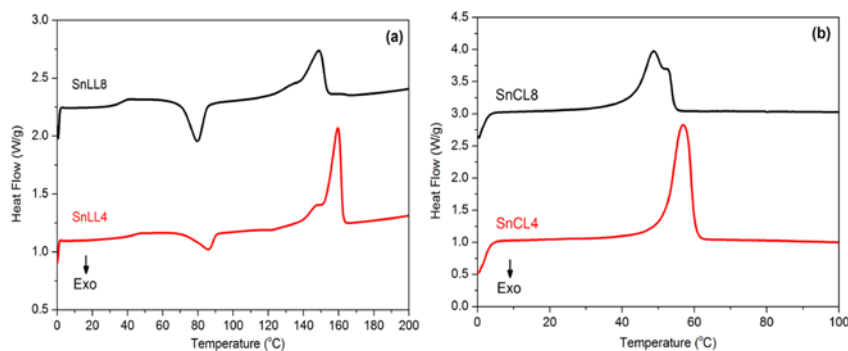
^b หาจากเทคนิค ¹H-NMR

^c หาจากเทคนิค ¹H-NMR และใช้สมการที่ (1) และ (2)

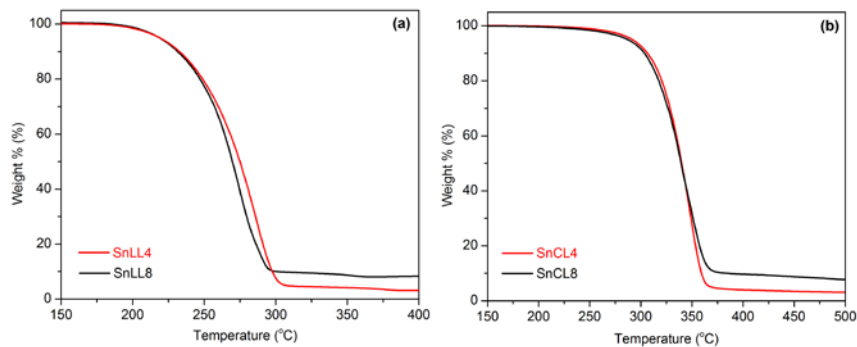
จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครที่เตรียมได้โดยเทคนิค DSC และ TGA กราฟการให้ความร้อนโดยเทคนิค DSC ของตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโคร ณ อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min ได้แสดงไว้ในรูปที่ 10 จากผลการทดลองในรูปที่ 10(a) พบว่าตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnLL8 แบบแมคโครมีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ประมาณ 47.5 และ 36.7 °C นอกจากนี้กราฟ DSC ยังแสดงอุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature, T_c) ของ SnLL4 และ SnLL8 ที่อุณหภูมิประมาณ 77.5 และ 79.7 °C และพบว่า SnLL4 และ SnLL8 มีอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก (Crystalline melting temperature, T_m) เท่ากับ 159.4 และ 144.8 °C ตามลำดับ สำหรับผลการทดลองในรูป 10(b) พบว่าตัวริเริ่ม SnCL4 และ SnCL8 แบบแมคโคร มีค่า T_m เท่ากับ 56.8 และ 48.7 °C จากผลการทดลองพบว่าค่า T_m ของ SnLL และ SnCL มีค่าใกล้เคียงกับค่า T_m ของพอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) และพอลิ(เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL) ที่มีการรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา [5] ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่าค่า T_m ของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครจะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ผู้วิจัยได้ทำการให้ความร้อนแก่ตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโครจาก 20 – 600 °C ณ อัตราการให้ความร้อน 20 °C/min กราฟการให้ความร้อนโดยเทคนิค TGA ของตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL ได้แสดงไว้ในรูปที่ 11 จากผลการทดลองในรูปที่ 11(a) พบว่าตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnLL8 มีค่าอุณหภูมิการสลายตัว (Degradation temperature, T_d) ในช่วง 200 – 300 °C นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำหนักของ SnLL4 จะลดลงด้วยอัตราที่ช้ากว่า SnLL8 จากผลการทดลองในรูปที่ 11(b) พบว่าตัวริเริ่ม SnCL4 และ SnCL8 มีค่า T_d ในช่วง 250 – 370 °C และพบว่าน้ำหนักของ SnCL4 จะลดลงด้วยอัตราที่ช้ากว่า SnCL8 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวริเริ่ม SnCL แบบแมคโครมีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า SnLL เพราะว่าโครงสร้างของ SnCL แบบแมคโครประกอบไปด้วยหมู่เม

ทีลีน (Methylene, $-\text{CH}_2-$) ในสายโซ่ของตัวริเริ่มทำให้สามารถทนความร้อนได้สูง นอกจากนี้ ผู้วิจัยพบว่าการลดลงของน้ำหนักของตัวริเริ่มจากการให้ความร้อนจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของตัวริเริ่มแบบแมคโคร จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA พบว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครที่เตรียมได้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูง ส่งผลให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 10 กราฟการให้ความร้อนโดยเทคนิค DSC ของตัวริเริ่ม SnLL (a) และ SnCL (b) แบบแมคโคร ณ อัตราการให้ความร้อน $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

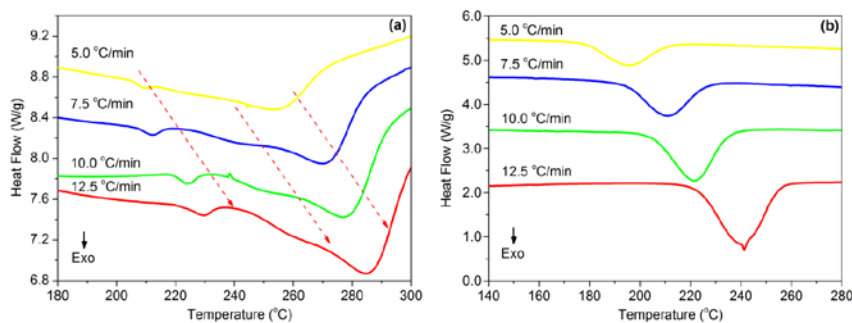


รูปที่ 11 กราฟการให้ความร้อนโดยเทคนิค TGA ของตัวริเริ่ม SnLL (a) และ SnCL (b) แบบแมคโคร ณ อัตราการให้ความร้อน $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ และอุณหพลศาสตร์ของพอลิเมโรไซเซนแบบเปิดวงของ เอปไซลอน-คาโพรแลกโตนที่ริเริ่มโดยทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิค DSC

3.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์โดยเทคนิค non-isothermal DSC

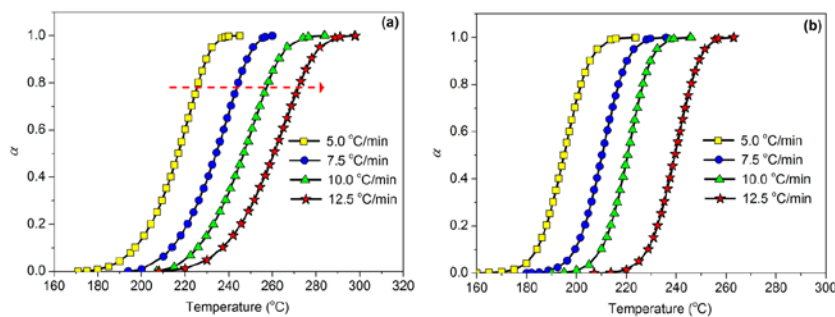
เมื่อทำการบ่งบอกคุณลักษณะของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครด้วยเทคนิคต่างๆเป็นที่เรียบร้อยแล้ว ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพการริเริ่มปฏิกิริยาของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครที่เตรียมได้ในพอลิเมโรไซเซนแบบเปิดวง (ROP) ของ ϵ -CL โดยใช้เทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) ผู้วิจัยได้ทำการเลือกใช้วิธีการให้ความร้อนแบบ Non-isothermal เนื่องจากเป็นวิธีที่มีความสะดวกและรวดเร็ว เทคนิค DSC เป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการติดตามการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมโรไซเซนแบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP) ของไซคลิกเอสเทอร์ได้โดยการติดตามความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปที่อุณหภูมิหรือเวลาต่างๆ เมื่อทำการตรวจวัดค่า Heat flow (dH/dT) ที่คายออกมาจากปฏิกิริยาพอลิเมโรไซเซนจะสามารถหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($d\alpha/dt$) และค่ามอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) ได้ กราฟการคายความร้อน DSC จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnLL8 ที่อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 °C/min ได้แสดงไว้ในรูปที่ 12 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อน ส่งผลทำให้กราฟของการคายความร้อน (Exotherm) กว้างขึ้น และเลื่อนไปยังช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการรายงานมาก่อน [6, 7]



รูปที่ 12 กราฟการคายความร้อน DSC จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 (a) และ SnLL8 (b) เข้มข้น 1.0 %w/w ที่อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 °C/min

จากผลการทดลองพบว่าระบบริเริ่ม SnLL สามารถริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมโรไซเซนแบบเปิดวงของ ϵ -CL อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากสามารถริเริ่มปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ใช้ในการทดลองได้ นอกจากนี้ผลการทดลองในรูปที่ 12 แสดงให้เห็นว่า SnLL8 มีความว่องไวมากกว่า SnLL4 เนื่องจาก polymerization exotherms เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ณ อัตราการให้ความร้อนเดียวกัน [6, 7] เมื่อทำการอินทิเกรตค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสามารถคำนวณค่า

มอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) ได้ซึ่งเป็นค่าที่สามารถใช้ในการเปรียบเทียบการดำเนินไปของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน กับ อุณหภูมิ สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnLL8 ที่อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 °C/min ได้แสดงไว้ในรูปที่ 13



รูปที่ 13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) กับอุณหภูมิ สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย 1.0 %w/w ของตัวริเริ่ม SnLL4 (a) และ SnLL8 (b) ที่อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 °C/min

จากผลการทดลองพบว่าค่ามอนอเมอร์คอนเวอร์ชันสำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnLL8 จะเข้าใกล้ 1 ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น [6] นอกจากนี้ค่ามอนอเมอร์คอนเวอร์ชันสำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย 1.0 %w/w ของตัวริเริ่ม SnLL8 จะเข้าใกล้ 1 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า SnLL4 ณ อัตราการให้ความร้อนเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL8 เกิดขึ้นและสิ้นสุดได้เร็วกว่า SnLL4 โดยทั่วไปแล้วอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($d\alpha/dt$) ที่ได้จากเทคนิค DSC มักจะถูกเขียนให้อยู่ในรูปของค่าคงที่อัตราและฟังก์ชันของมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน [8] ดังแสดงในสมการที่ (3)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

โดยที่ $k(T)$ คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิ และ $f(\alpha)$ คือ ฟังก์ชันของมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน โดยทั่วไปในทางจลนพลศาสตร์ค่า $k(T)$ สามารถเขียนแทนด้วยสมการของ Arrhenius ได้ดังแสดงในสมการที่ (4) [9]

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

โดยที่ A , E_a และ R คือ แฟคเตอร์ความถี่ของการชน (Frequency factor) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) และค่าคงที่ของแก๊ส (Universal gas constant) ตามลำดับ จากนั้นทำการแทนค่า $k(T)$ ในสมการที่ (4) เข้าไปในสมการที่ (3) จะได้สมการที่ (5)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

สมการอัตราที่แสดงในสมการที่ (5) มักจะถูกนำไปใช้งานในสภาวะ Isothermal และ Non-isothermal สำหรับสภาวะ Non-isothermal จะต้องนำค่าอัตราการให้ความร้อน (β) มาพิจารณาด้วยดังแสดงในสมการที่ (6) ดังนั้น ณ สภาวะอัตราการให้ความร้อนคงที่ สมการที่ (5) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการใหม่ดังแสดงในสมการที่ (7)

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) โดยทั่วไป ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาใน ROP ของไซคลิกเอสเทอร์สามารถทำการเปรียบเทียบได้โดยใช้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy, E_a) ผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบค่า E_a ที่การดำเนินไปของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่างๆกันโดยใช้วิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอล (Isoconventional method) [6] วิธีนี้สามารถตรวจสอบการแปรผันของค่า E_a กับมอนอเมอร์คอนเวอร์ชันได้ รวมถึงยังสามารถบ่งบอกถึงความซับซ้อนของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ เช่น เป็นปฏิกิริยาขั้นตอนเดียว (Single step) หรือ หลายขั้นตอน (Multiple step) เป็นต้น [4] เริ่มจากวิธีดิฟเฟอเรนเชียลไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ Friedman (Friedman differential isoconventional method) วิธีนี้จะไม่ใช้การประมาณค่าทางคณิตศาสตร์ใดๆ ดังแสดงในสมการที่ (8) [10]

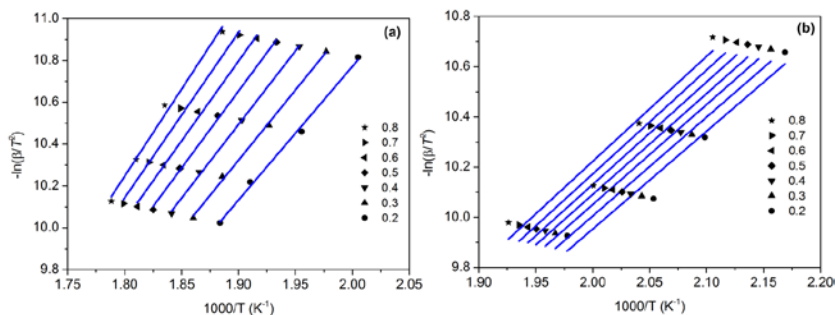
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (8)$$

โดยสัญลักษณ์ตัวห้อย α คือ ค่าของตัวแปร ณ มอนอเมอร์คอนเวอร์ชันหนึ่งๆ และตัวห้อย i คือ ข้อมูล ณ อัตราการให้ความร้อนใดๆ นอกจากวิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ Friedman คณะผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบข้อมูลการคำนวณกับวิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ Kissinger-Akahira-Sunose (Kissinger-Akahira-Sunose isoconventional method, KAS) [11, 12] วิธีนี้

จัดเป็นวิธีอินทิเกรตไอโซคอนเวอร์ชันนอล (Integrated isoconversional method) วิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ KAS จัดเป็นวิธีการคำนวณที่มีความถูกต้อง และเป็นที่ยอมรับใช้งานอย่างแพร่หลายในการคำนวณค่า E_a วิธีนี้จะใช้การประมาณค่าทางคณิตศาสตร์ของ Murray และ White (Murray and White mathematic approximation) [11-13] วิธีของ KAS จะเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\beta/T^2)$ กับ $1/T$ ดังแสดงในสมการที่ (9)

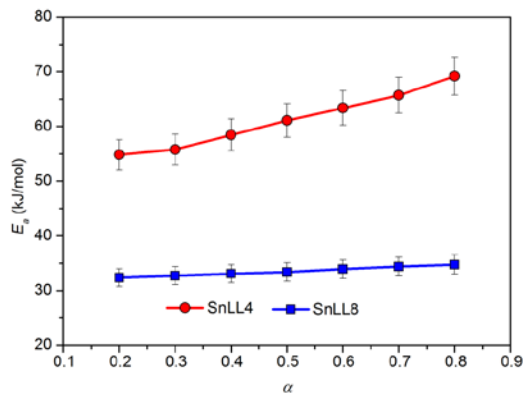
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{-RAf'(\alpha)}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

สำหรับการสนับสนุนผลการทดลองข้างต้นผู้วิจัยได้ทำการคำนวณค่า E_a โดยใช้วิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ KAS [11, 12] วิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ KAS มีพื้นฐานของความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่างอัตราการศึกษาความร้อน (β) และค่าการผกผันของอุณหภูมิ ($1/T$) ดังแสดงในสมการ (9) ค่า E_a ในขั้นตอนต่างๆ ของพอลิเมอไรเซชันสามารถหาได้จากความชันของการพล็อตกราฟระหว่าง $\ln(\beta/T^2)$ กับ $1000/T$ ณ มอนอเมอร์คอนเวอร์ชันต่างๆ กราฟของ KAS สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnLL8 ได้แสดงไว้ในรูปที่ 14



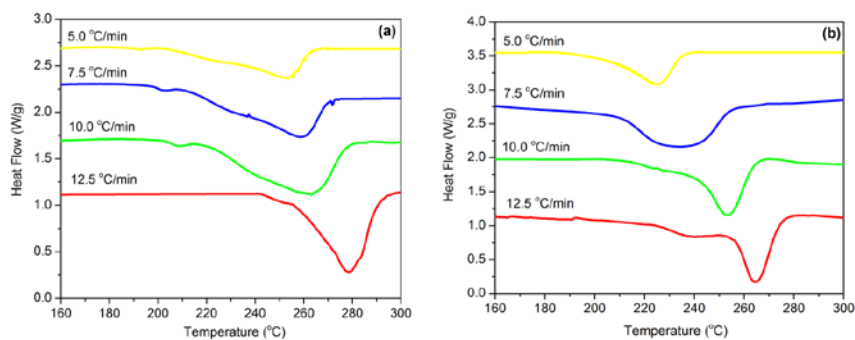
รูปที่ 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(\beta/T^2)$ กับ $1000/T$ ตามวิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ KAS สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 (a) และ SnLL8 (b)

จากผลการทดลองค่าของ E_a ที่คำนวณได้ ณ มอนอเมอร์คอนเวอร์ชันต่างๆ สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnLL8 ได้แสดงไว้ในรูปที่ 15 ค่า E_a ที่คำนวณได้จากวิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ KAS ณ มอนอเมอร์คอนเวอร์ชันต่างๆ ของ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 มีค่าสูงกว่า SnLL8 แสดงว่าอัตราการเกิด ROP มีค่าต่ำกว่า SnLL8 จากรูปที่ 15 ยังพบว่าแนวโน้มของค่า E_a จะเพิ่มขึ้นตามมอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน เนื่องจากในพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์จะมีความหนืดของของผสมที่เพิ่มขึ้นตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ดังนั้นจึงส่งผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อมอนอเมอร์คอนเวอร์ชันสูงขึ้น



รูปที่ 15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า E_a และ มอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnLL8

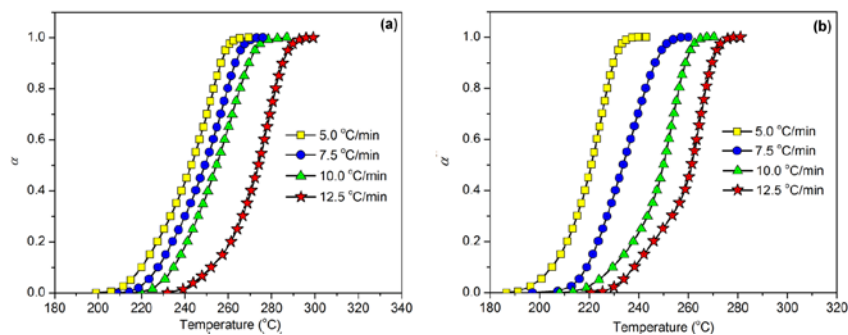
สำหรับกรณีระบบตัวริเริ่ม SnCL แบบแมคโคร ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวริเริ่ม SnCL ใน ROP ของ ϵ -CL โดยใช้เทคนิค DSC เช่นเดียวกับระบบ SnLL จากผลการทดลองผู้วิจัยพบว่าประสิทธิภาพของ SnCL จะต่ำกว่า SnLL เนื่องจากเมื่อทำการทดสอบโดยใช้ SnCL ที่มีความเข้มข้นเดียวกันกับ SnLL (1.0 %w/w) polymerization exotherms ที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิค่อนข้างสูง และไม่สมบูรณ์ (Incomplete exotherms) ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการเพิ่มความเข้มข้นของ SnCL เป็น 2.0 %w/w และได้ผลการทดลองดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 กราฟการคายความร้อน DSC จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnCL4 (a) และ SnCL8 (b) เข้มข้น 2.0 %w/w ที่อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 °C/min

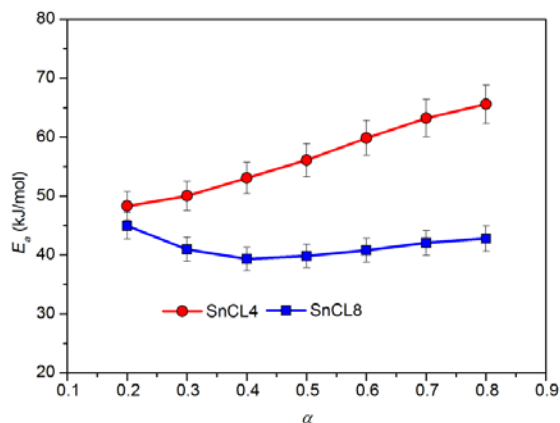
จากผลการทดลองพบว่า polymerization exotherms ที่ได้จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnCL4 และ SnCL8 จะเลื่อนไปยังช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น เมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น

เช่นเดียวกับกรณีของ SnLL จาก polymerization exotherms ที่ได้จากรูปที่ 16 สามารถคำนวณค่ามอดนเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) ได้และได้แสดงไว้ในรูปที่ 17



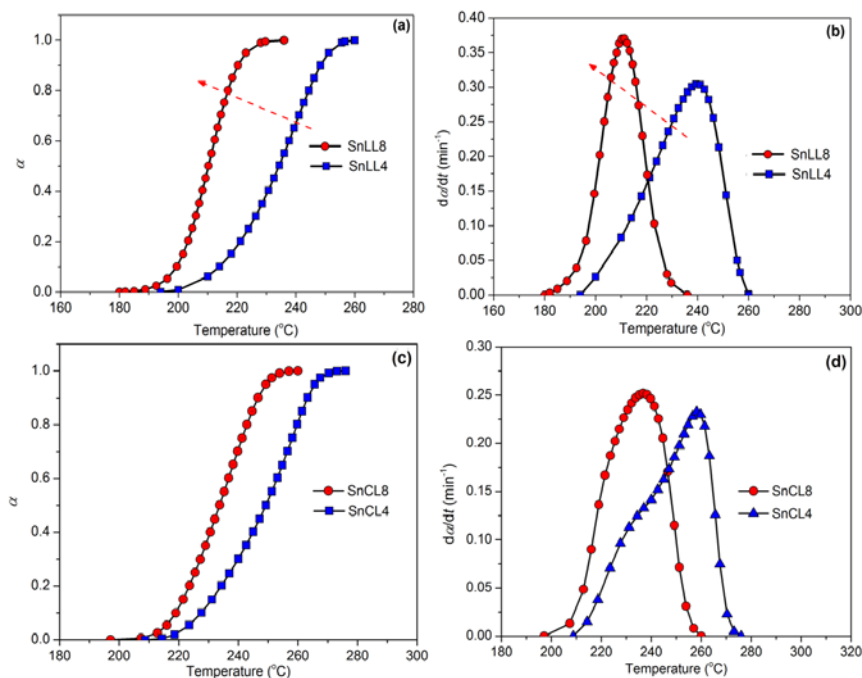
รูปที่ 17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดนเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) กับอุณหภูมิ สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย 2.0 %w/w SnCL4 (a) และ SnCL8 (b) ที่อัตราการให้ความร้อน 5.0 7.5 10.0 และ 12.5 °C/min

จากผลการทดลองพบว่าค่ามอดนเมอร์คอนเวอร์ชันสำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnCL4 และ SnCL8 จะเข้าใกล้ 1 ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับกรณีของ SnLL นอกจากนี้ค่ามอดนเมอร์คอนเวอร์ชันสำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย 2.0 %w/w ของตัวริเริ่ม SnCL8 จะเข้าใกล้ 1 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า SnCL4 ณ อัตราการให้ความร้อนเดียวกันแสดงให้เห็นว่า SnCL8 มีความว่องไวในการริเริ่มปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL สูงกว่า SnCL4 จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการคำนวณค่า E_a โดยใช้วิธีไอโซคอนเวอร์ชันนอลของ Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [11, 12] ดังแสดงในสมการที่ (9) ค่า E_a ที่คำนวณได้จากวิธีของ KAS ได้แสดงไว้ในรูปที่ 18



รูปที่ 18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า E_a และ มอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnCL4 และ SnCL8

จากผลการทดลองในรูปที่ 18 พบว่าค่าของ E_a สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย 2.0 %w/w ของ SnCL4 และ SnCL8 มีค่าใกล้เคียงกับตัวริเริ่ม SnLL แต่อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของ SnCL ที่ใช้มีค่าเป็น 2 เท่าของ SnLL แสดงว่าประสิทธิภาพของตัวริเริ่ม SnCL แบบแมคโครต่ำกว่า SnLL เพื่อให้มีความชัดเจนในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ SnLL และ SnCL ผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบค่ามอนอเมอร์คอนเวอร์ชัน (α) และอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($d\alpha/dt$) สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 SnLL8 SnCL4 และ SnCL8 ที่อัตราการให้ความร้อน 7.5 °C/min ดังแสดงในรูปที่ 19 จากผลการทดลองพบว่าค่ามอนอเมอร์คอนเวอร์ชันสำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnCL4 จะเข้าใกล้ 1 ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า SnLL8 และ SnCL8 (รูป 19(a) และ 19(c)) แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นและสิ้นสุดได้ช้ากว่า นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL8 และ SnCL8 มีค่าสูงกว่า SnLL4 และ SnCL4 (รูปที่ 19(b) และ 19(d)) ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับค่า E_a ที่คำนวณได้ตามที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้



รูปที่ 19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอนเมอร์คอนเวอร์ชัน และอัตราการเกิดปฏิกิริยา กับ อุณหภูมิ สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย 1.0 %w/w ของตัวริเริ่ม SnLL (a, b) และ 2.0 %w/w ของตัวริเริ่ม SnCL (c, d) ณ อัตราการให้ความร้อน 7.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.2 การศึกษาอุณหพลศาสตร์โดยเทคนิค non-isothermal DSC

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมา ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมตัวริเริ่มทิน (II) แบบแมคโคร และสามารถศึกษาอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ROP) ของ ϵ -CL ได้ ซึ่งผู้วิจัยพบว่าการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ ϵ -CL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร มีค่า E_a ของปฏิกิริยาลดลงเมื่อความเข้มข้นของพันธะ Sn-O ในตัวริเริ่มเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) โดยได้ทำการพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์ขึ้นมาซึ่งสามารถประยุกต์ใช้กับเทคนิค non-isothermal DSC ได้

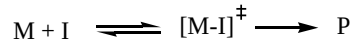
สำหรับการศึกษาทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ผู้วิจัยได้เคยรายงานเกี่ยวกับการศึกษาอุณหพลศาสตร์ของ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มไตร-เอ็น-บิวทิลทิน (IV) เอ็น-บิวทอกไซด์ ($n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$) โดยใช้เทคนิค Isothermal DSC [7] จากงานวิจัยดังกล่าว คณะผู้วิจัยสามารถคำนวณตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ได้ เช่น ค่าเอนโทรปี และเอนทัลปีกัมมันต์ของการเกิดสภาวะทรานซิชัน (Activation entropy and enthalpy, $\Delta S^\ddagger$ และ $\Delta H^\ddagger$) แต่

อย่างไรก็ตามในการติดตามปฏิกิริยาโดยเทคนิค Isothermal DSC ใช้เวลาค่อนข้างนาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยจะทำการพัฒนาสมการใหม่ที่สามารถใช้ในการคำนวณตัวแปรดังกล่าวได้อย่างสะดวกและรวดเร็วยิ่งขึ้น โดยใช้เทคนิค Non-isothermal DSC ในปัจจุบัน ได้มีนักวิจัยศึกษาเกี่ยวกับอุณหพลศาสตร์ของ ROP ของไซคลิกเอสเทอร์อยู่บ้าง Sedush และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาอุณหพลศาสตร์ของ ROP ของแอล-แลกไทด์ (L-lactide, LL) ที่ริเริ่มปฏิกิริยาโดยทิน(II) ออกโทเทท (Sn(Oct)₂) โดยเทคนิค Isothermal DSC และ ¹H-NMR ร่วมกัน ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นภายใต้สภาวะ Isothermal และตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์สามารถหาได้จากการใช้ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่สภาวะสมดุล ([M]_{eq}) โดยปกติค่า [M]_{eq} จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เมื่อทราบค่า [M]_{eq} สามารถคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี (ΔS) ได้ดังสมการที่ (10)

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - RT \ln[M]_{eq} \quad (10)$$

โดยที่ ΔH คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และ T คือ อุณหภูมิ แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวยังคงใช้เวลาในการหาค่าตัวแปรค่อนข้างนาน นอกจากนี้ Chrisholm และคณะ [15] ได้รายงานเกี่ยวกับการประมาณค่าตัวแปรกัมมันต์สำหรับ ROP ของ LL ที่ริเริ่มโดยทิน(IV) อัลคอกไซด์แบบต่างๆ โดยใช้เทคนิค ¹H-NMR เมื่อสามารถคำนวณค่าคงที่อัตรา (k) ได้จะสามารถคำนวณค่า ΔS[‡] และ ΔH[‡] ของสภาวะทรานซิชันได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง -lnk/T กับ 1/T ค่า ΔS[‡] ที่คำนวณได้สำหรับ ROP ของ LL ที่ริเริ่มโดยทิน(IV) อัลคอกไซด์ในงานวิจัยนี้มีค่าเป็นลบ (-210 J mol⁻¹ K⁻¹) ค่าดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสภาวะทรานซิชันของระบบค่อนข้างมีเสถียรภาพที่สูงมาก แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวใช้เทคนิค ¹H-NMR ในการติดตามปฏิกิริยาซึ่งจัดเป็นเทคนิคที่ใช้เวลาอย่างมากในการคำนวณตัวแปรทางจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์

ดังนั้นในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยต้องการที่จะพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์ขึ้นมาเพื่อใช้ในการคำนวณตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์สำหรับ ROP ของ ε-CL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครไดอย่างรวดเร็ว เนื่องจากตัวแปร ΔS[‡] และ ΔH[‡] จัดเป็นฟังก์ชันสภาวะ (State function) ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงกำหนดให้สภาวะเริ่มต้น คือ มอนอเมอร์ (M) และตัวริเริ่ม (I) สภาวะสุดท้าย คือ สภาวะทรานซิชันระหว่างมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Transition state, TS) จากนั้นคณะผู้วิจัยได้ประยุกต์ทฤษฎีสภาวะทรานซิชันไปยัง Non-isothermal DSC ในงานวิจัยนี้จะใช้สัญลักษณ์ **M** **I** **[M-I]**[‡] และ **P** แทน มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา สภาวะทรานซิชันระหว่างมอนอเมอร์และตัวริเริ่ม และพอลิเมอร์ ตามลำดับ ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ และตัวริเริ่มภายใต้สภาวะที่ปราศจากตัวทำละลายสามารถเขียนได้ดังสมการต่อไปนี้



จากรายงานที่มีมาก่อน [16] ตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์สำหรับการเกิดสภาวะทรานซิชันสามารถหาได้จากการพิจารณาค่าคงที่สมดุลของสภาวะทรานซิชัน ($K^\ddagger$) จากกลศาสตร์เชิงสถิติ (Statistical mechanics) ค่า $K^\ddagger$ สำหรับปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ และตัวริเริ่มเพื่อเกิดเป็นสภาวะทรานซิชันสามารถหาได้จากสมการที่ (11)

$$K^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_M Q_I} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

โดยที่ค่า $Q^\ddagger$ Q_M และ Q_I คือ ฟังก์ชันพาร์ทิชันต่อปริมาตรของสภาวะทรานซิชัน มอนอเมอร์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาตามลำดับ เมื่อทำการพิจารณาฟังก์ชันพาร์ทิชันในรูปของการสั่น (Vibration) การหมุน (Rotation) และการเคลื่อนที่ (Translation) สามารถหาค่าคงที่อัตรา (k) ได้ดังสมการที่ (12)

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_M Q_I} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

โดยที่ κ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่าน (Transmission coefficient) (โดยทั่วไปเท่ากับ 1) [16] k_B คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant) และ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) ทำการแทนค่าตัวแปรในสมการที่ (11) ลงไปในสมการที่ (12) จะได้

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (13)$$

ที่สภาวะสมดุล ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ ($\Delta G^\ddagger$) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (14)

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (14)$$

เมื่อทำการแทนค่าตัวแปรจากสมการที่ (14) ลงไปในสมการที่ (13) จะได้สมการสำหรับการคำนวณหาค่า k ดังแสดงในสมการที่ (15)

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (15)$$

จากนั้นทำการแทนค่า $\Delta G^\ddagger$ ในสมการที่ (15) ด้วย $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง k , $\Delta S^\ddagger$ และ $\Delta H^\ddagger$ ดังแสดงในสมการที่ (16)

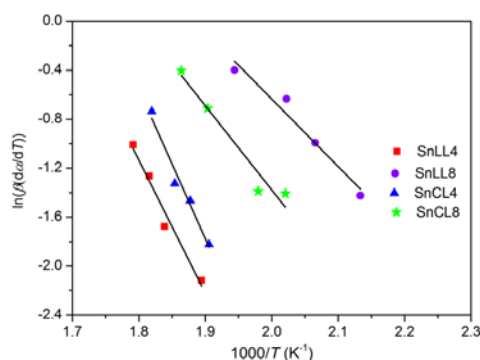
$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (16)$$

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจะนำค่า k ที่แสดงไว้ในสมการที่ (16) ไปประยุกต์ใช้ในการคำนวณตัวแปรกัมมันต์สำหรับ ROP ของ ε -CL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค non-isothermal DSC คณะผู้วิจัยได้ทำการแทนค่า $K(T)$ ที่แสดงในสมการที่ (3) ด้วยสมการที่ (16) จะได้สมการใหม่ที่สามารถใช้ในการคำนวณตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ที่สภาวะทรานซิชันของ ROP ของ ε -CL ได้ดังแสดงในสมการที่ (17) เมื่อทำการจัดรูปสมการที่ (17) จะสามารถคำนวณค่า $\Delta H^\ddagger$ และ $\Delta S^\ddagger$ ได้จากความชัน และจุดตัดของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln((d\alpha)/dT)_{\alpha,i}$ กับ $1/T_{\alpha,i}$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right)_{\alpha,i} = \ln\left[f(\alpha)\frac{k_B T}{h}\right] - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_{\alpha,i}} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (17)$$

สมการที่ (17) ที่ผู้วิจัยดัดแปลงขึ้นมาสามารถนำไปใช้คำนวณหาค่าตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ของสภาวะทรานซิชันของ ROP ของ ε -CL ได้อย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับเทคนิค Isothermal DSC และ $^1\text{H-NMR}$ การนำสมการที่ (17) ไปใช้งานจะมีลักษณะคล้ายคลึงกับ Friedman isoconversional method [10]

จากค่าความร้อนที่คายออกมาจากรูปที่ 12 และ 16 สามารถนำไปสู่การคำนวณค่าตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ได้ โดยทำการคำนวณค่าเอนทัลปีกัมมันต์ (Activation enthalpy, $\Delta H^\ddagger$) และเอนโทรปีกัมมันต์ (Activation entropy, $\Delta S^\ddagger$) โดยอาศัยสมการที่ (17) โดยผู้วิจัยจะเลือกใช้ข้อมูลหภูมิ ณ จุดที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด (Maximum rate) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln((d\alpha)/dT)$ กับ $1/T_p$ สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครได้แสดงไว้ในรูปที่ 20



รูปที่ 20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln((d\alpha)/dT)$ กับ $1/T_\alpha$ (สมการที่ (17)) สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

จากรูปที่ 20 ผู้วิจัยพบว่ากราฟที่ได้มีความเป็นเส้นตรงที่ดี โดยมีค่า $R^2 > 0.95$ และสามารถคำนวณค่า $\Delta H^\ddagger$ และ $\Delta S^\ddagger$ สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครได้ ดังแสดงในตารางที่ 4 จากผลการทดลองพบว่าสามารถคำนวณตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ได้อย่างรวดเร็วโดยอาศัยสมการที่ผู้วิจัยได้ทดลองดัดแปลงขึ้นมา ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการอธิบายถึงเสถียรภาพของสภาวะทรานซิชันที่เกิดขึ้นระหว่างมอนอเมอร์กับตัวริเริ่มปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 4 ค่า $\Delta H^\ddagger$ และ $\Delta S^\ddagger$ สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครที่หาจากเทคนิค Non-isothermal DSC

ตัวริเริ่ม	$\Delta H^\ddagger^a$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger^a$ (J/mol.K)
SnLL4	90.5	-79.0
SnLL8	48.1	-146.5
SnCL4	101.4	-54.3
SnCL8	57.1	-134.2

^a คำนวณจากสมการที่ (17)

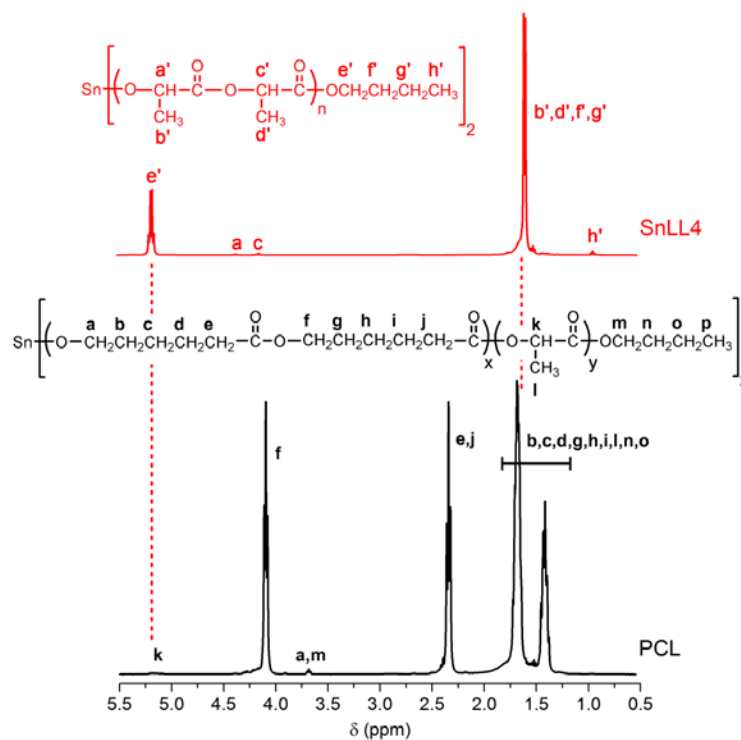
จากตารางที่ 4 พบว่าค่า $\Delta H^\ddagger$ ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 > SnLL8 และ SnCL4 > SnCL8 แสดงว่า ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 และ SnCL4 ต้องการใช้พลังงานในการสร้างสภาวะทรานซิชันมากกว่า จึงส่งผลให้อัตราการ

เกิดปฏิกิริยาลดลง นอกจากนั้ระบบตัวริเริ่ม SnLL จะมีค่า $\Delta H^\ddagger$ ต่ำกว่า SnCL แสดงว่าการสร้างสภาวะทรานซิชันของ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าตัวริเริ่ม SnCL ซึ่งมีความสอดคล้องกับข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่คำนวณได้ในหัวข้อที่ 3.2.1 เมื่อทำการพิจารณาค่า $\Delta S^\ddagger$ พบว่า ค่า $\Delta S^\ddagger$ สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครทั้งหมตมีค่าติดลบ (Negative value) แสดงว่าสภาวะทรานซิชันของ ϵ -CL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครมีความไม่เป็นระเบียบต่ำ และมีเสถียรภาพของสภาวะทรานซิชันสูง (High order transition state) และพบว่าค่า $\Delta S^\ddagger$ สำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL4 > SnLL8 และ SnCL4 > SnCL8 แสดงว่าปริมาณของพันธะ Sn-O ที่มีอยู่ในตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครมีผลต่อเสถียรภาพของสภาวะทรานซิชัน เมื่อปริมาณของ Sn-O ลดลงจะส่งผลทำให้ความสามารถในการโคออร์ดิเนชันระหว่างมอนอเมอร์และพันธะ Sn-O ของตัวริเริ่มปฏิกิริยาลดลง ส่งผลทำให้เสถียรภาพของสภาวะทรานซิชันลดลง และมีพลังงานสูงขึ้น

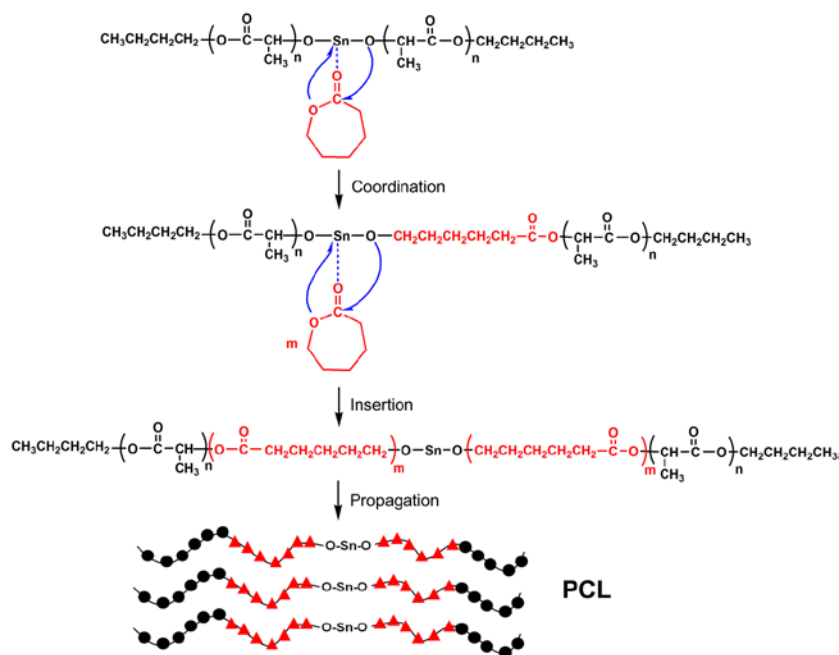
3.3 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

หลังจากที่ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาดังกล่าวถึงพฤติกรรมของตัวริเริ่มปฏิกิริยาของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) แบบแมคโครที่สังเคราะห์ขึ้นใน ROP ของ ϵ -CL โดยอาศัยข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ และอุณหภูมิศาสตร์ ผู้วิจัยพบว่าตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโครที่สังเคราะห์ขึ้นมาสามารถริเริ่มปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL ได้ จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษากลไกในการเกิดปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร โดยผู้วิจัยได้ใช้ตัวอย่างครูดพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำพอลิเมอร์ไรเซชันโดย DSC ที่อัตราการให้ความร้อน 10.0 °C/min มาทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดย $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของตัวอย่างพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 แบบแมคโครได้แสดงไว้ในรูปที่ 21 จากผลการทดลองในรูปที่ 21 ผู้วิจัยพบว่าในสายโซ่ของ PCL มีองค์ประกอบที่มาจากตัวริเริ่ม SnLL4 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของครูด PCL มีสัญญาณ multiplet ของ methylene proton ที่อยู่ติดกับพันธะ Sn-O ($-\text{Sn-O-CH}_2-$) ที่ 3.65 ppm (a,m) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ชี้ชัดว่าปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดผ่านการแทรกตัว (Insertion) ของมอนอเมอร์เข้าไปในพันธะ Sn-O ของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบแมคโคร นอกจากนี้ยังพบว่าจากการให้ความร้อนโดยเทคนิค DSC ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เพราะว่าตรวจพบสัญญาณ triplet ของ methylene proton ที่ติดกับออกซิเจนของหมู่คาร์บอนิลของสายโซ่ PCL ($-\text{COO-CH}_2-$) ที่ 4.15 ppm (f) และสัญญาณ triplet ของ methylene proton ที่ติดกับคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลของสายโซ่ PCL ($-\text{CH}_2-\text{COO}-$) ที่ 2.30 ppm (e,j) นอกจากนี้ยังตรวจพบสัญญาณ multiplet จาก methylene proton จากหมู่ปลายสายโซ่และภายในสายโซ่ PCL ในช่วงเคมีคัลชิฟ 1.30 – 1.60 ppm (b,c,d,g,h,i,l,n,o) ดังนั้นจากผลการทดลองดังกล่าวปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL แบบแมคโครน่าจะเกิดผ่านกลไกโคออร์ดิเนชัน-อินเซชัน (Coordination-insertion mechanism) เช่นเดียวกับระบบริเริ่มปฏิกิริยาโลหะอัลคอกไซด์ที่มีการรายงานมาก่อน [17, 18] ตามที่นำเสนอในรูปที่ 22 กลไกดังกล่าวเริ่มต้นจากการโคออร์ดิเนชัน

ระหว่าง ε -CL กับพันธะ Sn-O ของตัวริเริ่ม SnLL แบบแมคโคร จากนั้นออกซิเจนที่ติดกับอะตอมของ Sn จะเข้าทำปฏิกิริยาที่บริเวณคาร์บอนิลคาร์บอนส่งผลให้เกิดการเปิดวงตรงตำแหน่งพันธะเอซิล-ออกซิเจน (Acyl-oxygen bond cleavage) จากนั้นมอนอเมอร์ที่เปิดวงแล้วจะแทรกตัวเข้าไปตรงตำแหน่งพันธะ Sn-O แล้วจะเปลี่ยนไปเป็นสปีชีส์แผ่ขยาย (Propagating specie) จากนั้นขั้นตอนการแผ่ขยายของสายโซ่ (Propagation step) จะเกิดผ่านกลไกเดียวกัน โดยการแทรกตัวของมอนอเมอร์ไปยังพันธะ Sn-O ของสปีชีส์แผ่ขยาย เมื่อขั้นตอนการแผ่ขยายสายโซ่เกิดขึ้นสมบูรณ์จะได้พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL)



รูปที่ 21 400 MHz ^1H -NMR สเปกตรัมของตัวริเริ่ม SnLL4 แบบแมคโคร และ ครูด PCL ที่ได้จาก non-isothermal DSC พอลิเมอไรเซชันของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย 1.0 %w/w ของตัวริเริ่ม SnLL4 ณ อัตราการให้ความร้อน 10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$



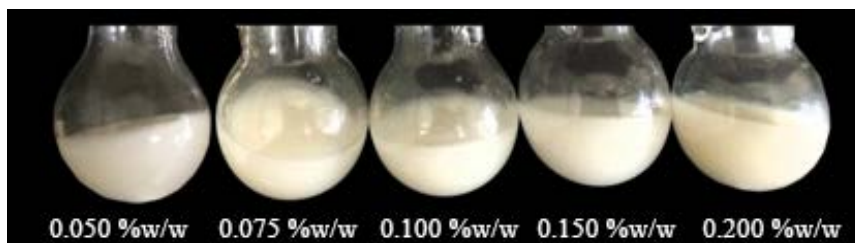
รูปที่ 22 กลไกโคออร์ดิเนชัน-อินเซชันสำหรับ ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL แบบแมคโคร

ดังนั้นจากผลการทดลองในหัวข้อที่ 3.2 และ 3.3 ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ อุณหพลศาสตร์ และกลไกของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม ทิน(II) แบบแมคโครเสร็จสิ้นเป็นที่เรียบร้อยแล้ว ในลำดับต่อไปผู้วิจัยจะทำการทดสอบประสิทธิภาพ ของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครในการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PCL) พอลิ (แอล-แลกไทด์) (PLL) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) (PLC) ผ่านพอลิ เมอไรเซชันแบบบัลค์ รวมถึงเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร กับ ระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Conventional initiating systems) เช่น ทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) และทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)/เอ็น-บิวทานอล ($n\text{Butanol}$, $n\text{BuOH}$)

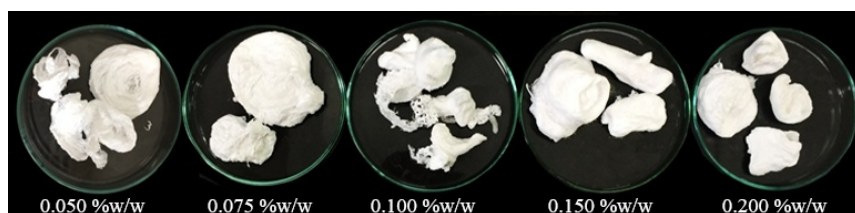
3.4 การสังเคราะห์ และการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) พอลิ(แอล-แลกไทด์) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

3.4.1 การสังเคราะห์ และการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

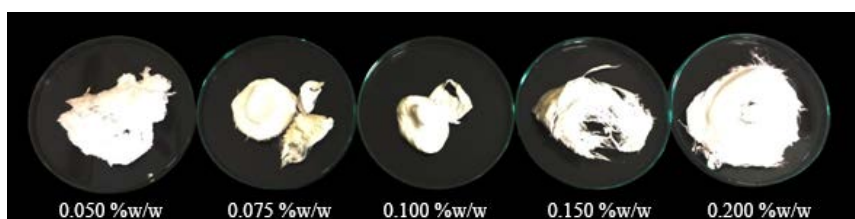
เมื่อผู้วิจัยทราบถึงพฤติกรรมการริเริ่มปฏิกิริยา ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร โดยการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ และอุณหพลศาสตร์ที่ได้ในหัวข้อที่ 3.2 รวมถึงเข้าใจกลไกในการเกิดปฏิกิริยา (หัวข้อที่ 3.3) จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ซึ่งเป็นการทดสอบความเป็นไปได้ในการนำตัวริเริ่มปฏิกิริยาไปใช้ประโยชน์ ผู้วิจัยจะทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ปราศจากตัวทำละลายอินทรีย์ โดยผู้วิจัยได้เริ่มทำการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) (PCL) โดยการผสม ϵ -CL ปริมาณ 4 g กับตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโครที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.050 0.075 0.100 0.150 และ 0.200 %w/w ในขวดกันกลมขนาด 10 mL ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนภายใน Glove box (LABCONCO) จากนั้นทำการปิดขวดแล้วนำไปจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา 48 ชั่วโมงจะได้ PCL ชนิดครูดที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาวและเหลืองอ่อนดังแสดงในรูปที่ 23 จากนั้นนำพอลิเมอร์เหล่านี้มาละลายในคลอโรฟอร์มแล้วทำการตกตะกอนในเมทานอลเย็นจะได้ PCL ที่บริสุทธิ์ โดยมีลักษณะทางกายภาพเป็นเส้นใยของแข็งสีขาวที่เหนียว ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่า 5.0×10^4 ตัวอย่างของ PCL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จากการใช้ SnLL4 และ SnCL4 แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาได้แสดงไว้ในรูปที่ 24 และ 25 ตามลำดับ จากนั้นผู้วิจัยได้การวิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุล และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ PCL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค GPC และผลการวิเคราะห์ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 5



รูปที่ 23 พอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) ชนิดครูดที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 แบบแมคโครที่มีความเข้มข้นต่างๆ ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง



รูปที่ 24 พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 แบบแมคโครที่ความเข้มข้นต่างๆ ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง



รูปที่ 25 พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnCL4 แบบแมคโครที่ความเข้มข้นต่างๆ ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง

ตารางที่ 5 คำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (*MWD*) และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของพอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน) บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnCL4 แบบแมคโคร ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง

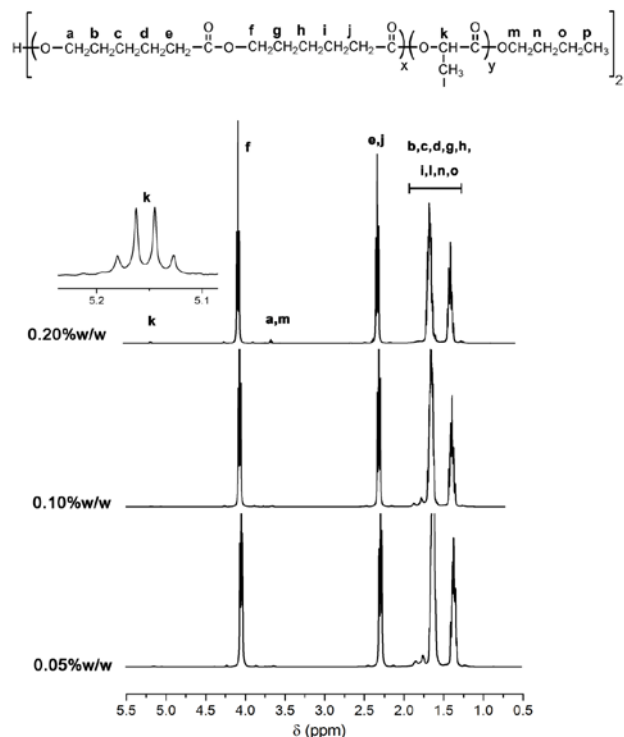
ตัวริเริ่ม	[I] (%w/w)	$M_{n,GPC}^a$	$M_{w,GPC}^a$	MWD^a	% yield ^b
SnLL4	0.050	6.3×10^5	1.1×10^6	1.65	78
	0.075	2.6×10^5	4.2×10^5	1.58	88
	0.100	1.5×10^5	2.7×10^5	1.73	90
	0.150	1.3×10^5	2.2×10^5	1.76	82
	0.200	6.6×10^4	1.0×10^5	1.52	90
SnCL4	0.050	7.1×10^4	8.8×10^4	1.24	65
	0.075	6.1×10^4	1.0×10^5	1.70	81
	0.100	1.4×10^5	2.3×10^5	1.66	66
	0.150	6.2×10^4	1.1×10^5	1.72	75
	0.200	1.3×10^5	2.1×10^5	1.66	94

^a หากจากเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวชะ และทำการเทียบมาตรฐานโดยพอลิสไตรีน

^b ปริมาณของพอลิเมอร์ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในเมทานอล แล้วผ่านการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศจนน้ำหนักคงที่

จากการวิเคราะห์ข้อมูลทางโครมาโทกราฟีโดยเทคนิค GPC ผู้วิจัยพบว่าตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnCL4 แบบแมคโครจัดเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงมาก เพราะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในส่วนของการคำนวณตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ และยังสามารถใช้ในการผลิตพอลิเอสเตอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ จากตารางที่ 5 พบว่าตัวริเริ่ม SnLL4 จะให้ PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่า SnCL4 โดย PCL ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_w) สูงที่สุดเท่ากับ 6.3×10^5 และ 1.1×10^6 ตามลำดับ และสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้ค่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ PCL อยู่ในช่วง 66 – 94% นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของ PCL จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มลดลง [3, 6] ซึ่งเป็นสิ่งที่พบได้โดยทั่วไปในพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเตอร์ และค่า MWD ของ PCL ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 1.24 – 1.76 แสดงให้เห็นว่ายังคงมีปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน (Transesterification) เกิดขึ้นเล็กน้อย ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูง และใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน จากผลการทดลองยังพบว่าตัวริเริ่มระบบ SnLL ควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้ดีกว่าระบบ SnCL หลังจากที่เราทราบข้อมูลเกี่ยวกับประสิทธิภาพของตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL แบบแมคโครในการสังเคราะห์ PCL ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์แล้ว ผู้วิจัยได้ทำการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของ PCL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ตัวอย่างของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PCL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จากการใช้ SnLL4 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาได้แสดงไว้ในรูปที่ 26

จากรูปที่ 26 ผู้วิจัยตรวจพบสัญญาณ multiplet ของเมทิลีนโปรตอนในสายโซ่ PCL และหมู่ปลายนิวทอกไซด์ในช่วง 1.30-1.60 ppm (b,c,d,g,h,i,l,n,o) สัญญาณ triplet ของ methylene proton ที่ติดกับคาร์บอนิลคาร์บอนของสายโซ่ PCL ที่ 2.30 ppm (e,j) สัญญาณ multiplet ของ methylene proton ที่ติดกับออกซิเจนของหมู่ปลายสายโซ่ที่ 3.65 ppm (a,m) ซึ่งสัญญาณดังกล่าว ณ ตำแหน่ง a,m ตรวจพบเฉพาะ PCL ที่สังเคราะห์จาก SnLL4 ที่ความเข้มข้น 0.200 %w/w เพราะว่า PCL ที่สังเคราะห์จาก SnLL4 ที่ความเข้มข้นอื่น ๆ มีสายโซ่ที่ยาวมากจนเกิดการทับสัญญาณของหมู่ปลายทำให้ไม่พบสัญญาณดังกล่าวในกรณีของ SnLL4 ที่ความเข้มข้น 0.050 และ 0.075 %w/w นอกจากนี้ยังตรวจพบสัญญาณ triplet ของ methylene proton ที่อยู่ติดกับคาร์บอนิลออกซิเจนในสายในสายโซ่ PCL ที่ 4.15 ppm (f) และสัญญาณ quartet ของ methine proton ที่มาจากสายโซ่พอลิแลกไทด์ที่ 5.15 ppm (k) สำหรับ PCL ที่สังเคราะห์จาก SnLL4 ที่ความเข้มข้น 0.200 %w/w จากผลการทดลองที่ได้ในรูปที่ 26 ผู้วิจัยพบว่าตำแหน่งของสัญญาณต่างๆที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ มีความสอดคล้องกับโครงสร้างของ PCL ที่สังเคราะห์ได้

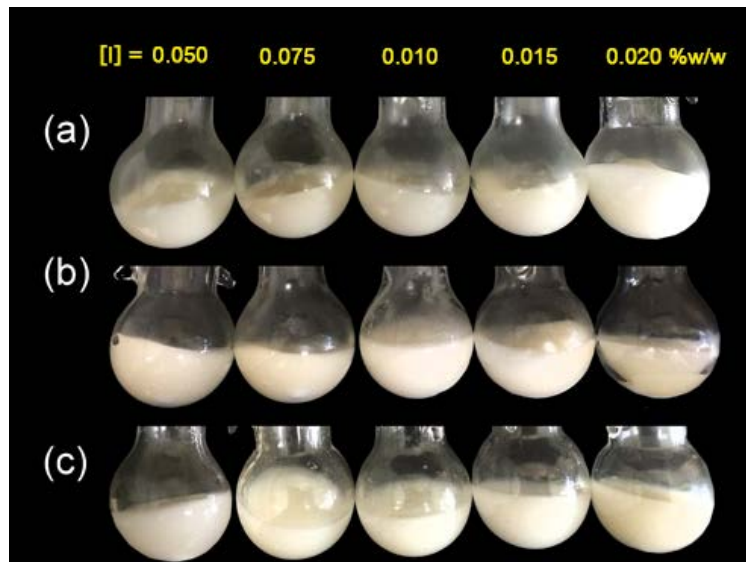


รูปที่ 26 400 MHz ^1H -NMR สเปกตรัมของ PCL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 แบบแมคโครที่ความเข้มข้นต่างๆ ณ อุณหภูมิ 150°C เวลา 48 ชั่วโมง

3.4.2 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร กับตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) และทิน(II) ออกโทเอท/เอ็น-บิวทานอล ($\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$) ในการสังเคราะห์พอลิ(เอปไซลอน-คาโพรแลกโตน)

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมาผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ PCL น้ำหนักโมเลกุลสูง ($M_n > 1.0 \times 10^5$) ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลด์โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ในลำดับต่อจากนี้ไปผู้วิจัยได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครกับระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยมใช้โดยทั่วไปในการสังเคราะห์ PCL ได้แก่ ทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) และทิน(II) ออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)/เอ็น-บิวทานอล (n -Butanol, $n\text{BuOH}$) ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ PCL โดยทำการผสม ϵ -CL ปริมาณ 4 g กับตัวริเริ่ม SnLL4 SnCL4 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$ ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.050 0.075 0.100 0.150 และ 0.200 %w/w ในขวดก้นกลมขนาด 10 mL ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนภายใน Glove box (LABCONCO) จากนั้นทำการปิดขวดแล้วนำไปจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน

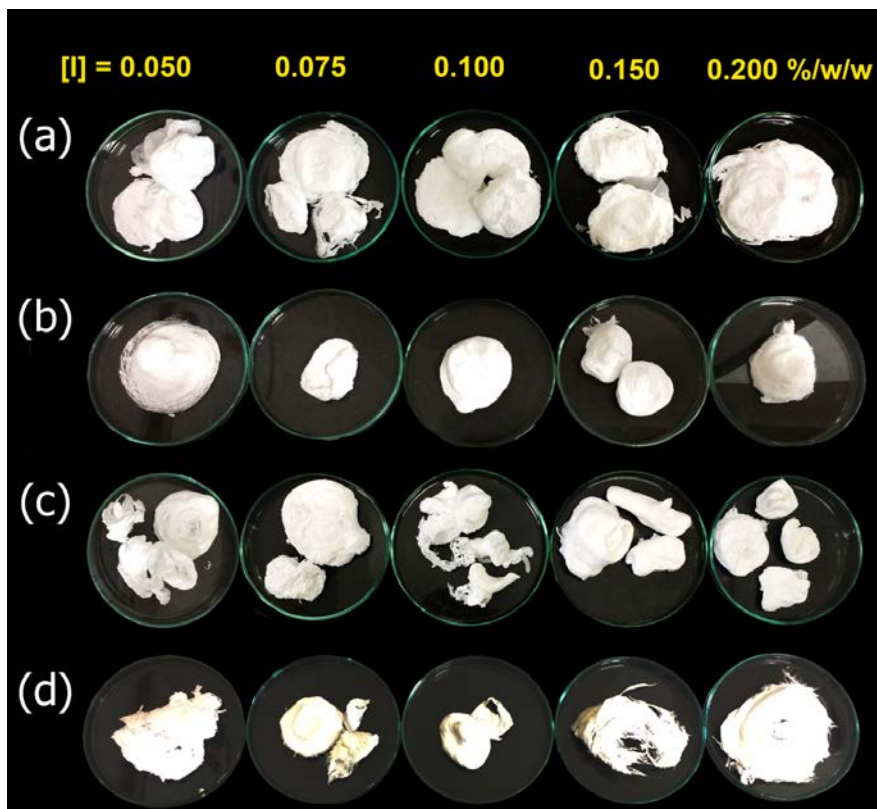
(Silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา 48 ชั่วโมงจะได้ PCL ชนิดครูดที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาวและเหลืองอ่อน เช่นเดียวกับผลการทดลองในหัวข้อที่ 3.4 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ชนิดครูดได้แสดงไว้ในรูปที่ 27



รูปที่ 27 ตัวอย่างพอลิ(เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน) ชนิดครูดที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่างๆ ที่ความเข้มข้น 0.050 0.075 0.100 0.150 และ 0.200 %w/w ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง: (a) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (b) $\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$ และ (c) SnLL4

เมื่อนำพอลิเมอร์เหล่านี้ (รูปที่ 27) มาละลายในคลอโรฟอร์มแล้วทำการตกตะกอนในเมทานอลเย็นจะได้ PCL บริสุทธิ์ โดยมีลักษณะทางกายภาพเป็นเส้นใยของแข็งสีขาวที่เหนียวดังแสดงไว้ในรูปที่ 28 หลังจากที่ได้ PCL ที่บริสุทธิ์แล้วผู้วิจัยได้ทำการหาค่าน้ำหนักโมเลกุล ค่า MWD โดยเทคนิค GPC และได้รวบรวมผลการทดลองไว้ในตารางที่ 6 จากตารางที่ 6 พบว่าค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และน้ำหนัก (Number average (M_n) and weight average (M_w) molecular weight) ของ PCL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก SnLL4 และ SnCL4 มีค่าสูงกว่าระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้โดยทั่วไป (Conventional initiating systems) โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวริเริ่ม SnLL4 แบบแมคโครให้ PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงถึง 6.3×10^5 แต่อย่างไรก็ตาม %yield ของ PCL ที่สังเคราะห์จากตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครในบางสภาวะมีค่าต่ำกว่า $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$ อาจจะมีผลมาจากกการที่โครงสร้างของตัวริเริ่มแบบแมคโครที่มีขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$ ส่งผลทำให้การควบคุมปฏิกิริยาทำได้ยากขึ้น โดยรวมแล้ว %yield ของ PCL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างสูง

นอกจากนี้ค่า MWD ของ PCL ทั้งหมดมีค่าต่ำกว่า 2 แสดงว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นไม่มาก



รูปที่ 28 ตัวอย่างพอลิ(ε-ไคลลอน-คาโพรแลกโตน) ชนิดบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ε-CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่างๆ ที่ความเข้มข้น 0.050 0.075 0.100 0.150 และ 0.200 %w/w ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง: (a) Sn(Oct)₂ (b) Sn(Oct)₂/nBuOH (c) SnLL4 และ (d) SnCL4

ดังนั้นงานวิจัยดังกล่าวประสบความสำเร็จในการพัฒนาตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) แบบแมคโครที่มีประสิทธิภาพสูงในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยมีประสิทธิภาพไม่ด้อยไปกว่าระบบริเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้โดยทั่วไป (Conventional initiating systems) ในลำดับต่อไปผู้วิจัยจะทำการทดลองสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) โดยใช้สภาวะการสังเคราะห์เดียวกันกับ PCL โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) แบบแมคโคร ผู้วิจัย

ต้องการทราบว่าสามารถสังเคราะห์ PLL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยใช้ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครได้หรือไม่

ตารางที่ 6 คำนำน้หนักโมเลกุลเฉลี่ย ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของพอลิ(เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน) บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 SnCL4 Sn(Oct)₂ และ Sn(Oct)₂/*n*BuOH ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง

ตัวริเริ่ม	[I] (%w/w)	$M_{n, GPC}^a$	$M_{w, GPC}^a$	MWD ^a	% yield ^b
SnLL4	0.050	6.3×10^5	1.1×10^6	1.65	78
	0.075	2.6×10^5	4.2×10^5	1.58	88
	0.100	1.5×10^5	2.7×10^5	1.73	90
	0.150	1.3×10^5	2.2×10^5	1.76	82
	0.200	6.6×10^4	1.0×10^5	1.52	90
SnCL4	0.050	7.1×10^4	8.8×10^4	1.24	65
	0.075	6.1×10^4	1.0×10^5	1.70	81
	0.100	1.4×10^5	2.3×10^5	1.66	66
	0.150	6.2×10^4	1.1×10^5	1.72	75
	0.200	1.3×10^5	2.1×10^5	1.66	94
Sn(Oct) ₂	0.050	6.3×10^4	1.2×10^5	1.91	89
	0.075	6.5×10^4	1.2×10^5	1.81	89
	0.100	6.4×10^4	1.2×10^5	1.84	89
	0.150	4.4×10^4	8.7×10^4	1.98	88
	0.200	5.3×10^4	1.0×10^5	1.96	89
Sn(Oct) ₂ / <i>n</i> BuOH	0.050	6.9×10^4	1.2×10^5	1.69	92
	0.075	6.3×10^4	1.1×10^5	1.82	88
	0.100	7.0×10^4	1.2×10^5	1.71	89
	0.150	5.9×10^4	9.3×10^4	1.58	95
	0.200	1.5×10^4	2.9×10^4	1.89	84

^a หาจากเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวชะ และทำการเทียบมาตรฐานโดยพอลิสไตรีน

^b ปริมาณของพอลิเมอร์ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในเมทานอล แล้วผ่านการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศจนน้ำหนักคงที่

3.4.3 การสังเคราะห์ และบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิ(แอล-แลกไทด์) ผ่านพอลิเมอไรเซชันแบบบัลคโดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

หลังจากที่ผู้วิจัยได้ทดสอบประสิทธิภาพของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร ในการสังเคราะห์ PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงแล้ว ผู้วิจัยจะทำการทดลองสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลกไทด์) (PLL) โดยใช้สภาวะการสังเคราะห์เดียวกันกับ PCL โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) แบบแมคโคร ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ PLL โดยทำการผสมแอล-แลกไทด์ (LL) ปริมาณ 4 กรัมกับตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnCL4 ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.050 0.075 0.100 และ 0.200 %w/w ในขวดกันลมขนาด 10 mL ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนภายใน Glove box (LABCONCO) จากนั้นทำการปิดขวดแล้วนำไปจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา 48 ชั่วโมงจะได้ PLL ชนิดครูดที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาวและเหลืองอ่อน จากนั้นนำพอลิเมอร์เหล่านี้มาละลายในคลอโรฟอร์มแล้วทำการตกตะกอนในเมทานอลเย็นจะได้ PLL ที่บริสุทธิ์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ PCL โดย PLL ที่สังเคราะห์จาก SnLL4 มีลักษณะทางกายภาพเป็นเส้นใยของแข็งสีขาวที่เหนียว ส่วน PLL ที่สังเคราะห์จาก SnCL4 มีลักษณะเป็นผงสีขาว จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการหาค่าน้ำหนักโมเลกุล MWD ของ PLL บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค GPC ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของพอลิ(แอล-แลกไทด์) บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ LL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 และ SnCL4 แบบแมคโคร ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง

ตัวริเริ่ม	[I] (%w/w)	$M_{n, GPC}^a$	$M_{w, GPC}^a$	MWD ^a	% yield ^b
SnLL4	0.050	7.1×10^4	8.6×10^4	1.22	62
	0.075	8.8×10^4	1.2×10^5	1.34	80
	0.100	5.8×10^4	9.8×10^4	1.68	89
	0.200	1.0×10^4	1.7×10^5	1.69	95
SnCL4	0.050	9.3×10^3	1.1×10^4	1.17	43
	0.075	9.7×10^3	1.2×10^4	1.19	45
	0.100	1.1×10^4	1.3×10^4	1.24	61
	0.200	1.3×10^4	1.7×10^4	1.28	80

^a หาจากเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวชะ และทำการเทียบมาตรฐานโดยพอลิสไตรีน

^b ปริมาณของพอลิเมอร์ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในเมทานอล แล้วผ่านการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศจนน้ำหนักคงที่

จากผลการทดลองในตารางที่ 7 พบว่าสามารถสังเคราะห์ PLL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($> 5.0 \times 10^4$) ได้โดยการใช้ SnLL4 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ROP ของ LL ผ่านพอลิเอไมด์โรเซชันแบบบัลค์ นอกจากนี้ PLL ที่สังเคราะห์ได้จาก SnLL4 มีน้ำหนักโมเลกุล และ %yield ที่สูงกว่า SnCL4 เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ PCL (ตารางที่ 5) นอกจากนี้ผู้วิจัยยังพบว่าค่า MWD ของ PLL ที่สังเคราะห์ได้มีค่าต่ำกว่า PCL ผู้วิจัยคาดว่าน่าจะเกิดจากการที่มอนอเมอร์ LL มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเอไมด์โรเซชันมากกว่า ϵ -CL แต่อย่างไรก็ตาม PLL ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ PCL ทั้งนี้จะเกิดจากการที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูง และใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน ซึ่งอาจทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนของ PLL

3.4.4 การสังเคราะห์ และการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอป/ไซลอน-คาโปรแลกโตน) ผ่านพอลิเอไมด์โรเซชันแบบบัลค์โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

หลังจากที่ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ PCL และ PLL ผ่านพอลิเอไมด์โรเซชันแบบบัลค์ของ ϵ -CL และ LL โดยใช้ SnLL4 และ SnCL4 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาแล้ว ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบความเป็นไปได้ในการใช้ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครในการสังเคราะห์โคพอลิเอสเตอร์ระหว่างมอนอเมอร์ ϵ -CL และ LL ผ่านสภาวะเดียวกันกับการสังเคราะห์ PCL และ PLL โดยผู้วิจัยได้ทำการทดลองสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอป/ไซลอน-คาโปรแลกโตน) (PLC) โดยใช้สัดส่วนของมอนอเมอร์ในเฟสระหว่าง LL ต่อ ϵ -CL เท่ากับ 50:50 และ 70:30 โดยโมล โดยผู้วิจัยจะทำการผสม LL และ ϵ -CL ในขวดก้นกลมโดยมีน้ำหนักรวมเท่ากับ 4 g จากนั้นทำการเติมตัวริเริ่ม SnLL4 เข้มข้น 0.100 %w/w เข้าไปในขวดก้นกลมขนาด 10 mL ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนภายใน Glove box (LABCONCO) จากนั้นทำการปิดขวดแล้วนำไปจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา 48 ชั่วโมงจะได้ PLC ชนิดครูดที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว จากนั้นนำ PLC ที่ได้มาละลายในคลอโรฟอร์มแล้วทำการตกตะกอนในเมทานอลเย็นจะได้ PLC ที่บริสุทธิ์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ PCL และ PLL โดยจากการทดลองพบว่า PLC ที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 29 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครอาจจะไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในการสังเคราะห์โคพอลิเอสเตอร์ระหว่าง LL กับ ϵ -CL จากนั้นผู้วิจัยได้นำ PLC บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการวิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุล และค่า MWD โดยเทคนิค GPC ซึ่งได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 8



รูปที่ 29 พอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน) ชนิดบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ LL และ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 เข้มข้น 0.100 %w/w ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง: (a) PLC50/50 และ (b) PLC70/30

ตารางที่ 8 คำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) และ เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอป/ไซลอน-คาโพรแลกโตน) บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ LL และ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 เข้มข้น 0.100 %w/w ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง

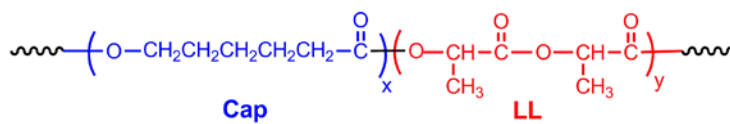
พอลิเมอร์	$M_{n, GPC}^a$	$M_{w, GPC}^a$	MWD ^a	% yield ^b
PLC50/50	1.5×10^4	2.3×10^4	1.53	68
PLC70/30	1.3×10^4	2.1×10^4	1.61	80

^a หาจากเทคนิค GPC โดยใช้ THF เป็นตัวชะ และทำการเทียบมาตรฐานโดยพอลิสไตรีน

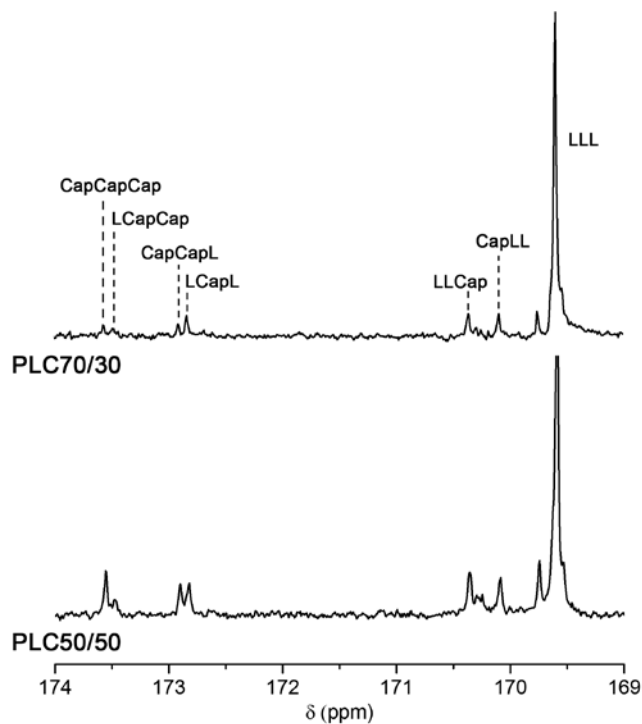
^b ปริมาณของพอลิเมอร์ที่ได้หลังจากการตกตะกอนในเมทานอล แล้วผ่านการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศจนน้ำหนักคงที่

จากผลการทดลองที่ได้ พบว่าตัวริเริ่ม SnLL4 สามารถผลิต PLC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า PCL และ PLL นอกเหนือจากนั้นพอลิเมอร์ที่ได้อีกยังมีค่า MWD 1.53-1.61 ซึ่งก็ยังคงแสดงให้เห็นว่ายังคงมีปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดขึ้น สาเหตุที่ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ค่อนข้างต่ำอาจจะเป็นเพราะการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูง และใช้เวลานาน ซึ่งไม่เหมาะสมสำหรับระบบมอนอเมอร์ LL แต่อย่างไรก็ตามก็ยังคงมีความจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูง เพราะตัวริเริ่ม SnLL แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ช้า ถ้าใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ต่ำเกินไปอาจจะมีผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้ามาก และไม่ได้พอลิเมอร์ตามต้องการ หลังจากที่ได้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุล และค่า MWD ของ

PLC ที่สังเคราะห์ได้แล้ว จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ถึงโครงสร้างทางเคมีของ PLC ที่สังเคราะห์ได้ รวมถึงวิเคราะห์องค์ประกอบของสายโซ่ (Composition) PLC ว่ามีความสอดคล้องกับสัดส่วนของมอนอเมอร์ในฟีดหรือไม่ โดยอาศัยเทคนิค คาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^{13}C -NMR) ก่อนทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ PLC ผู้วิจัยได้ใช้สัญลักษณ์ LL และ Cap แทน lactidyl unit และ caproyl unit ในสายโซ่ PLC ที่มาจากมอนอเมอร์ LL และ ϵ -CL ดังแสดงในรูปที่ 30 และ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLC ได้แสดงไว้ในรูปที่ 31



รูปที่ 30 โครงสร้างเคมีอย่างง่ายของ PLC แสดง caproyl และ lactidyl unit



รูปที่ 31 100 MHz ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโปรแลกโตน) ชนิดบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ LL และ ϵ -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL_4 เข้มข้น 0.100 %w/w ณ อุณหภูมิ 150 $^{\circ}\text{C}$ เวลา 48 ชั่วโมง

จากผลการทดลองในรูปที่ 31 ผู้วิจัยพบว่าสัญญาณของ ^{13}C -NMR สำหรับ PLC50/50 มีความใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Nalampang และคณะ [19] นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำการวิเคราะห์สัญญาณ ^{13}C -NMR ที่ได้ในรูปที่ 30 โดยการวิเคราะห์เชิงสถิติ (Statistical analysis) ตามผลการวิจัยที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยของ Nalampang และคณะ [19] โดยผู้วิจัยจะทำการคำนวณค่าความยาวเฉลี่ยโดยจำนวนของ lactidyl (I_{LL}^e) และ caproyl (I_{Cap}^e) unit โดยใช้สมการที่ (18) และ (19) ตามลำดับ

$$I_{LL}^e = \frac{1}{2} \left[\frac{I_{LLL} + (I_{LLCap} + I_{CapLL}) / 2}{(I_{LLCap} + I_{CapLL}) / 2 + I_{CapLCap}} + 1 \right] \quad (18)$$

$$I_{Cap}^e = \frac{I_{CapCapCap} + I_{LCapCap}}{I_{CapCapL} + I_{LCapL}} + 1 \quad (19)$$

โดยที่ I คือ ค่าอินทิกรัลของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมตามตำแหน่งของสัญญาณต่างๆในรูปที่ 30 นอกจากนี้ยังสามารถเปรียบเทียบกับค่าความยาวเฉลี่ยโดยจำนวนของ lactidyl และ caproyl unit ในกรณีที่มีการกระจายตัวแบบ random ดังสมการที่ (20) และ (21)

$$I_{LL}^R = \frac{(k+1)}{2k} \quad (20)$$

$$I_{Cap}^e = k + 1 \quad (21)$$

โดยที่ k มีค่าเท่ากับ $[\text{Cap}]/[\text{L}]$ จากนั้นจะสามารถคำนวณค่าดีกรีของการสุ่ม (Degree of randomness, R) ในสายโซ่พอลิเมอร์ได้ดังแสดงในสมการที่ (22) โดยที่ค่า R เข้าใกล้ 0 แสดงว่าลำดับการต่อกันของหน่วยซ้ำในโคพอลิเมอร์จะเป็นแบบไดบล็อกโคพอลิเมอร์ (Diblock copolymer) แต่ถ้าค่า R เข้าใกล้ 1 แสดงว่าลำดับการต่อกันของหน่วยซ้ำในโคพอลิเมอร์จะเป็นแบบสุ่ม (Random copolymer)

$$R = \frac{I_{Cap}^R}{I_{Cap}^e} \quad (22)$$

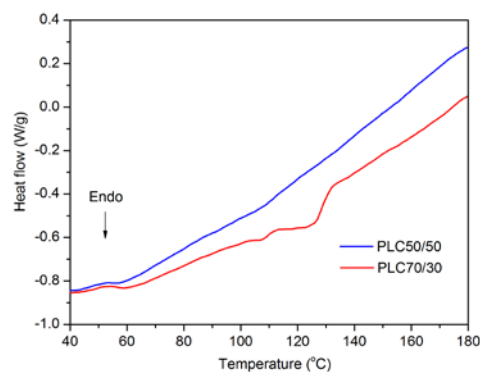
ค่าตัวแปรต่างๆที่ได้จากการพิจารณาทางสถิติ ผู้วิจัยได้ทำการรวบรวมไว้ในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 การวิเคราะห์ทางสถิติสำหรับ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLC ที่สังเคราะห์จาก ROP ของ LL และ ε -CL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnLL4 เข้มข้น 0.100 %w/w ณ อุณหภูมิ 150 °C เวลา 48 ชั่วโมง

พอลิเมอร์	f_{LL}^a	F_{LL}^b	f_{LL}^c	f_{Cap}^d	R^e
PLC50/50	0.5	0.8	4.98	1.85	0.68
PLC70/30	0.5	0.9	8.88	1.71	0.65

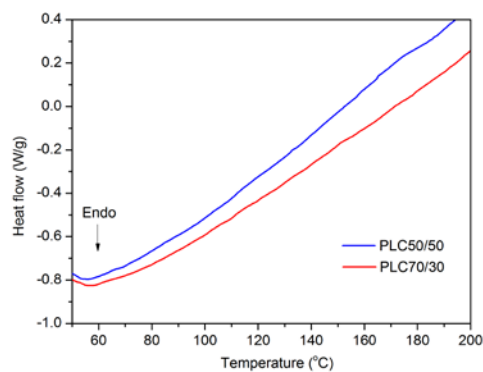
- ^a สัดส่วนโดยโมลของ LL ในมอนอเมอร์ฟีด ^b สัดส่วนโดยโมลของ LL ในสายโซ่โคพอลิเมอร์
^c ความยาวเฉลี่ยโดยจำนวนของ lactidyl unit ^d ความยาวเฉลี่ยโดยจำนวนของ caproyl unit
^e ค่าดีกรีของการผสม

จากผลการคำนวณในตารางที่ 9 พบว่าสัดส่วนโดยโมลของ LL ในสายโซ่พอลิเมอร์ค่อนข้างมีความแตกต่างจากมอนอเมอร์ฟีดเริ่มต้น แสดงให้เห็นว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครไม่สามารถควบคุมลำดับการเข้าต่อกันของหน่วยซ้ำในสายโซ่ PLC ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าใน PLC70/30 จะมีค่าความยาวของ LL ในสายโซ่มากกว่า PLC50/50 จากการคำนวณค่า R พบว่าโคพอลิเมอร์ทั้งสองมีค่า R ค่อนข้างต่ำ มากกว่า แสดงว่าความเป็นระเบียบในสายโซ่ PLC ค่อนข้างต่ำ ซึ่งอาจจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางความร้อนได้ และ PLC70/30 จะมีความเป็นระเบียบมากกว่า PLC50/50 เล็กน้อย จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ทั้งสองโดยใช้เทคนิค DSC โดยจะทำการให้ความร้อนจาก 30 °C – 200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 °C/min จากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงจาก 200 °C ไปยัง 30 °C ด้วยอัตราการเย็นตัว 10 °C/min แล้วทำการให้ความร้อนครั้งที่สอง 30 °C – 200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 °C/min ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 32 และ 33



รูปที่ 32 กราฟ DSC ของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ PLC50/50 และ PLC70/30 ณ อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

จากผลการทดลองในรูปที่ 32 พบว่า PLC ทั้งสองมีค่า T_g อยู่ในช่วง 55-60 °C นอกจากนี้ PLC70/30 ยังพบค่า T_m ประมาณ 125 °C แต่กรณีของ PLC50/50 ไม่พบค่า T_m แสดงว่า PLC50/50 ไม่สามารถเกิดผลึกได้หลังจากกระบวนการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ จากนั้นเมื่อทำการลดอุณหภูมิแก่ PLC ที่หลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ทั้งสอง พบว่า PLC ทั้งสองไม่สามารถเกิดผลึกจากสภาวะหลอมเหลวได้ จากนั้นเมื่อทำการให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่งพบว่าโคพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถเกิดผลึกได้ และไม่พบพีคของการดูดหรือคายความร้อนใดๆ ดังแสดงในรูปที่ 33 แสดงเห็นว่า PLC ทั้งสองที่สังเคราะห์ได้มีความไม่เป็นระเบียบทางโครงสร้างสูง และพอลิเมอร์ที่ได้น่าจะมีลักษณะเป็น random copolymer แต่กรณีของ PLC70/30 จะมีความเป็นระเบียบในสายโซ่มากกว่า PLC50/50 เล็กน้อย



รูปที่ 33 กราฟ DSC ของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLC50/50 และ PLC70/30 ณ อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

4. สรุปผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ และการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า ผู้วิจัยประสบผลสำเร็จในการเตรียมตัวริเริ่มปฏิกิริยาทิน(II) แบบแมคโครที่มีประสิทธิภาพสูงในพอลิเมอร์ไอโซพรีนแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเตอร์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไอโซพรีนที่มีชีวิต (Living polymerization) ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครเป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหาของตัวริเริ่มทิน(II) เอ็น-บิวทอกไซด์ชนิดของเหลวที่ได้ถูกพัฒนาและใช้งานในกลุ่มวิจัยของผู้วิจัย และผู้วิจัยพบว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครมีข้อดีอยู่หลายประการได้แก่

- (1) สามารถใช้งานได้อย่างสะดวก และเก็บรักษาไว้ได้นาน
- (2) สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ และมอนอเมอร์ได้อย่างสมบูรณ์
- (3) มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

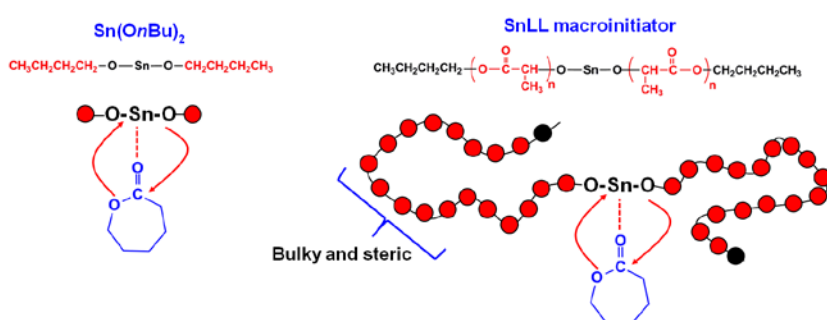
(4) มีเสถียรภาพต่อออกซิเจนและความชื้นสูง

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครอย่างสมบูรณ์ด้วยเทคนิค FT-IR Raman-IR $^1\text{H-NMR}$ GPC DSC และ TGA จากการบ่งบอกคุณลักษณะดังกล่าวผู้วิจัยพบว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครยังคงมีพันธะ Sn-O ที่ว่องไวซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์ต่อภายหลังได้ รวมถึงหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีมีความสอดคล้องกับโครงสร้างของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร

4.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ และอุณหพลศาสตร์ของพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไซลอน-คาโพรแลกโตนที่ริเริ่มโดยทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิค DSC

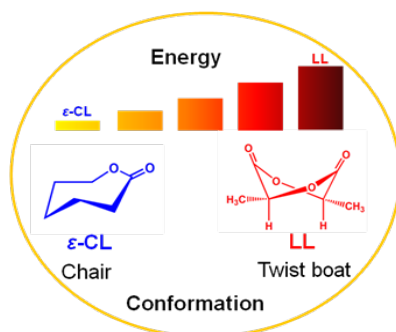
จากการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ และอุณหพลศาสตร์ สำหรับ ROP ของ ϵ -CL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครโดยเทคนิค non-isothermal DSC ผู้วิจัยพบว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครจัดเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ช้า (Slow initiator) เนื่องจากผู้วิจัยตรวจพบกราฟการคายความร้อนจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงในช่วง $160-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทั้งนี้เป็นเพราะตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครมีโครงสร้างทางเคมีเป็นสายโซ่ยาว ทำให้มีขนาดโมเลกุลค่อนข้างใหญ่ (Bulky) ดังนั้นจึงอาจจะเกิดความระงับทางโครงสร้าง (Steric hindrance) ส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ กับบริเวณพันธะ Sn-O ของตัวริเริ่มจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่ำลง ซึ่งมีความแตกต่างจากตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ ชนิดของเหลว หรือระบบริเริ่มปฏิกิริยาอื่นๆที่มีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่าจึงสามารถเกิดการโคออร์ดิเนชันกับมอนอเมอร์ได้ง่ายกว่าจึงเกิดปฏิกิริยาได้ค่อนข้างเร็วดังแสดงในรูปที่

34



รูปที่ 34 การโคออร์ดิเนชันระหว่างมอนอเมอร์ ϵ -CL กับตัวริเริ่ม $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ และ SnLL แบบแมคโคร

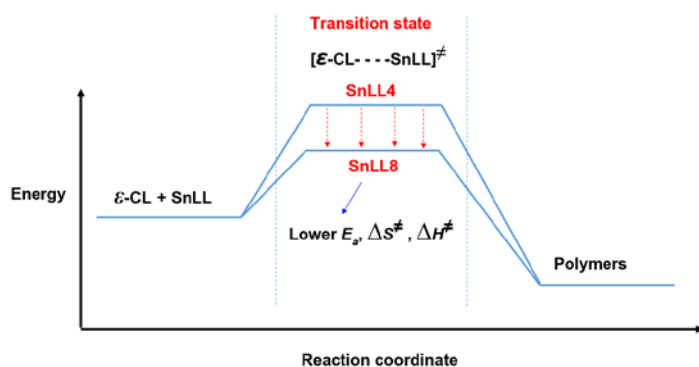
จากการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์โดยเทคนิค non-isothermal DSC พบว่า ความว่องไวของตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครใน ROP ของ ε -CL มีลำดับดังต่อไปนี้: SnLL4 < SnLL8 และ SnCL4 < SnCL8 และตัวริเริ่ม SnLL มีความว่องไวที่สูงกว่า SnCL ทั้งนี้ผู้วิจัยคาดว่าน่าจะเกิดจากความแตกต่างกันของ conformation ระหว่าง LL กับ ε -CL ซึ่งเมื่อเปิดวงแล้วจะกลายเป็น repeating unit ของตัวริเริ่มแบบแมคโคร จากการทบทวนวรรณกรรม [20, 21] ผู้วิจัยพบว่า LL จะมี conformation แบบ twist boat ซึ่งมีพลังงานที่สูงกว่า ε -CL ที่มี conformation แบบ chair ดังแสดงในรูปที่ 35 ซึ่งน่าจะส่งผลทำให้ตัวริเริ่ม SnLL มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมากกว่า SnCL จากการคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) สำหรับพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ เอปไซลอน-คลอไรด์แลกโตน ที่ริเริ่มโดยทิน(II) แบบแมคโคร โดยวิธีไฮโซคอนเวอร์ชันนอลของ KAS พบว่าค่า E_a ของปฏิกิริยามีลำดับดังนี้ SnLL8 (32.4 - 34.8 kJ/mol) < SnLL4 (54.9 - 69.2 kJ/mol) และ SnCL8 (39.3 - 45.0 kJ/mol) < SnCL4 (48.3 - 65.6 kJ/mol)



รูปที่ 35 แผนภาพอย่างง่ายแสดง conformation ของมอนอเมอร์ ε -CL และ LL [20, 21]

จากการวิเคราะห์ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์โดยเทคนิค non-isothermal DSC ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการคำนวณตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งสามารถใช้ในการอธิบายถึงเสถียรภาพของสถานะทรานซิชันได้โดยอาศัยสมการที่ผู้วิจัยได้ทำการพัฒนาขึ้นมา จากผลการทดลองพบว่า เสถียรภาพของสถานะทรานซิชัน (Transition state) ระหว่างมอนอเมอร์ ε -CL กับตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครชนิดต่างๆ มีความแตกต่างกัน ค่าเอนทัลปีกัมมันต์ ($\Delta H^\ddagger$) ที่คำนวณได้สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยทิน(II) แบบแมคโครมีลำดับดังต่อไปนี้: SnLL8 (48.1 kJ/mol) < SnLL (90.5 kJ/mol) และ SnCL8 (57.1 kJ/mol) < SnCL4 (101.4 kJ/mol) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในการเกิดสถานะทรานซิชันระหว่าง ε -CL กับ SnLL8 จะใช้พลังงานน้อยกว่า SnLL4 และ SnCL8 ใช้พลังงานน้อยกว่า SnCL4 สำหรับค่าเอนโทรปีกัมมันต์ ($\Delta S^\ddagger$) ที่คำนวณได้สำหรับ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยทิน(II) แบบแมคโครมีลำดับดังต่อไปนี้: SnLL8 (-146.5 J/mol.K) < SnLL4 (-79.0 J/mol.K) และ SnCL8 (-134.2 J/mol.K) < SnCL4 (-54.3 J/mol.K)

แสดงให้เห็นว่าเสถียรภาพของสถานะทรานซิชันระหว่าง ε -CL กับ SnLL8 จะมากกว่า SnLL4 และ SnCL8 จะมากกว่า SnCL4 ผู้วิจัยได้ทำแผนภาพอย่างง่ายแสดงการเปรียบเทียบการดำเนินไปของปฏิกิริยา ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดยทิน(II) แบบแมคโครดังแสดงในรูปที่ 36 จากผลการทดลองพบว่าข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ที่ได้มีความสอดคล้องกับข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ ดังนั้นจากข้อมูลที่ได้ผู้วิจัยพบว่าปริมาณของพันธะ Sn-O ในตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครมีผลอย่างยิ่งต่อจลนพลศาสตร์ และอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ROP ของ ε -CL



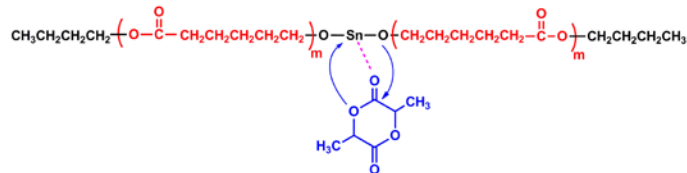
รูปที่ 36 แผนภาพอย่างง่ายแสดงพลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยาของ ROP ของ ε -CL ที่ริเริ่มโดย SnLL แบบแมคโคร

4.3 การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

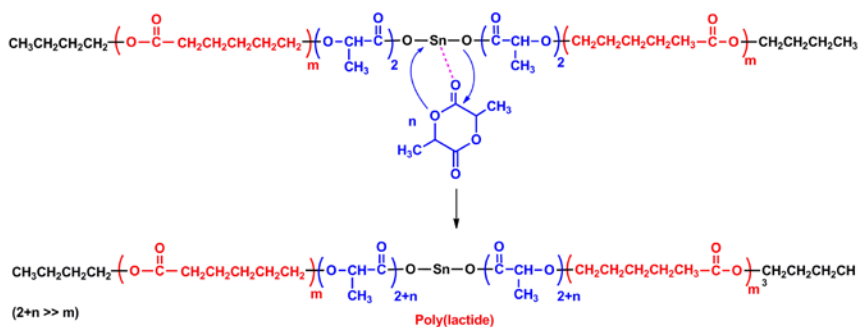
ในปัจจุบันกลไกในการปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเทอร์ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่มที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบโดยเฉพาะอย่างยิ่งกลุ่มโลหะอัลคอกไซด์ มักจะถูกนำเสนอผ่านกลไกโคออร์ดิเนชัน-อินเซชัน (Coordination-insertion mechanism) [17, 18] ซึ่งกลไกดังกล่าวเป็นที่ยอมรับในปัจจุบัน และถูกประยุกต์ใช้งานมากมาย สำหรับปฏิกิริยา ROP ของ LL ที่ริเริ่มโดยทิน(II) แบบแมคโครในงานวิจัยนี้ กลไกที่เกิดขึ้นได้ถูกนำเสนอผ่านกลไกนี้เช่นเดียวกัน จากผลการทดลองที่ผ่านมาผู้วิจัยพบว่ากลไกที่เกิดขึ้นสามารถยืนยันได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เพราะ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมี และสัมพันธ์กับกลไกที่ผู้วิจัยได้นำเสนอ โดยกลไกดังกล่าวจะเกิดขึ้นจากการโคออร์ดิเนชัน (Coordination) ระหว่างมอนอเมอร์ LL กับพันธะ Sn-O ที่ว่องไวในตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร หลักจากการโคออร์ดิเนชันจะทำให้ตำแหน่งคาร์บอนิลคาร์บอนของ LL มีความว่องไวมากยิ่งขึ้น จากนั้นจะเกิดการเข้าทำปฏิกิริยาของออกซิเจนที่ติดกับ Sn กับตำแหน่งคาร์บอนิลคาร์บอนของมอนอเมอร์ ส่งผลให้เกิดการเปิดวงของ LL จากนั้น LL ที่เปิดวงแล้วจะแทรกตัว (Insertion) เข้าไปยังพันธะ Sn-O ของตัวริเริ่มกลายเป็นสปีชีส์แผ่ขยาย จากนั้นมอนอเมอร์ตัวถัดไปจะเข้ามาโคออร์ดิเนชันที่พันธะ Sn-O เช่นเดียวกับมอนอเมอร์ตัวแรก ปฏิกิริยาจะเกิดผ่าน

กระบวนการดังกล่าวไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งขั้นตอนการแผ่ขยายสิ้นสุดจะได้พอลิเมอร์ตามต้องการ ตัวอย่างกลไกการเกิดปฏิกิริยา ROP ของ LL ที่ริเริ่มโดย SnCL แบบแมคโครได้แสดงไว้ในรูปที่ 37

1) Coordination



2) Insertion and propagation



รูปที่ 37 กลไกโคออร์ดิเนชัน-อินเซิรชันสำหรับ ROP ของ LL ที่ริเริ่มโดยตัวริเริ่ม SnCL แบบแมคโคร

Commented [WU1]:

4.4 การสังเคราะห์ และการบ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะของพอลิ(เอปไซลอน-คาโปรแลกโทน) พอลิ(แอล-แลกไทด์) และพอลิ(แอล-แลกไทด์-โค-เอปไซลอน-คาโปรแลกโทน) ผ่านพอลิเมโรเซชันแบบบัลค์โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

จากผลการทดลองผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 5.0×10^4 ได้โดยใช้ทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาผ่านพอลิเมโรเซชันแบบบัลค์ ผู้วิจัยพบว่าตัวริเริ่ม SnLL และ SnCL สามารถผลิต PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1.0×10^5 และพบว่าตัวริเริ่ม SnLL4 ผลิต PCL ที่มีค่า M_n สูงที่สุดเท่ากับ 6.2×10^5 ซึ่งมีค่าสูงกว่าที่ผู้วิจัยคาดหวังไว้ในตอนแรก นอกจากนี้ตัวริเริ่ม SnLL ยังสามารถผลิต PLL น้ำหนักโมเลกุลสูงได้เช่นกัน โดย SnLL4 สามารถผลิต PLL ที่มีค่า M_n สูงที่สุดเท่ากับ 8.8×10^4 จากผลการทดลองพบว่าตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโคร เหมาะสมสำหรับใช้ในการสังเคราะห์ PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ดีกว่า PLL และสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของ PCL ได้ดีกว่า PLL ทั้งนี้จะเกิดจากการที่ตัวริเริ่มทิน(II) แบบแมคโครเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ช้า (Slow initiator) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์

พอลิเมอร์ที่สูง และใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน ดังนั้นในระบบของมอนอเมอร์แลกไทด์ หรือ การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ อาจจะไม่เหมาะสมมากนัก เพราะพอลิแลกไทด์มีเสถียรภาพทาง ความร้อนที่ต่ำกว่าพอลิแลกโตน ดังนั้นอาจจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนของพอลิแลกไทด์ ได้ซึ่งจะส่งผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่า PCL และ PLL ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ทั้งหมดมีค่า MWD < 2 ซึ่งจัดว่าไม่สูง มากนัก แต่ก็ยังแสดงให้เห็นว่ายังคงมีปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นเล็กน้อย สำหรับ PCL และ PLL ที่สังเคราะห์มีค่า %yield อยู่ในช่วง 43 – 95% สำหรับการสังเคราะห์โคพอลิเอส เทอร์ PLC โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ LL ต่อ ϵ -CL เท่ากับ 50/50 และ 70/30 โดยใช้ตัวริเริ่ม SnLL4 พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของ LL ต่อ ϵ -CL ในสายโซ่ PLC มีความแตกต่างจากมอนอ เมอร์พีด นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ PLC ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR พบว่า PLC ที่เตรียมได้มี ลักษณะเป็นแบบ random copolymer โดย PLC70/30 มี randomness น้อยกว่า PLC50/50 และจากการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่า PLC70/30 มีค่า T_g อยู่ ในช่วง 55-60 °C และค่า T_m ประมาณ 125 °C สำหรับ PLC50/50 ไม่พบค่า T_m แสดงให้เห็นว่า PLC50/50 ไม่สามารถเกิดผลึกได้ นอกจากนี้เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 2 แก่โคพอลิเมอร์ทั้ง สองพบว่าใน DSC curve ไม่ปรากฏค่า T_m ของพอลิเมอร์ทั้งสอง แสดงว่า PLC ที่สังเคราะห์ได้ เกิดผลึกค่อนข้างยากซึ่งเป็นผลมาจากความไม่เป็นระเบียบของสายโซ่พอลิเมอร์

เอกสารอ้างอิง

- [1] P. Meepowpan, W. Punyodom, R. Molloy, Process for the preparation of liquid tin(II) alkoxides, US 9,637,507 B2
- [2] B. Eifert, M. Becker, C. T. Reindl, M. Giar, L. Zheng, A. Polity, Y. He, C. Heiliger, P. J. Klar, Raman studies of the intermediate tin-oxide phase, Phys. Rev. Materials 1 (2017) 014602.
- [3] A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda, S. Penczek, Polymerization of L,L-dilactide initiated by tin(II) butoxide, Macromolecules 33 (2000) 1964-1971.
- [4] W. Meelua, R. Molloy, P. Meepowpan, W. Punyodom, Isoconversional kinetic analysis of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone: steric influence of titanium(IV) alkoxides as initiators, J. Polym. Res. 19 (2012) 9799.
- [5] W. Limwanich, S. Phetsuk, P. Meepowpan, N. Kungwan, W. Punyodom, Kinetics studies of non-isothermal melt crystallization of poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide), Chiang Mai J. Sci. 43(2) (2016) 329-338.
- [6] W. Limwanich, S. Khunmanee, N. Kungwan, W. Punyodom, P. Meepowpan, Effect of tributyltin alkoxides chain length on the ring-opening polymerization of ϵ -

caprolactone: kinetics studies by non-isothermal DSC, *Thermochim. Acta* 599 (2015) 1-7.

- [7] W. Limwanich, P. Meepowpan, K. Nalampang, N. Kungwan, R. Molloy, W. Punyodom, Kinetics and thermodynamics analysis for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by tributyltin *n*-butoxide using differential scanning calorimetry, *J Therm Anal Cal* 119 (2015) 567-579.
- [8] K. Khodabakhshi, M. Gilbert, S. Fathi, P. Dickens, Anionic polymerization of caprolactam at the small-scale via DSC investigations: a method to be used in an additive manufacturing process, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 383-391.
- [9] P. Li, A. Zerroukhi, J. Chen, Y. Chalamet, T. Jeanmaire, Z. Xia, Kinetics study of $Ti[O(CH_2)_4OCH=CH_2]_4$ initiated ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone by differential scanning calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 3990-3998.
- [10] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* 6 (1964) 183-195.
- [11] Akahira T., Sunose T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res Rep: Chiba Inst Technol.* 16 (1971) 22-23.
- [12] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 57 (1956) 217-221.
- [13] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta* 404 (2003) 163-176.
- [14] N.G. Sedush, S.N. Chvalun, Kinetics and thermodynamics of L-lactide polymerization studied by differential scanning calorimetry, *Eur. Polym. J.* 62 (2015) 198-203.
- [15] M.H. Chrisholm, J.C. Gallucci, C. Krempner, Ring-opening polymerization of L-lactide by organotin(IV) alkoxides, $R_2Sn(OPr^i)_2$: estimation of the activation parameters, *Polyhedron* 26 (2007) 4436-4444.
- [16] M.R. Wright, *Fundamental chemical kinetics: an explanatory introduction to the concepts*, Woodhead; UK, 1999.
- [17] A. C. Albertsson, I. K. Varma, Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications, *Biomacromol.* 4 (2003) 1466-1486.
- [18] S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski, Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 247-282.

- [19] K. Nalampang, R. Molloy, W. Punyodom. Synthesis and characterization of poly(L-lactide-co-caprolactone) copolymers: influence of sequential monomer addition on chain microstructure, Polym. Adv. Technol. 18 (2007) 240-248.
- [20] E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegber, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, Kolloid. Z. Z. Polym. 251 (1973) 980-990.
- [21] F. Groenewald, J. Dillen, Conformational analysis of caprolactam, cycloheptene and caprolactone, Struct. Chem., 23 (2012) 723-732.

5. ข้อเสนอแนะ

5.1 สำหรับการสังเคราะห์ตัวเริ่มต้น(II) แมคโคร ในอนาคตน่าจะทดลองเตรียมตัวเริ่มต้น(II) แบบแมคโครเป็นสารละลาย ซึ่งอาจจะสามารถเพิ่มระยะเวลาในการเก็บรักษา และเหมาะสมสำหรับใช้งานในทางอุตสาหกรรมได้ดียิ่งขึ้น

5.2 สามารถนำแนวทางในการเตรียมตัวเริ่มต้น(II) แบบแมคโครไปประยุกต์ใช้งานเพื่อแก้ปัญหาระบบตัวเริ่มต้นโลหะอัลลอยด์อื่น ๆ ได้

5.3 ในอนาคตน่าจะมีการขยายสเกลการสังเคราะห์ (Scaling up) พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ต่างๆในระดับ 100 – 200 กรัม โดยใช้ตัวเริ่มต้น(II) แบบแมคโคร

5.4 ควรมีการปรับปรุงสภาวะการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิแลกไทด์ เพื่อทดสอบความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น

ภาคผนวก

**1. การประชุมวิชาการ นักวิจัยรุ่นใหม่ พบเมธีวิจัยอาวุโส
สกว. ประจำปี 2562 (TOAC2019)**

2. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

**3. รวบรวมความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับ
นานาชาติ**

**การประชุมวิชาการ นักวิจัยรุ่นใหม่พบ
เมธีวิจัยอาวุโส สกว. ประจำปี 2562
(TOAC2019)**

Ring-opening polymerization of cyclic esters using tin(II)-macroinitiators: Kinetics, mechanism and high molar mass polymer synthesisWanich Limwanich,^{1,*} Sawarot Phetsuk,² Puttanan Meepowpan,² Winita Punyodom²¹Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai 50300²Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200**Abstract**

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 via coordination-insertion mechanism. The key to achieve control polymerization and high molar mass polymer 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 ($\text{Sn}(\text{O}n\text{Bu})_2$) was successfully synthesized for the first time and patented. It acted as a powerful initiator that produced high polymerization rate and molar mass polymers. However, it was very sensitive to moisture that limits the utilization in the industry. Therefore, the effective route to overcome the limitations of liquid $\text{Sn}(\text{O}n\text{Bu})_2$ was introduced. Liquid $\text{Sn}(\text{O}n\text{Bu})_2$ was converted to novel tin(II)-macroinitiators that were still reactive in the ROP of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) and L-lactide (LL). The polymerization kinetics was firstly investigated by the non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC). From isoconversional analysis, the activation energy (E_a) for the ROP of ϵ -CL increased with increasing macroinitiator chain length. The efficiency of tin(II)-macroinitiators in the synthesis of high molar mass poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(L-lactide) (PLL) was investigated via bulk polymerization. Tin(II)-macroinitiators produced very high molar mass PCL and PLL with number average molecular mass (M_n) $> 1.0 \times 10^5$ and polydispersity index (PDI) < 1.9 . Furthermore, the mechanism of the ROP of cyclic esters with the synthesized tin(II)-macroinitiators was proposed through the coordination-insertion mechanism.

Keywords: ring-opening polymerization; macroinitiator; ϵ -caprolactone; L-lactide; DSC**Outputs**

1. Limwanich W, Meepowpan P, Kungwan N, Punyodom W. Synthesis of poly(*rac*-lactide) using tri-*n*-butyltin(IV) *n*-butoxide as initiator: the investigation on stereochemistry and polymerization mechanism. Chiang Mai J Sci. 2018;45(5):2069-2078.

*Corresponding author

Tel: 0 5392 1444 ext 2830; Fax: 0 5392 1444 ext. 2014

E-mail: wanich.lim@gmail.com

Ring-opening polymerization of cyclic esters using tin(II)-macroinitiators: kinetics, mechanism and high molar mass polymer synthesis

Wanich Limwanich^{1*}, Sawarot Phetsuk², Puttanan Meepowpan², Winita Punyodom²

¹ Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai, Thailand
² Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
^{*} Author for Correspondence; e-mail: wanich.lim@gmail.com

Introduction

The utilization of specialty polymers such as biodegradable polymers for use as bioplastics and biomedical applications depends on the chemical, physical and mechanical properties that can be controlled by the synthesis process [1]. In our research group, many metal-containing initiators have been studied and developed for synthesizing polyesters from cyclic ester monomers such as L-lactide (LL) and ε-caprolactone (CL). These polymers are generally synthesized by the ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters using metal alkoxides (MOR) and carboxylates (MCOOR) as initiators/catalysts [1]. In our research group, Meepowpan et al. [2] can synthesize the liquid tin(II)-n-butoxide (Sn(OR)₂) with many advantages: high solubility in monomers and organic solvents, high ROP rate and low molecular aggregation. However, this initiator still has some disadvantages: low oxygen and moisture stability, difficult to utilize and molecular aggregation at high concentration.

Therefore, the goal of this work is to overcome these problems by designing the more stable liquid Sn(OR)₂ using the concept of living ring-opening polymerization by converting Sn(OR)₂ to the macroinitiators. We expect that the designed macroinitiators have some advantages: (i) more stable to oxygen and moisture, (ii) easy to use, (iii) they can effectively control the polymerization of cyclic esters, (iv) they can produce the high molecular weight and (v) yield of biodegradable polymers. The catalytic behavior of these macroinitiators in the ROP of cyclic esters is analyzed by kinetics information. The effectiveness in synthesis of high molar mass polymers is investigated by bulk polymerization.

Experimental

Results and discussion

1. Synthesis and characterization of Sn(II)-macroinitiators

The Sn(OR)₂/A-lactide (SnLL) and Sn(OR)₂/ε-caprolactone (SnCL) macroinitiators are synthesized from the ROP of LL and CL initiated by 4.0 and 8.0 mol% of Sn(OR)₂. The physical appearance of the prepared SnLL and SnCL macroinitiators is pale yellow solid. The functional groups and chemical structure of the synthesized macroinitiators are investigated by FTIR (Fig. 1) and ¹H-NMR (Fig. 2) techniques. From these techniques, it is found that the macroinitiators contain reactive Sn-O bond that can further initiate the ROP of cyclic ester monomers [3].

2. Kinetics study of ring-opening polymerization of CL initiated by Sn(II)-macroinitiators by non-isothermal DSC

The non-isothermal DSC have been frequently used to investigate the kinetics of polymerization process. We have successfully proved that this technique is fast and convenient technique in determining the kinetic and thermodynamic parameters [3]. The non-isothermal DSC curves for the ROP of ε-CL initiated by SnLL macroinitiators are illustrated in Fig. 3.

3. Synthesis of high molar mass polymers using Sn(II)-macroinitiators

After obtaining the kinetics information from DSC technique, we further investigate the catalytic performance of SnLL and SnCL macroinitiators in the synthesis of poly(ε-caprolactone) (PCL) and poly(L-lactide) (PLL) via bulk polymerization. The physical appearance of the crude and purified PCL are illustrated in Fig. 4 and 5. The molecular weight averages, molecular weight distribution (MWD), and %yield of purified PCL and PLL are summarized in Table 1.

Sample	Run	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	MWD	Yield (%)
PCL	1	12,500	25,000	2.00	85
	2	15,000	30,000	2.00	90
	3	18,000	36,000	2.00	95
	4	20,000	40,000	2.00	98
PLL	1	10,000	20,000	2.00	80
	2	12,000	24,000	2.00	85
	3	14,000	28,000	2.00	90
	4	16,000	32,000	2.00	95

Conclusion

The novel Sn(II)-macroinitiators were successfully synthesized and characterized. From FTIR, and ¹H-NMR analyses, the synthesized SnLL and SnCL macroinitiators contain the reactive Sn-O bond which can further initiate the ROP of CL. The polymerizability of CL with our synthesized SnLL and SnCL macroinitiators was investigated by non-isothermal DSC technique. The obtained E_a values from KAS isoconversional method for the ROP of CL with SnLL8 (32.4 - 34.8 kJ/mol) < SnLL4 (54.9 - 60.2 kJ/mol) and SnCL8 (39.3 - 45.0 kJ/mol) < SnCL4 (49.3 - 65.6 kJ/mol). From the bulk polymerization and GPC analysis, the SnLL4 produced PCL with the highest number average molecular weight (M_n) of 6.3x10⁴. The polymerization mechanism for the ROP of CL with Sn(II)-macroinitiator was proposed through the coordination-insertion mechanism. From the results, the preparation of tin(II)-macroinitiators is considered as an effective route for preparing the highly effective Sn(II)-initiators. This synthetic route can be valuable and important for bioplastic and biomedical applications in the future.

Acknowledgement

The authors wish to thank the financial supports from the Thailand Research Fund and Office of the Higher Education Commission (TRF: MRG560154), the National Research Council of Thailand (NRCT), Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL) and Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University (CMU) are also acknowledged for supporting facilities.

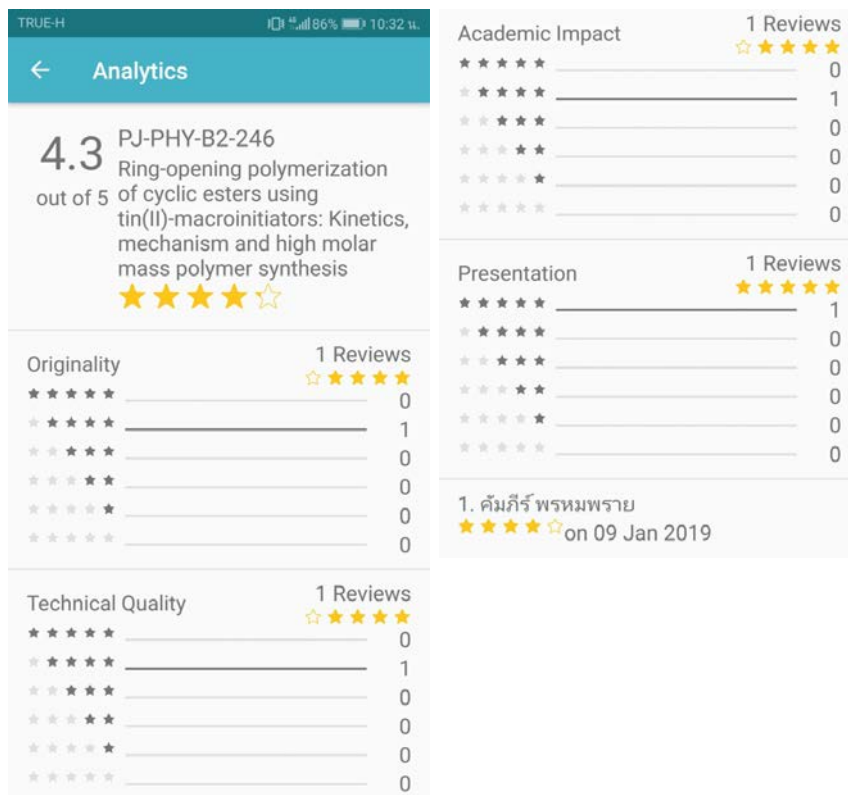
References

- [1] Shroeger, K.M., Ryner, M., Albertsson, A.C. Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture. *Adv Polym Sci.* 2002;157:41-65.
- [2] Meepowpan P., Punyodom W., Molloy R. Process for the preparation of liquid tin(II) alkoxides. 2014, WO201407778A1.
- [3] Punyodom W., Limwanich W., Meepowpan P. Tin(II)-n-butyl L-lactate as novel initiator for the ring-opening polymerization of ε-caprolactone: Kinetics and equilibrium analysis by non-isothermal DSC. *Thermochim. Acta* 2017;655:337-343.

โปสเตอร์ที่ใช้ในการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุม TOAC2019 ของผู้วิจัย



รูปแสดงบรรยากาศขณะทำการนำเสนอผลงานวิจัยในรูปแบบโปสเตอร์
ในการประชุม TOAC2019



รูปแสดงผลการประเมินการนำเสนอผลงานวิจัยของผู้วิจัยจากผู้ทรงคุณวุฒิของ สกว.
ในการประชุม TOAC2019



Chiang Mai J. Sci. 2018; 45(5) : 2069-2078

<http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/>

Contributed Paper

Synthesis of Poly(*rac*-lactide) Using Tri-*n*-butyltin(IV) *n*-butoxide as Initiator: The Investigation on Stereochemistry and Polymerization Mechanism

Wanich Limwanich* [a], Puttinan Meepowpan [b], Nawee Kungwan [b] and Winita Punyodom [b]

[a] Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai 50300, Thailand.

[b] Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

* Author for correspondence; e-mail: wanich.lim@gmail.com

Received: 1 November 2017

Accepted: 30 April 2018

ABSTRACT

The ring-opening polymerization (ROP) of *racemic*-lactide (*rac*-LA) initiated by the synthesized tri-*n*-butyltin(IV) *n*-butoxide ($n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$) was investigated for first time by proton- and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H - and ^{13}C -NMR). The polymerization of *rac*-LA with $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ and tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) was conducted under bulk condition. The synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ showed high moisture-oxygen stability and solubility in the molten *rac*-LA. The ^{13}C -NMR spectra of poly(*rac*-LA) obtained from $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ were slightly different indicating the different stereochemistry of synthesized polymers. The probabilities in forming of a new isotactic dyad (P_i) and the average block length of L-lactyl units (L_i) in poly(*rac*-LA) obtained from $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ was higher than $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. From the results, the preferentially isotactic and heterotactic poly(*rac*-LA) were obtained from $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, respectively. The polymerization mechanism of *rac*-LA with the synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ initiating systems was proposed through the well-known coordination-insertion mechanism.

Keywords: *Racemic*-lactide, stereoselective, ring-opening polymerization, tributyltin alkoxide, Tin(II) octoate

1. INTRODUCTION

Poly(lactides such as poly(L-lactide) (PLL), poly(D-lactide) (PDL) and poly(lactides stereocomplex (Sc-PL) have become the most interested biodegradable polyester in the recent years due to their various applications and the increasing of world's environmental

awareness [1-3]. Poly(lactides are generally synthesized by ring-opening polymerization (ROP) of lactides catalyzed by organometallic compounds [4] and organic catalysts [5]. The tin-containing compounds such as tin(II) alkoxide ($\text{Sn}(\text{OR})_2$) [6] and tin(II) octoate

(Sn(Oct)₂) [7] act as effective initiating systems for producing the high molecular weight polylactide. Most previous works [6, 7] have mainly focused on the synthesis of polylactides with controllable of molecular weight because it is commonly known that molecular weight plays an important role in various properties of polymer. In addition to molecular weight, stereoregularity or tacticity is also a crucial factor that affects the properties of polymer. In the last five years, many researchers have paid the attention to the stereoselective ROP of *racemic*-lactide (*rac*-LA) using various organometallic initiators which contain different metals center such as Zn [8], Al [9, 10], Ti [11, 12], and In [13]. These initiators produce various stereochemistry of poly(*rac*-LA) via solution polymerization.

Zoltowska *et al.* [8] reported about the ROP of *rac*-LA using diethylzinc (Et₂Zn)/gallic acid (GAc) and Et₂Zn/propylgallate (PGAc) as catalytic systems. These systems produce the predominantly isotactic, disyndiotactic or atactic poly(*rac*-LA) depending on the reaction conditions. The stereosequences of poly(*rac*-LA) was analyzed by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C-NMR). These catalytic systems not only control molecular weight of polylactide but also stereochemistry. Bian *et al.* [9] studied the stereoselective ROP of *rac*-LA using aluminum chiral anilido-oxazolinato complexes as initiator in the presence of alcohol co-catalyst. These complexes produce poly(*rac*-LA) with stereochemistry ranging from isotactic to heterotactic. Deivasagayam *et al.* [11] used various titanium(IV) *i*-propoxide complexes based on various aminodiol ligands for controlling the stereochemistry of poly(*rac*-LA). The results showed that the *racemic*-aminodiol ligand gave the partially heterotactic poly(*rac*-LA). Furthermore, all titanium(IV) complexes

produce atactic poly(*rac*-LA) via bulk polymerization. Gao *et al.* [14] used the titanium complexes which contained N, N-bidentate phenanthrene derivatives (R = *i*Pr, C₆H₅ and 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) to control the stereochemistry of poly(*rac*-LA). Their results demonstrated that the titanium complexes with 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ shows the highest stereoselectivity in the ROP of *rac*-LA. Furthermore, this complex produces the partially heterotactic poly(*rac*-LA). Recently, Wang *et al.* [15] studied the stereoselective ROP of *rac*-LA using zinc complexes with tridentate chiral aminophenol proligands. Most of these complexes produce isotactic enriched poly(*rac*-LA).

Interestingly, there is a report about the stereoselective ROP of cyclic esters initiated by organotin initiators. Kricheldorf *et al.* [16] reported the preparation of syndiotactic poly(β -D,L-hydroxybutyrate) (poly(β -D,L-HBu) by the ROP of β -D, L-butyrolactone (BL) initiated by butyltin trimethoxide (BuSn(OMe)₃), dibutyltin dimethoxide (Bu₂Sn(OMe)₂) and tributyltin methoxide (Bu₃SnOMe). They found that the polymerization temperature affects the stereoselectivity of initiator and the completely atactic poly(β -D,L-HBu) was obtained at 100 °C. Nowadays, it is well-known that Sn(Oct)₂ is the most widely used initiating system in the ROP of cyclic esters [1, 7, 17]. Sn(Oct)₂ reacts with alcohol or hydroxyl impurities and reversibly converts to tin(II) mono-alkoxide (OctSnOR) and di-alkoxides (Sn(OR)₂) before initiates polymerization. This conversion results in the formation of octanoic acid (OctH) which can act as the retarder in the ROP of cyclic esters. Although Sn(Oct)₂ produces high polymerization rate and molecular weight of polyester, its stereoselectivity in the bulk ROP of *rac*-LA is still not clear. The reversible reaction of Sn(Oct)₂, OctSnOR and Sn(OR)₂

may cause the difficulty in the stereocontrolled ROP of *rac*-LA. Recently, we successfully synthesized the tri-*n*-butyltin(IV) *n*-butoxide ($n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$) that can be utilized as a true initiator in the ROP of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) [18] and L-lactide (LL) [19]. This synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ initiator has some advantages such as: (i) easy to handle due to its high oxygen-moisture stability, (ii) synthesized from simple synthesis process and (iii) completely soluble in cyclic ester monomers. However, the stereoselectivity of the synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ initiator in ROP of lactides has not been described before. Therefore, it is very important for us to investigate and understand the stereocontrolled ability of this initiator in ROP of *rac*-LA. The obtained information will be useful for designing the biodegradable polymeric materials because their microstructure (isotactic, syndiotactic, heterotactic and atactic) certainly affects the biodegradation process and thermal property of poly(*rac*-LA) [20-22].

To this end, we aim to investigate the stereocontrolled ROP of *rac*-LA using our synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ initiator by bulk polymerization. We expect that the synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ can be used to control the stereochemistry of poly(*rac*-LA) due to: (i) the presence of three butyl groups reduces the coordination ability of lactide monomers with reactive center (Sn-O) which can increase the stereoregularity of the poly(*rac*-LA) and (ii) $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ initiator contains only one Sn-O active center (mono-functional) that limits the coordination with monomer. We also expect that the synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ should show the higher stereoselectivity than the conventional initiating system of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

Therefore, this work is the first report on the ROP of *rac*-LA using the high steric hindrance $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ initiator. The

stereoselectivity of $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ is firstly benchmarked with the conventional initiating system of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ via bulk polymerization using ^1H - and ^{13}C -NMR techniques. Furthermore, the polymerization mechanism of the ROP of *rac*-LA with both initiating systems is also investigated and discussed.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials Preparation

L- and D-lactide (LL and DL) were synthesized from L- and D-lactic acid (LLA and DLA) (Archer Daniels Midland (ADM), 88.0%) and purified by recrystallized three times in dry ethyl acetate (Sigma-Aldrich, 99.5%). The crystallized LL and DL were filtered by vacuum filtration and dried at 55 °C in vacuum oven until constant weight was reached. The purified lactides were kept in dry round bottom flask under vacuum condition before used. *Racemic*-lactide (*rac*-LA) was accurately prepared by mixing LL and DL in the equimolar ratio of 50:50 mol%. Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, Acros Organics, 98%) was purified by vacuum distillation before use. Tri-*n*-butyltin(IV) *n*-butoxide ($n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$) was synthesized according to the method described in our previous study [18].

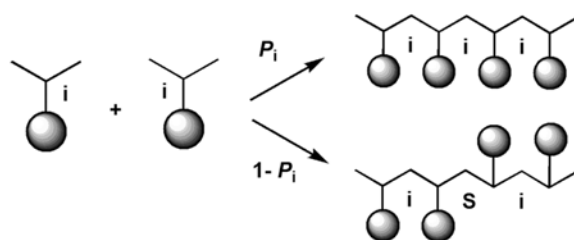
2.2 Synthesis and Characterization of Poly(*rac*-lactide)

Under nitrogen atmosphere in the glove box (LABCONCO), 4 g of *rac*-lactide with 0.1 mol% of $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ or $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ was weighed in dry round bottom flask. The reaction flasks were immersed in pre-heated silicone oil bath at 120 °C for 24 h. The obtained crude poly(*rac*-LA) was purified by dissolving in chloroform and precipitated in cold methanol. The purified poly(*rac*-LA) was dried in vacuum oven at 55 °C until constant weight was reached.

The chemical structure and stereochemistry of poly(*rac*-LA) was analyzed by proton- and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy (400 MHz ^1H - and 100 MHz ^{13}C -NMR) using a Bruker Avance 400 NMR spectrophotometer. Chloroform- d_1 (CDCl_3 , Sigma-Aldrich) with tetramethylsilane (TMS) was used as solvent in NMR analysis.

2.3 Theoretical Consideration

Kasperczyk [22] proposed a method that can be used to identify the stereochemistry of poly(*rac*-LA) based on the probability of generating a new bond by combining isotactic dyads initially preformed *rac*-LA molecules. The chain growing from the ROP of *rac*-LA is illustrated in Scheme 1: *i* and *s* represent as the isotactic and syndiotactic dyads, respectively [23].



Scheme 1. The simple illustration for the growing chain of poly(*rac*-LA) from the ROP of *rac*-LA modified from literature [23].

From Scheme 1, P_i and $1-P_i$ are the probability of forming a new *i*-dyad and *s*-dyad, respectively. This P_i value can be determined from the tetrads and hexads intensities of ^{13}C -NMR spectrum as listed in Table 1. When $0 < P_i < 0.5$, the polymerization proceeds through the syndiotactic pair addition. If the P_i is in the range of 0.5-1.0, the polymerization follows isotactic pair

addition. Therefore, the value of P_i can be used to determine the stereochemistry of poly(*rac*-LA) or the stereoselectivity of a given initiating system. From statistical analysis of ^{13}C -NMR spectrum, the average length of L-lactyl units (L_i) in poly(*rac*-LA) chain can be determined from Eq. (1) [23].

$$L_i = \frac{2}{1-P_i} \quad (1)$$

Table 1. The probabilities to form *n*-ades in polymer chain obtained from the ROP of *rac*-LA as a function of P_i [23].

Tetrads	iii	isi	iis	sii	sis	
Ratio	$P_i(P_i+1)/2$	$(1-P_i)/2$	$P_i(1-P_i)/2$	$P_i(1-P_i)/2$	$(1-P_i)^2/2$	
Hexads	iii	isii, iiisi	iiis, iisii, siiii	iiis, siis, siisii	isii, isis	sisis
Ratio	$P_i^2(1+P_i)/2$	$P_i(1-P_i)/2$	$P_i^2(1-P_i)/2$	$P_i(1-P_i)^2/2$	$(1-P_i)^2/2$	$(1-P_i)^3/2$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The synthesized tri-*n*-butyltin(IV) *n*-butoxide ($n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$) is a colorless liquid and completely soluble in molten *rac*-LA monomer. The identification of $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ structure has been previously described in our

work [18]. After complete characterization of $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ structure, it is utilized as initiator for the ROP of *rac*-LA. The ^1H -NMR spectra of the poly(*rac*-LA) synthesized by $n\text{Bu}_3\text{SnO}n\text{Bu}$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ systems are illustrated in Figures 1 and 2, respectively.

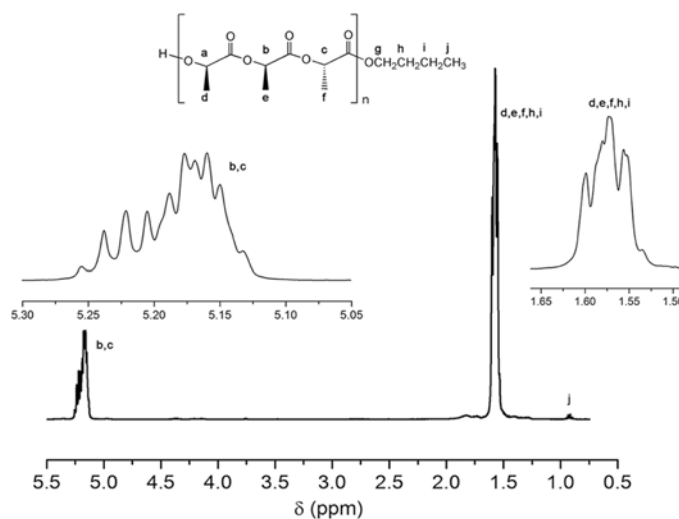


Figure 1. 400 MHz ^1H -NMR spectrum of the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$.

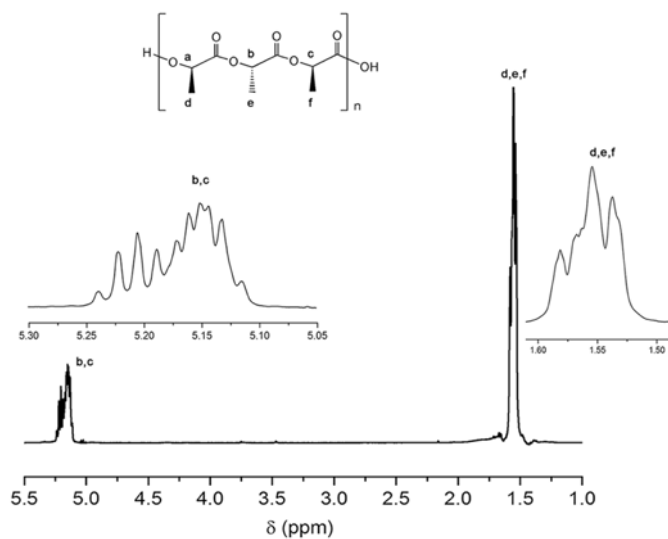


Figure 2. 400 MHz ^1H -NMR spectrum of the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

The spectra of poly(*rac*-LA) obtained from both initiators show the multiplet signal of methine and methyl protons around 5.15 (b, c) and 1.55 ppm (d, e, f, h, i), respectively. Furthermore, the spectrum of poly(*rac*-LA) obtained from $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Figure 2) shows a higher intensity of the peaks around 5.20 ppm than that of $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$. This may be contributed from the different stereochemistry of

poly(*rac*-LA) chain. To further investigate the stereochemistry of poly(*rac*-LA), the ^{13}C -NMR is used to support the results obtained from ^1H -NMR. The ^{13}C -NMR spectra of the poly(*rac*-LA) synthesized by $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ initiating systems are illustrated in Figures 3 and 4, respectively. Overall, the spectra of both poly(*rac*-LA) show the sharp doublet signal of methyl group (CH_3 -) connected to methine carbon

(-CH-) at 19 ppm (f, g). The sharp doublet signal of methine (-CH-) proton is found at 69 ppm (b,d). Furthermore, the moderate intensity of multiplet signal of carbonyl (-CO-) group is found around 169 ppm (a, c, e). When the spectra were expanded, it is found that they are slightly different. The expanded signal of methine and carbonyl group of the synthesized poly(*rac*-LA) from *n*Bu₃Sn*On*Bu and Sn(Oct)₂ are illustrated in Figures 5 and 6, respectively.

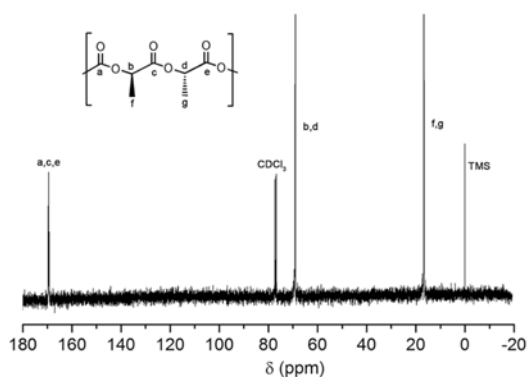


Figure 3. 100 MHz ¹³C-NMR spectrum of the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by *n*Bu₃Sn*On*Bu.

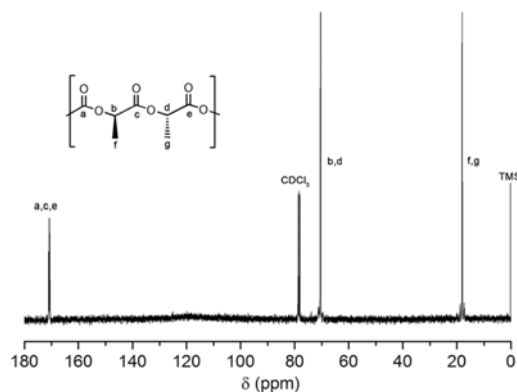


Figure 4. 100 MHz ¹³C-NMR spectrum of the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by Sn(Oct)₂.

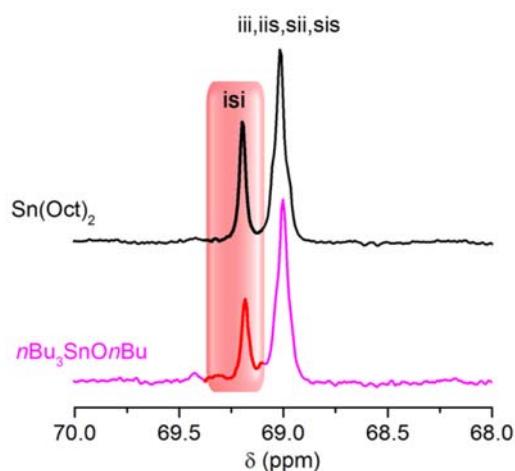


Figure 5. 100 MHz ¹³C-NMR spectra of the expanded methine signal for the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by Sn(Oct)₂ and *n*Bu₃Sn*On*Bu.

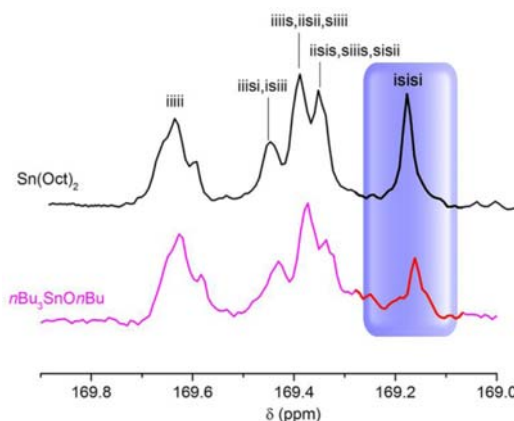


Figure 6. 100 MHz ¹³C-NMR spectra of the expanded carbonyl signal for the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by Sn(Oct)₂ and *n*Bu₃Sn*On*Bu.

The results from Figure 5 show the different relative tetrads intensity of the isi and iii, iis, sii, sis peaks of methine signal of poly(*rac*-LA) obtained from Sn(Oct)₂ and *n*Bu₃Sn*On*Bu initiators. This clearly indicates that the stereoregularity of poly(*rac*-LA)

obtained from both initiating systems is different. The relative intensity of *iii*, *iis*, *sii*, *sis* to *isi* peak of poly(*rac*-LA) obtained from *n*Bu₃SnO*n*Bu is higher than Sn(Oct)₂.

The tetrads intensities, P_i , L_i and tacticity of the synthesized poly(*rac*-LA) are summarized in Table 2.

Table 2. The tetrads intensities of ¹³C-NMR spectra of the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by Sn(Oct)₂ and *n*Bu₃SnO*n*Bu.

Initiators	Tetrads intensities (%)					P_i	L_i	Tacticity
	<i>ssi</i>	<i>sss</i>	<i>isi</i>	<i>iss</i>	<i>sis</i> , <i>iis</i> , <i>sii</i> , <i>iii</i>			
Sn(Oct) ₂	-	-	31.2	-	68.8	0.40	3.3	Heterotactic
<i>n</i> Bu ₃ SnO <i>n</i> Bu	-	-	28.6	-	71.4	0.60	5.0	Preferential isotactic

From Table 2, it is found that the *n*Bu₃SnO*n*Bu produces the preferentially isotactic poly(*rac*-LA) due to the higher intensity of *iii*, *iis*, *sii*, *sis* peak than *isi* peak and the value of $P_i = 0.6$. Furthermore, the Sn(Oct)₂ produces the heterotactic poly(*rac*-LA) because the intensity of the *isi* and *iii*, *iis*, *sii*, *sis* peak is not equal. Zoltowska *et al.* [8] reported the expanded methine signal of ¹³C-NMR spectrum of poly(*rac*-LA) synthesized from diethylzinc (Et₂Zn)/poprylgallate (PGAc) initiating system. They found that this initiating system produces the disyndiotactic poly(*rac*-LA) due to the intensity of the *isi* and *iii*, *iis*, *sii*, *sis* peak is very similar which is different from Sn(Oct)₂ found in our work. From tetrads intensity analysis (Table 2), it is found that the values of L_i (determined from Eq. (1)) of poly(*rac*-LA)

obtained from Sn(Oct)₂ and *n*Bu₃SnO*n*Bu are 3.3 and 5.0, respectively. This demonstrates that *n*Bu₃SnO*n*Bu produces longer isotactic chain length of L-lactyl unit than Sn(Oct)₂.

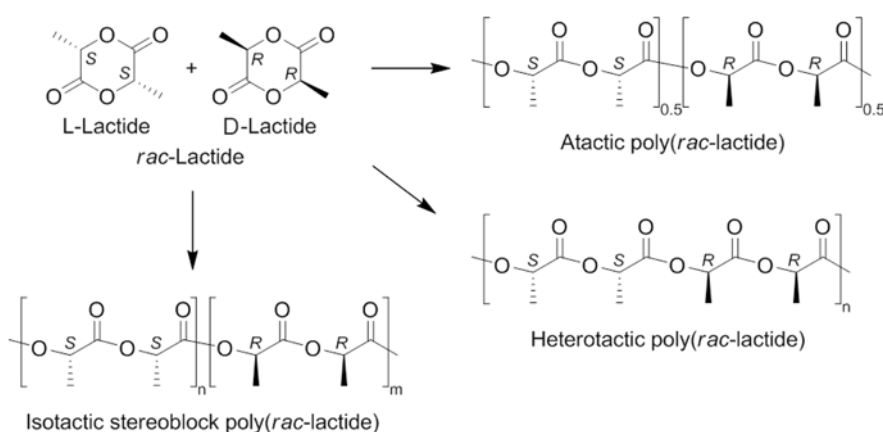
For more detail in the stereochemistry of poly(*rac*-LA), we also analyzed the carbonyl signal of ¹³C-NMR spectrum in the hexads level. The expanded carbonyl signal of ¹³C-NMR spectra of the synthesized poly(*rac*-LA) from both initiating systems are displayed in Figure 6. The results show that the relative intensity of *iiii* and *isii* peak of poly(*rac*-LA) obtained from Sn(Oct)₂ is lower than *n*Bu₃SnO*n*Bu, suggesting the higher irregularity of L- and D-lactyl unit in poly(*rac*-LA) chain. The hexad intensities, P_i , L_i and tacticity of the synthesized poly(*rac*-LA) are summarized in Table 3.

Table 3. The hexad intensities of ¹³C-NMR spectra of the poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA initiated by Sn(Oct)₂ and *n*Bu₃SnO*n*Bu.

Initiators	Hexads intensities (%)					P_i	L_i	Tacticity
	<i>iiii</i>	<i>isii</i> , <i>iiis</i>	<i>iiis</i> , <i>iisii</i> , <i>siis</i>	<i>iisii</i> , <i>siis</i> , <i>sisii</i>	<i>isii</i>			
Sn(Oct) ₂	27.0	13.0	21.0	21.0	18.0	0.40	3.3	Heterotactic
<i>n</i> Bu ₃ SnO <i>n</i> Bu	29.0	15.0	24.0	18.0	14.0	0.49	3.9	Preferential isotactic

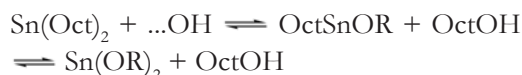
From statistic considerations of both tetrad and hexad intensities of ^{13}C -NMR spectra, it is found that $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ initiating systems produce the preferential isotactic and heterotactic poly(*rac*-LA), respectively. The results obtained

from Table 3 demonstrate that $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ produces longer average chain length of L-lactyl units than $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ which is similar to that of tetrad intensity analysis (Table 2). The stereochemistry of poly(*rac*-LA) can be simply illustrated in Scheme 2 [24].



Scheme 2. The stereochemistry of poly(*rac*-LA) synthesized from the ROP of *rac*-LA reported in literature [24].

From obtained results, $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ is found to have higher stereoselectivity than $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ that may be related to: (i) the presence of three butyl groups of $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ reduce the coordination ability of *rac*-LA to reactive Sn-O center resulting in the limitation in the approaching of monomer to active center, (ii) the $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ contains more active site than $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ initiator resulting in the lower selectivity in the ROP of *rac*-LA and (iii) as described in literature [7], $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ is not a true initiator because it reacts with hydroxyl- containing impurities to form the tin(II) mono-alkoxide (OctSnOR) or tin(II) di-alkoxide ($\text{Sn}(\text{OR})_2$) active species before initiating polymerization as shown in the following reaction. This reversible reaction causes the difficulty on the control of polymerization, especially stereochemistry of poly(*rac*-LA).



For mechanistic consideration, the ROP mechanism of *rac*-LA with the synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ is proposed through the classic coordination-insertion mechanism as depicted in Figure 7. In this mechanism, the polymerization is initiated by the coordination of lactide monomer with reactive center (Sn-O) resulting in the more susceptible of carbonyl carbon of lactide ring. For the next step, the *n*-butoxy group from $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ attacks the carbonyl carbon of lactide. Then, the opened lactide monomer is inserted into the initiator molecule to form the propagating species. The new lactide monomers are coordinated and inserted to Sn-O reactive center of propagating species yielding the poly(*rac*-LA) via the same

mechanism. In the case of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, the water trace and hydroxyl-containing impurities presented in the polymerization mixture can react with $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and converts to OctSnOR

and $\text{Sn}(\text{OR})_2$ before initiates polymerization [4]. After forming of the true active species, the ROP of *rac*-LA is also proceeded through the same mechanism to $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$.

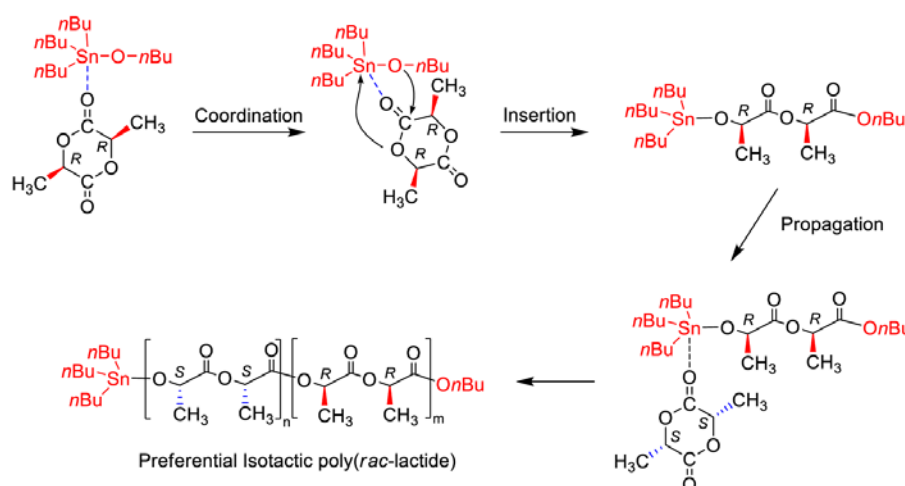


Figure 7. The coordination-insertion mechanism for the ROP of *rac*-LA initiated by $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$.

4. CONCLUSIONS

The stereochemistry of poly(*rac*-LA) obtained from the bulk ROP of *rac*-LA with the synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ initiator was successfully investigated by ^1H - and ^{13}C -NMR techniques. The stereoselectivity of $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ was compared with the $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ initiating system. The spectroscopic and statistical analysis on the ^{13}C -NMR spectra demonstrated that the synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ initiator produced the preferential isotactic poly(*rac*-LA) with P_i values of 0.60 (methine) and 0.49 (carbonyl) whereas $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ produced the heterotactic poly(*rac*-LA) with P_i values of 0.40 (methine) and 0.40 (carbonyl), respectively. Furthermore, the average isotactic block length of L-lactyl units in poly(*rac*-LA) obtained from $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ initiator was longer than that of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Therefore, our synthesized $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ initiator has higher stereoselectivity in the ROP of *rac*-LA than

the conventional $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ initiating system. The results obtained from this work can be applied to describe the stereoselectivity of other initiators in the ROP of *rac*-LA or *meso*-lactide (*meso*-LA).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thanks the financial supports from the National Research Council of Thailand (NRCT), the Thailand Research Fund (TRF) (MRG6080164) and the Project of Professional Researchers Development as National Policies (PRD) from Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL). The Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University is also acknowledged.

REFERENCES

- [1] Tian H., Tang Z., Zhuang X. and Chen X., Jing X., *Prog. Polym. Sci.*, 2012; **37**: 237-280.

- [2] Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A. and Gruber P.R., *Polym. Degrad. Stabil.*, 2003; **80**: 403-419.
- [3] Sun B., Li J., Liu W., Aqeel B.M., El-Hamshary H., Al-Deyab S.S. and Mo X., *Iran. Polym. J.*, 2016; **24**: 29-40.
- [4] Pretula J., Slomkowski S. and Penczek S., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2016; **107**: 3-16.
- [5] Dove A.P., *ACS Macro Lett.*, 2012; **1**: 1409-1412.
- [6] Kowalski A., Libiszowski J., Duda A. and Penczek S., *Macromolecules*, 2000; **33**: 1964-1971.
- [7] Stridsberg K.M., Ryner M. and Albertsson A.C., *Adv. Polym. Sci.*, 2002; **157**: 41-65.
- [8] Zoltowska K., Pirotrowska U., Oledzka E. and Sobczak M., *Molecules*, 2015; **20**: 21909-21923.
- [9] Bian S., Abbina S., Lu Z., Kolodka E. and Du G., *Organometallics*, 2014; **33**: 2489-2495.
- [10] Darensbourg D.J. and Karroonnirun O., *Organometallics*, 2010; **29**: 5627-5634.
- [11] Devasagayam D. and Peruch F., *Polymer*, 2011; **52**: 4686-4693.
- [12] Hancock S.L., Mahon M.F. and Jones M.D., *Chem. Cent. J.*, 2013; **7**: 135.
- [13] Buffet J.C., Okuda J. and Arnold P.L., *Inorg. Chem.*, 2010; **49**: 419-426.
- [14] Gao B., Duan Q., Li Y., Li D., Zhang L., Cui Y., Hu N. and Pang X., *RSC Adv.*, 2015; **5**: 13437-13442.
- [15] Wang H., Yang Y. and Ma H., *Inorg. Chem.*, 2016; **55**: 7356-7372.
- [16] Kricheldorf H.R., Lee S.R. and Scharnagi N., *Macromolecules*, 1994; **27**: 3139-3146.
- [17] Weidner S.M. and Kricheldorf H.R., *Macromol. Chem. Phys.*, 2017. DOI 10.1002/macp.201600331.
- [18] Limwanich W., Khunmanee S., Kungwan N., Punyodom W. and Meepowpan P., *Thermochim. Acta*, 2015; **599**: 1-7.
- [19] Limwanich W., Meepowpan P., Kungwan N. and Punyodom W., *React. Kinet. Mech. Cat.*, 2016; **119**: 381-392.
- [20] Rasal R.M., Janorkar A.V. and Hirt D.E., *Prog. Polym. Sci.*, 2010; **35**: 338-356.
- [21] Kasperczyk J.E., *Macromol. Symp.*, 2001; **175**: 19-31.
- [22] Kasperczyk J.E., *Macromolecules*, 1995; **28**: 3937-3939.
- [23] Coudane J., Ustariz-Peyret C., Schwach G. and Vert M., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 1997; **35**: 1651-1658.
- [24] Chamberlain B.M., Cheng M., Moore D.R., Ovitt T.M., Lobkovsky E.B. and Coates G.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001; **123**: 3229-3238.

ร่างบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ใน
วารสารวิชาการระดับ
นานาชาติ(Journal: Polymer
Chemistry)

Development on the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by the novel tin(II)-macroinitiators: synthesis of high molecular weight poly(ϵ -caprolactone), kinetics and mechanistic studies

Wanich Limwanich ^{a,*}, Sawarot Phetsuk ^b, Puttinan Meepowpan ^b, Winita Punyodom ^b

^a *Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai 50300, Thailand*

^b *Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

ABSTRACT

The catalytic performance of the novel tin(II)-macroinitiators (SnLL and SnCL) in the ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) was reported for the first time. The SnLL and SnCL macroinitiators were prepared from the ROP of ϵ -CL and LL with 4.0 and 8.0 mol% of liquid tin(II) *n*-butoxide (Sn(OnBu)₂) initiator and assigned to SnLL4, SnLL8, SnCL4 and SnCL8. The functional group and chemical structure of the synthesized macroinitiators were identified by FT-IR, Raman IR and ¹H-NMR techniques. Furthermore, the thermal properties of the obtained macroinitiators were also analyzed by DSC and TGA techniques. The molecular weight averages and molecular weight distribution (MWD) of the macroinitiators were determined by GPC technique. After complete characterization of macroinitiators, they were utilized in the ROP of ϵ -CL and the polymerization kinetics was investigated by non-isothermal DSC technique. The kinetics results revealed that the rate of polymerization depend on the macroinitiator chain length. The synthesized SnLL macroinitiators were more active at lower temperature range than SnCL macroinitiators. The reactivity of SnLL8 > SnLL4 and SnCL8 > SnCL4. The efficiency of all macroinitiators and the conventional initiating system of tin(II) octoate (Sn(Oct)₂) and Sn(Oct)₂/*n*-butanol (*n*BuOH) in the synthesis of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) was investigated and compared via bulk polymerization at 150 °C for 48 h. The results demonstrated that SnLL4 acts as the most

efficient initiator in this work that produces very high molecular weight PCL with number average molecular weight ($\bar{M}_n$) ranging from 6.2×10^4 to 6.3×10^5 . The molecular weight distribution (MWD) of all synthesized PCL was lower than 2.0. The synthesized SnLL4 macroinitiators produced higher molecular weight PCL than tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) and $\text{Sn}(\text{Oct})_2/n$ -butanol ($n\text{BuOH}$) imitating systems. Furthermore, the mechanism of ROP of ϵ -CL with our macroinitiators was also studied and discussed.

Keywords: Macroinitiator, Tin(II) alkoxide, ϵ -Caprolactone, L-Lactide, Ring-opening polymerization, Kinetics

1. Introduction

Recently, the most of researchers focus on the development of initiating systems that can be used as initiator for the coordination-insertion ROP of cyclic esters. This mechanism has been extensively used for the preparation of aliphatic polyesters with well-defined structure, controlled of molecular weight and narrow molecular weight distribution [1]. The large variety of organometallic compounds has been used and studied in the synthesis of the biodegradable polyesters [2, 3]. Various metal carboxylate (MCOOR), M is metal center and R is alkyl group, systems are utilized in the ROP of cyclic esters for many years [4-6]. The frequently used MCOOR is the metal octoate such tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) [4], zinc(II) octoate ($\text{Zn}(\text{Oct})_2$) [5] and magnesium(II) octoate ($\text{Mg}(\text{Oct})_2$) [6]. Among them, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ is frequently used in the ROP of cyclic esters because it can produce high molecular weight of polyester and provides the high polymerization rate. Furthermore, it is commercially available and soluble in organic solvents. Moreover, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ has been approved as food additive by American Food and Drug Administration (FDA). Nowadays, it is accepted that $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ is not the true initiator in ROP of cyclic esters due to the molecular weight of the synthesized polymer doesn't depend on the molar ratio of monomer to initiator ($[\text{M}]/[\text{I}]$). $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ will react with hydroxyl impurities or alcohol (ROH) to form tin(II) mono (OctSnOR) and dialkoxide ($\text{Sn}(\text{OR})_2$) before initiated ROP of cyclic esters as proposed by Penzcek *et al.* [7]. The formation of tin alkoxides is confirmed by the observation of alkoxide chain end of the synthesized polymers by using MALDI-TOF spectroscopy. The highly reactive system of solid tin(II) n -butoxide ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) for the ROP of L-lactide (LL) was firstly reported by

Kowalski *et al.* [8]. They found that the initiation was fast and quantitative and the transesterification was not observed. This system could be used to control the molecular weight of PLL in the range of $10^3 - 10^6$ with molecular weight distribution of 1.15-1.85. The synthesized $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ produced very high rate of polymerization with propagation rate constant of $0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The value of M_n of 10^6 was determined and seemed to be the highest M_n of aliphatic polyesters synthesized from ROP method. However, they did not describe about the solubility of solid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ in monomer. The low solubility of solid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ can cause the uncontrollable of its concentration. Furthermore, this initiator was in its aggregated state which is considered as dormant specie.

To overcome various disadvantages of solid $\text{Sn}(\text{OR})_2$ initiating system, Meepowpan *et al.* [9] develop the conventional synthesis process of the solid $\text{Sn}(\text{OR})_2$ by reacting the tin(II) chloride (SnCl_2) with diethyl amine and corresponding with alcohol in the *n*-heptane media. This new synthesis procedure produces the liquid tin(II) alkoxides such as $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$, tin(II) *n*-hexoxide ($\text{Sn}(\text{OnHex})_2$) and tin(II) *n*-octoxide ($\text{Sn}(\text{OnOct})_2$) which can completely and rapidly dissolved in common organic solvents and monomers. The liquid $\text{Sn}(\text{OR})_2$ are highly reactive initiator in the ROP of cyclic esters and produce high molecular weight polyesters. However, there still has some limitations in utilizing these liquid $\text{Sn}(\text{OR})_2$ initiators such as: (i) they are not stable to oxygen and moisture resulting in the inconvenient in the utilization process or the industrial application and (ii) they must be carefully kept in the oxygen and moisture free container such as nitrogen gas, argon gas or vacuum condition. Storey *et al.* [10] presented the interesting idea in the overcome the low solubility of the commercial tin(II) ethoxide ($\text{Sn}(\text{OEt})_2$) in lactones monomer. They converted $\text{Sn}(\text{OEt})_2$ to the tin(II) macroinitiators derived from the ROP of LL, ϵ -caprolactone (ϵ -CL) and *rac*-lactide (*rac*-LA) with $\text{Sn}(\text{OEt})_2$ in toluene. The results showed that the macroinitiators can dissolved in monomer with more accurate initiator concentration than solid $\text{Sn}(\text{OEt})_2$. Furthermore, $\text{Sn}(\text{OEt})_2$ - ϵ -CL macroinitiator (SnCL) produced very high molecular weight of PLL with M_n of 4.3×10^5 with narrow molecular weight distribution ($MWD = 1.3$). However, they did not investigate the kinetics of polymerization of cyclic esters with the synthesized tin(II)-macroinitiators. The kinetics information is necessary to understand the catalytic behavior of initiators in the ROP of cyclic esters. In addition, the obtained kinetic parameters are necessary and valuable for developing the synthesis process. The obtained kinetic and

thermodynamic parameters can be used to compare the reactivity of catalyst/initiator in the ROP of cyclic esters. The relationship of their chemical structure on the catalytic efficiency can also be described by these parameters.

The kinetic of ROP cyclic ester monomers can be followed by various techniques such as dilatometry [11], gravimetry [12], $^1\text{H-NMR}$ [13] and differential scanning calorimetry (DSC) [14]. Recently, Limwanich *et al.* [15] reported the utilization of DSC technique to investigate the ROP of ϵ -CL initiated by tributyltin *n*-butoxide ($n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$) initiator. The kinetics and thermodynamics have been successfully studied using this technique. The results showed the increasing of polymerization rate with initiator concentration. The degree of $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ aggregation (n) was determined from isothermal method. The determined n value ($n=0.92$) revealed that $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ was in its non-aggregated state under the concentration range of 0.5-2.0 mol% of $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$. The activation parameters such as activation enthalpy ($\Delta H^\ddagger$) and entropy ($\Delta S^\ddagger$) were obtained from isothermal DSC. The value of $\Delta S^\ddagger$ ($-100.3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) indicated that the transition state of ϵ -CL and $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ had a restrict orientation (highly order). Limwanich *et al.* [16] also studied the influence of tributyltin alkoxide ($n\text{Bu}_3\text{SnOR}$) chain length on the ROP of ϵ -CL using non-isothermal DSC technique. The reactivity of $n\text{Bu}_3\text{SnOR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$ and $n\text{Bu}$) was compared. The results showed the increasing of E_a values with increasing of alkoxy chain length of initiator. Furthermore, the $n\text{Bu}_3\text{SnOnBu}$ produce higher molecular weight of PCL than $n\text{Bu}_3\text{SnOnPr}$, $n\text{Bu}_3\text{SnOEt}$ and $n\text{Bu}_3\text{SnOMe}$, respectively. From these, the kinetic studies of polymerizations provide the scientist with valuable information for process development and the prediction of optimum reaction temperatures.

Therefore, the goal of this work is to overcome the limitations of liquid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ by applying and developing the macroinitiator concept reported by Storey *et al.* [10]. We want convert the liquid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ to the tin(II)-macroinitiators. Furthermore, the catalytic behavior of these tin(II)-macroinitiators in the ROP of ϵ -CL will be investigated by non-isothermal DSC technique. The polymerization mechanism of the ROP of ϵ -CL with the synthesized tin(II)-macroinitiators will also be discussed. The efficiency of the synthesized tin(II)-macroinitiators in the synthesis of high molecular weight PCL will be investigated via bulk polymerization.

2. Experimental section

2.1 Materials preparation

Tin(II) *n*-butoxide ($\text{Sn}(\text{OnBu})_2$) was synthesized by the method described in patent of Meepowpan *et al.* [9]. L-lactide (LL) (Chiang Mai University, 99.5%) was recrystallized three times in dry ethyl acetate and kept in vacuum condition before used. ϵ -Caprolactone (ϵ -CL) (Acros Organics, 99.0%) was purified by distillation under vacuum before used. Chloroform (LabScan, 99.5%) and methanol (Qrec, 99.0%) were used as received.

2.2 Preparation of tin(II) *n*-butoxide/L-lactide macroinitiator (SnLL)

The SnLL macroinitiators were prepared by weighing LL (4 g) with 4.0 and 8.0 mol% of $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ into dry vials under N_2 atmosphere in glove box (LABCONCO). The prepared vials were immersed in preheated silicone oil bath at 130 °C for 5 min. After complete polymerization time, the vials were quenched in ice bath and kept in refrigerator before used. The obtained macroinitiators were assigned to SnLL4 and SnLL8.

2.3 Preparation of tin(II) *n*-butoxide/ ϵ -caprolactone macroinitiator (SnCL)

The SnCL macroinitiators were prepared by weighing ϵ -CL (4 g) with 4.0 and 8.0 mol% of $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ into dry vials under N_2 atmosphere in glove box. The prepared vials were immersed in preheated silicone oil bath at 130 °C for 5 min. After complete polymerization time, the vials were quenched in ice bath and kept in refrigerator before used similar to the preparation of SnLL. The obtained macroinitiators were assigned to SnCL4 and SnCL8. The idea for the design of macroinitiator chemical structure is simply illustrated in Fig. 1.

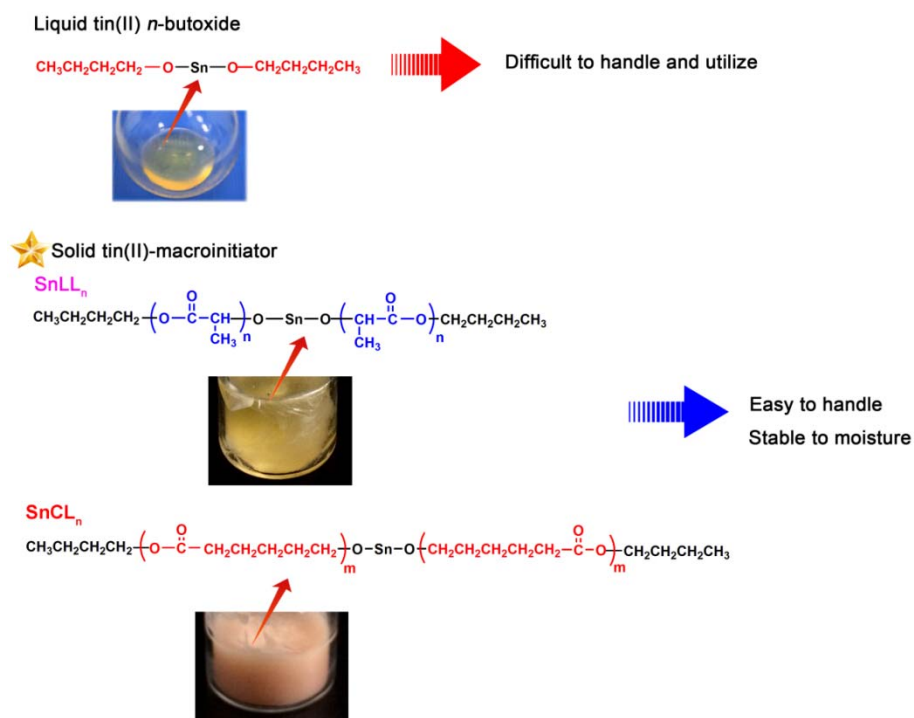


Fig. 1 The simple illustration of the molecular design for macroinitiators used in this work.

2.4 Characterization of *SnLL* and *SnCL* macroinitiators

The functional groups of *SnLL* and *SnCL* macroinitiators were analyzed by Fourier transform infrared (FT-IR) and Raman spectroscopy on a Bruker Tensor 27 and T64000 JOBIN YVON HORIBA spectrometer, respectively. For FT-IR analysis, the spectrum was recorded at 400 – 4000 cm^{-1} . For Raman spectroscopy, the spectrum was recorded at 100 – 1000 cm^{-1} . Their chemical structure was also identified by proton-nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H -NMR) on a Bruker Avance 400 NMR spectrometer using CDCl_3 as solvent and operating at 400 MHz. The thermal properties of all macroinitiators were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) on a Perkin-Elmer DSC-7 and thermogravimetry (TGA) on a Perkin-Elmer TGA-7. For each DSC analysis, 8-10 mg of macroinitiator was weighed into aluminum pan and hermetically sealed. The sample was heated from 20 – 200 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ under a flowing N_2 gas at 20 mL/min. For TGA analysis, 8-10 mg of macroinitiator was weighed into aluminum pan and sealed. The sample was heated from 20 – 600 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ under a flowing N_2 gas at 20 mL/min. The molecular weights average and molecular weight distribution (MWD) of prepared macroinitiators were determined from Waters e2695 gel permeation chromatography (GPC) using tetrahydrofuran (THF) as eluent.

2.3 Kinetics Study by Non-isothermal DSC

The polymerizability of ϵ -CL with prepared SnLL and SnCL macroinitiators was conveniently investigated by differential scanning calorimetry (DSC) on a Perkin-Elmer DSC-7. To prepare polymerization mixture, 2 g of ϵ -CL with 1.0 %w/w of SnLL and SnCL macroinitiators was weighed into dry vials and stirred vigorously for 5 minutes. For each DSC experiment, 8-10 mg of the reaction mixture was weighed into an aluminum pan and hermetically sealed. The samples were heated from standby temperature of 20 °C to 300 °C at heating rates of 5.0, 7.5, 10.0 and 12.5 °C/min without sample mass losses under the flowing of N₂ gas at 20 mL/min. The formation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) from DSC heating was confirmed by DSC second heating and ¹H NMR techniques.

2.4 Synthesis of high molecular weight poly(ϵ -caprolactone) via bulk polymerization

The 4 g of ϵ -CL with 0.050, 0.075, 0.100, 0.150 and 0.200 %w/w of SnLL and SnCL macroinitiators were weighed into dry 10 mL round bottom flask under N₂ atmosphere in glove box. The prepared flasks were immersed in preheated silicone oil bath at 150 °C for 48 hours. After complete polymerization time, the flasks were quenched in the ice bath and the obtained crude polymers were dissolved in chloroform and precipitated in cold methanol. The obtained white solid polymers were dried at 45 °C in vacuum oven until constant weight was reached. The molecular weights average and MWD of polymers were determined by a Water e2695 gel GPC using THF as eluent.

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and characterization of SnLL and SnCL macroinitiators

The Sn(OnBu)₂/L-lactide (SnLL) and Sn(OnBu)₂/ ϵ -caprolactone (SnCL) macroinitiators are synthesized from the ROP of LL and ϵ -CL initiated by 4.0 and 8.0 mol% of Sn(OnBu)₂. The physical appearance of the prepared SnLL and SnCL macroinitiators is pale yellow solid. The functional groups of the synthesized macroinitiators are firstly analyzed by the FT-IR technique. The FT-IR spectra of the SnLL and SnCL macroinitiators are illustrated in Fig. 1. The spectra of both SnLL and SnCL macroinitiator show the characteristic peak of Sn-O-Sn bond around 750 cm⁻¹ suggesting the molecular aggregation of active center. Furthermore, the spectra

of SnCL4 and SnCL8 show the stretching of Sn-O around 450 cm^{-1} . The results close to the FT-IR spectra of tin(II) alkoxides reported in patent of Meepowpan *et al.* [9]. The full FT-IR vibrational assignments of all macroinitiators are summarized in Table 1 and 2.

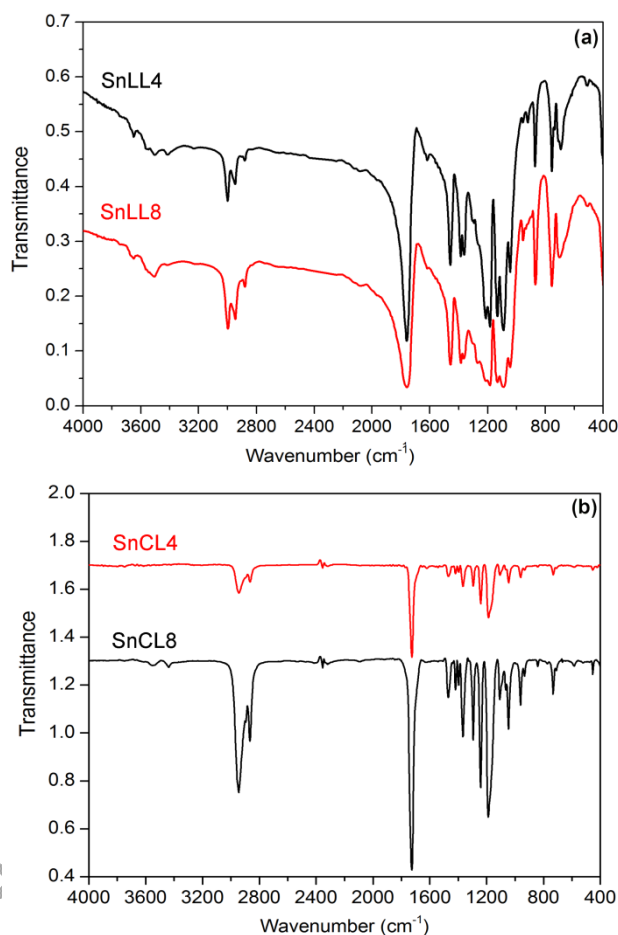


Fig. 1 FT-IR spectra (KBr) of the synthesized SnLL (a) and SnCL (b) macroinitiators from the ROP of LL and ϵ -CL initiated by 4.0 and 8.0 mol% of $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$.

From FT-IR analysis, it is found that the synthesized macroinitiators contain the reactive center (Sn-O) in their chain. Furthermore, we have investigated the presence of Sn-O active center in macroinitiators by Raman spectroscopy. The obtained Raman spectra of the synthesized SnLL4 and SnCL4 is illustrated in Fig. 2.

Table 1 Infrared absorption band assignments for the SnLL macroinitiators.

Vibrational Assignments	Wavenumber (cm ⁻¹)
O-H stretching	3328 – 3848 (s)
C-H/CH ₃ stretching	2994 (w)
C=O stretching	1756 (s)
C-H/CH ₃ bending	1464 (w), 1368 (m)
C-O stretching, acyl-oxygen	1195 (s)
Sn-O-Sn stretching	760 (w)

Notes: s = strong, m = medium, w = weak

Table 2 Infrared absorption band assignments for the SnCL macroinitiators.

Vibrational Assignments	Wavenumber (cm ⁻¹)
CH ₂ ,CH ₃ stretching	2994 (w)
C=O stretching	1727 (s)
CH ₂ ,CH ₃ bending	1476 (w), 1357 (m)
C-O stretching	1295 (m)
C-O-C stretching	1244 (m)
COO stretching	1175 (m)
Sn-O-Sn stretching	730 (w)
Sn-O stretching	452 (w)

Notes: s = strong, m = medium, w = weak

The results obtained from Fig. 2 demonstrate that the spectrum of each macroinitiator shows the characteristic signal of Sn-O around 150-400 cm⁻¹ [17]. Moreover, the weak signal of Sn-O-Sn bond is found around 750 cm⁻¹ indicating the low molecular aggregation of active center. This relates to the utilization of liquid Sn(*On*Bu)₂ as starting material for preparation of macroinitiator. The liquid Sn(*On*Bu)₂ has lower molecular aggregation than the solid Sn(*On*Bu)₂ as mention in literature [9].

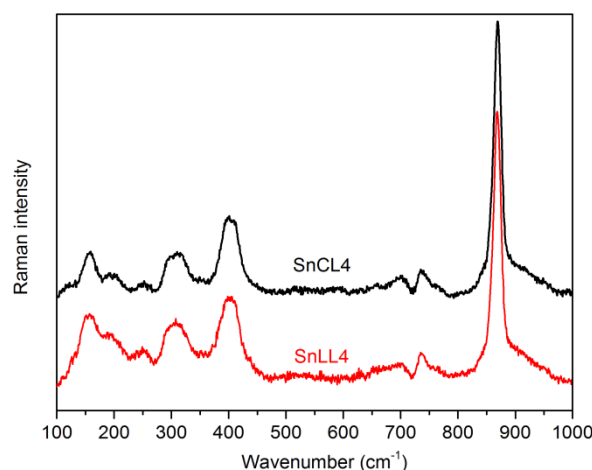


Fig. 2 Raman spectra of the synthesized SnLL4 and SnCL4 macroinitiators.

After complete identification of macroinitiator's function groups, the chemical structures of them are analyzed by $^1\text{H-NMR}$ technique. The $^1\text{H-NMR}$ spectra of the synthesized SnLL and SnCL macroinitiators are illustrated in Fig. 3 and 4, respectively. The $^1\text{H-NMR}$ spectra of SnLL macroinitiators (Fig. 3) show the triplet signal of methyl chain end of butoxy group at 0.92 ppm (a). The sharp doublet of methyl group is found around 1.50-1.70 ppm (b, c, d). Furthermore, the quartet signal of methine proton is observed around 5.15 ppm (e). The quartet signal of methine from LL monomer is not observed suggesting the complete polymerization is obtained under the condition used in this work. From $^1\text{H-NMR}$ spectra shown in Fig. 3, the approximate chain length (L) of SnLL macroinitiators can be determined from Eq. (1).

$$L_{\text{SnLL}} = \frac{I_c}{I_h} \quad (1)$$

where I_c and I_h are the intensity of peak c and h of the spectra shown in Fig. 3. The results show that the L values for SnLL4 and SnLL8 macroinitiators are 126.0 and 58.2, respectively. This indicates that the SnLL chain length decreases with increasing $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ concentration.

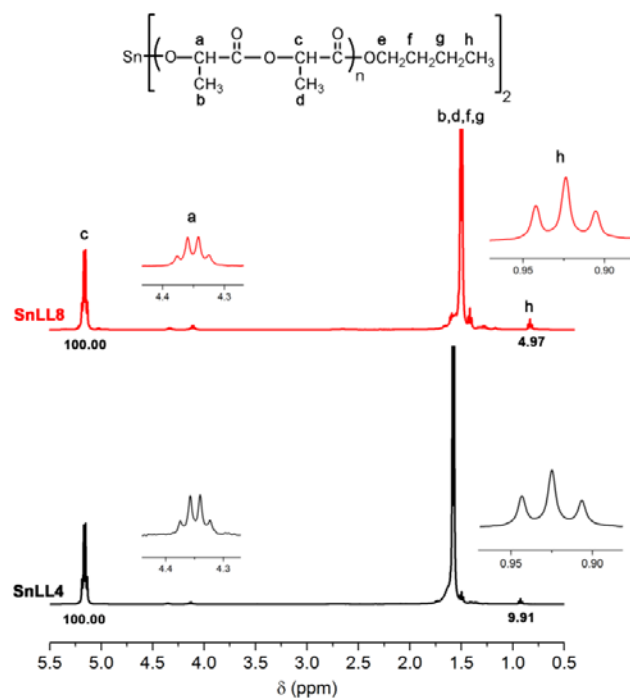


Fig. 3 400 MHz ^1H -NMR spectra of the synthesized SnLL macroinitiators from the ROP of LL initiated by 4.0 and 8.0 mol% of $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$.

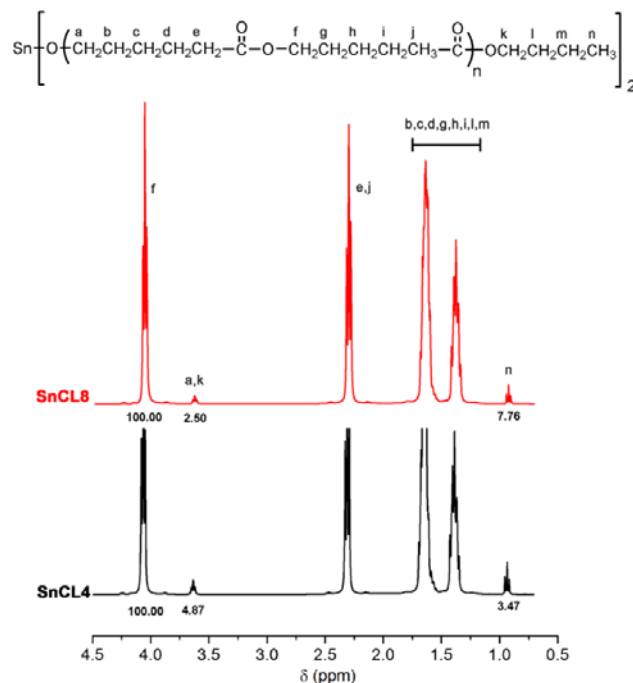


Fig. 4 400 MHz ^1H -NMR spectra of the synthesized SnCL macroinitiators from the ROP of ϵ -CL initiated by 4.0 and 8.0 mol% of $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$.

In the case of SnCL macroinitiators, the spectra (Fig. 4) show the multiplet signal of methyl chain end from butoxy group at 0.92 ppm (n). The multiplet proton of methylene group of PCL is found at 1.20-1.65 ppm (b, c, d, g, h, i, l, m).

Furthermore, the triplet signal of methylene group connected to carbonyl carbon of PCL chain and Sn-O bond are found at 2.30 (e, j) and 3.65 ppm (e,k), respectively. Finally, the triplet signal of methylene groups adjacent to oxygen atom of PCL chain are found at 4.25 ppm (f). The L values of SnCL macroinitiators can be determined by Eq. (2).

$$L_{\text{SnCL}} = \frac{I_f}{I_n} \quad (2)$$

where I_f and I_n are the intensity of peak f and n of the spectra shown in Fig. 4. The determined L values for SnCL4 and SnCL8 macroinitiators are 38.6 and 18.6, respectively. From spectroscopic results, the chain length of macroinitiators can be controlled by adjusting the initial concentration of liquid Sn(*On*Bu)₂. Moreover, it is important that the chain length of SnLL seems to longer than SnCL due to the higher reactivity of LL monomer than ϵ -CL. From the results obtained from FT-IR Raman-IR and ¹H-NMR analyses, it is found that the prepared SnLL and SnCL macroinitiators contain the reactive Sn-O bond which can further initiate the ROP of LL and ϵ -CL.

After complete structural characterization, the GPC technique is utilized to determine the molecular weights average and molecular weight distribution (MWD) of all macroinitiators as shown in Table 3. From chromatographic analysis, it is found that the molecular weight of the synthesized SnLL and SnCL macroinitiators increased with decreasing of Sn(*On*Bu)₂ concentration which is normally observed in the ROP of cyclic esters [8, 18].

Table 3 The molecular weights average and molecular weight distribution (MWD) for the synthesized SnLL and SnCL macroinitiators.

Macroinitiators	$\bar{M}_n^a$	$\bar{M}_w^a$	MWD ^a	<i>L</i>
SnLL4	6.6×10^3	1.1×10^4	1.75	53
SnLL8	4.2×10^3	7.0×10^3	1.50	26
SnCL4	4.4×10^3	7.4×10^3	1.69	41
SnCL8	2.1×10^3	3.5×10^3	1.66	19

^a Determined from GPC technique using THF and eluent at 35 °C

Next, we have investigated the thermal property of the synthesized macroinitiators by DSC and TGA techniques. The DSC heating curves of the synthesized SnLL and SnCL macroinitiators at a heating rate of 10 °C/min are depicted in Fig. 5. From Fig. 5(a), the DSC heating curves for SnLL4 and SnLL8 show the glass transition temperature (T_g) around 47.5 and 36.7 °C. Furthermore, the DSC curves show the crystallization exotherms of SnLL4 and SnLL8 around 77.5 and 79.7 °C. The crystalline melting temperatures (T_m) of SnLL4 and SnLL8 are 159.4 and 144.8 °C. From Fig. 5(b), the T_m values for SnCL4 and SnCL8 are 56.9 and 48.7 °C. The obtained T_m values close to the value of poly(L-lactide) (PLL) and PCL reported in literature [19]. From DSC analysis, it is found that the T_m increase with increasing molecular weight of macroinitiator.

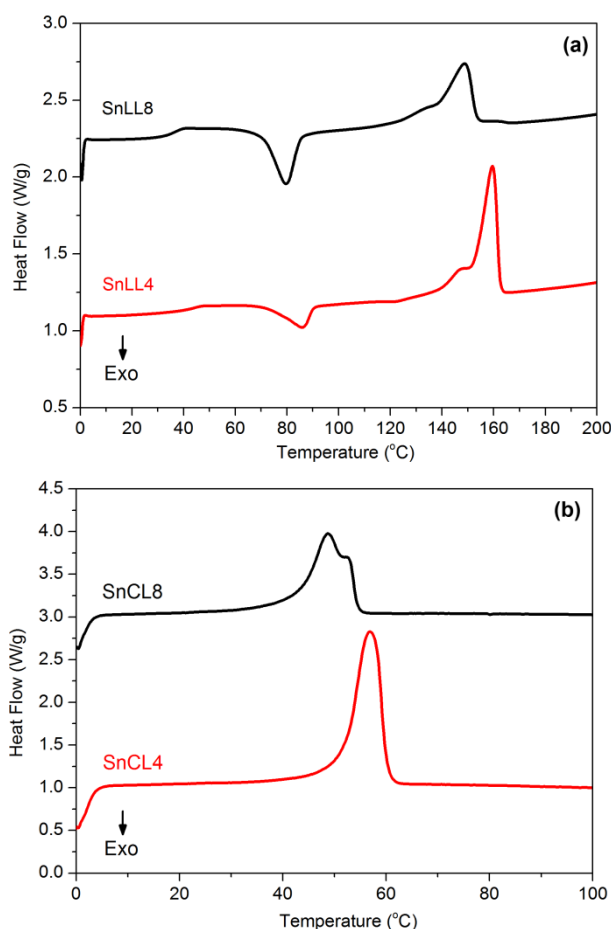


Fig. 5 DSC heating curves for SnLL (a) and SnCL (b) macroinitiators at a heating rate of 10 °C/min.

For TGA analysis, SnLL and SnCL macroinitiators were heated from 20 to 600 °C at a heating rate of 20 °C/min. TGA curves for SnLL and SnCL macroinitiators are displayed in Fig. 6. From Fig. 6(a), SnLL4 and SnLL8 show the degradation temperature (T_d) in the range of 200 - 300 °C. Furthermore, the weight of SnLL4 decreases slower than SnLL8. From Fig. 6(b), it is found that SnCL4 and SnCL8 show the T_d values in the range of 250 – 370 °C. This indicates that SnCL shows higher thermal stability than SnLL. Moreover, the weight of SnCL4 decreases slower than SnCL8. The synthesized SnCL shows a higher thermal stability than SnLL due to the presence of methylene group ($-\text{CH}_2-$) in SnCL chain. The obtained results demonstrate that the weight loss of macroinitiators depends on their molecular weight. From TGA analysis, it is found that the macroinitiators degrade at high temperature range indicating the flexible utilization of macroinitiators, especially for the high temperature polymerization.

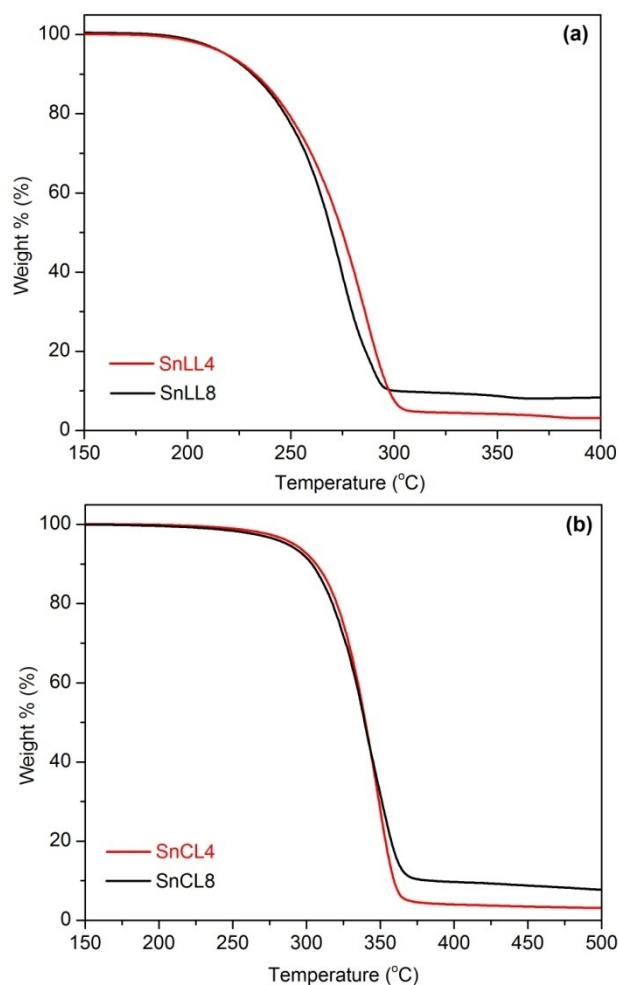


Fig. 6 TGA curves for SnLL (a) and SnCL (b) macroinitiators at a heating rate of 20 °C/min.

3.2 Kinetics study of ROP of ϵ -CL initiated by SnLL and SnCL macroinitiators

After complete characterization of SnLL and SnCL macroinitiators, the polymerizability of the ROP of ϵ -CL with these initiators is investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC). Recently, we have successfully investigated the catalytic performance of the synthesized tributyltin alkoxides ($n\text{Bu}_3\text{SnOR}$; $R = \text{Me, Et, } n\text{Pr and } n\text{Bu}$) [16] and the novel tin(II) n -butyl-L-lactate ($\text{Sn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COO}n\text{C}_4\text{H}_9)_2$) [20] initiators in the ROP of ϵ -CL using non-isothermal DSC technique. The DSC kinetics results showed that the position of polymerization exotherms depend on catalytic performance of initiator. For faster initiator, the polymerization exotherms are observed at lower temperature range. Therefore, it is possible to use DSC technique to determine the efficiency of our new macroinitiators in the ROP of cyclic ester. The non-isothermal DSC curves for the ROP of ϵ -CL initiated by SnLL and SnCL macroinitiators are illustrated in Fig. 7.

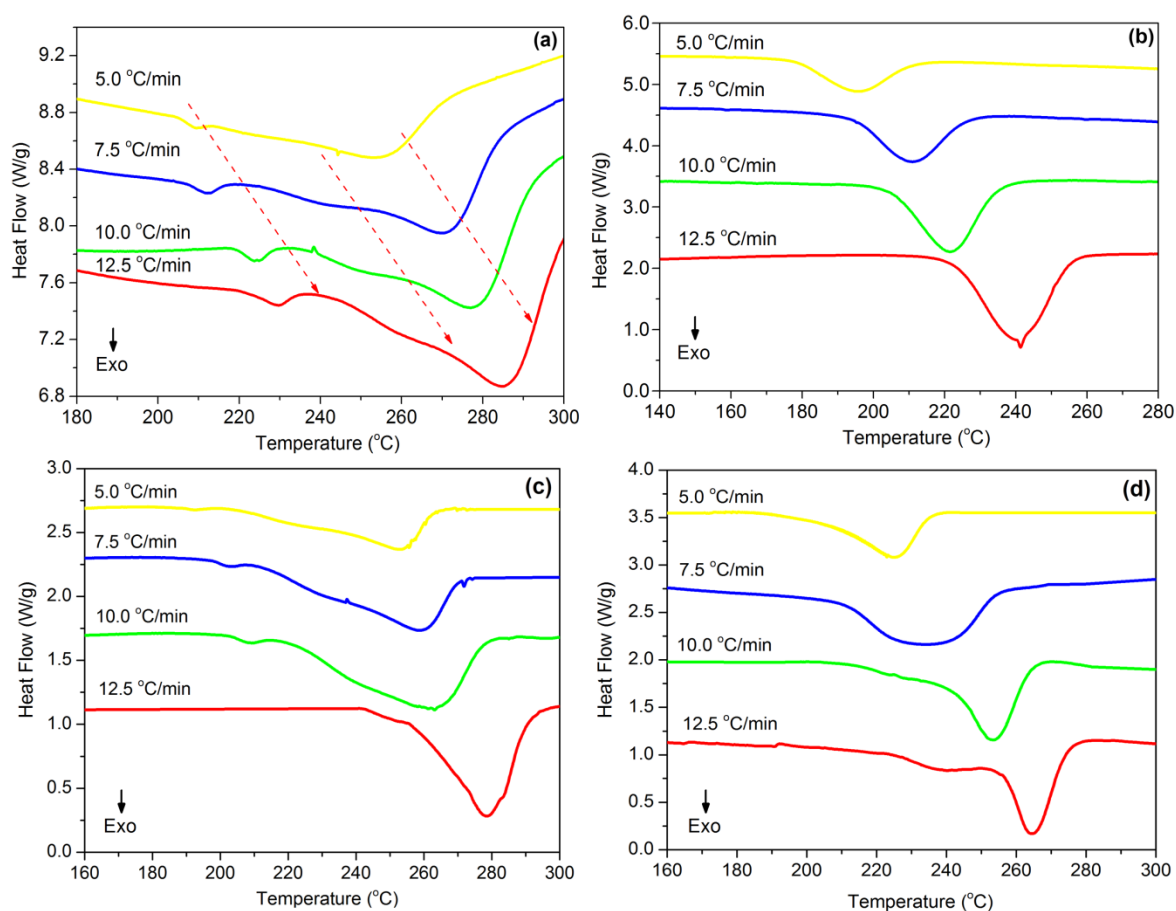


Fig. 7 The non-isothermal DSC curves for the ROP for the ROP of ϵ -CL initiated by 1.0 %w/w of SnLL and 2.0 %w/w of SnCL macroinitiators at different heating rates: (a) SnLL4, (b) SnLL8, (c) SnCL4 and (d) SnCL8.

The results clearly indicate that the synthesized macroinitiators can initiate the polymerization of ϵ -CL due to they contain the reactive Sn-O bond as described in FT-IR and ^1H -NMR analyses. The polymerization exotherms obtained from SnLL8 and SnCL8 occurred at lower temperature range than SnLL4 and SnCL4 indicating the higher polymerization rate is obtained [15, 16]. Interestingly, the polymerization exotherms obtained from SnLL4 and SnCL4 are broader than SnLL8 and SnCL8 suggesting the slower propagation rate which is caused by the higher steric interference from the longer chain length macroinitiator on coordination of ϵ -CL with active center. The obtained results demonstrate that the chain length of macroinitiators affect the polymerization temperature and reaction rate close to our previous study [16]. Furthermore, we found that the ROP of ϵ -CL requires higher concentration of SnCL than SnLL. At the identical concentration of macroinitiator, the polymerization

exotherms obtained from SnCL macroinitiators are not complete under the dynamic heating. This demonstrate that the catalytic efficiency of SnCL is lower than SnLL.

From the obtained heat of polymerization, the fractional monomer conversion can be determined from the ratio of heat released at anytime (ΔH_t) and heat of reaction (ΔH_p) as described in literatures [21]. At a heating rate of 7.5 °C/min (Fig. 8), the monomer conversion for the ROP of ϵ -CL initiated by SnLL8 and SnCL8 close to 1 faster than SnLL4 and SnCL4. Moreover, the polymerization is occurred and completed at lower temperature range as macroinitiator's chain length decreased. From the plots of polymerization rate against temperature (Fig. 8(b) and 8(d)), it is found that SnLL8 and SnCL8 show the higher polymerization rate at lower temperature than SnLL4 and SnCL4. Moreover, SnLL8 and SnCL8 are reactive at lower temperature than SnLL4 and SnCL4.

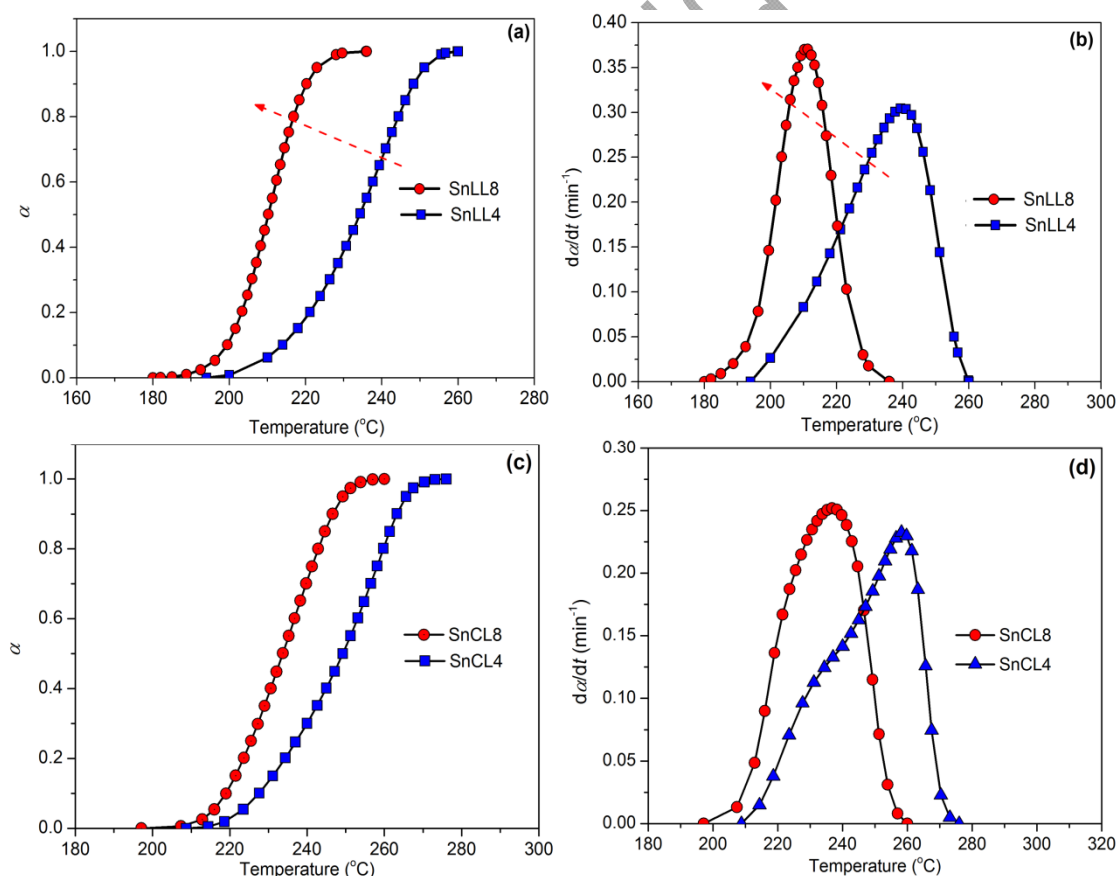


Fig. 8 Plots of monomer conversion and polymerization rate against polymerization temperature for the ROP of ϵ -CL initiated by 1.0 %w/w of SnLL and 2.0 %w/w of SnCL macroinitiators at a heating rate of 7.5 °C/min.

From the obtained results from Fig. 8, the dependency of activation energy (E_a) with monomer conversion is investigated by the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [22, 23]. The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) is the integrated isoconversional method which based on a relationship of the heating rate (β) and the inverse of the temperature ($1/T$) as shown in Eq. (3). This method was derived by using the Murray and White approximation for temperature integral [22, 23].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{-RAf'(\alpha)}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

From Eq. (2), E_a values at various stage of polymerization can be determined from the slope of the plot of $\ln(\beta/T^2)$ against $1/T$ at different monomer conversion. Furthermore, the A value can be determined from the intercept of these plots. The examples of KAS plots are illustrated in Fig. 9. It is found that the plots resemble a linear behavior indicating the suitability in E_a determination. The determined E_a values at different stage of polymerization are shown in Fig. 10. The results show that the E_a values obtained from SnLL4 and SnCL4 slightly increase with increasing monomer conversion. This may be caused by the increasing viscosity of polymerization mixture at high degree of conversion. For SnLL8 and SnCL8, it is found that the values of E_a seem to be constant throughout polymerization. This can be described by the increasing amount of reactive center in system causes the high initiation and propagation rate. This results in the high monomer consumption rate and short polymer chain in the mixture with lower viscosity. Furthermore, the obtained results show a similar trend in the decreasing of E_a with macroinitiator chain length (SnLL8 < SnLL4 and SnCL8 < SnCL4). The results clearly confirm that the reducing of macroinitiator's chain length can increase the polymerization rate of ε -CL.

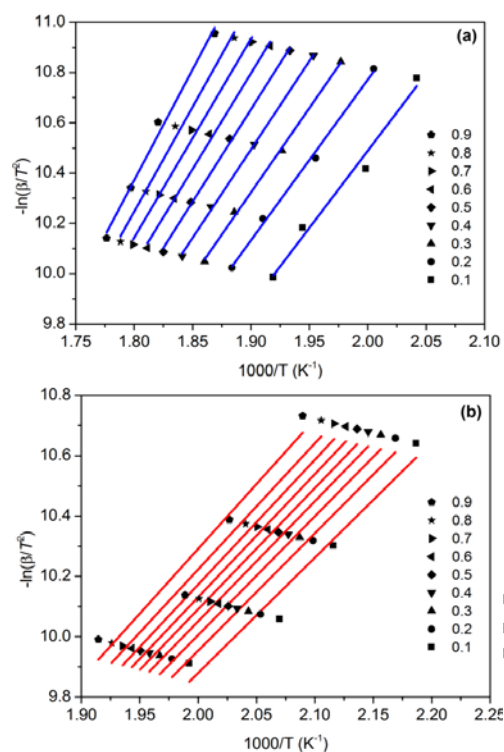


Fig. 9 Plots of $-\ln(\beta/T^2)$ against $1000/T$ based on KAS isoconversional method for the ROP of ϵ -CL initiated by SnLL4 (a) and SnLL8 (b).

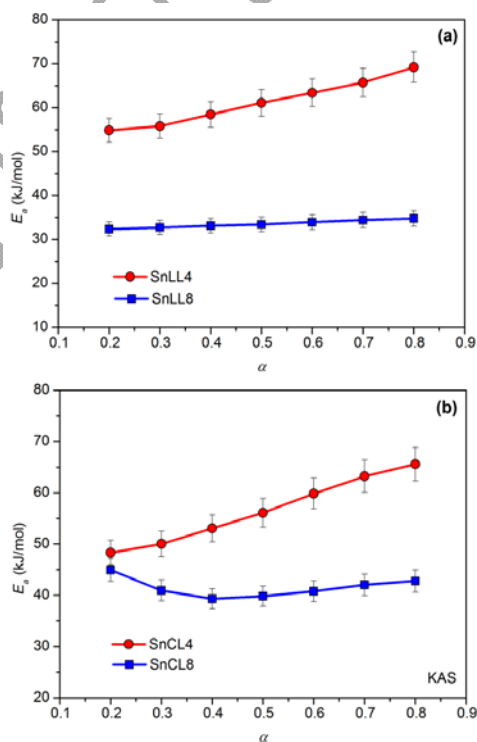


Fig. 10 Plots of activation energy (E_a) against monomer conversion for the ROP of ϵ -CL initiated by 1.0 %w/w of SnLL (a) and 2.0 %w/w SnCL (b) macroinitiators.

3.3 Mechanistic study

As reported in literatures [1-3], the metal alkoxides which contain reactive metal-oxygen bond (M-O) initiate the ROP of cyclic esters via the coordination-insertion mechanism. From the obtained kinetic results, it is obviously that our synthesized SnLL and SnCL macroinitiators can initiate the ROP of ϵ -CL due to they have the reactive Sn-O bond in the chain. To investigate the polymerization mechanism, the crude PCL obtained from non-isothermal DSC polymerization of ϵ -CL initiated by SnLL4 at a heating rate of 10 °C/min is analyzed by ^1H -NMR technique as illustrated in Fig. 11.

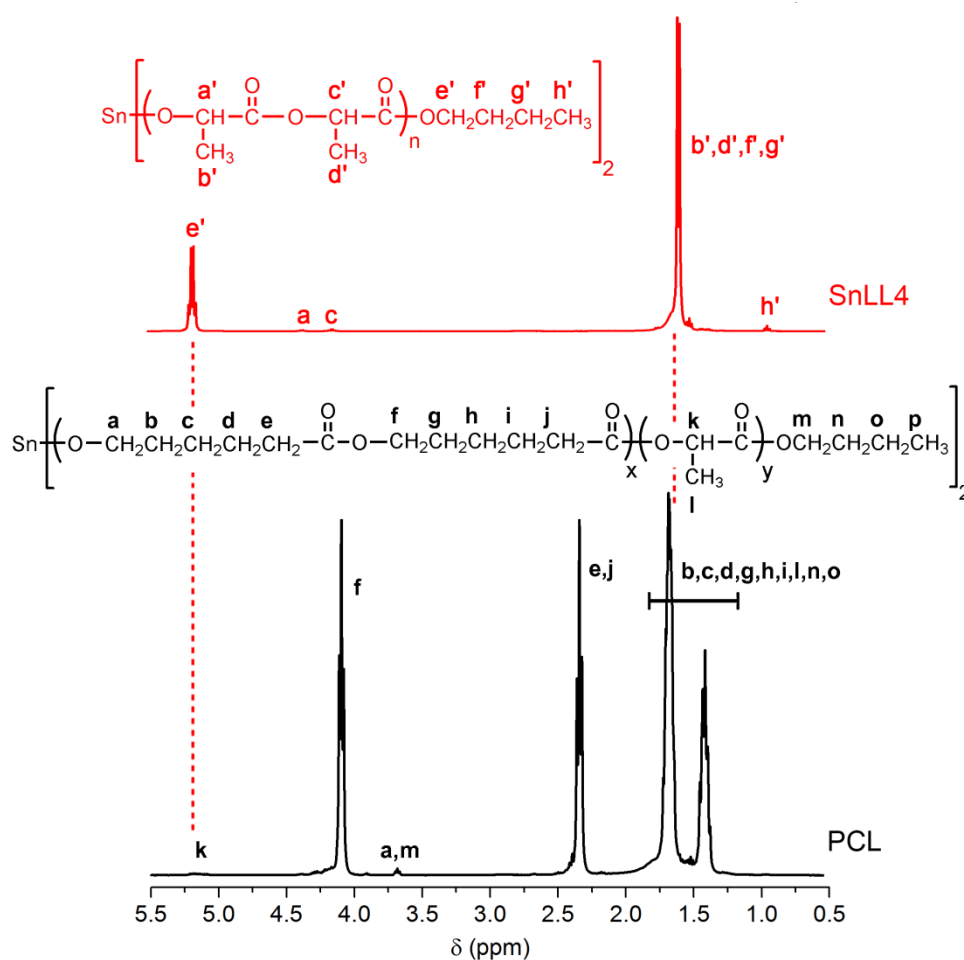


Fig. 11 400 MHz ^1H -NMR spectra of the synthesized SnLL4 macroinitiators (a) and crude PCL obtained from non-isothermal DSC polymerization of ϵ -CL initiated by SnLL4 at a heating rate of 10 °C/min.

The result from Fig. 11 confirms the incorporation of SnLL4 into PCL chain. The ^1H -NMR spectrum of crude PCL shows the triplet signal of methylene proton connected to Sn-O bond ($-\text{Sn}-\text{O}-\text{CH}_2-$) at 3.65 ppm (a,m). This indicates that the

polymerization proceeds by the insertion of ϵ -CL into the reactive Sn-O bond of macroinitiator. Moreover, the spectrum also indicates that the PCL is successfully synthesized due to the presence of triplet signal of methylene proton connected to oxygen (-COO-CH₂-) of PCL chain at 4.15 ppm (f) and triplet signal of methylene proton adjacent to carbon (-CH₂-COO-) of PCL at 2.30 ppm (e,j). From this observation, the polymerization mechanism of ϵ -CL with SnLL macroinitiator is proposed through the coordination-insertion mechanism as depicted in Fig. 12. The polymerization starts with the coordination of ϵ -CL with reactive Sn-O bond of SnLL. Then, the oxygen connected to tin attacks the carbonyl carbon of ϵ -CL resulting in the acyl-oxygen bond scission. The opened ϵ -CL inserts into SnLL molecules converting to propagating species. The propagation is occurred via the similar mechanism by the insertion of ϵ -CL into propagating species. After complete propagation step, PCL is formed.

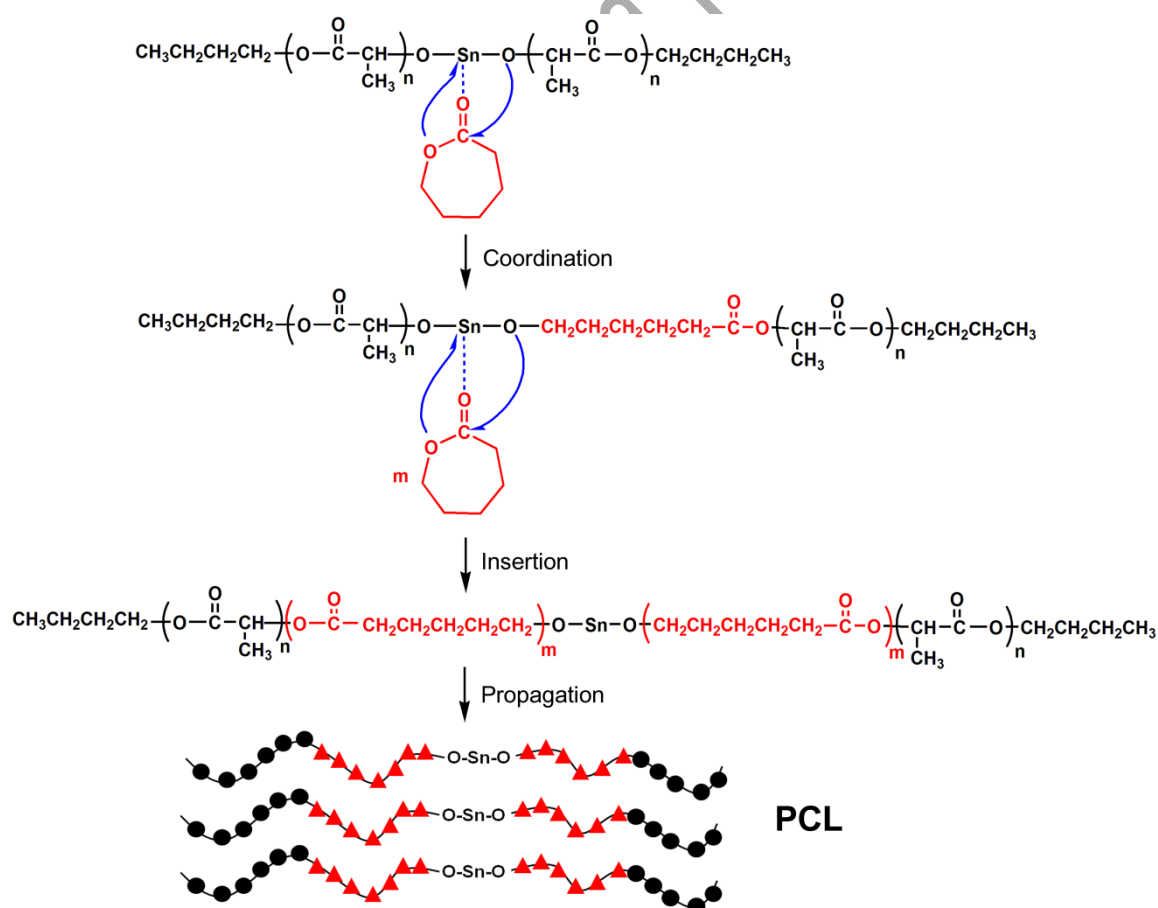


Fig. 12 The coordination-insertion mechanism for the ROP of ϵ -CL initiated by SnLL macroinitiator.

3.4 Synthesis of high molecular weight PCL via bulk polymerization

After obtaining the information about the polymerizability of the synthesized macroinitiators, we further investigate the catalytic performance of SnLL and SnCL macroinitiators in the synthesis of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) via bulk polymerization. The bulk polymerizations of ϵ -CL with 0.050, 0.075, 0.100, 0.150 and 0.200 %w/w SnLL and SnCL macroinitiators are conducted at 150 °C for 48 h. After complete polymerization time, the crude PCLs are purified by dissolving in CHCl_3 and precipitated in cold methanol. From the results, the physical appearance of all purified PCLs is white solid. The example of physical appearance of the synthesized PCL from SnLL4 macroinitiator is displayed in Fig. 13. The molecular weight averages, molecular weight distribution (MWD), crystalline melting temperature (T_m), %conversion (% α) and %yield of purified PCL are summarized in Table 2.

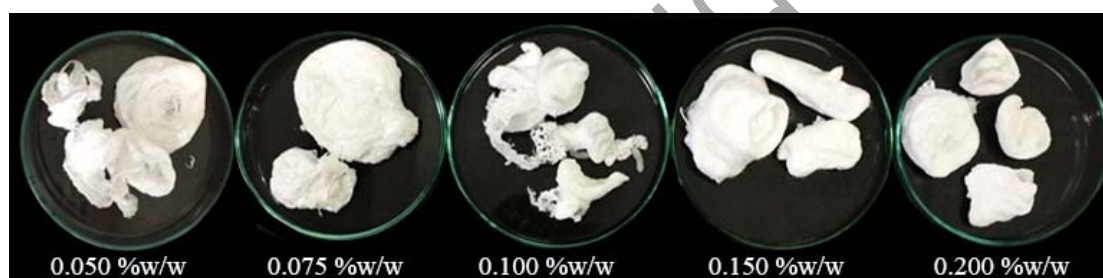


Fig. 13 The physical appearances of purified PCL obtained from the ROP of ϵ -CL initiated by 0.050, 0.075, 0.100, 0.150 and 0.200 %w/w of SnLL4 macroinitiator at 150 °C for 48 h.

From the results, it is found that both of SnLL and SnCL macroinitiators produce high molecular weight PCL with $\bar{M}_n$ ranging from 6.2×10^4 to 6.3×10^5 . Moreover, SnLL4 is considered as an effective initiator in this work that produces the highest molecular weight PCL ($\bar{M}_n = 6.3 \times 10^5$ and $\bar{M}_w = 1.1 \times 10^6$) with high %yield. The results show that the molecular weight of PCL mostly depends on the concentration of macroinitiators. The SnLL4 macroinitiator seem to be the most efficient initiator due to its control ability of polymer molecular weight and the polymerization rate.

Table 2 Number average molecular weight ($\bar{M}_n$), weight average molecular ($\bar{M}_w$), molecular weight distribution (MWD), crystalline melting temperature (T_m), %conversion (% α) and %yield of PCLs obtained from bulk polymerization of ϵ -CL initiated by SnLL and SnCL macroinitiators at 150 °C for 48 h.

Initiating Systems	[I] (%w/w)	$\bar{M}_n^a$	$\bar{M}_w^a$	MWD ^a	T_m	% α^b	% yield
SnCL4	0.050	7.1×10^4	8.8×10^4	1.24	62.7	96.3	65.0
	0.075	6.1×10^4	1.0×10^5	1.70	62.5	98.9	81.0
	0.100	1.4×10^5	2.3×10^5	1.66	63.2	96.7	65.5
	0.150	6.2×10^4	1.1×10^5	1.72	63.4	96.4	74.8
	0.200	1.3×10^5	2.1×10^5	1.66	59.9	94.1	93.8
SnCL8	0.050	5.3×10^4	7.8×10^4	1.47	62.7	85.1	65.3
	0.075	4.8×10^4	9.0×10^4	1.96	62.5	92.9	83.0
	0.100	4.2×10^4	7.3×10^4	1.52	63.2	96.7	61.5
	0.150	3.7×10^4	5.1×10^4	1.38	63.4	97.2	72.8
	0.200	3.2×10^4	4.8×10^4	1.50	59.9	98.3	91.8
SnLL4	0.050	6.3×10^5	1.1×10^6	1.65	62.7	88.1	77.9
	0.075	2.6×10^5	4.2×10^5	1.58	62.5	94.9	87.5
	0.100	1.5×10^5	2.7×10^5	1.73	63.2	98.7	90.3
	0.150	1.3×10^5	2.2×10^5	1.76	63.4	99.2	81.5
	0.200	6.6×10^4	1.0×10^5	1.52	59.9	99.3	90.0
SnLL8	0.050	6.1×10^4	1.0×10^5	1.68	61.0	85.1	91.3
	0.075	6.3×10^4	1.2×10^5	1.90	61.5	92.9	93.0
	0.100	8.8×10^4	1.8×10^5	1.99	62.2	97.7	95.0
	0.150	7.5×10^4	1.4×10^5	1.88	62.4	98.2	93.8
	0.200	9.5×10^4	1.7×10^5	1.75	60.9	99.3	93.8

^aGPC measurements in THF at 35 °C calibrated with polystyrene standard.

^bDetermined from DSC technique at a heating rate of 10 °C/min. ^cDetermined from ¹H-NMR technique., ^dAmount of polymer formed after precipitation in methanol.

Under the synthesis condition used in this work (Temperature = 150 °C and Time = 48 h), we benchmark the performance of our synthesized macroinitiator with the conventional initiating system of tin(II) octoate (Sn(Oct)₂) and tin(II) octoate/*n*-butanol (Sn(Oct)₂/*n*BuOH). The Sn(Oct)₂ has been known as the effective initiating

system for producing biodegradable polyesters in the industry. From the results, we choose our SnLL4 macroinitiator to compare with the conventional initiating systems. The physical appearance of PCL obtained from the ROP of ϵ -CL initiated by those of Sn(Oct)₂, Sn(Oct)₂/*n*BuOH and SnLL4 initiating systems is depicted in Fig. 14. The molecular weight averages, MWD, T_m , % α and %yield of purified PCL obtained from Sn(Oct)₂, Sn(Oct)₂/*n*BuOH and SnLL4 initiating systems are summarized in Table 3.



Fig. 14 The physical appearances of purified PCL obtained from the ROP of ϵ -CL initiated 0.050, 0.075, 0.100, 0.150 and 0.200 %w/w of various initiating systems at 150 °C for 48 h: (a) Sn(Oct)₂, (b) Sn(Oct)₂/*n*BuOH and (c) SnLL4 macroinitiator.

Table 3 Number average molecular weight ($\bar{M}_n$), weight average molecular ($\bar{M}_w$), molecular weight distribution (MWD), crystalline melting temperature (T_m), %conversion (% α) and %yield of PCLs obtained from bulk polymerization of ϵ -CL initiated by Sn(Oct)₂, Sn(Oct)₂/*n*BuOH and SnLL4 macroinitiator at 150 °C for 48 h.

Initiating Systems	[I] (%w/w)	$\bar{M}_n^a$	$\bar{M}_w^a$	MWD ^a	T_m	% α^b	% yield
Sn(Oct) ₂	0.050	6.3×10 ⁴	1.2×10 ⁵	1.91	60.4	99.4	88.8
	0.075	6.5×10 ⁴	1.2×10 ⁵	1.81	62.0	99.3	88.5
	0.100	6.4×10 ⁴	1.2×10 ⁵	1.84	59.5	99.6	89.2
	0.150	4.4×10 ⁴	8.7×10 ⁴	1.98	69.0	99.4	87.8
	0.200	5.3×10 ⁴	1.0×10 ⁵	1.96	58.1	99.6	88.5
Sn(Oct) ₂ / <i>n</i> BuOH	0.050	6.9×10 ⁴	1.2×10 ⁵	1.69	62.2	99.3	91.8
	0.075	6.3×10 ⁴	1.1×10 ⁵	1.82	58.0	99.4	87.5
	0.100	7.0×10 ⁴	1.2×10 ⁵	1.71	59.2	99.6	89.0
	0.150	5.9×10 ⁴	9.3×10 ⁴	1.58	60.7	99.3	95.0
	0.200	1.5×10 ⁴	2.9×10 ⁴	1.89	59.7	99.2	84.0
SnLL4	0.050	6.3×10 ⁵	1.1×10 ⁶	1.65	62.7	88.1	77.9
	0.075	2.6×10 ⁵	4.2×10 ⁵	1.58	62.5	94.9	87.5
	0.100	1.5×10 ⁵	2.7×10 ⁵	1.73	63.2	98.7	90.3
	0.150	1.3×10 ⁵	2.2×10 ⁵	1.76	63.4	99.2	81.5
	0.200	6.6×10 ⁴	1.0×10 ⁵	1.52	59.9	99.3	90.0

^aGPC measurements in THF at 35 °C calibrated with polystyrene standard.

^bDetermined from DSC technique at a heating rate of 10 °C/min. ^cDetermined from ¹H-NMR technique., ^dAmount of polymer formed after precipitation in methanol.

The results from Table 3 clearly demonstrate that our synthesized SnLL4 macroinitiator effectively produce PCL with higher molecular weight than conventional initiating systems. SnLL4 macroinitiator shows a better control of PCL molecular weight. Moreover, the MWD values of the synthesized PCL are lower than conventional initiating systems. After obtaining the information about the utilization of SnLL macroinitiator in polymer synthesis, we also investigate the chemical structure of the synthesized PCL from the ROP of ϵ -CL with SnLL4 macroinitiator by ¹H-NMR technique. The examples of ¹H-NMR spectra of purified PCL obtained from

the ROP of ε -CL with different concentrations of SnLL4 macroinitiator are depicted in Fig. 15.

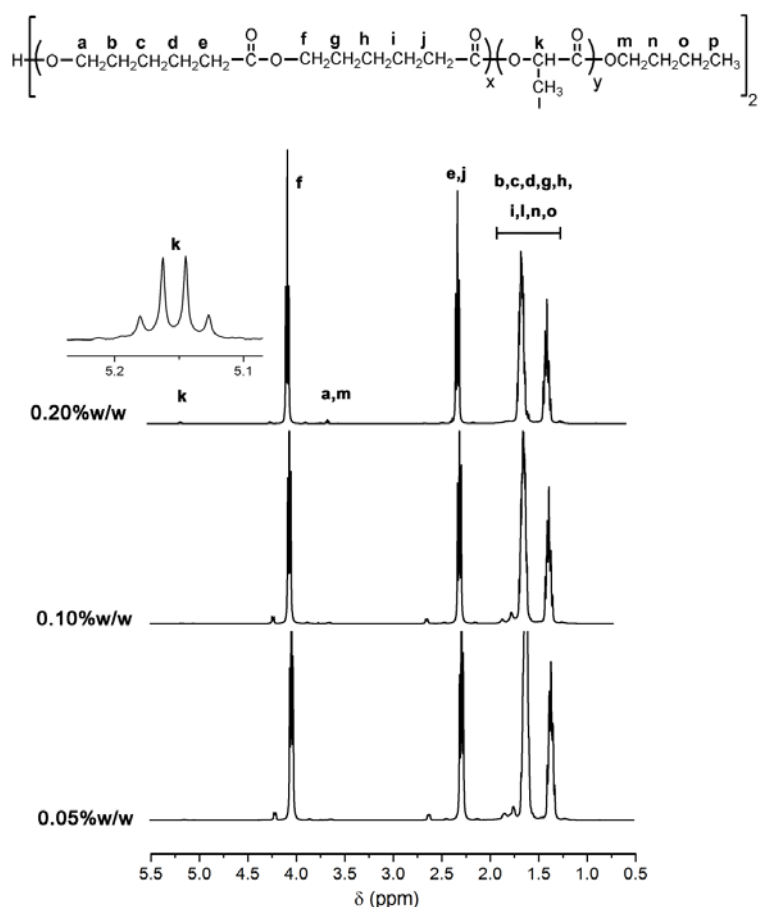


Fig. 15 The 400 MHz ^1H -NMR spectra of purified PCL obtained from the ROP of ε -CL with different concentrations of SnLL4 macroinitiator at 150 $^\circ\text{C}$ for 48 h.

The spectra show multiplet signal of methylene ($-\text{CH}_2-$) and methyl (CH_3) proton around 1.4-1.8 ppm (b, c, d, g, h, i, l, n, o, r, s, t). Moreover, the triplet signal of methylene proton connected to carbonyl carbon of PCL chain is also found at 2.30 ppm (e, j). The weak triplet signal of methylene proton connected to Sn-O and butoxide end group is found at 3.54 ppm (a, m). The triplet signal of methylene proton adjacent to the carbonyl oxygen PCL chain is found at 4.10 (f). Furthermore, the characteristic peak of methine ($-\text{CH}-$) quartet signal in the end group of PCL is observed at 5.15 ppm (k). This k peak confirms that the macroinitiator incorporates into the PCL chain.

4. Conclusions

The novel tin(II)-macroinitiators derived from liquid $\text{Sn}(\text{OnBu})_2$ were successfully synthesized and characterized. From FT-IR, Raman-IR and ^1H -NMR analyses, the synthesized SnLL and SnCL macroinitiators contain the reactive Sn-O bond which can further initiates the ROP of ϵ -CL. The polymerizability of our synthesized SnLL and SnCL macroinitiators with ϵ -CL was firstly investigated by non-isothermal DSC technique. From DSC kinetics analysis, it was found that SnLL and SnCL macroinitiators initiate the ROP of ϵ -CL at the temperature range of 160 – 300 °C. The obtained E_a values from KAS isoconversional method for the ROP of ϵ -CL with SnLL8 (32.4 - 34.8 kJ/mol) < SnLL4 (54.9 - 69.2 kJ/mol) and SnCL8 (39.3 - 45.0 kJ/mol) < SnCL4 (48.3 – 65.6 kJ/mol). From the bulk polymerization, the SnLL4 produced PCL with the highest number average molecular weight of 6.5×10^5 . Furthermore, the synthesized SnLL4 macroinitiator was also produced the higher molecular weight PCL than $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and $\text{Sn}(\text{Oct})_2/n\text{BuOH}$ under the identical synthesis condition. All synthesized PCLs showed the MWD values of 1.24-1.99. The results indicate that process for preparation of tin(II)-macroinitiator is considered as an effective route for synthesizing the high molecular polyester. This synthetic route can be valuable and important for bioplastic and biomedical applications. The polymerization mechanism for the ROP of ϵ -CL with our synthesized macroinitiators was proposed through the coordination-insertion mechanism. From the results, the concept of tin(II)-macroinitiator may be applied to other initiating systems and monomers that still working in our laboratory.

Acknowledgements

Wanich Limwanich would like to thank the financial support from Thailand's Office of the Higher Education Commission and the Thailand Research Fund (MRG6080164). We also wish to thanks the financial supports from the National Research Council of Thailand (NRCT), the National Research University Project (NRU). Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University and Faculty of Sciences and Agricultural Technology, Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai are also acknowledged for the support of facilities.

References

- [1] Stridsberg K. M., Ryner M., Albertsson A. C., Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture. *Adv Polym Sci.*, 157 (2002) 41-65.
- [2] A.C. Albertsson, I.K. Varma, Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications, *Biomacromol.* 4 (2003) 1466-1486.
- [3] S. Penczek, M. Cypriak, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski, Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 247-282.
- [4] Sobczak M., Ring-opening polymerization of cyclic esters in the presence of choline/SnOct₂ catalytic system, *Polym. Bull.*, 68 (2012) 2219-2228.
- [5] Kowalski A., Libiszowski J., Majerska K., Duda A., Penczek S., Kinetics and mechanism of ϵ -caprolactone and L,L-lactide polymerization coinited with zinc octoate or aluminum acetylacetonate: The next proofs for the general alkoxide mechanism and synthetic applications, *Polymer*, 48 (2007) 3952-3960.
- [6] Wei Z., Liu L., Qu C., Qi M., Microstructure analysis and thermal properties of L-lactide/ ϵ -caprolactone copolymers obtained with magnesium octoate, *Polymer*, 50 (2009) 1423-1429.
- [7] A., Duda A., Penczek S., Mechanism of cyclic ester polymerization initiated with tin(II) octoate. 2. macromolecules fitted with tin(II) alkoxide species observed directly in MALDI-TOF spectra, *Macromolecules*, 33 (2000) 689-695.
- [8] A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda, S. Penczek, Polymerization of L,L-dilactide initiated by tin(II) butoxide, *Macromolecules* 33 (2000) 1964-1971.
- [9] P. Meepowpan, W. Punyodom, R. Molloy, Process for the preparation of liquid tin(II) alkoxides, US 9,637,507 B2
- [10] R. F. Storey and J. W. Sherman, Soluble tin(II) macroinitiator adducts for the controlled ring-opening polymerization of lactones and cyclic carbonates, *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* 40 (2002) 3434-3442.
- [11] Dumklang M., Pattawong N., Punyodom W., Meepowpan P., Molloy R., Hoffman M., Novel tin(II) butoxides for use as initiators in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, *Chiang Mai J. Sci.*, 36 (2009) 136-148.
- [12] Wang L., Poirier V., Ghiotto F., Bochmann M., Cannon R. D., Carpentier J. F., Sarazin Y., Kinetic analysis of the immortal ring-opening polymerization of cyclic esters: a case study with tin(II) catalyst, *Macromolecules*, 47 (2014) 2574-2584.

- [13] Wang L., Bochmann M., Cannon R. D., Carpentier J. F., Roisnel T., Sarazin Y., Kinetics analysis of the living ring-opening polymerization of L-lactide with tin(II) initiators, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 34 (2013) 5896-5905.
- [14] Sedush N. G., Chvalun S. N., Kinetics and thermodynamics of L-lactide polymerization studied by differential scanning calorimetry, *Euro. Polym. J.*, 62 (2015) 198-203.
- [15] Limwanich W., Meepowpan P., Nalampang K., Kungwan N., Molloy R., Punyodom W., Kinetics and thermodynamics analysis for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by tributyltin *n*-butoxide using differential scanning calorimetry, *J. Therm. Anal. Cal.*, 119 (2015) 567-579.
- [16] Limwanich W., Khunmanee S., Kungwan N., Punyodom W., Meepowpan P., Effect of tributyltin alkoxides chain length on the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone: kinetics studies by non-isothermal DSC, *Thermochim. Acta*, 599 (2015) 1-7.
- [17] B. Eifert, M. Becker, C. T. Reindl, M. Giar, L. Zheng, A. Polity, Y. He, C. Heiliger, P. J. Klar, Raman studies of the intermediate tin-oxide phase, *Phys. Rev. Materials* 1 (2017) 014602.
- [18] W. Meelua, R. Molloy, P. Meepowpan, W. Punyodom, Isoconversional kinetic analysis of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone: steric influence of titanium(IV) alkoxides as initiators, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 9799.
- [19] W. Limwanich, S. Phetsuk, P. Meepowpan, N. Kungwan, W. Punyodom, Kinetics studies of non-isothermal melt crystallization of poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide), *Chiang Mai J. Sci.* 43(2) (2016) 329-338.
- [20] W. Punyodom, W. Limwanich, P. Meepowpan, tin(II) *n*-butyl-L-lactate as novel initiator for the ring opening polymerization of caprolactone: kinetics and aggregation equilibrium analysis by non-isothermal DSC, *Thermochim. Acta* 655 (2017) 337-343.
- [21] A. Ramírez-Hernández, A. Martínez-Richa, Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by decamolybdate anion: determination of kinetic and thermodynamic parameters by DSC and $^1\text{H-NMR}$, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 2288-2295.
- [22] Akahira T, Sunose T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res Rep.* 1971;16:22-3.
- [23] Starink M. J., The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta.*, 404 (2003) 163-176.