โคออร์ดิเนชันอินเซอร์ชันของกรดแอล-แลกติก

นางสาวอาภัสร ถาวรวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

COORDINATION INSERTION OF L-LACTIC ACID

Miss Arpudsorn Thavornwan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2006

Thesis Title	COORDINATION INSERTION OF L-LACTIC ACID
By	Miss Arpudsorn Thavornwan
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Polkit Sangvanich, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Nuttha Thongchul, Ph.D .

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Polkit Sangvanich, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Nuttha Thongchul, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

อาภัสร ถาวรวรรณ:โคออร์ดิเนชันอินเซอร์ชันของกรดแอล-แลกติก. (COORDINATION-INSERTION OF L-LACTIC ACID) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อาจารย์ ดร. ณัฏฐา ทองจุล...76...หน้า.

พอลิแอล-แลกไทด์เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายด้วยกระบวนการทางชีวภาพ อีกทั้งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในหลายด้าน เช่น ทางการแพทย์ อุตสาหกรรมสิ่งทอ และ ภาชนะบรรจุภัณฑ์ เป็นต้น กรดแอล-แลกติกที่ใช้เป็นมอนอเมอร์ในกระบวนการสังเคราะห์ได้จากกระบวนการหมักผลผลิตทางการเกษตรประเภทแป้ง เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง และมันฝรั่ง เป็นต้น การสังเคราะห์พอลิแอล-แลกติกแอซิดให้มีมวลโมเลกุลสูงจำเป็นต้องทำผ่านกลไกการเปิดวงแอล-แลกไทด์และใช้ตัวเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์ แนวทางแรกเป็นการสังเคราะห์แอล-แลกไทด์จากกรดแอล-แลกติก จากนั้นสังเคราะห์พอลิแอล-แลกติกแอซิดโดยกระบวนการเปิดวงแอล-แลกไทด์โดยแปรเปลี่ยนชนิดตัวริเริ่มปฏิกิริยา $Sn(Oct)_2$ และ creatine hydrate ตามลำดับ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ $Sn(Oct)_2$ เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาควรทำที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ creatine hydrate ควรทำที่ 120°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ตรวจสอบคุณสมบัติเฉพาะตัวของพอลิแอล-แลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR ตรวจสอบมวลโมเลกุล และอุณหภูมิกลาสทรานสิชันด้วยเทคนิค GPC และ DSC ตามลำดับ พบว่าเมื่อใช้ $Sn(Oct)_2$ และ creatine hydrate เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา จะให้พอลิแอล-แลกติกแอซิดที่มีมวลโมเลกุลในช่วง 10,000-30,000 แนวทางที่สองต้องการเพิ่มมวลโมเลกุลให้สูงขึ้นโดยใช้ตัวเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์เข้าทำปฏิกิริยา พบว่า tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly 1,4-butanediol prepolymer สามารถเพิ่มมวลโมเลกุลได้มากกว่า 1,6-hexamethylene diisocyanate โดยอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างพอลิแอล-แลกติกแอซิดต่อ tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly 1,4-butanediol prepolymer คือ 1:1.1 และสามารถหาอุณหภูมิกลาสทรานสิชันได้ที่อุณหภูมิ 45.1 องศาเซลเซียส

สาขาวิชา....ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์....ลายมือชื่อนิสิต.....อาภัสร ถาวรวรรณ.....

ปีการศึกษา.....2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

477 25694 23: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: POLY(L-LACTIC ACID)/ COORDINATION-INSERTION

ARPUDSORN THAVORNWAN: COORDINATION-INSERTION OF L-LACTIC ACID THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. POLKIT SANGVANICH, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: NUTTHA THONGCHUL, Ph. D. ...76... pp.

Poly(L-lactide) (PLLA) is a well-known biodegradable polymer, which has a wide range application in the biomedical, textile, and packaging fields. PLLA is one of the polymers, which can be derived from agricultural resources such as corn, cassava, and potato by mean of fermentation to produce L-lactic acid as monomer. In this work, we attempted to synthesize high molecular weight PLLA via ring-opening polymerization and chain extension. We studied L-lactide synthesis from L-lactic acid. PLLA has been synthesized by L-lactide ring opening. The effects of two initiators (stannous (II) 2-ethylhexanoate and creatine hydrate) were investigated. Suitable conditions for polymerization using stannous (II) 2-ethylhexanoate and creatine hydrate was 120°C at the reaction time 24 hours and 48 hours respectively. ^{1}H NMR and ^{13}C NMR were used for PLLA characterization. GPC and DSC were used to determine the molecular weight and T_g of PLLA. The results showed that by ring-opening polymerization of L-lactide using stannous (II) 2-ethylhexanoate and creatine hydrate as the initiators, PLLA with wide range molecular weight of 10,000-30,000 was obtained. In addition, chain extender was used in this study in order to further increase the molecular weight of PLLA. Tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly 1,4-butanediol prepolymer could be more effectively used to increase molecular weight of PLLA than 1,6-hexamethylene diisocyanate. Suitable ratio of PLLA to tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly 1,4-butanediol prepolymer was 1:1.1 and gave T_g at 45.1°C.

Field of study...Petrochemistry and Polymer Science... Student's signature...Arpudsorn Thavornwan
Academic year.....2006..... Advisor's signature...Polkit Sang
Co-advisor's signature...Nuttha Thongchul

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express gratitude to my advisor, Associate Professor Dr. Polkit Sangvanich for his invaluable suggestion, guidance and kindness throughout the course of this work.

I would also like to thank my co-advisor Dr. Nuttha Thongchul for her help and advice. I am sincerely grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon; Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk; Associate Professor Dr. Amorn Petsom and Dr. Nuttha Tongchul for their invaluable comment and suggestion as committee members.

I would like to acknowledge for the supporter, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol and Ms. Pattarapond Gonil for their assistance with GPC analysis, Associate Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri for their assistances with chain extender agent and Mr Jatupol Liangsakul for their assistance with NMR analysis. Moreover, special thank goes to Dr. Robert Molloy from Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University for invaluable suggestion in my thesis.

In addition, I wish to thank the Institute of Biotechnology and Genetic Engineering for all facilities and grant. Appreciation is also extended to the Graduate School of Chulalongkorn University for partial granting support to conduct this research.

Special thanks also give to all members of Institute of Biotechnology and Genetic Engineering for valuable friendship and helpfulness as well as all of my friends for encouragement.

Finally, I wish to express my deep sense of appreciation to my beloved family for their inspiration, understanding, great support and encouragement throughout my study.

CONTENTS

Page

Page

Page

LISTS OF FIGURES

Figure Page

Figure Page

Figure Page

Figure Page

Figure Page

LISTS OF TABLES

Table Page

LISTS OF SCHEMES

Scheme Page

Scheme Page

LIST OF ABBREVIATIONS

ROP	: Ring-opening polymerization
CROP	: Cationic ring-opening polymerization
AROP	: Anionic ring-opening polymerization
ACE	: Active chain end
AM	: Activated monomer
FAD	: American Food and Drug Administration
LA	: Lactic acid
LLA	: L-lactide, L,L-Lactide
DLA	: D-lactide, D,D-lactide
PLA	: Polylactide
PLLA	: Poly(L-lactide), Poly(L-lactic acid)
$Sn(Oct)_2$	: Stannous 2-ethylhexanoate, Stannous Octoate
HMDI	: 1,6-hexamethylene diisocyanate
NMR	: Nuclear magnetic resonance
GPC	: Gel permeation chromatography

DSC	: Differential scanning calorimetry
$\overline{M}_n$	: Number-average molecular weight
$\overline{M}_w$	: Weight-average molecular weight
MWD	: Molecular weight distribution
PDI	: Polydispersity index