

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์แลคติก แอซิด/เอทิลีน เทเรพทาเลทโคพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา melt polycondensation จาก lactic acid (L), ethylene glycol (E) และ dimethyl-terephthalate (T) โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ระหว่าง 180-220 °C ต่อปฏิกิริยา copolymerization ซึ่งใช้ 0.5%wt tin octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ thermo-stabilizers และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น (tin chloride with PTSA,  $Ti(OBu)_4$  และ  $Sb_2O_3$ ) ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ดังกล่าว โดยผลของตัวแปรดังกล่าวต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา โครงสร้างเคมี และสมบัติทางกายภาพ สามารถติดตามวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC,  $^1H-NMR$ , DSC และ TGA ทั้งนี้ผลที่ได้จาก GPC แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นต้องสูงกว่า 180°C จึงจะสามารถสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงพอ และน้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิเมอร์จะสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามหากใช้อุณหภูมิสูงกว่า 220 °C จะทำให้เกิดการ degrade ของโคพอลิเมอร์ ซึ่งสังเกตได้จากสีของผลิตภัณฑ์ที่เข้มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ Irganox1076, Zn-stearate และ Triphenyl phosphate (TPP) พบว่ามีเพียง TPP ที่แสดงศักยภาพเป็น thermo-stabilizer ในปฏิกิริยา copolymerization ทำให้ได้โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จากผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ พบว่ามีเพียง  $Sb_2O_3$  ที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ tin octoate การวิเคราะห์โครงสร้างของโคพอลิเมอร์จาก  $^1H-NMR$  แสดงให้เห็นว่าโคพอลิเมอร์ที่ได้ส่วนใหญ่มีความยาวเฉลี่ยของ L sequence ( $Y_{(L)}$ ) ประมาณ 1 unit แต่ความยาวเฉลี่ยของ ET sequence ( $X_{(ET)}$ ) จะแตกต่างกัน โดยโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิสูงขึ้นจะให้ค่า  $X_{(ET)}$  ที่มากขึ้นด้วย ซึ่งค่า  $X_{(ET)}$  ที่สูงขึ้นนี้ส่งผลให้โคพอลิเมอร์หลอมเหลวที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย เป็นที่น่าสนใจว่าโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มี thermal stability ที่ดีกว่า PLA ทางการค้า

นอกจากนี้ในการทดลองสังเคราะห์ แลคติก แอซิด/เอทิลีน เทเรพทาเลทโคพอลิเมอร์ ด้วยแนวทางที่ต่างออกไปอีกสองแนวทาง คือ การใช้สารตั้งต้นเป็น lactic acid prepolymer, ethylene glycol (E) และ dimethyl-terephthalate (T) และอีกแนวทางหนึ่งสังเคราะห์จาก lactic acid prepolymer และ ethylene - terephthalate prepolymer ด้วย tin octoate catalyst พบว่าแนวทางสุดท้ายสามารถสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกับการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเป็นมอนอเมอร์ทั้งหมด ซึ่งโคพอลิเมอร์ที่ได้มีค่า  $X_{(ET)}$  ที่สั้นกว่าและเป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐานที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ต่ำกว่า และพบว่าโคพอลิเมอร์นี้ถูก hydrolyze ได้ง่ายกว่าจากการติดตามน้ำหนักที่หายไปและโครงสร้างเคมีที่เปลี่ยนไปด้วยเทคนิค FTIR

Lactic acid/ethylene terephthalate copolyesters are synthesized by the melt polycondensation of lactic acid (L), ethylene glycol (EG) and dimethyl-terephthalate (DMT). Effects of reaction temperature (ranging from 180-220°C) on the copolymerization, carried out using 0.5%wt tin octoate as a catalyst, are examined. In addition, feasibility of promoting the copolymerization process by using thermo-stabilizers and other types of catalysts (i.e. tin chloride with PTSA,  $Ti(OBu)_4$  and  $Sb_2O_3$ ) is also investigated. Effects of these factors on the extent of the reaction, chemical structures, and physical properties of the copolymers are examined by employing GPC,  $^1H$ -NMR, DSC, and TGA experiments. It was found from the GPC results that a reaction temperature of higher than 180°C is necessary to obtain copolymers with suitable molecular weight. The results also show that higher molecular weight copolymers are possibly obtained by increasing the reaction temperature. However, the copolymerization at the temperature higher than 220°C is hindered due to degradation of the copolymers, observed from the yellowish color of the products. Among Irganox1076, Zn-stearate and Triphenyl phosphate (TPP), only TPP possesses high potential as a thermo-stabilizer for the polymerization. The results also indicated that among 4 types of catalysts employed in this study,  $Sb_2O_3$  and tin octoate give a promising result of reaction enhancement. The average length of ET and L sequence ( $X_{(ET)}$ ,  $Y_{(L)}$ ) examined from  $^1H$ -NMR spectra reveals that copolymers with moderate molecular weight are composed mainly of a single L unit alternately linked with ET blocks at various sequential lengths. The results also indicate that copolyesters consisting of longer ET sequence in the chain structure have higher melting temperature. Interestingly, the copolymers also have greater thermal stability than commercially available aliphatic PLA, as a result of the inclusion of T units in the chain structure.

Effects of synthesis approaches by using different types of starting materials are also investigated. The copolymers synthesized from lactic acid prepolymer, ethylene glycol, and dimethyl terephthalate are compared with those produced from lactic acid prepolymer and ethylene terephthalate prepolymer. Both reactions employ tin octoate as a catalyst. The results show that copolymer obtained from the latter approach has molecular weight comparable to that obtained from the previously-discussed method when all monomers are employed as starting materials. The resulting copolymer produced by this latter approach possesses smaller  $X_{(ET)}$  value, and is an amorphous material with lower value of  $T_g$ . In addition, degradability of the material is enhanced, compared to that synthesized from all monomers. This is reflected by its faster weight loss during hydrolysis test and structural changes observed by FTIR spectroscopy.