

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแล็กติกแอซิด-เอทิลีนเทเรฟทาเลต
จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์โดยการเชื่อมต่อโซ่

นางสาวภุศดี สุขพ่วง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF LACTIC ACID-ETHYLENE TEREPHTHALATE COPOLYMER
FROM GLYCOLYZED PRODUCTS VIA CHAIN LINKING

Miss Phrutsadee Sukpuang

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแล็กติกแอซิด-เอทิลีนเทเรฟทาเลต จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์โดยการเชื่อมต่อโซ่
โดย	นางสาวภฤศดี สุขพ่วง
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.มัณฑนา โอภาประกาศิต
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. อทิตยส์สา เพ็ชรสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.มัณฑนา โอภาประกาศิต)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร. อทิตยส์สา เพ็ชรสุข)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ อรุณา สรวารี)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปกรณ์ โอภาประกาศิต)

ภคศตี สุขพ่วง : การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแล็กติกแอซิด-เอทิลีนเทเรฟทาเลต
จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์โดยการเชื่อมต่อโซ่. (SYNTHESIS OF LACTIC ACID-ETHYLENE
TEREPHTHALATE COPOLYMER FROM GLYCOLYZED PRODUCTS VIA CHAIN LINKING)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : อ. ดร.มณฑนา โอภาสประกาสิต, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม :
ดร. อติตย์สา เพ็ชรสุข, 82 หน้า

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์แล็กติกแอซิด-เอทิลีนเทเรฟทาเลตโคพอลิเมอร์ด้วยการเชื่อมต่อโซ่สารตั้งต้นชนิดแอโรแมติกและแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์พรีพอลิเมอร์ที่มีไฮดรอกซิลเป็นหมู่ปลายด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไฮโซไซยาเนต (HMDI) พรีพอลิเมอร์ดังกล่าวเตรียมจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับขวดเพ็ดและพอลิแล็กติกแอซิด NatureWork PLA4042D ตามลำดับ โดยปรับเปลี่ยนปริมาณเอทิลีนไกลคอลที่ใช้และเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ด้วยเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (GPC) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ($^1\text{H-NMR}$) แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ดใช้แล้ว ซึ่งเตรียมที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถแยกได้เป็น 2 ส่วน ประกอบด้วย fraction A ร้อยละ 12 ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกับไดเมอร์ของบิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เทเรฟทาเลต และ fraction B ร้อยละ 88 ที่มีโครงสร้างคล้ายกับบิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เทเรฟทาเลต ส่วนปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงประมาณ 10 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับของพอลิแล็กติกแอซิดเริ่มต้น โดยเมื่อเพิ่มเวลาการทำปฏิกิริยาเป็น 90 นาที พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลลดน้อยลงอีก

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) และเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (TGA) ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนระหว่างผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด (GlyPLA) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ด fraction B (B) ที่อัตราส่วนโมล 1:3 1:22 และ 1:50 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของสารตั้งต้นชนิดแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์ที่สูงขึ้นส่งผลให้โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มี T_g และ T_m สูงขึ้น อีกทั้งช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน แต่ส่งผลให้ความสามารถในการถูกไฮโดรลิซิสลดลง เมื่อพิจารณาผลของ GlyPLA ที่เตรียมได้จากสภาวะการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสต่างกัน ต่อสมบัติของโคพอลิเมอร์ของ GlyPLA และ B พบว่าโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ GlyPLA ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยปริมาณพอลิแล็กติกแอซิด : เอทิลีนไกลคอล (PLA : EG) เท่ากับ 1:3 มีค่า T_g T_m และเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าโคพอลิเมอร์ที่ใช้ GlyPLA จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วย PLA : EG เท่ากับ 1:1 ในการศึกษาวิจัยนี้ยังเปรียบเทียบสมบัติของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก GlyPLA กับ BHET ทางการค้า และ GlyPLA กับ B ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับ BHET พบว่าโคพอลิเมอร์ที่ได้จาก B มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกับโคพอลิเมอร์สังเคราะห์จาก BHET แต่มี T_g T_m และเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า รวมถึงสามารถถูกไฮโดรลิซิสช้ากว่า

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อผู้ผลิต.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5072408723 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : ALIPHATIC-AROMATIC COPOLYESTER / POLYLACTIC ACID / GLYCOLYSED
PRODUCT / BHET / CHAINLINKING POLYMERIZATION / POLYESTER URETHANE

PHRUTSADEE SUKPUANG : SYNTHESIS OF LACTIC ACID-ETHYLENE

TEREPHTHALATE COPOLYMER FROM GLYCOLYZED PRODUCTS VIA CHAIN

LINKING. THESIS PRINCIPAL ADVISOR : MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D.,

THESIS CO-ADVISOR : ATISA PETCHSUK, Ph.D., 82 pp.

This research is aimed to synthesize lactic acid-ethylene terephthalate copolymers by a chain-linking reaction of hydroxyl-terminated aromatic/aliphatic polyester prepolymers and hexamethylene diisocyanate (HMDI). The prepolymers were prepared from the glycolysis of PET drinking-water bottles and polylactic acid (NatureworkPLA 4042D) by using ethylene glycol (EG). Effects of EG content and reaction time on the structure and properties of the copolymers were investigated. GPC and $^1\text{H-NMR}$ results indicate that glycolysed products from waste PET conducted at $196\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours are consisting of two major fractions: fraction A (12%) and B (88%), whose chemical structures were similar to a dimer of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) and BHET, respectively. The corresponding products obtained from a glycolysis of commercial PLA at $196\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 minutes shows a ten-fold decrease in molecular weight, compared to that of the original PLA. In addition, a further decrease in molecular weight was also observed when the reaction time of 90 minutes was used.

Thermal properties of copolymers synthesized from glycolysed PLA (GlyPLA) and fraction B of glycolysed PET (B) with molar ratios of 1:3, 1:22 and 1:50 were characterized by DSC and TGA. The results indicate that the copolymers synthesized by using higher content of aromatic prepolymers show higher T_g , T_m and better thermal stability. However, a decrease in hydrolytic degradability was observed. Effects of GlyPLAs on the properties of the corresponding copolymers were also studied by employing B and various GlyPLAs obtained from different glycolysis conditions. The results indicate that copolymers synthesized from GlyPLA derived from a PLA : ethylene glycol (PLA:EG) ratio of 1:3 showed lower T_g , T_m and thermal stability, compared to those synthesized from GlyPLA, which was derived from a glycolysis with a PLA:EG ratio of 1:1. In addition, properties of copolymers synthesized from GlyPLA and BHET were examined and compared with those from GlyPLA and B, whose structure is similar to BHET. The results indicate that the two copolymers have comparable molecular weight. However, the copolymer derived from B show higher T_g , T_m , and thermal stability, with lower hydrolytic degradability.

Department : Materials Science

Student's signature

Field of study : Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature

Academic year : 2008

Co-Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นั้น เป็นเพราะได้รับคำแนะนำทางด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านเครื่องมือ วัสดุดิบ และสถานที่สำหรับการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งได้รับความช่วยเหลือ และการแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิในด้านต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. อ. ดร. มัณฑนา โอภาประกาศิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหา และแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
2. ผศ. ดร. ศิริธน์วี เจียมศิริเลิศ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำแนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
3. ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
4. รศ. อรอุษา สรวารีย์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
5. ผศ. ดร. ปกรณ์ โอภาประกาศิต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
6. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
7. ภาควิชาการศึกษาความร่วมมือและบัณฑิตศึกษา สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์สำหรับความอนุเคราะห์การทดสอบด้วยเครื่อง FT-IR
8. บริษัท Mettler Toledo จำกัด สำหรับความอนุเคราะห์การทดสอบด้วยเครื่อง DSC
9. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำหรับความอนุเคราะห์สถานที่ในการสังเคราะห์และการทดสอบด้วยเครื่อง DSC

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดาและมารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า ขอขอบคุณพี่น้อง เพื่อนและบุคคลอันเป็นที่รักที่ให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสามารถสร้างสรรควิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงตามที่มุ่งหวัง

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฎ

บทที่

1. บทนำ	1
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 พอลิเอสเทอร์ (Polyester).....	4
2.1.1 พอลิแล็กติกแอซิด.....	5
2.1.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	10
2.2 แอลิฟาติก-แอโรแมติกโคพอลิเอสเทอร์ (aliphatic-aromatic copolyester).....	15
2.3 พอลิเอสเทอร์ยูรีเทน.....	17
2.4 การย่อยสลายของพอลิเมอร์.....	18
2.4.1 กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์.....	18
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของพอลิเมอร์.....	20
2.4.3 การวิเคราะห์ความสามารถในการย่อยสลาย.....	22
3. การทดลอง	25
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ.....	27
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	27

3.5	วิธีการทดลอง.....	27
3.5.1	การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีตใช้แล้วและ พอลิแล็กติกแอซิด.....	27
3.5.2	การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PLA-co-PET).....	29
3.5.3	การเตรียมแผ่นฟิล์มขึ้นงาน.....	32
3.6	การวิเคราะห์สมบัติผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้.....	33
3.6.1	การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FT-IR).....	33
3.6.2	การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย โดยจำนวน (M_n) ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR).....	33
3.6.3	การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโท กราฟี (GPC).....	36
3.6.4	การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (DSC).....	37
3.6.5	การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก แอนาไลซิส (TGA).....	38
3.6.6	การตรวจสอบความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์.....	38
3.6.7	การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส.....	39
4.	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	41
4.1	แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์หรือผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีตใช้แล้ว.....	41
4.2	แอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์หรือผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า....	46
4.3	พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PLA-co-PET).....	51
4.3.1	โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้า และผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) ที่อัตราส่วนแอลิฟาติก : แอโรแมติก เท่ากับ 1:3 (โดยโมล).....	51
4.3.2	โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีต fraction B และ GlyPLA(I) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ที่ สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้าและ GlyPLA(I).....	53

4.3.3 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต fraction B และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยใช้ภาวะแตกต่างกัน (GlyPLA(I) (III) และ (IV)) เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้าและ GlyPLA.....	59
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	64
5.1 สรุปผลการทดลอง	64
5.2 ข้อเสนอแนะ	65
รายการอ้างอิง	66
ภาคผนวก	68
ภาคผนวก ก. : ข้อมูลดิบจากการทดลอง	69
ภาคผนวก ข. : ¹ H-NMR spectrum ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค ¹ H-NMR.....	72
ภาคผนวก ค. : GPC Chromatogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค GPC.....	79
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	82

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	แสดงประเภทของพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิฟาติก.....	5
ตารางที่ 2.2	คุณสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด.....	8
ตารางที่ 3.1	ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิด.....	29
ตารางที่ 3.2	ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนตแตกต่างกัน.....	30
ตารางที่ 3.3	องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์และเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	30
ตารางที่ 3.4	ภาวะในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่แอลิฟาติกและแอโรแมติกแตกต่างกัน.....	31
ตารางที่ 3.5	แสดงภาวะในการขึ้นรูปโคพอลิเมอร์โดยกระบวนการอัด.....	32
ตารางที่ 3.6	ภาวะในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC.....	37
ตารางที่ 4.1	ความยาวหน่วยซ้ำเฉลี่ย (DP) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_n) และสมบัติทางความร้อนของขดเพ็ตที่ใช้แล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ไกลโคไลซ์จากขดเพ็ตและ BHET ทางการค้า.....	42
ตารางที่ 4.2	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC และ $^1\text{H-NMR}$ และสมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมจากภาวะในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ.....	48
ตารางที่ 4.3	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA(I)-BHET ที่สังเคราะห์ด้วย OH/NCO ต่าง ๆ กัน.....	53
ตารางที่ 4.4	สมบัติทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B และ GlyPLA(I)-BHET ที่มีอัตราส่วนแอลิฟาติก : แอโรแมติก แตกต่างกัน.....	54
ตารางที่ 4.5	สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากแอลิฟาติกพีพอลิเมอร์ แตกต่างกัน.....	59

สารบัญภาพ

รูปประกอบ	หน้า
รูปที่ 2.1	การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด (polylactic acid) หรือพอลิแล็กไทด์ (polylactide).....8
รูปที่ 2.2	กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิแล็กติกแอซิด..... 10
รูปที่ 2.3	กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต..... 16
รูปที่ 3.1	อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาการย่อยสลาย.....28
รูปที่ 3.2	เครื่อง compression moulding และ แผ่น plate ที่ใช้เตรียมฟิล์ม.....32
รูปที่ 3.3	เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR)..... 33
รูปที่ 3.4	เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR)..... 34
รูปที่ 3.5	ตัวอย่าง ^1H NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต..... 34
รูปที่ 3.6	ตัวอย่าง ^1H NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด35
รูปที่ 3.7	เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC).....36
รูปที่ 3.8	เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC).....39
รูปที่ 3.9	เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)..... 40
รูปที่ 3.10	ลักษณะของการทดสอบการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส.....40
รูปที่ 4.1	^1H NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ; (ก) ขวดเพ็ตใช้แล้วและผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซ์ (ข) ส่วนที่ไม่ละลายน้ำร้อน (fraction A) และ (ค) ส่วนที่ละลายน้ำร้อน (fraction B)..... 41
รูปที่ 4.2	DSC thermogram ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (fraction A และ fraction B) เปรียบเทียบกับขวดเพ็ตใช้แล้ว (waste PET) และ BHET ทางการค้า (BHET) ; จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ และ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 243
รูปที่ 4.3	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ ด้วยเทคนิค TGA ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (fraction A และ fraction B) เปรียบเทียบกับขวดเพ็ตใช้แล้ว (waste PET) และ BHET ทางการค้า (BHET)45

รูปที่ 4.4 ¹H NMR spectra ของ (ก) PLA ทางการค้า และ (ข) ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก PLA (GlyPLA).....46

รูปที่ 4.5 FT-IR ของ PLA ทางการค้า (com-PLA) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก PLA (GlyPLA).....47

รูปที่ 4.6 DSC thermogram ของ PLA ทางการค้า (com PLA) เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด (GlyPLA(I) GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV)) จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิและ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 249

รูปที่ 4.7 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I), GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV).....50

รูปที่ 4.8. ¹H NMR สเปกตรัมของสารตั้งต้น (ก) แอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์ (GlyPLA(I)) (ข) แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์ (BHETทางการค้า) และโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET ที่ใช้อัตราส่วน OH/NCO เป็น (ค) 1/1, (ง) 1/2.5, (จ) 1/3, และ (ฉ) 1/3.5 (โดยโมล)....52

รูปที่ 4.9 DSC thermogram ที่ติดตามจากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ และ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ Linked-PLA(I) (เส้นบนสุด) และ Linked-BHET (เส้นล่างสุด) เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET (เส้นที่บ) และ GlyPLA(I)-B (เส้นประ) ที่อัตราส่วนระหว่างแอลิฟาติก : แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เท่ากับ 1:3, 1:22 และ 1:50 ตามลำดับ.....55

รูปที่ 4.10 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ Linked-PLA(I) (เส้นบนสุด) และ Linked-BHET (เส้นล่างสุด) เปรียบเทียบกับ PLA ทางการค้า โคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET (เส้นที่บ) และ GlyPLA(I)-B (เส้นประ) ที่อัตราส่วนระหว่างแอลิฟาติก : แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เท่ากับ 1:3, 1:22 และ 1:50 (โดยโมล).....56

รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไปและเวลาในการทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรลิซิสของ PLA ทางการค้า (เส้นล่างสุด) และ Linked-GlyPLA(I) (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET (เส้นที่บ) และโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B (เส้นประ) ที่อัตราส่วนแอลิฟาติกต่อแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เป็น 1:3 (■) 1:22 (●) และ 1:50 (◆) ตามลำดับ.....57

- รูปที่ 4.12 ค่าความหนืด (reduced viscosity) ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET และ GlyPLA(I)-B ที่ใช้อัตราส่วนแอลิฟาติก : แอโรมาติกพรีพอลิเมอร์เป็น 1:3, 1:22 และ 1:50 (โดยโมล) เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA(I) และ PLA ทางการค้า58
- รูปที่ 4.13 DSC thermogram ที่ติดตามจากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ และ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET ทางการค้า และ GlyPLA(I)-B ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV) เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA.....60
- รูปที่ 4.14 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA-BHET (เส้นประ) ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) (III) และ (IV) เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA (เส้นทึบ) Linked-BHET (เส้นล่างสุด) และ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด).....61
- รูปที่ 4.15 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA-B (เส้นทึบ).....62
- รูปที่ 4.16 ค่าความหนืดของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก PLA (■) เปรียบเทียบกับ Linked-PLA (□) และ PLA ทางการค้า (□) ที่วิเคราะห์จาก Ubbelohde viscometer.....63

บทที่ 1

บทนำ

เนื่องจากพลาสติกมีข้อดีกว่าวัสดุอื่น ๆ หลายประการ เช่น มีน้ำหนักเบา ขึ้นรูปง่าย และมีราคาถูก จึงได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน ซึ่งพลาสติกส่วนใหญ่สังเคราะห์จากน้ำมันและผลิตภัณฑ์จากปิโตรเคมีซึ่งมีราคาแพงและใช้แล้วหมดไป นอกจากนี้พลาสติกเหล่านี้ยังต้องอาศัยเวลานานในการย่อยสลาย ส่งผลให้เกิดปัญหาตามมาคือ ขยะพลาสติกหรือผลิตภัณฑ์พลาสติกใช้แล้วจำนวนมาก ถ้าหากไม่ได้รับการกำจัดอย่างถูกวิธีอาจส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้ แม้ในปัจจุบันจะมีการรณรงค์ลดปริมาณขยะ นำขยะกลับมาใช้ใหม่ นำไปรีไซเคิล แต่ก็ยังไม่ทันกับอัตราการผลิตและการบริโภคที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้วิธีการกำจัดขยะพลาสติกหลังการใช้งาน เช่น การฝังกลบ หรือการเผา ยังก่อให้เกิดปัญหาอื่นตามมา เช่น การรั่วไหลของสารพิษลงสู่แหล่งน้ำ หรือการเกิดแก๊สจากการเผาไหม้ที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อมอีกด้วย จากปัญหาดังกล่าว จึงมีการศึกษาวิจัยเพื่อผลิตวัสดุที่มีสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับพลาสติกแต่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ นั่นคือพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับพอลิเมอร์ที่มาจากธรรมชาติจำพวกแป้งและเซลลูโลส พอลิเอสเทอร์ ตระกูลแอลิแพติกที่มีอยู่หลากหลายชนิดทั้งที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาเคมีจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี และผลผลิตทางการเกษตร รวมถึงที่สังเคราะห์จากแบคทีเรีย เป็นต้น

พอลิแล็กติกแอซิด เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มของแอลิแพติกเอสเทอร์ซึ่งกำลังได้รับความนิยมอย่างมากในขณะนี้ เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่ได้จากกระบวนการหมักบ่มผลผลิตทางการเกษตร เช่น แป้งข้าวโพด และแป้งมันสำปะหลัง โดยจุลินทรีย์เฉพาะที่ใช้ในกระบวนการหมักจะย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาลให้ได้กรดแล็กติก (Lactic acid ; $C_3H_6O_3$) เพื่อใช้เป็นมอนอเมอร์ในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อไป นอกจากนี้พอลิแล็กติกแอซิดยังสามารถถูกย่อยสลายได้และปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำกลับสู่บรรยากาศอีกครั้ง ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าพอลิแล็กติกแอซิดมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสังเคราะห์ได้จากพืชหมุนเวียน

พอลิแล็กติกแอซิด สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (polycondensation) พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization) และพอลิเมอไรเซชันแบบเชื่อมต่อโซ่ (Chain linking polymerization) สำหรับกระบวนการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาควบแน่นนั้นจะมีน้ำเกิดขึ้นเป็น by product ที่ต้องกำจัดออก ซึ่งทำได้ยาก ทำให้ปฏิกิริยา

ไม่ดำเนินไปข้างหน้า และเป็นสาเหตุให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กติกแอซิดที่ได้ไม่สูง แนวทางในการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลสามารถทำได้โดยอาศัยกระบวนการอาซีโอโทป (azeotropic dehydration condensation) ซึ่งต้องใช้ตัวทำละลายปริมาณมากและมีราคาแพง สำหรับการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงในทางการค้านิยมสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเปิดวงซึ่งมีความยุ่งยากซับซ้อนเนื่องจากต้องมีการเปลี่ยนกรดแล็กติกให้เป็นสารประกอบแบบวงที่มีชื่อว่แล็กไทด์ (Lactide) ก่อน จากนั้นจึงนำเอววงแหวนแล็กไทด์มาสังเคราะห์เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ และสำหรับกระบวนการสุดท้ายเป็นปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่โมเลกุลของพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยสารเชื่อมต่อโซ่ (chain extending agent) ซึ่งกำลังได้รับความสนใจในปัจจุบันเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ

จากข้อดีของพอลิแล็กติกแอซิด ที่สามารถย่อยสลายได้ทั้งในร่างกายของสิ่งมีชีวิตและในสภาวะนอกร่างกาย จึงมีการนำเอาพอลิแล็กติกแอซิดและอนุพันธ์มาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย ยกตัวอย่างเช่น ทางด้านการแพทย์มีการนำมาใช้เป็นวัสดุนำพาและปลดปล่อยยาไปยังอวัยวะเป้าหมาย วัสดุปิดแผล และไหมเย็บแผลที่สลายตัวได้เองโดยไม่เป็นพิษต่อร่างกาย เป็นต้น ส่วนทางด้านการผลิตเป็นวัสดุพลาสติกนั้น ก็นิยมนำมาใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์ใช้แล้วทิ้ง เช่น ภาชนะบรรจุอาหารหรืออุปกรณ์ทางการแพทย์ เช่น ภาชนะปลูกพืชที่ย่อยสลายได้ หรือใช้เป็นวัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยปุ๋ยตามเวลาที่กำหนด เป็นต้น

อย่างไรก็ตามพอลิแล็กติกแอซิด หรือพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิแฟติกอื่นๆ ยังมีข้อจำกัดทางด้านสมบัติเชิงกล และเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ นอกจากนี้ยังมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสสูงกว่าพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิแฟติก จึงทำให้มีข้อจำกัดในด้านการขึ้นรูปและการใช้งานในบรรยากาศที่มีความชื้นสูง ต่อมาจึงมีการวิจัยสังเคราะห์ร่วมกับพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิแฟติก เช่น พอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลต พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET)

สำหรับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต หรือ PET นั้นมีข้อดีหลายประการ เช่น มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี มีความใส และมีความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านแก๊สได้ดี ทำให้ได้รับความนิยมอย่างมากโดยเฉพาะนำมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์และขวดน้ำดื่ม ซึ่งมีปริมาณการใช้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากเหตุผลดังกล่าวได้มีงานวิจัยที่ทำการรีไซเคิลทางเคมีและนำผลผลิตกลับมาใช้ใหม่ ยกตัวอย่างเช่น ผลผลิตไกลโคไลซ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PET กับเอทิลีนไกลคอลคือ Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalate หรือ BHET เป็นต้น

ในปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากมุ่งเน้นเพื่อพัฒนาแอลิแฟติก-แอลิแฟติกโคพอลิเอสเทอร์ให้มีสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการย่อยสลายที่ดีโดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมี กล่าวคือ การปรับอัตราส่วนของแอลิแฟติกและแอลิแฟติกเอสเทอร์ การใช้สารตั้งต้นไดแอซิดและไดเบสิกชนิดต่าง ๆ รวมไปถึงการศึกษากระบวนการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่ใช้เวลาไม่นาน

และเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำเพื่อลดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ให้เกิดน้อยที่สุด สำหรับในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโคพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต (PLA-co-PET) ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบเชื่อมต่อโซ่ (chain linking polymerization) โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมคือผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้จากพอลิแล็กติกแอซิดและขวดเพ็ตที่ใช้แล้ว โดยสนใจศึกษาอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแอลิฟติกและแอโรแมติกต่อโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการย่อยสลาย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเอสเตอร์ (Polyester)

พอลิเอสเตอร์เป็นพอลิเมอร์ที่สายโซ่ประกอบด้วยพันธะเอสเตอร์ (ester linkage ; $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}\text{O—}$) สามารถจำแนกตามส่วนประกอบของสายโซ่เป็น 2 ประเภท คือ พอลิเอสเตอร์ตระกูลแอลลิฟาติก (aliphatic polyester) และพอลิเอสเตอร์ตระกูลแอโรแมติก (aromatic polyester) โดยมีรายละเอียดดังนี้

พอลิเอสเตอร์ตระกูลแอลลิฟาติก คือ พอลิเอสเตอร์ที่มีส่วนประกอบของสายโซ่เป็นไฮโดรคาร์บอนปลายเปิด (open chain hydrocarbon) ตัวอย่างเช่น พอล리카โพรแลคโตน (polycaprolactone ; PCL) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate ; PBS) พอลิแล็กติกแอซิด (polylactic acid ; PLA) และพอลิไฮดรอกซีอัลคานอยด์ (polyhydroxyalkanoates ; PHAs) เป็นต้น ซึ่งพอลิเมอร์เหล่านี้สังเคราะห์จากวัตถุดิบที่แตกต่างกัน (ตารางที่ 2.1) ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี พืชหรือวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ รวมถึงกระบวนการสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในแบบที่เรีย ในปัจจุบันพอลิเมอร์ตระกูลนี้ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยนำมาใช้ทดแทนพลาสติกประเภทบรรจุภัณฑ์ เพื่อช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ และเป็นการสร้างภาพลักษณ์ที่ดีทางด้านความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์พลาสติก โดยเฉพาะพอลิแล็กติกแอซิด ที่สามารถสังเคราะห์จากพืชซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ และมีราคาถูก แต่อย่างไรก็ตามพอลิเอสเตอร์ตระกูลแอลลิฟาติก ก็ยังมีข้อจำกัดทางด้านสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลที่ด้อยกว่าพอลิเอสเตอร์ตระกูลแอโรแมติก

ส่วนพอลิเอสเตอร์ตระกูลแอโรแมติก คือ พอลิเอสเตอร์ที่มีส่วนประกอบของสายโซ่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีวงแหวนแอโรแมติกภายในสายโซ่ ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate ; PET) และพอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลต (polybutylene terephthalate ; PBT) เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่แข็งแรงจึงทำให้มีสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าพอลิเอสเตอร์ตระกูลแอลลิฟาติก อย่างไรก็ตามพอลิเอสเตอร์ตระกูลแอโรแมติก มีข้อจำกัดคือไม่สามารถย่อยสลายได้ส่งผลให้เกิดขยะพลาสติกชนิดนี้จำนวนมาก โดยเฉพาะขยะบรรจุภัณฑ์น้ำดื่มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือขวดเพ็ต

ตารางที่ 2.1 แสดงประเภทของพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิฟาติก

ประเภทพอลิเมอร์	มอนอเมอร์	ประเภทวัตถุดิบ
<p>พอลิคาร์โพรแลคโตน (PCL)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_5 \text{---O} \right]_n^*$	คาร์โพรแลคโตน (CL)	ผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
<p>พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_2 \text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{O---} (\text{CH}_2)_4 \text{---O} \right]_n^*$	1,4-บิวเทนไดออล (BDO) และกรดซัคซินิก	ผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและ วัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
<p>พอลิแล็กติกแอซิด (PLA)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]_n^*$	กรดแล็กติกหรือแล็กไทด์	วัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
<p>พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (PHAs)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_m \text{---CH} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]_n^*$	กระบวนการสังเคราะห์ที่ เกิดขึ้นในแบคทีเรีย	จากแบคทีเรีย

สำหรับตัวอย่างของพอลิเอสเทอร์ที่ได้รับความสนใจและมีปริมาณการใช้สูงในปัจจุบัน ได้แก่ พอลิแล็กติกแอซิด และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โดยมีรายละเอียดดังนี้

2.1.1 พอลิแล็กติกแอซิด (polylactic acid ; PLA)

พอลิแล็กติกแอซิด กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในขณะนี้ เนื่องจากใช้สารตั้งต้นจากผลผลิตทางการเกษตร เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง ซึ่งพืชใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และน้ำเป็นวัตถุดิบในกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ผลผลิตเป็นแป้งและน้ำตาล จากนั้นจึงผ่านกระบวนการหมักกับด้วยจุลินทรีย์เฉพาะเพื่อย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาลให้ได้กรดแล็กติก (lactic acid, C₃H₆O₃) ที่ใช้เป็นมอนอเมอร์ในขั้นตอนการสังเคราะห์เป็นพอลิแล็กติกแอซิด

ต่อไป นอกจากนี้พอลิแล็กติกแอซิดยังสามารถถูกย่อยสลายได้อีกด้วย ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าพอลิแล็กติกแอซิดมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสังเคราะห์จากพืชหมุนเวียน

พอลิแล็กติกแอซิด (polylactic acid) หรือพอลิแล็กไทด์ (polylactide) ถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกในปี 1932 โดย W.H. Carothers นักวิจัยของบริษัท Dupont โดยการให้ความร้อนแก่กรดแล็กติกภายใต้สุญญากาศ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หลังจากนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง แต่เนื่องจากราคาที่สูงทำให้การนำไปใช้งานมุ่งเน้นไปทางด้านการแพทย์ และเภสัชกรรมเป็นส่วนใหญ่ ต่อมาในปี 1987 บริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้เริ่มทำการวิจัยเพื่อผลิตกรดแล็กติก แล็กไทด์ และ พอลิแล็กติกแอซิด และในปี 1992 ได้เริ่มการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบ จากนั้น ในปี 1997 ได้ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา จัดตั้งบริษัท Cargill Dow LLC ขึ้นมาเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีและผลิตภัณฑ์พอลิแล็กติกแอซิด เพื่อการค้าอย่างเต็มรูปแบบ ต่อมาในปี 2001 ได้ส่งผลิตภัณฑ์ที่มีชื่อทางการค้าว่า NatureWorks® ออกมาสู่ตลาด จนกระทั่งใน ปี 2005 บริษัท Dow Chemical Company, Inc. ได้ถอนตัวออก จึงมีการเปลี่ยนชื่อเป็นบริษัท NatureWorks® แทน [1]

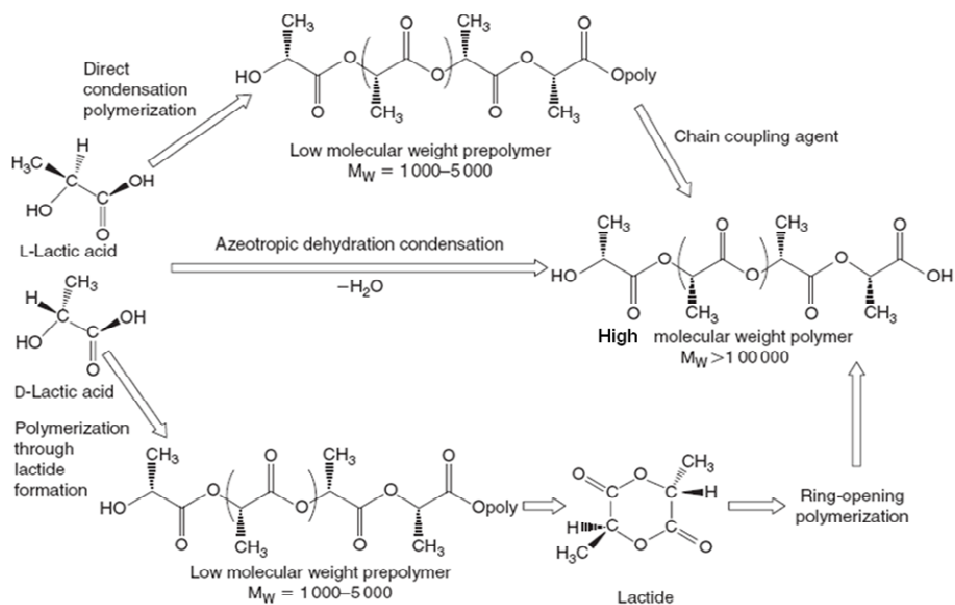
สำหรับการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด (รูปที่ 2.1) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยการบวนการ ดังนี้คือ พอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization) และกระบวนการอื่น ๆ เช่น พอลิเมอไรเซชันแบบเชื่อมต่อโซ่ (chain linking polymerization) เนื่องจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรงเป็นปฏิกิริยาสมดุล (equilibrium reaction) ซึ่งการกำจัดน้ำที่ได้ระหว่างการสังเคราะห์เป็นสายโซ่ยาวพอลิเมอร์ออกให้หมดจึงเป็นเรื่องยาก จึงส่งผลถึงข้อจำกัดของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ถึงแม้ว่าบริษัท Mitsui Toatsu Chemicals ได้คิดค้นและจดสิทธิบัตรกระบวนการกลั่นแบบอะซีโอโทรป (azeotropic dehydration condensation) โดยอาศัยสารละลายที่มีจุดเดือดสูงช่วยผลักดันการกำจัดน้ำที่ได้ออกไปเพื่อให้ได้พอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงแล้วก็ตาม แต่ต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูง ดังนั้นในปัจจุบันการผลิตพอลิแล็กติกแอซิดโดยส่วนมากแล้วจะเตรียมจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยการเปิดวง ซึ่งบริษัท Cargill Dow LLC ได้พัฒนาและจดสิทธิบัตรกระบวนการผลิตพอลิแล็กติกแอซิดที่ต่อเนื่องและต้นทุนการผลิตต่ำ โดยเริ่มจากปฏิกิริยาการควบแน่นแบบต่อเนื่องของกรดแล็กติกเพื่อผลิตพรีพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low MW prepolymer) จากนั้นพรีพอลิเมอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแล็กไทด์และเข้าสู่กระบวนการพอลิเมอไรเซชันจากการเปิดวงโดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบดีบุก (ได้แก่ ทินออกไซด์) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนี้การควบคุม

กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงสามารถผลิตพอลิแล็กติกแอซิดชนิดแอล (PLLA) ซึ่งได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ L-แล็กไทด์บริสุทธิ์ โดย PLLA จะมีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่ดีกว่า PLA ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ D- และ L-แล็กไทด์ และเนื่องจากไม่มีการใช้สารละลายอินทรีย์ กระบวนการนี้จึงมีต้นทุนการผลิตต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแล้วแล็กไทด์ที่เหลือจะถูกกลั่นออกมาภายใต้สุญญากาศและนำกลับไปใช้อีก

นอกจากนี้พอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงยังสามารถสังเคราะห์ได้จากพอลิเมอไรเซชันแบบเชื่อมต่อโซ่ (chain linking polymerization) โดยเริ่มจากสังเคราะห์เป็นพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจากนั้นเชื่อมต่อโซ่ด้วยสารเชื่อมต่อโซ่ (chain extending agent or chain coupling agent) ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Hiltunen ได้สังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโดยใช้เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนตเป็นสารเชื่อมต่อโซ่โดยใช้อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนต (OH/NCO) แตกต่างกันพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตเป็น 1 ต่อ 1 ทำให้พอลิแล็กติกแอซิดที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด [2] นอกจากนี้เพิ่มน้ำหนักโมเลกุลแล้วยังสามารถพัฒนาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการย่อยสลายของพอลิแล็กติกแอซิดได้อีกด้วย งานวิจัยของ Tuominen ได้สังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กติกให้หมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลหรือหมู่คาร์บอกซิลก่อน แล้วเชื่อมต่อโมเลกุลด้วยสารเชื่อมต่อโซ่ ซึ่งเลือกใช้ไดไอโซไซยาเนตและ bis(2-oxazolines) ได้โคพอลิเมอร์เป็นพอลิเอสเทอร์ยูรีเทนและพอลิเอสเทอร์เอไมด์ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าพอลิเอสเทอร์เอไมด์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลของสูงกว่า และยังสามารถทนแรงดึงและค่ามอดูลัสที่สูงกว่าด้วย แต่พอลิเอสเทอร์ยูรีเทน มีความยืดหยุ่นที่ดีกว่า ส่วนในด้านการย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้น พอลิเอสเทอร์เอไมด์มีอัตราการย่อยสลายที่เร็วกว่าพอลิเอสเทอร์ยูรีเทน [3]

คุณสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด

พอลิแล็กติกแอซิดมีคุณสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก มีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ใกล้เคียง 60 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) อยู่ในช่วง 120-175 องศาเซลเซียส (ตารางที่ 2.2) มีลักษณะใส มีความแวววาวสูง สามารถกักเก็บและรักษาได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง ในขณะที่แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี และสามารถย่อยสลายได้ทั้งในร่างกายและในสภาวะนอกร่างกายของสิ่งมีชีวิต



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด (polylactic acid) หรือพอลิแล็กไทด์ (polylactide) [4]

อย่างไรก็ตามพอลิแล็กติกแอซิดหรือพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิแฟติกอื่นๆ มีข้อจำกัดคือ มีความเปราะ มีความไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส มีสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนต่ำเมื่อเทียบกับพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติก จึงทำให้มีข้อจำกัดในด้านการขึ้นรูปและการใช้งานในบรรยากาศที่มีความชื้นสูง

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด [5]

	Nature Works® PLA [1]	Nature Works® PLA Resin General purpose [2]	Biomer® L9000 [3]	Hycail HM 1011 [5]
Physical properties				
Melt flow rate (g/10 min)		10–30	3–6	2–4
Density (g/cm ³)	1.25	1.24	1.25	1.24
Haze	2.2			
Yellowness index	20–60			
Clarity		Transparent		
Mechanical properties				
Tensile strength at yield (MPa)	53	48	70	62
Elongation at yield (%)	10–100	2.5	2.4	3–5
Flexural modulus (MPa)		3828	3600	
Flexural strength (MPa)		83		
Notched Izod impact (J/m)		0.16		
Thermal properties				
HDT (°C)	40–45, 135			
Vicat softening point (°C)	–*		56	
Glass transition temperature (°C)	55–65			60–63
Melting point (°C)	120–170**			150–175

* Close to glass transition temperature.

** Amorphous and crystalline, respectively.

การนำไปใช้ประโยชน์

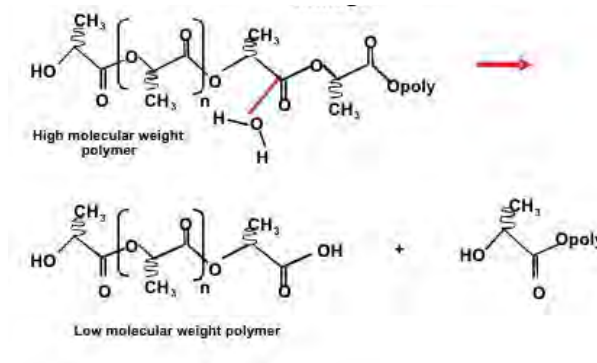
พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติหลากหลายทำให้สามารถนำไปประยุกต์เป็นพลาสติกมูลค่าเพิ่มต่างๆหลายด้าน ได้แก่

1. ด้านการแพทย์ เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (biocompatible) และสามารถถูกดูดซึม (bioresorbable) ได้โดยระบบชีวภาพ (biological system) ในร่างกาย จึงทำให้พอลิแล็กติกแอซิดเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับงานทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้ทางด้านนี้มานานกว่า 2 ทศวรรษ เช่น ไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. ด้านการเกษตร เช่น ภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามช่วงเวลาที่กำหนด
3. ด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้ง ภาชนะบรรจุอาหาร ขวดน้ำ ถังพลาสติก กล่องโฟม พลาสติกสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟมกันกระแทก ตัวเคลือบภาชนะกระดาษ
4. ด้านเส้นใย และแผ่นผ้าแบบ non-woven เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่ม เส้นใยสำหรับบรรจุในเครื่องนอน
5. ด้านยานยนต์ เช่น อุปกรณ์ลดแรงกระแทก (bumpers) แผ่นรองพื้น (floor mats) และอุปกรณ์ตกแต่งภายใน
6. ด้านอิเล็กทรอนิกส์ และการสื่อสาร เช่น ชิ้นส่วนประกอบในโทรศัพท์ เคลื่อนที่ ชิ้นส่วนประกอบในคอมพิวเตอร์ แผ่นซีดี
7. อื่นๆ เช่น อุปกรณ์เครื่องเขียน บัตรพลาสติก ผลิตภัณฑ์ใช้ในบ้านเรือน สารเคลือบกระดาษ สารยึดติด ท่อพลาสติกชั่วคราว

การย่อยสลายของพอลิแล็กติกแอซิด

พอลิแล็กติกแอซิดสามารถย่อยสลายได้ในสภาวะคอมโพสท์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยแบ่งเป็น 2 ระยะ คือ เกิดการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรลิซิสที่พันธะเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดสั้นลงจนมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (รูปที่ 2.2) ในขั้นตอนนี้พลาสติกจะมีสมบัติที่แตกหักเป็นชิ้นเล็กๆ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลลดต่ำลงจะถูกย่อยสลายต่อโดยเอนไซม์ของ

จุลินทรีย์ได้ง่าย เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและมวลชีวภาพ แต่พอลิแล็กติกแอซิดย่อยสลายได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส ดังนั้นวิธีการที่ดีที่สุดในการกำจัดพอลิแล็กติกแอซิดภายหลังการใช้งานคือ ส่งไปยังโรงคอมโพสต์หรือโรงหมักปุ๋ยอินทรีย์แบบใช้ออกซิเจนพร้อม กับขยะอินทรีย์อื่น ๆ



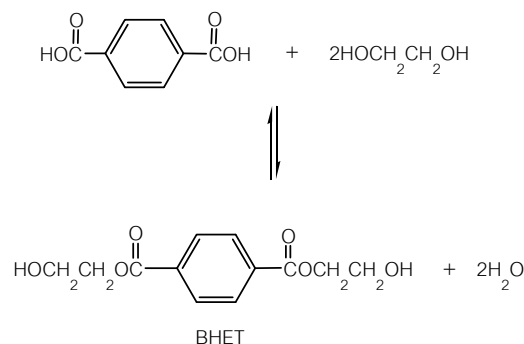
รูปที่ 2.2 กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิแล็กติกแอซิด [6]

2.1.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate ; PET) [7]

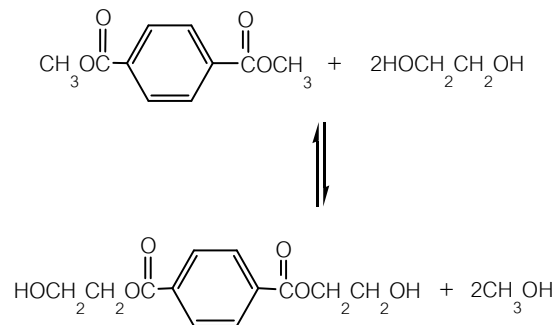
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต หรือ เป็ต สามารถสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรง (direct esterification) ระหว่างกรดเทเรฟทาติก (terephthalic acid ; TPA) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol ; EG) หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate, DMT) และเอทิลีนไกลคอล

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เป็ตประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นแรก : เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนไกลคอล (EG) กับกรดเทเรฟทาติก (TPA) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ คือ บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis (2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET] และมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้

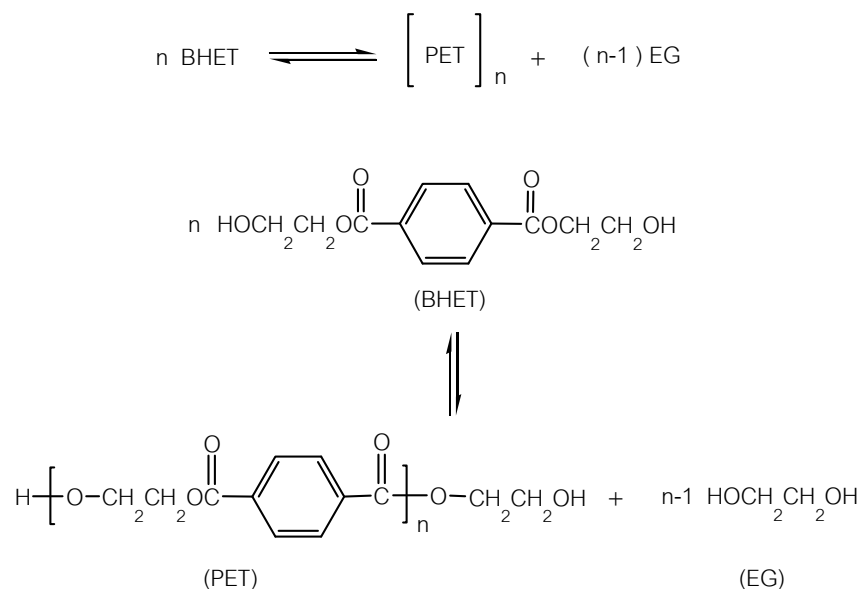


หรือไดเมทิลเทเรฟทาเลตทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล ซึ่งจะได้เมทานอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



น้ำหรือเมทานอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดออกไป เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับและใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด

ขั้นที่สอง: ให้ความร้อนกับของผสมซึ่งได้จากขั้นแรก ที่อุณหภูมิ 270-285 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตจากปฏิกิริยา คือ พลาสติกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเอทิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



เนื่องจากปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้ จึงต้องกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากระบบอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพื่อนำไปใช้งานต่อไป

เม็ดที่ใช้ทำขวดมักเป็นโคพอลิเมอร์ซึ่งผลิตจากไกลคอลมากกว่า 1 ชนิด และ/หรือ กรดไดเบสิกมากกว่า 1 ชนิด ที่เรียกว่า “PETG” เช่น การใช้กรดไอโซฟทาลิก (isophthalic acid, IPA) เป็นโคมอนอเมอร์ร่วมกับ TPA และใช้ไซโคลเฮกเซนไดเมทานอล (cyclohexane dimethanol, CHDH) ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) ร่วมกับ EG เป็นต้น มีผลทำให้ความสม่ำเสมอของโครงสร้างลดลง จึงมีลักษณะเป็นอสัณฐานมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะใสและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น สามารถใช้ในงานเป่า งานอัดรีด และใช้ทำฟิล์ม

การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [7,8]

สามารถแบ่งเป็นประเภทใหญ่ ๆ ดังนี้

1. การรีไซเคิลเม็ดด้วยกระบวนการทางกายภาพ

ในการรีไซเคิลเม็ดด้วยกระบวนการทางกายภาพนั้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น

1. นำขยะเม็ดมาหลอม แล้วนำไปขึ้นรูปและตัดให้เป็นเม็ดใหม่ เพื่อนำเม็ดพรีไซเคิลนี้ไปใช้ร่วมกับเม็ดพลาสติกบริสุทธิ์
2. นำขยะเม็ดมาหลอม แล้วฉีดเป็นเส้นใย เพื่อนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์สิ่งทอต่อไป
3. นำขยะเม็ดมาใช้เป็นสารตัวเติมในพลาสติกบางชนิด

ตัวอย่างการรีไซเคิลเม็ดด้วยกระบวนการทางกายภาพ [7]

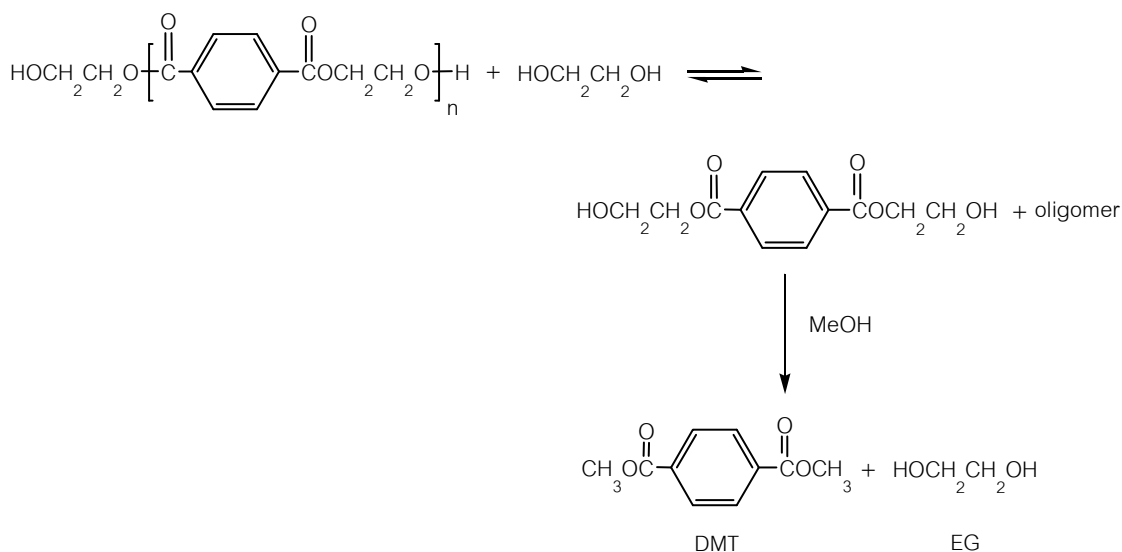
กิตติภูมิ กลัปดี และธีรศักดิ์ สรรพศิริ ได้ทำการศึกษาเรื่อง “การปรับปรุงวิธีการผลิตพลาสติกผสมระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว” ซึ่งเป็นการนำพรีไซเคิล (recycled PET) มาผสมกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ด้วยเทคนิคการบดผสมแบบใหม่ เทคนิคนี้ได้ใช้วิธีการบดเม็ดพลาสติกให้มีขนาด 0.11-1.19 มิลลิเมตร แทนการผสมโดยใช้เครื่องอัดรีด (extruder) มาเป็นการผสมด้วยเครื่องพัลเวไรเซอร์ (pulverizer) โดยอัตราส่วนที่ใช้ในการผสม HDPE : recycled PET ที่ใช้ในการวิจัยคือ 10:90 20:80 30:70 40:60 และ 50:50 โดยขึ้นทดสอบเตรียมได้จากการนำพลาสติกที่บดแล้วมาขึ้นรูปด้วยการฉีดและการอัดเข้ากับแม่แบบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ความทนแรงกระแทก ความทนแรงดึง และการยืดตัว ณ จุดขาดของพลาสติกผสมมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับพรีไซเคิล อีกทั้งยังพบว่า ดัชนีการไหลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ HDPE โดยอัตราส่วน 20:80 มีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด

2. การรีไซเคิลพีดีด้วยกระบวนการทางเคมี

ในการรีไซเคิลพีดีด้วยกระบวนการทางเคมีนั้น ในขั้นแรกต้องย่อยสลายพีดีด้วยกระบวนการทางเคมีก่อน จากนั้น จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารชนิดอื่นต่อไป สำหรับการย่อยสลายพีดีสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เมทาโนลิซิส(methanolysis) ไกลโคลิซิส (glycolysis) ไฮโดรลิซิส (hydrolysis) อะมิโนลิซิส (aminolysis) แอมโมโนลิซิส (ammonolysis) และแอซิดลิซิส (acidolysis) เป็นต้น

2.1 ปฏิกริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (alcohololysis reaction)

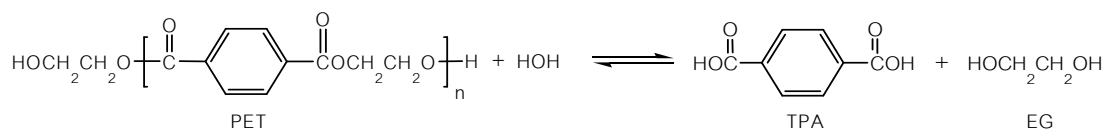
การย่อยสลายพีดีด้วยปฏิกริยาแอลกอฮอล์ลิซิส เป็นการใช้อัลกอฮอล์บางชนิดเป็นสารย่อยสลายภายใต้ความร้อน และความดัน ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลจึงมักเรียกกระบวนการนี้ว่า “เมทาโนลิซิส” (methanolysis) และผลที่ได้จากปฏิกริยา คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) และเอทิลีนไกลคอล แต่เอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการสามารถละลายน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ง่าย ทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย การย่อยสลายจะเป็นไปตามสมการดังนี้



2.2 ปฏิกริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis reaction)

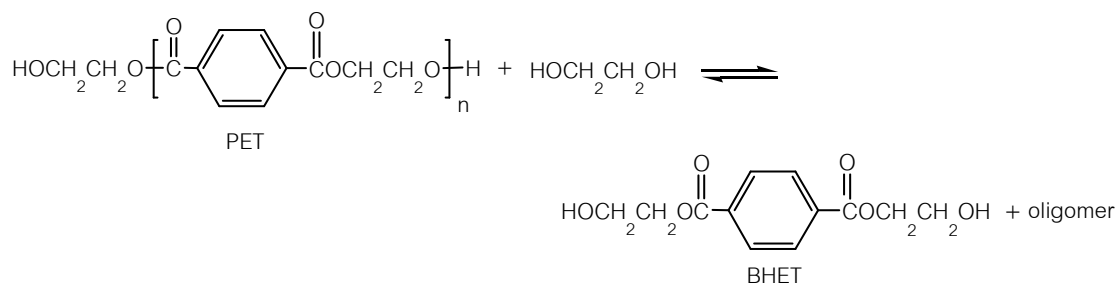
ปฏิกริยาไฮโดรลิซิสจะใช้น้ำเป็นสารย่อยสลาย โดยใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกริยาบางชนิดหรือให้เกิดปฏิกริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ใช้อุณหภูมิและความดันสูง) ซึ่งถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยาจะเรียกว่า “ปฏิกริยาแอซิดไฮโดรลิซิส” (acid hydrolysis) หรือถ้าใช้สารอัลคาไลที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกว่า “ปฏิกริยาอัลคาไลไฮโดรลิซิส” (alkaline hydrolysis) ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกริยา คือ กรดเทเรฟทาสิกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดเทเรฟทาสิกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่กระบวนการไฮโดรลิซิส มีข้อเสียหลายประการ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับการ

เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล ซึ่งการย่อยสลายจะเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



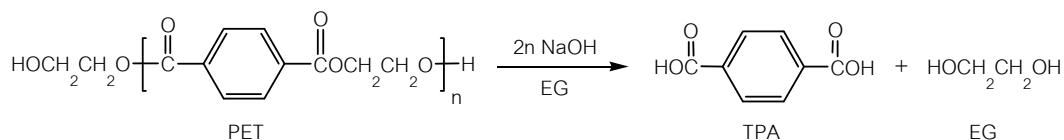
2.3 ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (glycolysis reaction)

การย่อยสลายขวด PET ด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็นการนำไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และ โพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลาย ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ซิงค์แอซิเตต (zinc acetate) ผลที่ได้จากปฏิกิริยา เช่น บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET] และโอลิโกเมอร์ (2-10 mers)



2.4 ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน (alkali decomposition)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิ และความดันสูง ข้อดีของวิธีนี้คือ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ กรดเทเรฟทาลิก และเอทิลีนไกลคอล ดังสมการต่อไปนี้



สำหรับผลที่ได้จากการสลาย PET ด้วยปฏิกิริยาเหล่านี้ สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต ผลิตภัณฑ์ชนิดอื่น ๆ ได้อีก ตัวอย่างเช่น

การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว หรือ ยูพีอีเรซิน (unsaturated polyester; UPE resin) จากขวด PET ที่ใช้แล้วทั้งที่เป็นขวดน้ำดื่มและขวดน้ำอัดลมมาย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยใช้ไกลคอลที่มากเกินไป ได้แก่ เอทิลีนไกลคอล (EG) โพรพิลีนไกลคอล (PG)

และไดเอทิลีนไกลคอล (DEG) ในภาวะที่มีซิงก์แอซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งเรียกว่า ไกลโคไลซ์โพรดักส์ (glycolized product) ไปทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และนำไปผสมกับสไตรีนมอนอเมอร์ตามลำดับ ซึ่งสามารถทำให้แข็งตัวที่อุณหภูมิห้องด้วยการเติมเมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ (Methyl Ethyl Ketone Peroxide, MEKPO) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มและโคบอลต์ออกโทเอต (cobalt octoate) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ชนิดของไกลคอลที่ใช้ในการย่อยสลายขดเพ็ดมีผลต่อคุณลักษณะและสมบัติของยูพีอีเรซินที่ได้ ทั้งก่อนและหลังการทำให้แข็งตัว กล่าวคือก่อนการทำให้แข็งตัว ยูพีอีเรซินที่ได้จาก EG มีลักษณะเป็นของแข็งเนื้อนุ่มที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ยูพีอีเรซินที่ได้จาก PG และ DEG มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด หลังการทำให้แข็งตัว ยูพีอีเรซินที่ได้จาก EG มีลักษณะเป็นของแข็งและเปราะ ในขณะที่ยูพีอีเรซินที่ได้จาก PG ไม่แสดงลักษณะดังกล่าว สำหรับยูพีอีเรซินที่ได้จาก DEG แสดงลักษณะของแข็งและเปราะหลังจากการเกิดผลึกอันเนื่องมาจากความเครียด (strain-induced crystallization) [8]

นอกจากนี้สภาวะในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซ์ขดเพ็ดส่งผลให้องค์ประกอบที่ได้แตกต่างกัน กล่าวคือ มีทั้งส่วนที่เป็นโพลิโกลีเมอร์ ไดเมอร์ และมอนอเมอร์ของ BHET ซึ่ง Xi และคณะ ได้ศึกษาปฏิกิริยาไกลโคไลซิสที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส ของขดน้ำดื่มเพ็ดที่ใช้แล้ว โดยการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ปริมาณเอทิลีนไกลคอล ปริมาณซิงก์แอซีเตตซึ่งเป็นสารเร่ง และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส พบว่าสภาวะที่ได้ปริมาณมอนอเมอร์ของ BHET สูงที่สุด (ร้อยละ 84.5) คือเมื่อใช้ปริมาณซิงก์แอซีเตตร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของเพ็ด และอัตราส่วนเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ดเป็น 5:1 โดยทำปฏิกิริยานาน 3 ชั่วโมง [9]

2.2 แอลิฟาติก แอโรแมติก โคพอลิเอสเตอร์ (aliphatic-aromatic copolyester)

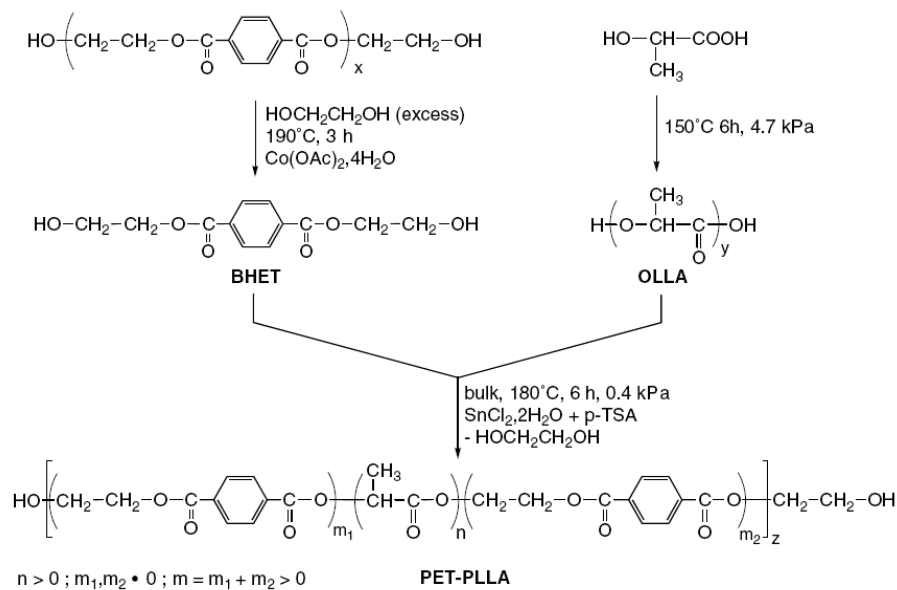
แนวความคิดพัฒนาพอลิเมอร์ร่วมระหว่างแอลิฟาติกเอสเตอร์และแอโรแมติกเอสเตอร์ เพื่อผนวกสมบัติด้านการย่อยสลายได้ของแอลิฟาติกเอสเตอร์เข้ากับสมบัติเชิงกลที่ดีของแอโรแมติกเอสเตอร์กำลังได้รับความสนใจ

Marten และคณะ ได้สังเคราะห์แอลิฟาติก-แอโรแมติกโคพอลิเอสเตอร์จาก 1,4-butanediol dimethyl terephthalate และ adipic acid [10] ส่วน Grzebieniak และคณะ สังเคราะห์จาก ethylene glycol terephthalic acid และ lactic acid [11] เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่ได้กับอัตราการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พบว่า เมื่อปริมาณแอโรแมติกในสายโซ่โคพอลิเมอร์มากขึ้นอัตราการย่อยสลายจะช้าลง และถ้าปริมาณแอโรแมติกมากกว่าร้อยละ 60 จะไม่สามารถย่อยสลายได้ นอกจากนี้ความยาว

หน่วยซ้ำ (sequence length) ของส่วนที่เป็นแอโรแมติกที่มากขึ้นยังมีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพ เช่น อุณหภูมิหลอมเหลว และพฤติกรรมการเกิดผลึกที่สูงขึ้นด้วย ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ก็ส่งผลต่ออัตราการย่อยสลายด้วยเช่นกัน

Saint-Loup และคณะ ได้สังเคราะห์โคพอลิเอสเตอร์ของ polyethylene terephthalate/poly(**E**-caprolactone) จากผลผลิตไกลโคไลซ์ของขวดเป็ตที่ใช้แล้วซึ่งมีหมู่ปลายของพรีพอลิเมอร์เป็นหมู่ไฮดรอกซิลและ poly(**E**-caprolactone) ที่ถูกสังเคราะห์ให้หมู่ปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิล พบว่าโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ส่วนใหญ่เป็นบล็อกของ PET และ poly(**E**-caprolactone) ซึ่งไม่เข้ากัน และอีกส่วนหนึ่งคือส่วนของ random polyester ที่เกิดจากปฏิกิริยา ester-ester exchange reaction [12]

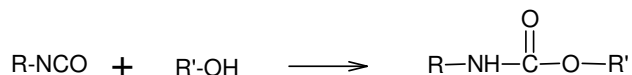
Olewnik และคณะ [13] ศึกษาการพัฒนาพอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน โดยใช้สารตั้งต้นระหว่างแล็กติกแอซิดโพลิโกเมอร์ และบิส 2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (ที่ได้จากกระบวนการ Recycle ขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต) โดยใช้ดีบุกคลอไรด์และพี-โทลูอินซัลโฟนิคแอซิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิการสังเคราะห์ 180 องศาเซลเซียส (รูปที่ 2.3) พบว่าสัดส่วนระหว่างแล็กติกแอซิดโพลิโกเมอร์ ต่อบิส 2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต 80:20, 70:30, 60:40 และ 50:50 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลตแต่ละชนิดมีสมบัติความแข็งแรงและการเสื่อมสภาพด้วยจุลชีพแตกต่างกัน โดยสัดส่วน 70:30 จะแสดงผลความแข็งแรงและการเสื่อมสภาพด้วยจุลชีพเหมาะสมต่อการใช้งานมากที่สุด



รูปที่ 2.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต

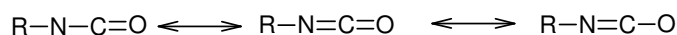
2.3 พอลิเอสเทอร์ยูรีเทน (polyester-urethane)

พอลิเอสเทอร์ยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยพันธะยูรีเทน (urethane linkage ; -NHCOO-) และพันธะเอสเทอร์ (ester linkage ; $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$) อยู่ในโมเลกุลซึ่งได้จากปฏิกิริยาระหว่างได-หรือพอลิไอโซไซยาเนต (di- or polyisocyanate) กับได- หรือ พอลิโออล (di- or polyol) ได้แก่ พอลิเอสเทอร์พอลิโออล (polyester polyol)



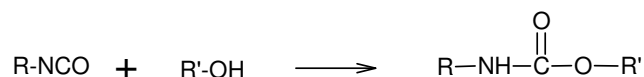
ในขณะที่พอลิเอสเทอร์พอลิโออลที่ใช้นั้น จะใช้น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1000-2000 และต้องให้มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุลเพื่อให้ทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิโออลลักษณะนี้สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาของกรดไดเบสิก เช่น กรดแอดิพิค กรดเซบาสิก กับไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล หรือพอลิไฮดริคแอลกอฮอล์

หมู่ไอโซไซยาเนต ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ได้ง่าย เนื่องจากความขั้วและมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance structure)

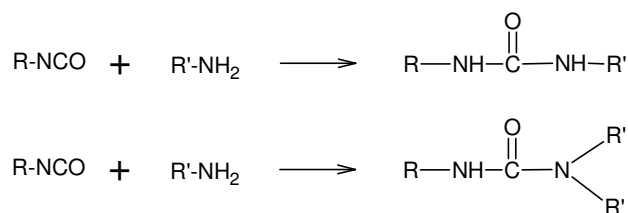


โดยทั่วไป ไอโซไซยาเนตจะเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active hydrogen) ดังนี้

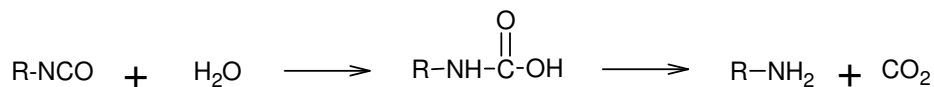
1. แอลกอฮอล์ โดยทั่วไปพอลิไอโซไซยาเนตจะเกิดปฏิกิริยากับพอลิโออล ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิยูรีเทน



2. เอมีน เมื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตจะได้อยูเรีย



3. น้ำ ผลิตภัณฑ์เริ่มต้นจะได้กรดคาร์บาไมกซึ่งไม่เสถียรจะแตกตัวต่อได้เอมีนองศาที่ 1 (primary amine) และคาร์บอนไดออกไซด์



2.4 การย่อยสลายของพอลิเมอร์

2.4.1 กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์

กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์สามารถแบ่งเป็น 4 ประเภทใหญ่ ๆ ได้ดังนี้

1. การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation)

การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพอลิเมอร์หรือสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรงแตกหักง่ายภายใต้รังสียูวี (UV) เช่น หมู่คีโตน (ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มีดินหรือแม้กระทั่งชั้นพลาสติกที่มีการพิมพ์ด้วยหมึกที่หนาмаกบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

2. การย่อยสลายทางกล (Mechanical degradation)

การย่อยสลายทางกลเกิดขึ้นเมื่อให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติกทำให้ชิ้นพลาสติกแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ

3. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation degradation)

การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติอย่างช้า ๆ โดยมีออกซิเจนและความร้อน แสงยูวีหรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide ; ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (stabilizing additive) แสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ (RO•

และ $\cdot\text{OH}$) ที่ไม่เสถียร และเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว

4. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis degradation)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิแอสไทรล พอลิคาร์บอเนต พอลิเอไมด์ พอลิยูรีเทน ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสโดยมีความชื้นจากสภาวะแวดล้อมและสารเคมีหรือเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเกิดขึ้นโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้คะตะลิสต์ (catalytic hydrolysis) และไม่ใช้คะตะลิสต์ (non-catalytic hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกยังแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (external catalytic degradation) และแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (internal catalytic degradation) โดยคะตะลิสต์จากภายนอกมี 2 ชนิด คือ คะตะลิสต์ที่เป็นเอนไซม์ต่าง ๆ (enzyme) เช่น depolymerase lipase esterase และ glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และคะตะลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์ (non-enzyme) เช่น โลหะแอสคาไลด์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด (acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นใช้หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

5. การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation)

การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบใช้ endo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ exo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นที่สอง ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นต่อนสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass)

2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของพอลิเมอร์

เพื่อให้พอลิเมอร์เกิดการย่อยสลายอย่างสมบูรณ์และรวดเร็วมีปัจจัยสำคัญที่ต้องพิจารณาคือ โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ ชนิดของจุลินทรีย์ และสภาวะแวดล้อมโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้จะต้องมีโครงสร้างโมเลกุลที่เอื้ออำนวยต่อการทำงานเอนไซม์ของจุลินทรีย์ ซึ่งส่วนใหญ่มักต้องมีไฮโดรอะตอม เช่น อะตอมของธาตุออกซิเจน หรือไนโตรเจนอยู่บนสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ หรือมีพันธะอีเทอร์ เอไมด์ หรือเอสเทอร์ ซึ่งง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหัก น้ำหนักโมเลกุลเล็กลงเรื่อยๆ จนละลายได้ดีในน้ำ และสามารถแพร่ผ่านผนังเซลล์ของจุลินทรีย์ได้ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ อีก เช่น โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เป็นกิ่งก้าน หากมีมากเกินไปจะทำให้อัตราการย่อยสลายช้าลงได้ เนื่องจากเกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาด (steric hindrance) การเข้ามาสัมผัสโดยเอนไซม์จึงเป็นเรื่องยาก ในขณะที่พอลิเมอร์แบบโซ่ตรงหรือมีกิ่งก้านเล็กน้อยจะช่วยลดการบดบังและเกิดการสัมผัสกับเอนไซม์ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้การมีหมู่ฟังก์ชันที่มีคุณสมบัติเข้ากันได้ดีกับน้ำ เช่น $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$, $-NCO$ จะทำให้เกิดการย่อยสลายได้ดีขึ้น พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมักเกิดการย่อยสลายได้ง่ายเนื่องจากถูกส่งผ่านเข้าสู่จุลินทรีย์ได้ง่าย แต่อย่างไรก็ตาม ในการเลือกใช้งานมักต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอสมควร การจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์หรือความเป็นผลึก (crystallinity) ส่งผลโดยตรงต่ออัตราการย่อยสลายด้วย เนื่องจากการทำงานของเอนไซม์เริ่มต้นทำงานในส่วนที่เอนไซม์สามารถผ่านเข้าไปได้ง่ายคือบริเวณที่เป็นอสัณฐานสูงก่อน และวัสดุพหุหยาบซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าจะถูกย่อยสลายได้ดีกว่าวัสดุผิวเรียบ

2. ชนิดของจุลินทรีย์

ในธรรมชาติมีความหลากหลายของจุลินทรีย์ จุลินทรีย์แต่ละชนิดสามารถสังเคราะห์เอนไซม์ที่มีความเฉพาะและเหมาะสมต่อการย่อยสลายพอลิเมอร์ประเภทใดประเภทหนึ่งโดยเฉพาะ การย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์หรือพลาสติกทั้ง 2 ชั้นตอนที่กล่าวไว้ตอนต้น ไม่จำเป็นต้องเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์ชนิดเดียวกัน สำหรับพอลิเมอร์ในธรรมชาติ เช่น พอลิแซ็กคาไรด์และโปรตีนเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่าย เนื่องจากมีจุลินทรีย์จำนวนมากในธรรมชาติที่สังเคราะห์เอนไซม์ที่ย่อยสลายพอลิเมอร์เหล่านี้ได้ ในสภาวะแวดล้อมที่ไม่มีจุลินทรีย์การย่อยสลายได้ทางชีวภาพแทบจะไม่เกิดขึ้นได้เลย

3. สภาวะแวดล้อม

ปัจจัยสำคัญที่ต้องพิจารณาสำหรับการเกิดกระบวนการย่อยสลายได้จากชีวภาพอีกปัจจัยหนึ่ง คือ การปรับสภาพแวดล้อมให้เหมาะสมสำหรับการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ชนิดที่ทำให้พลาสติกเกิดการย่อยสลายได้อย่างรวดเร็วโดยมีปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ เช่น อุณหภูมิ ปริมาณแก๊สออกซิเจน ความชื้น ความเป็นกรด-ด่าง และอัตราส่วนของคาร์บอนต่อไนโตรเจน (C : N ratio)

อุณหภูมิ : อุณหภูมิมีผลควบคุมทั้งกระบวนการทางเคมี ทางกายภาพ หรือกิจกรรมของจุลินทรีย์ในดินโดยตรง อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเร่งอัตราการย่อยสลายได้ทางชีวภาพมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส – 35 องศาเซลเซียส จัดเป็นช่วงที่เหมาะสมต่อกิจกรรมของจุลินทรีย์ที่พบอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ การคอมโพสต์เป็นรูปแบบหนึ่งของการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของอุณหภูมิ ซึ่งสารอินทรีย์จะย่อยสลายได้เร็วที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 52 – 60 องศาเซลเซียส

ปริมาณแก๊สออกซิเจน : แก๊สออกซิเจนช่วยในการเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันและเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยจุลินทรีย์ ถึงแม้ว่าในธรรมชาติจะมีจุลินทรีย์ชนิดที่ไม่ใช้ออกซิเจนอยู่มากแต่มีจุลินทรีย์ชนิดที่ใช้ออกซิเจนในปริมาณที่มากกว่า หากการย่อยสลายของจุลินทรีย์เป็นแบบไม่ใช้ออกซิเจนจะเป็นกระบวนการย่อยสลายที่ช้ากว่าและทำให้เกิดกลิ่นเหม็น (CH_4) ได้แก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

ความชื้น (moisture) : น้ำและความชื้น ช่วยในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส และเป็นปัจจัยที่สำคัญของการย่อยสลายทางชีวภาพ เนื่องจากน้ำและความชื้นมีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของจุลินทรีย์ โดยช่วยละลายสารประกอบของธาตุอาหารต่าง ๆ เป็นที่อยู่อาศัยและช่วยในการเคลื่อนที่ของจุลินทรีย์ ปริมาณความชื้นในดินมีความสัมพันธ์กับอัตราการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ หากดินมีความชื้นสูงเกินไป อัตราการย่อยสลายจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากขาดแก๊สออกซิเจน แต่หากความชื้นของดินต่ำกว่าระดับที่เหมาะสม อัตราการย่อยสลายจะค่อย ๆ ลดลงทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการทนความแห้งแล้งของจุลินทรีย์ด้วย

ขนาดวัตถุดิบอินทรีย์ (particle size) : ขนาดวัตถุดิบอินทรีย์ยิ่งเล็กจะทำให้กระบวนการย่อยสลายได้เร็วขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ให้จุลินทรีย์เข้าทำการย่อยสลายได้มากขึ้น แต่ไม่ควรให้เกิดการอัดแน่นเกินไป

ความเป็นกรด-ด่าง (pH) : เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ในดิน โดยทั่วไปแล้วเมื่อ pH เป็นกลาง การสลายตัวจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าในช่วงเป็นกรดหรือด่างมากเกินไป

2.4.3 การวิเคราะห์ความสามารถในการย่อยสลาย [14]

ความสามารถในการย่อยสลายของพอลิเมอร์สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคและเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมี ทางกายภาพ และทางกล

การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมี ทางกายภาพ และทางกล ของพอลิเมอร์หรือพลาสติก ระหว่างหรือภายหลังจากการย่อยสลายสามารถศึกษาได้โดยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ เช่น เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) สำหรับศึกษาการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลพอลิเมอร์ เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) สำหรับศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึก เครื่อง Universal Tester ใช้ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) และเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ใช้ศึกษาสมบัติทางความร้อน เช่น อุณหภูมิคล้ายแก้ว (Tg) และปริมาณผลึก (degree of crystallinity) เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) และ Transmission Electron Microscope (TEM) ในการศึกษาลักษณะพื้นผิว(morphology) เป็นต้น

การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพ เช่น ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึง (tensile strength) และเปอร์เซ็นต์การยืด (% elongation) สามารถนำมาใช้ศึกษาการย่อยสลายได้แต่เป็นวิธีการวัดทางอ้อม ในบางกรณีผลการวัดที่ได้ อาจไม่สัมพันธ์กับผลที่ได้จากการทดสอบด้วยวิธีอื่น เพราะการย่อยสลายได้โดยกระบวนการทางชีวภาพมักเกิดบริเวณผิวของพอลิเมอร์ซึ่งไม่ทำให้ชิ้นพอลิเมอร์ทั้งชิ้นเกิดการเปลี่ยนแปลงมากนักเป็นเหตุให้สมบัติทางกายภาพของพลาสติกโดยรวมไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง จึงไม่สามารถนำผลที่ได้จากการวัดสมบัติทางกายภาพนี้มาใช้ประเมินการย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยตรง ส่วนใหญ่นิยมนำมาใช้ควบคู่ไปกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น

กลุ่มของจุลินทรีย์ที่เกิดขึ้นอย่างหนาแน่นบนพื้นผิวของพอลิเมอร์ในขณะเกิดการย่อยสลายบางครั้งสามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า ซึ่งก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่บริเวณพื้นผิวของพอลิเมอร์ การตรวจสอบและติดตามการเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope) แต่การสังเกตเห็นกลุ่มของจุลินทรีย์จำนวนมากบนพื้นผิวของพอลิเมอร์ หรือพบว่า พื้นผิวของพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงไป ไม่สามารถนำมาใช้ศึกษาอัตราการย่อยสลายได้ โดยทั่วไปใช้สำหรับการประมาณการย่อยสลายได้เท่านั้น

นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี หรือการเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ อาจไม่ได้เกิดจากการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ แต่อาจเกิดจากการย่อยสลายทางเคมี หรือทางกล ทำให้เกิดความเข้าใจผิดได้

2. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุล

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถศึกษาได้โดยใช้เครื่อง Size Exclusion Chromatography (SEC) และเครื่อง Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI) ในขณะที่ชนิดและปริมาณการเกิดสารประกอบขนาดเล็กที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถศึกษาได้โดยเทคนิคและเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ต่างๆ เช่น เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR) เครื่อง Gas Chromatography (GC) และ เครื่อง Liquid Chromatography (LC) หรือใช้เครื่อง GC ที่ต่อเข้ากับเครื่อง Mass Spectrometry (GC-MS) ซึ่งวิธีหลังนี้ต้องผ่านขั้นตอนการสกัดแยกสารโมเลกุลเล็กออกก่อน โดยใช้เทคนิคการสกัดแยก เช่น เทคนิค Soxhlet หรือ เทคนิค Liquid-Liquid Extraction แต่เทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าคือ เทคนิค Solid-Phase Extraction (SPE) หรือเทคนิค Solid-Phase Micro Extraction (SPME) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถสกัดแยกสารโมเลกุลเล็กที่มีปริมาณน้อยมากได้ดี นอกจากนี้ยังมีเทคนิคการสกัดแยกแบบ Supercritical Fluid Extraction (SFE) และแบบ Microwave Assisted Extraction (MAE) ได้

การศึกษการย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์หรือพลาสติก โดยอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลให้ผลเช่นเดียวกับการศึกษาโดยใช้สมบัติทางกายภาพซึ่งอาจไม่ถูกต้องนัก เนื่องจากการย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์อาจเกิดโดยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ชนิด endo-enzyme ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงอย่างรวดเร็ว เป็นเหตุให้สมบัติทางกายภาพลดลงอย่างรวดเร็วด้วย หรือ exo-enzyme ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงอย่างช้าๆ ผลจากการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลจึงไม่สามารถนำมาใช้ในการประเมินอัตราการย่อยสลายทางชีวภาพได้ ข้อดีของการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้คือ สามารถนำมาใช้ศึกษาการแตกหัก (cleavage) ของสายโซ่พอลิเมอร์ได้

3. ค่าน้ำหนักที่หายไป (Weight loss)

การวัดค่าน้ำหนักที่หายไปของพอลิเมอร์เป็นวิธีการที่ง่ายและรวดเร็ว แต่ไม่ค่อยถูกต้องมากนัก โดยเฉพาะเมื่อพอลิเมอร์ถูกเก็บไว้ในแหล่งจุลินทรีย์ที่ใช้ในการทดสอบเป็นเวลานาน หรือกรณีที่มีกลุ่มจุลินทรีย์เกิดขึ้น และสะสมอยู่ภายในเนื้อของพอลิเมอร์เป็นสาเหตุของพอลิเมอร์ที่วัดได้มีค่าสูงเกินจริง วิธีการทดสอบนี้ไม่เหมาะสมกับพอลิเมอร์ที่สามารถดูดน้ำได้

โดยเฉพาะกลุ่มที่มีแบ่งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน สิ่งที่ต้องให้ความสำคัญคือ การย่อยสลายได้ โดยกระบวนการทางชีวภาพโดยทั่วไปจะเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของพอลิเมอร์ น้ำหนักที่หายไปของพอลิเมอร์มักเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิวด้วย ดังนั้นการทดสอบพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน ขึ้นที่บางกว่าอาจให้ผลการทดสอบที่แตกต่างไปจากชนิดที่หนากว่าได้ เพื่อความถูกต้องในการทดลอง จึงควรรายงานผลของอัตราส่วนของน้ำหนักพอลิเมอร์ที่ทดสอบ มากกว่าหาค่าน้ำหนักที่หายไปของพอลิเมอร์เท่านั้น

4. ปริมาณการใช้แก๊สออกซิเจน (Oxygen consumption)

การวัดปริมาณการใช้แก๊สออกซิเจนของจุลินทรีย์เป็นวิธีการวัดการย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์โดยตรง แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นคือ ต้องรู้ขั้นตอนและกลไกของการย่อยสลายเนื่องจากผลที่ได้จากการทดสอบอาจไม่ใช่ผลอันเนื่องมาจากปริมาณแก๊สออกซิเจนที่จุลินทรีย์ใช้ในกระบวนการเมทาบอลิซึมเพื่อการย่อยสลายสารอินทรีย์แต่เพียงอย่างเดียว เพราะแก๊สออกซิเจนถูกใช้ในกระบวนการอื่นๆ ด้วย เช่น nitrification หรือ chemical oxidation ด้วย

5. ปริมาณการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide evolution)

เป็นวิธีการวัดอัตราการย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์โดยตรง เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สที่ได้จากกระบวนการเมทาบอลิซึมของจุลินทรีย์ โดยทั่วไปในทางปฏิบัติแล้วคาร์บอนในพอลิเมอร์ไม่ได้ถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ทั้งหมด 100 % บางส่วนกลายเป็นคาร์บอนในมวลชีวภาพ (biomass) และสารระหว่างกลาง (intermediate) การทดลองจึงไม่ควรทำโดยใช้ระยะเวลาที่ยาวนานเกินไป เพราะถ้าการทดลองถูกทิ้งไว้เป็นเวลานาน มวลชีวภาพและสารระหว่างกลางอื่นๆ จะย่อยสลายกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย

6. สมดุลคาร์บอน (Carbon balance)

เป็นวิธีการคำนวณเฉพาะทางสำหรับการย่อยสลายได้ โดยคำนวณปริมาณคาร์บอนในพอลิเมอร์เทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนในสารระหว่างกลางและคาร์บอนในมวลชีวภาพ โดยการทดสอบจะใช้พอลิเมอร์ที่ติดธาตุไอโซโทปกัมมันตรังสี (radiolabelled polymer) ที่มี ^{14}C เป็นวัสดุสำหรับการทดสอบ ทำให้วิธีนี้เป็นวิธีที่มีค่าใช้จ่ายสูง

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดน้ำดื่มเพ็ตใช้แล้ว
2. พอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic acid ; PLA) เกรด 4042D จาก บริษัท Nature Works ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol ; EG) จากบริษัท Lab Scan จำกัด
4. ซิงก์แอซิเตต (Zinc acetate) จากบริษัท Ajax Finechem จำกัด
5. เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate ; HMDI) จากบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
6. บิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เทเรฟทาเลต (Bis (2-hydroxyethyl) terephthalate ; BHET) จากบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide ; NaOH) จากบริษัท BHD.chem.
8. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium dihydrogen phosphate ; KH_2PO_4) จากบริษัท Carlo Erba reagents
9. กรดไตรคลอโรแอซิก (Trichloroacetic acid) จากบริษัท Carlo Erba reagents
10. คลอโรฟอร์ม (Chloroform) จากบริษัท Lab Scan จำกัด
11. ปีโตรเลียมอีเทอร์ (Petroleum Ether) จากบริษัท Lab Scan จำกัด

หมายเหตุ : สารเคมีที่ใช้ในข้อ 3-11 เป็นเกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องบดละเอียด (Pulverizer) รุ่น T15
2. บั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)

3. เครื่องให้ความร้อนชนิดควบคุมอุณหภูมิและปรับความเร็วรอบในการกวนได้ (Hot plate)
4. ชุดเครื่องแก้วสำหรับการสังเคราะห์ ประกอบด้วย
 - 4.1 ชุดควบแน่น (Condenser)
 - 4.2 ขวดก้นกลม 2 คอ (2-necks round bottom flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
 - 4.3 ขวดก้นกลม (Round bottom flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
 - 4.4 ข้อต่อรูปตัววาย
 - 4.5 ข้อต่อนำแก๊ส
5. แท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic bar)
6. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
7. กระจกตวง (Graduated Cylinder)
8. บีกเกอร์ (Beaker)
9. ขวดสำหรับบรรจุขึ้นเพื่อทดสอบการไฮโดรลิซิส
10. กระดาษกรอง (Filter paper circle) ยี่ห้อ Whatman เบอร์ 4 และเบอร์ 40
11. กรวยกรอง (Buchner funnel)
12. หลอดหยด (Dropper)
13. แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)
14. Ubbelohde Viscometer ยี่ห้อ Cannon Instrument Co. รุ่น Viscometer No. 50B553

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ

1. เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (compression molding) ยี่ห้อ Lab Tech รุ่น LP-S-50

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR) รุ่น Nicolet 6700
2. Nuclear magnetic resonance (NMR) ยี่ห้อ Bruker Biospin รุ่น DPX-300
3. Gel Permeation Chromatography (GPC) รุ่น WATERS 600 Controller
4. Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TG/SDTA851e
5. Differential Scanning Calorimeter (DSC) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 1
6. pH meter

3.5 วิธีการทดลอง

3.5.1 การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีตใช้แล้วและพอลิแล็กติกแอซิด

ในขั้นตอนการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีตใช้แล้วและพอลิแล็กติกแอซิด นั้น พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดจะถูกตัดสายโซ่ผ่านปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอล โดยมีรายละเอียดดังนี้

ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของขวดพีต เริ่มจากตัดและบดขวดน้ำดื่มพีตใช้แล้วด้วยเครื่องบดละเอียด (Pulverizer) จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล ในขวดก้นกลม 2 คอ ซึ่งต่อกับชุดควบแน่นและข้อต่อ นำแก๊สไนโตรเจน (รูปที่ 3.1) โดยใช้อัตราส่วนของขวดพีตต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 1 ต่อ 5 โดยน้ำหนัก และใช้ซิงก์แอซิเตตปริมาณร้อยละ 1 (โดยน้ำหนัก) ของขวดพีตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาการย่อยสลาย

ก่อนเริ่มปฏิกิริยาจะทำการลดความดันบรรยากาศภายในระบบโดยใช้ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) เพื่อเอาอากาศภายในขวดออก หลังจากนั้นปิดปั๊มสุญญากาศ แล้วจึงปล่อยให้แก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบผ่านท่อ นำแก๊สและให้ความร้อนกับของผสมที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลาด้วยความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที หลังจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสดำเนินไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จึงหยุดปฏิกิริยาโดยปิด Hot plate แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศเพื่อควมแน่นเอทิลีนไกลคอลที่เหลือออกจากผลิตภัณฑ์ เมื่อผลิตภัณฑ์ที่ได้อุณหภูมิลดลงถึงประมาณ 100 องศาเซลเซียส ให้เทลงในน้ำกลั่นร้อน (อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส) จากนั้นกรองตะกอนที่ได้พร้อมทั้งล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นร้อนอีก 3 ครั้ง ก่อนนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้จากขั้นตอนนี้จะเรียกว่า fraction A ต่อไป สำหรับสารละลายหลังการกรองจะนำไปแช่ตู้เย็น เมื่อครบ 24 ชั่วโมง กรองของแข็งที่ตกผลึกได้ระหว่างการแช่เย็นและล้างด้วยน้ำกลั่นเย็น 3 ครั้ง แล้วจึงนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้จากขั้นตอนนี้จะเรียกว่า fraction B ต่อไป

ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิด มีขั้นตอนและวิธีคล้ายกับกรณีขวดเพ็ด แต่ใช้ปริมาณของเอทิลีนไกลคอลน้อยลงและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่สั้นกว่า (ตารางที่ 3.1) กล่าวคือ อัตราส่วนของพอลิแล็กติกแอซิดต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 1 ต่อ 1 และ 1 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็น 30 นาที และ 90 นาที เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุด เทผลิตภัณฑ์ลงในอ่างน้ำเย็นแล้วกรองของแข็งที่ได้ จากนั้นนำตะกอนไปอบให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะผ่านกระบวนการทำให้สารบริสุทธิ์ (purification) โดยการละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วตกตะกอนในปิโตรเลียมอีเทอร์

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิด

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์	อัตราส่วน PLA : EG (wt / wt)	เวลา (นาที)
GlyPLA(I)	1:3	30
GlyPLA(II)		90
GlyPLA(III)	1:1	30
GlyPLA(IV)		90

3.5.2 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PLA-co-PET)

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์นั้นเริ่มโดยการหลอมสารตั้งต้น ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด (แอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์) ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์) และ BHET ทางการค้าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนแอลิฟาติกต่อแอโรแมติกตามที่กำหนด จากนั้นเติมสารเชื่อมต่อโซ่ (chain extending agent) คือเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate ; HMDI) ในอัตราส่วนหมู่ไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนต (OH/NCO) ตามที่กำหนด จากนั้นให้ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแล้วหยุดปฏิกิริยา แล้วเทผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงบนแผ่นอะลูมิเนียมฟอยด์รอให้เย็น แล้วเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น (desiccator) ก่อนเตรียมชิ้นงานและวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆ ต่อไป

โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ในการศึกษานี้ จำแนกได้ดังนี้คือ

3.5.2.1 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก พอลิแล็กติกแอซิด Gly PLA(I) ที่มีอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนต (OH/NCO) ตั้งแต่ 1 ต่อ 1 ถึง 1 ต่อ 3.5 (ตารางที่ 3.2) เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยากันพอดีระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและไอโซไซยาเนต

3.5.2.2 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (fraction B) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด (Gly PLA(I)) ที่มีอัตราส่วนแอลิฟาติกต่อแอโรแมติก (aliphatic / aromatic component) แตกต่างกัน เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ระหว่าง BHET ทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด (Gly PLA(II)) นอกจากนี้ยัง

สังเคราะห์ Linked-GlyPLA(I) และ Linked-BHET (ตารางที่ 3.3) เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของแอลิฟาติกและแอโรแมติกที่อยู่ในสายโซ่ต่อสมบัติต่าง ๆ ต่อไป

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนตแตกต่างกัน

โคพอลิเมอร์	อัตราส่วนระหว่าง OH/NCO (โดยโมล)*	อัตราส่วนแอลิฟาติกต่อ แอโรแมติก (โดยโมล)	เวลา
			(นาที)
GlyPLA(I)-BHET (1/1)	1 / 1	1 : 3	100
GlyPLA(I)-BHET (1/2.5)	1 / 2.5		
GlyPLA(I)-BHET (1/3)	1 / 3		
GlyPLA(I)-BHET (1/3.5)	1 / 3.5		

* หมู่ไฮดรอกซิลของผลิตภัณฑ์ที่ไกลโคไลซ์จากขวดเปิดคำนวณจาก Mn ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ส่วนหมู่ไฮดรอกซิลของผลิตภัณฑ์ที่ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดคำนวณจาก Mn ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC

ตารางที่ 3.3 องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์และเวลาในการทำปฏิกิริยา

โคพอลิเมอร์	อัตราส่วน(โดยโมล) ระหว่าง Gly-PLA(I) : fraction B (BHET)	ร้อยละของ แอลิฟาติก (PLA) โดยน้ำหนัก	อัตราส่วนระหว่าง OH/NCO (โดยโมล)	เวลา (นาที)
GlyPLA(I)-B(1:3)	1 : 3	PLA=77.2%	1 / 3	100
GlyPLA(I)-B(1:22)	1 : 22	PLA=48.9%		100
GlyPLA(I)-B(1:50)	1 : 50	PLA=30.8%		100
GlyPLA(I)-BHET(1:3)	1 : (3)	PLA=77.2%	1 / 3	100
GlyPLA(I)-BHET(1:22)	1 : (22)	PLA=48.9%		100
GlyPLA(I)-BHET(1:50)	1 : (50)	PLA=30.8%		100
linked-GlyPLA(I)	1 : 0	PLA=94.9%	1 / 3	100
linked-BHET	0 : 1	PLA=0%	1 / 1	70

* การเรียกชื่อวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นเรียกจากสารตั้งต้นที่เป็นแอลิฟาติก : แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์

3.5.2.3 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้า ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (fraction B) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไกลโค-ไลซิสโดยใช้ภาวะแตกต่างกัน (GlyPLA(I) ถึง GlyPLA(IV)) โดยใช้อัตราส่วนระหว่างแอลิฟาติก ต่อแอโรแมติกโดยโมล เท่ากับ 1:3 (โดยโมล) และใช้อัตราส่วนหมู่ไฮดรอกซิลต่อไฮโซไซยานาตโดยโมลเท่ากับ 1/3 นอกจากนี้ยังสังเคราะห์ Linked-GlyPLA(I) ถึง Linked-GlyPLA(IV) เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติต่าง ๆ (ตารางที่ 3.4)

สำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยใช้ภาวะแตกต่างกันทำให้ได้ความยาวสายโซ่เฉลี่ย (average sequence length) ที่แตกต่างกัน กล่าวคือ ความยาวสายโซ่เฉลี่ยของ GlyPLA(I), GlyPLA(III) และ Gly-PLA(IV) เท่ากับ 35, 57 และ 12 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.4 ภาวะในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่แอลิฟาติกและแอโรแมติกแตกต่างกัน

วัสดุ*	อัตราส่วนระหว่าง แอลิฟาติกและ แอโรแมติก(โดยโมล)	ร้อยละของ แอลิฟาติก (PLA) โดยน้ำหนัก	อุณหภูมิ (°C)	
			ในการหลอม สารตั้งต้น	ในการทำ ปฏิกิริยา
GlyPLA(I)-BHET	1 : 3	77.2	150	180
GlyPLA(I)-B				
GlyPLA(II)-BHET	1 : 3	N/A	N/A	N/A
GlyPLA(II)-B				
GlyPLA(III)-BHET	1 : 3	74.4	160	200
GlyPLA(III)-B				
GlyPLA(IV)-BHET	1 : 3	38.1	150	180
GlyPLA(IV)-B				
Linked-PLA(I)	1 : 0	94.9	150	180
Linked-PLA(II)		N/A	N/A	N/A
Linked-PLA(III)		96.1	160	200
Linked-PLA(IV)		84.7	150	180

N/A : ไม่สามารถสังเคราะห์ได้เนื่องจากไม่สามารถตกตะกอนผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (GlyPLA(II)) ได้

3.5.3 การเตรียมแผ่นฟิล์มชิ้นงาน

นำโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.2 มาขึ้นรูปเป็นฟิล์มโดยใช้กระบวนการอัดด้วยความร้อนด้วยเครื่อง compression molding (รูปที่ 3.2) โดยใช้โคพอลิเมอร์ครั้งละประมาณ 10 กรัม บรรจุลงบนแผ่น plate ที่หุ้มด้วยแผ่นอะลูมิเนียมไว้เพื่อป้องกันชิ้นงานติดแผ่น plate วางแผ่น plate อีกอันประกบกันแล้วนำไปเข้าเครื่อง compression molding โดยใช้ภาวะในการขึ้นรูปดังแสดงในตารางที่ 3.5 ในขั้นตอนการอัดจะใช้ความดัน 80 psi เมื่อครบเวลาที่กำหนดไว้ เปิดแท่นอัดแล้วนำแผ่น plate ออกจากเครื่อง compression molding และทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงแกะฟิล์มที่ได้ออกจากแผ่นอะลูมิเนียม เพื่อใช้สำหรับการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสต่อไป

ตารางที่ 3.5 แสดงภาวะในการขึ้นรูปโคพอลิเมอร์โดยกระบวนการอัด

วัสดุ	ขั้นตอน	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)
copolymer ที่มี PLA > ร้อยละ 50	preheat	80	10
	compress	80	30
copolymer ที่มี PLA < ร้อยละ 50	preheat	120	15
	compress	120	60



รูปที่ 3.2 เครื่อง compression moulding และ แผ่น plate ที่ใช้เตรียมฟิล์ม

3.6 การวิเคราะห์สมบัติผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

3.6.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขูดเปลือกและพอลิแล็กติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.5.1 และโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.5.2 ด้วยเครื่อง FT-IR (รูปที่ 3.3) จากตัวอย่างที่เตรียมโดยละลายสารตัวอย่างในคลอโรฟอร์มที่มีความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จากนั้นหยดสารละลายลงในแผ่น KBr ที่อัดเป็นแผ่นแล้ว นำไปอบไล่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำ แผ่น KBr ที่มีฟิล์มของสารตัวอย่างบรรจุลง sample holder แล้วบันทึกการดูดกลืนแสงในช่วง wave number 4000 ถึง 400 cm^{-1} ที่ได้จากการสแกนตัวอย่างจำนวน 16 ครั้ง



รูปที่ 3.3 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR)

3.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)

ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีและคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขูดเปลือกและพอลิแล็กติกแอซิด โดยเครื่อง Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) รุ่น Bruker Biospin DPX-300 NMR spectrometer (รูปที่ 3.4) ทั้งนี้เตรียมตัวอย่างโดยละลายสารตัวอย่างใน chloroform-d (ถ้าหากสารตัวอย่างไม่สามารถละลาย

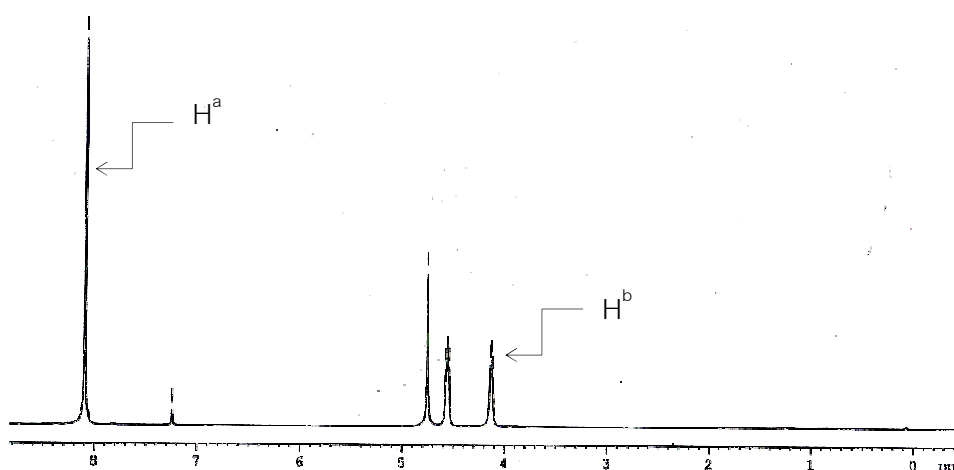
ใน chloroform-d ได้ ให้เติม trifluoro acetic acid ความเข้มข้นร้อยละ 7 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) โดยทำการวิเคราะห์ด้วยความถี่ 300 MHz ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.4 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_n) ของผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์จากขวดพีต

M_n ของสารตัวอย่างดังกล่าวสามารถคำนวณจากการนำข้อมูลพื้นที่ใต้พีกที่แสดงลักษณะเฉพาะของโครงสร้างทางเคมี (รูปที่ 3.5) มาคำนวณตามสมการที่ 3.1



รูปที่ 3.5 ตัวอย่าง ^1H NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์จากขวดพีต

โดยความยาวของหน่วยซ้ำ (repeating unit หรือ degree of polymerization ; DP) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2 [11] ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบอัตราส่วนของโปรตอนภายใน

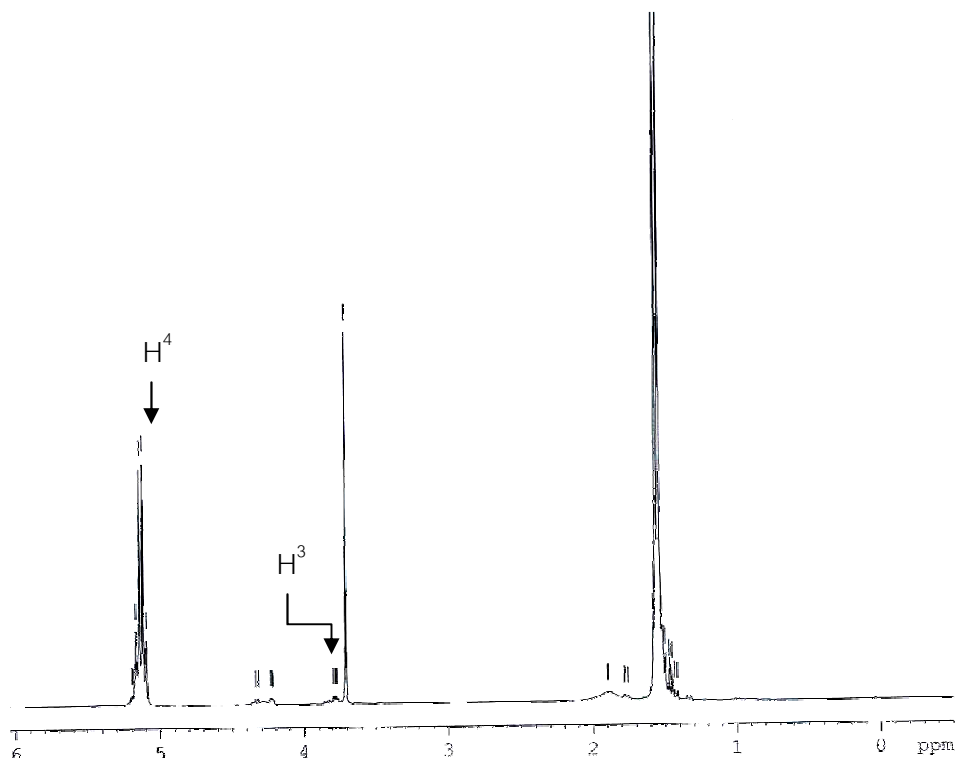
สายโซ่พอลิเมอร์ (H^a) คือโปรตอนในวงแหวนเบนซีน (CH) จำนวน 4 อะตอม กับโปรตอนที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ (H^b) คือหมู่เมทิลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล (CH_2-OH) จำนวน 2 อะตอม

$$Mn_{aro} = 192(DP_{aro}) + 62 \quad (3.1)$$

$$DP_{aro} = \frac{H^a}{H^b} \quad (3.2)$$

การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_n) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด

M_n ของสารดังกล่าวคำนวณได้จากข้อมูลพื้นที่ใต้พีคที่แสดงลักษณะเฉพาะของโครงสร้างทางเคมี (รูปที่ 3.6) โดยใช้สมการที่ 3.3 และความยาวหน่วยซ้ำเฉลี่ย (DP) คำนวณจากสมการที่ 3.4 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบอัตราส่วนของของโปรตอนภายในสายโซ่พอลิเมอร์ (H^1) คือโปรตอนของหมู่ $-OCHCH_3C=O$ จำนวน 1 อะตอม กับโปรตอนที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ (H^3) คือหมู่เมทิลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล ($O=COCH_2CH_2OH$) จำนวน 2 อะตอม



รูปที่ 3.6 ตัวอย่าง 1H NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด

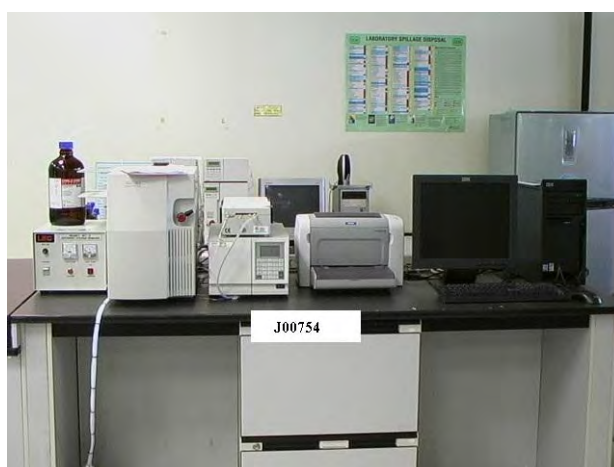
$$Mn_{ali} = 72(DP) + 62 \quad (3.3)$$

$$DP_{ali} = \frac{(H^4)}{\frac{1}{2}(H^3)} \quad (3.4)$$

3.6.3 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC)

วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_w) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) และค่า การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด และพอลิแล็กติกแอซิดโคพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (ที่สามารถละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran; THF) ได้) ด้วยเครื่อง GPC ยี่ห้อ Waters รุ่น Waters 600 (รูปที่ 3.7) โดยใช้ตัวตรวจวัด (detector) วัดค่าดัชนีหักเห (refractive index) และใช้พอลิสไตรีนมาตรฐานเป็นสารสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน (reference chromatogram)

ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์เตรียมโดยละลายสารตัวอย่างประมาณ 15 มิลลิกรัม ในเตตระไฮโดรฟิวแรน 25 มิลลิลิตร จากนั้นกรองเพื่อเอาฝุ่นออกด้วยกระดาษกรองที่มีความละเอียด 45 ไมครอน แล้วฉีดสารตัวอย่างปริมาตร 50 ไมโครลิตร เข้าเครื่อง GPC และใช้เตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นเฟสเคลื่อนที่มีอัตราเร็วในการไหล (flow rate) 1 มิลลิลิตรต่อนาที ประมวลผลด้วยโปรแกรม Empower ใช้เวลาทดสอบ 40 นาที



รูปที่ 3.7 เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC)

3.6.4 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคล - ลอริเมตรี (DSC)

วิเคราะห์อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) และ อุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก (melting temperature, T_m) ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นตามข้อ 3.5.1 และ 3.5.2 วิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC (รูปที่ 3.8)

บรรจุสารตัวอย่างประมาณ 5 มิลลิกรัมใน alumina pan ขนาด 40 ไมโครลิตร แล้ว ทดสอบโดยใช้อุณหภูมิตั้งตารางที่ 3.6 เริ่มจากการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน คงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 3 นาที แล้วจึงลด อุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความเย็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้นคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 1 นาที แล้วให้ความร้อนกลับไปอีกครั้ง โดยใช้ภาวะในการทดสอบเช่นเดียวกับการให้ความร้อน ในขั้นต้นแรก

ตารางที่ 3.6 ภาวะในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC

วัสดุ		อุณหภูมิ (°C)	
		เริ่มต้น	สิ้นสุด
ผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซ์	จากขวดเปิด	50	270
	จากพอลิแล็กติกแอซิด	50	160
โคพอลิเมอร์		-30	200



รูปที่ 3.8 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

3.6.5 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (TGA)

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ดและพอลิแล็กติกแอซิดและโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบกับสารตั้งต้นแต่ละชนิดก่อนทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส ด้วยเครื่อง TGA (รูปที่ 3.9) โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิในการทดสอบ

บรรจุสารที่ต้องการวิเคราะห์ใน Alumina crucible ให้มีน้ำหนักที่ใกล้เคียงกันคือประมาณ 10 มิลลิกรัม แล้วกำหนดให้เพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 50 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน



รูปที่ 3.9 เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)

3.6.6 การตรวจสอบความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์

ตรวจสอบความหนืดของสารละลายโคพอลิเมอร์ด้วย Ubbelohde viscometer เพื่อเปรียบเทียบค่าความหนืด (Reduced viscosity) ของโคพอลิเมอร์แต่ละชนิด

เริ่มจากละลายพอลิเมอร์จำนวน 0.1 กรัม ด้วยตัวทำละลายผสมปริมาตร 50 มิลลิลิตรของ 7% กรดไตรคลอโรแอซิติคในคลอโรฟอร์ม เทสารละลายลงใน Ubbelohde viscometer ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 25 องศาเซลเซียส จับเวลาที่ใช้ในการไหลของสารละลายผ่านระยะแคปิลารี ที่กำหนดไว้ ทำการทดสอบเปรียบเทียบกับตัวทำละลาย จากนั้นคำนวณหาความหนืดตามสมการที่ (3.5)

$$\eta_{red} = \frac{\left[\left(\frac{t}{t_0} \right) - 1 \right]}{c} \quad (3.5)$$

เมื่อ : η_{red} คือ ความหนืด (Reduced viscosity) หน่วย dl/g

t คือ เวลาที่วัดได้จากสารละลายพอลิเมอร์ (วินาที)

t_0 คือ เวลาที่วัดได้จากตัวทำละลายที่ใช้ (วินาที)

c คือ ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ (g/ml)

3.6.7 การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

เตรียมชิ้นงานตัวอย่างโดยนำชิ้นงานแต่ละชนิดที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.3 มาตัดเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้ากว้าง 1 เซนติเมตร x 3 เซนติเมตร ชนิดละ 16 ชิ้น หลังจากชั่งน้ำหนักก่อนทดสอบบรรจุชิ้นตัวอย่างลงในขวดแก้วขนาด 2 ลิตร แล้วเติมด้วย 25 มิลลิลิตร phosphate buffer solution ที่มี pH 7.4 นำขวดทั้งหมดไปตั้งไว้ในตู้ควบคุมอุณหภูมิห้อง (รูปที่ 3.10) และทำการเปลี่ยนสารละลายบัฟเฟอร์ทุกสัปดาห์

ทุก 2 สัปดาห์นำชิ้นตัวอย่างมาล้างด้วยน้ำกลั่นและกรองให้แห้ง เก็บชิ้นตัวอย่างที่คงเหลือเมื่อผ่านการทดสอบครบทุก 2 สัปดาห์มากรองด้วยกระดาษกรอง (เบอร์ 4) และล้างสารละลายบัฟเฟอร์ออกด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น (desiccator) รอจนน้ำหนักของชิ้นตัวอย่างคงที่ จึงนำน้ำหนักที่ชั่งได้ไปคำนวณหาร้อยละของน้ำหนัที่หายไป ตามสมการที่ 3.6 บันทึกค่าร้อยละของน้ำหนัที่หายไปเทียบกับเวลา เป็นเวลาทั้งหมด 16 สัปดาห์

$$\text{ร้อยละของน้ำหนัที่หายไป} = \frac{(\text{น้ำหนักสารก่อนแช่} - \text{น้ำหนักสารหลังแช่}) \times 100}{\text{น้ำหนักสารก่อนแช่}} \quad (3.6)$$

สารละลาย phosphate buffer solution pH 7.4 เตรียมโดยผสมสารละลาย potassium dihydrogen phosphate ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 500 มิลลิลิตร กับสารละลาย sodium hydroxide ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 350 ml จากนั้นปรับค่า pH ให้ได้ 7.4 โดยค่อย ๆ หยดสารละลาย sodium hydroxide พร้อมทั้งวัดค่า pH



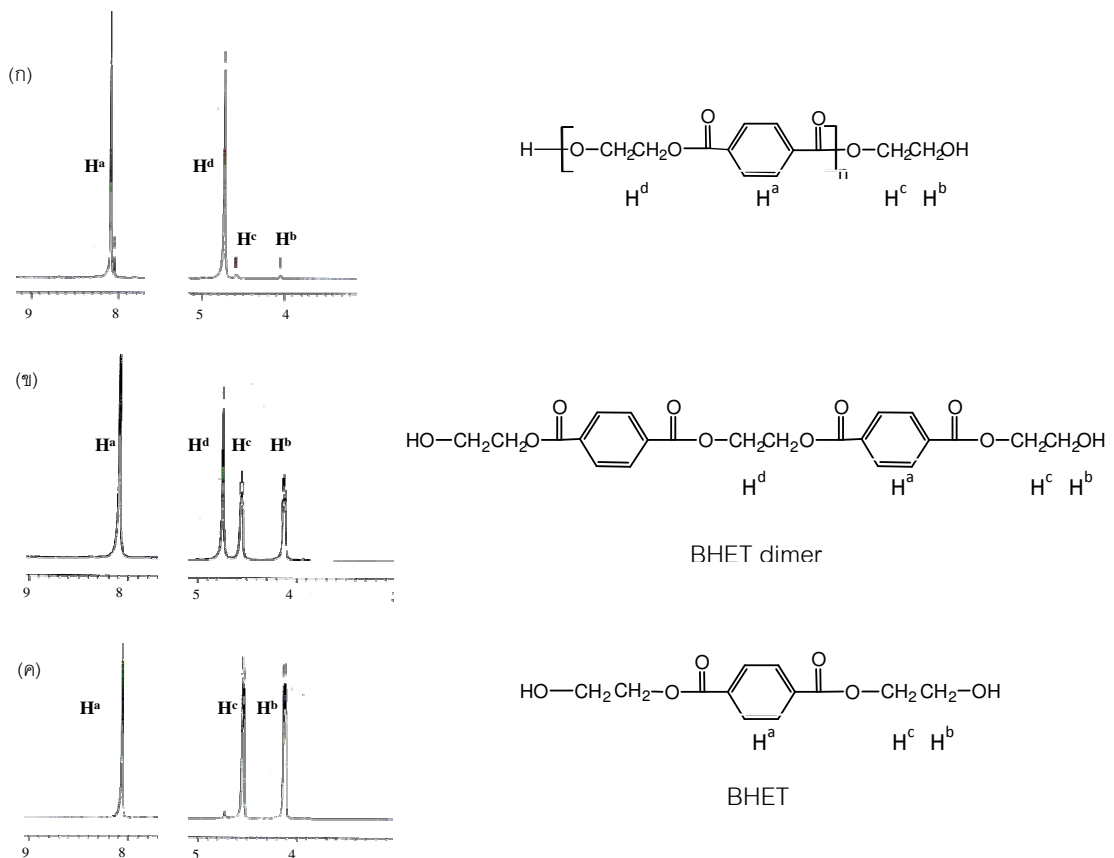
รูปที่ 3.10 ลักษณะของการทดสอบการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์หรือผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีดีซีแล้ว

โครงสร้างทางเคมีของขวดพีดีซีแล้วและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีดีซีซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ปรากฏเป็นสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.1 จากสเปกตรัมของขวดพีดีซีแล้ว (รูปที่ 4.1 (ก)) พบโปรตอนของวงแหวนเบนซีน (H^a ; $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{O}$) ที่ 8.1 ppm. และโปรตอนของหมู่เมทิลีนภายในสายโซ่พอลิเมอร์ (H^d ; $\text{O}=\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OC}=\text{O}$) ที่ 4.8 ppm. นอกจากนี้ยังพบโปรตอน H^b และ H^c แต่ในปริมาณน้อยมาก ของหมู่เมทิลีนที่ปลายสายโซ่ คือ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ และ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ที่ 4.15 และ 4.55 ppm ตามลำดับ จากการคำนวณด้วยสมการที่ 3.1 พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_n) ของขวดพีดีซีมีค่าเท่ากับ 6,868 กรัม/โมล



รูปที่ 4.1 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ; (ก) ขวดพีดีซีแล้วและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (ข) ส่วนที่ไม่ละลายน้ำร้อน (fraction A) และ (ค) ส่วนที่ละลายน้ำร้อน (fraction B)

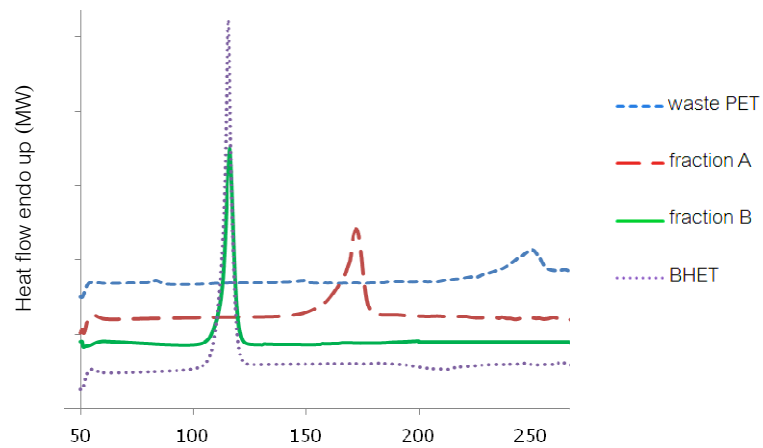
เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ทั้งส่วนที่ไม่ละลายน้ำร้อน (fraction A) และส่วนที่ละลายน้ำร้อน (fraction B) (รูปที่ 4.1 (ข)-(ค)) กับสเปกตรัมของขดเพ็ด (รูปที่ 4.1(ก)) สังเกตได้ว่าปริมาณโปรตอน H^b และ H^c ในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีมากกว่าในขดเพ็ดก่อนทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส เนื่องจากในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสนั้น หน่วยซ้ำเอทิลีนเทเรฟทาเลตของเพ็ด ถูกตัดให้สั้นลงด้วยการทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล จึงส่งผลให้หมู่ปลายของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีลักษณะเป็น CH_2CH_2OH มากขึ้น เมื่อคำนวณความยาวหน่วยซ้ำเฉลี่ย (DP) และ M_n ของ fraction A พบว่ามีค่าประมาณ 2 และ 458 ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่า fraction A มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับไดเมอร์ของ BHET สำหรับ fraction B นั้นไม่สังเกตพบโปรตอน H^d และจากค่า DP และ M_n ที่ใกล้เคียง 1 และ 251 ตามลำดับ ทำให้สรุปได้ว่า fraction B มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกับ BHET ทางการค้า

ตารางที่ 4.1 ความยาวหน่วยซ้ำเฉลี่ย (DP) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_n) และสมบัติทางความร้อนของขดเพ็ดใช้แล้ว ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขดเพ็ดและ BHET ทางการค้า

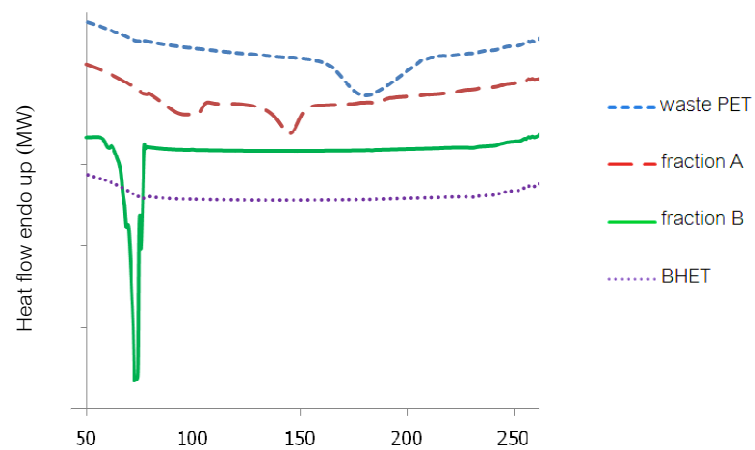
วัสดุ		1H NMR		DSC		TGA
				อุณหภูมิหลอมเหลว ($^{\circ}C$)		อุณหภูมิเริ่มต้นการ สลายตัว ($T_{on\ set}$) ($^{\circ}C$)
				1 st Heat	2 nd Heat	
ขดเพ็ดใช้แล้ว		35.45	6868	250	252	400
ผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซ์	Fraction A	2.06	458	170	143	293
	Fraction B	0.98	251	115	112	267
BHET ทางการค้า		1.03	260	113	102	280

เมื่อพิจารณาร้อยละขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ด้วยวิธีตามหัวข้อที่ 3.5.1 พบว่าส่วนที่ไม่ละลายน้ำร้อนหรือ fraction A มีเพียงร้อยละ 12 ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ทั้งหมด ในขณะที่ส่วนที่ละลายน้ำร้อนหรือ fraction B มีมากถึงร้อยละ 88 จึงกล่าวได้ว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซ์จากขดเพ็ดในครั้งนี้คือ BHET

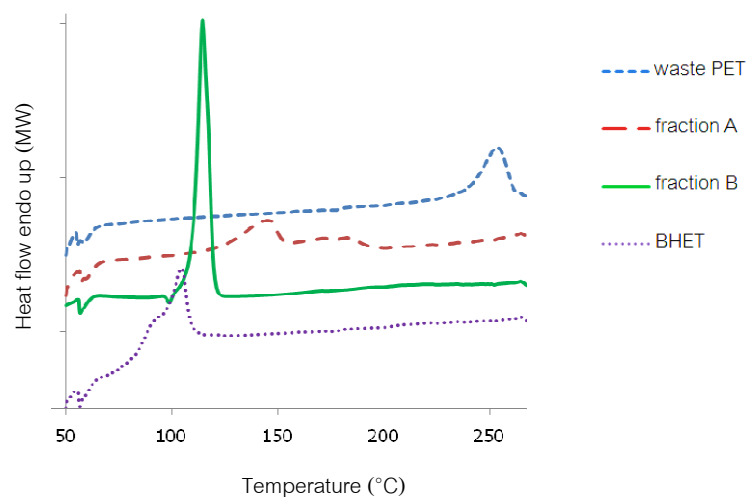
(ก)



(ข)



(ค)

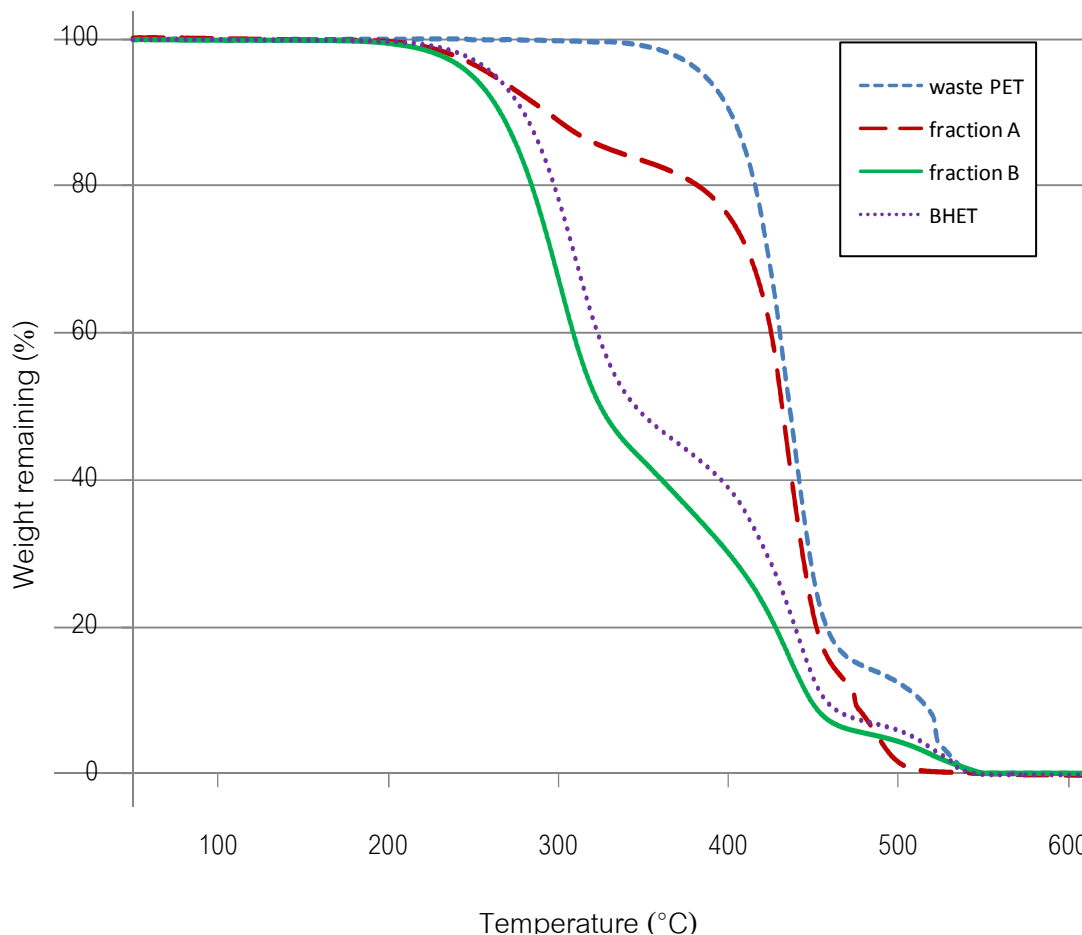


รูปที่ 4.2 DSC thermogram ของผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (fraction A และ fraction B) เปรียบเทียบกับขวดเพ็ตใช้แล้ว (waste PET) และ BHET ทางการค้า (BHET) ; จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ และ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2

รูปที่ 4.2 แสดงสมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ จากขวดพีดี เปรียบเทียบกับขวดพีดีใช้แล้วและ BHET ทางการค้า จากการติดตามการเปลี่ยนแปลงของค่า heat flow ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (รูปที่ 4.2 (ก)) พบอุณหภูมิล้ำยแก้ว (glass transition temperature : T_g) ของขวดพีดีใช้แล้วที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แต่ไม่สังเกตเห็น T_g ของ BHET และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีดี นอกจากนี้ยังพบอุณหภูมิลอมเหลว (melting temperature, T_m) ซึ่งมีลักษณะเป็น endothermic peak ของขวดพีดีใช้แล้ว ที่ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อพิจารณาค่า T_m ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (ตารางที่ 4.1) พบว่ามีค่าอยู่ระหว่างของขวดพีดีและ BHET โดยที่ T_m ของ fraction A มีค่าเป็น 170 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าขวดพีดีค่อนข้างมาก และ T_m ของ fraction B ซึ่งใกล้เคียงกับของ BHET ทางการค้า ยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จาก $^1\text{H-NMR}$ ที่กล่าวว่าวัสดุดังกล่าวมีโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน

เมื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงที่บันทึกได้ในช่วงการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.2(ข)) พบอุณหภูมิก่อเกิดผลึกของพอลิเมอร์ (crystallization temperature : T_c) ที่มีลักษณะเป็น exothermic peak ของขวดพีดีและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ทั้ง fraction A และ fraction B อยู่ในช่วง 160-215 องศาเซลเซียส 85 – 165 องศาเซลเซียส และ 57 – 83 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไม่สังเกตเห็น T_c ของ BHET

เมื่อพิจารณาลักษณะของการหลอมเหลวผลึก จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (รูปที่ 4.2 (ค)) เปรียบเทียบกับรูปที่ 4.2 (ก) พบว่า มีเพียงขวดพีดีใช้แล้วและ fraction B ที่มีลักษณะพีกของการหลอมเหลว และ T_m ใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ในขณะที่การหลอมเหลวผลึกของ fraction A มีลักษณะเป็น 2 ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 114-214 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.2 (ค)) ซึ่งมีลักษณะแตกต่างจากรูปที่ 4.2 (ก) อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้เป็นที่น่าสังเกตว่า ลักษณะพีกของการหลอมเหลวของ fraction B และ BHET ที่พบว่ามีลักษณะคล้ายกันมากในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 กลับแตกต่างกันอย่างชัดเจนในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ดังนั้นจึงเชื่อว่าใน fraction B น่าจะมีองค์ประกอบบางส่วนแตกต่างไปจาก BHET ทางการค้า

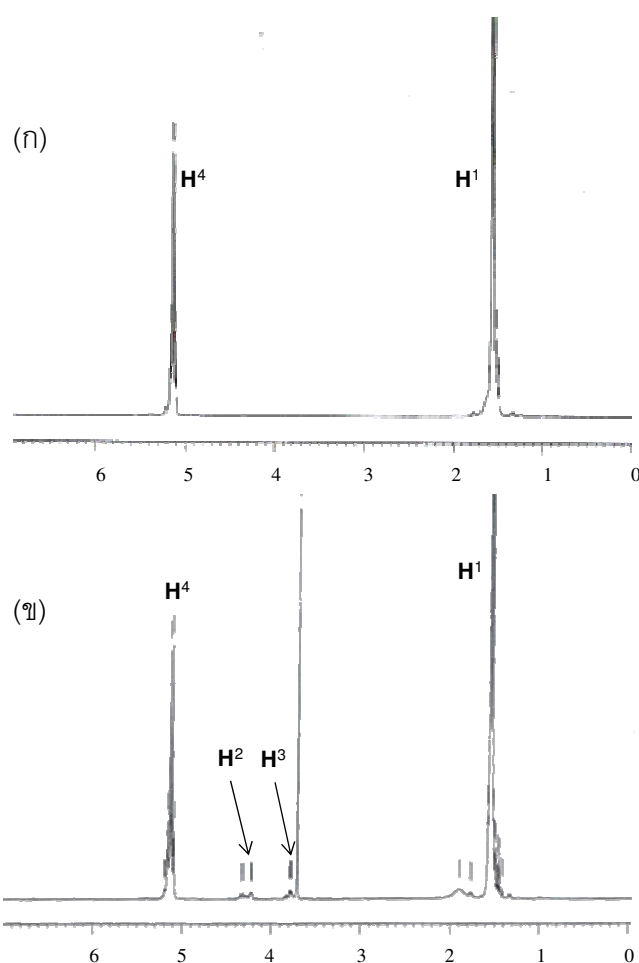


รูปที่ 4.3 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (fraction A และ fraction B) เปรียบเทียบกับขวดเพ็ตใช้แล้ว (waste PET) และ BHET ทางการค้า (BHET)

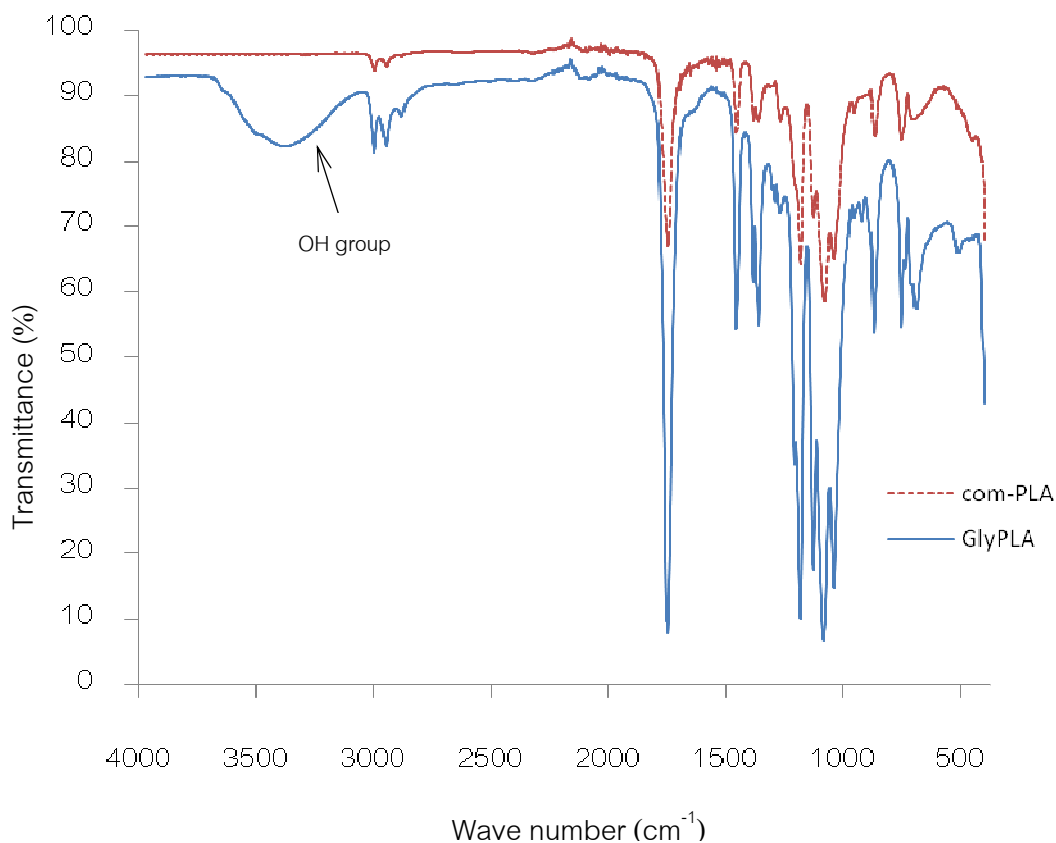
จากรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดงเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ที่ทดสอบด้วยเครื่อง TGA ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต เปรียบเทียบกับขวดเพ็ตใช้แล้ว และ BHET ทางการค้า พบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อน (onset temperature, T_{onset}) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์และ BHET มีค่าใกล้เคียงกันแต่ต่ำกว่าของขวดเพ็ตใช้แล้วอย่างมาก (ตารางที่ 4.1) และเมื่อการสลายตัวทางความร้อนดำเนินไปกว่าร้อยละ 40 พบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของ fraction A คล้ายกับขวดเพ็ตใช้แล้ว ในขณะที่ fraction B และ BHET ยังมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าขวดเพ็ตใช้แล้วอย่างเห็นได้ชัด

4.2 แอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์หรือผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า

จาก ^1H NMR สเปกตรัมของ PLA ทางการค้า (รูปที่ 4.4 (ก)) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด (GlyPLA) (รูปที่ 4.4 (ข)) สังเกตพบโปรตอน H^1 และ H^4 ใน PLA ทางการค้าซึ่งเกิดจาก $-\text{OCHCH}_3\text{C}=\text{O}$ และ $-\text{OCHCH}_3\text{C}=\text{O}$ ที่ 1.55 และ 5.13 ppm ตามลำดับ ส่วน GlyPLA นั้น นอกจากโปรตอน H^1 และ H^4 แล้วยังสังเกตพบโปรตอน H^2 และ H^3 ของ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ และ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ที่ตำแหน่ง 4.23 และ 3.75 ppm ตามลำดับ ซึ่งเกิดเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับหมู่เอสเทอร์ ($-\text{OC}=\text{O}$) ภายใน PLA ทำให้สายโซ่มีขนาดสั้นลงและยังส่งผลให้หมู่กลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากเทคนิค FT-IR (รูปที่ 4.5) ที่ปรากฏพีกบริเวณ $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ของหมู่ไฮดรอกซิลใน GlyPLA แต่ไม่สังเกตพบพีกดังกล่าวใน PLA ทางการค้า



รูปที่ 4.4 ^1H NMR spectra ของ (ก) PLA ทางการค้า และ (ข) ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก PLA (GlyPLA)



รูปที่ 4.5 FT-IR ของ PLA ทางการค้า (com-PLA) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก PLA (GlyPLA)

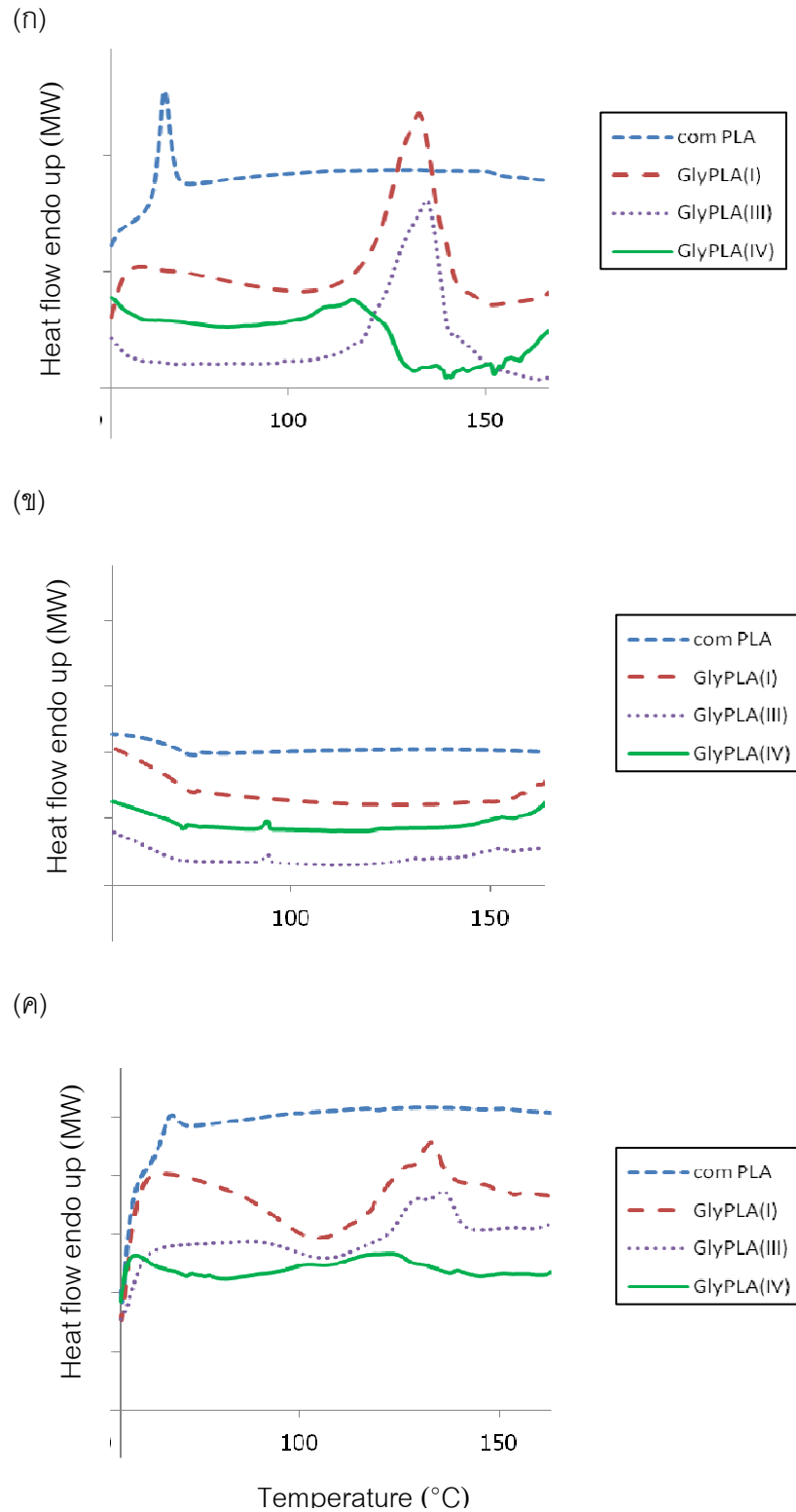
ตารางที่ 4.2 แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC และ ¹H-NMR ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ จาก GPC พบว่า M_n และ M_w ของ PLA ทางการค้ามีค่าเท่ากับ 1.4×10^5 และ 1.9×10^5 กรัม/โมล ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเนื่องจากไม่พบโปรตอน H^3 ใน ¹H-NMR สเปกตรัม (รูปที่ 4.4 (ก)) จึงไม่สามารถคำนวณหา DP และ M_n ของ PLA ทางการค้าด้วยสมการที่ 3.3 - 3.4 ได้ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ GlyPLA(I) และ GlyPLA(III) ซึ่งเตรียมด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียสด้วยเวลา 30 นาที แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยอัตราเร็วค่อนข้างสูงทั้งในกรณีที่ใช้อัตราส่วน PLA : EG เท่ากับ 1 : 3 และ 1 : 1 (โดยน้ำหนัก) ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงกว่าร้อยละ 90 เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA ทางการค้าเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 90 นาที และใช้อัตราส่วน PLA : EG เป็น 1:3 นั้น ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมากทำให้ไม่สามารถแยกตะกอนหลังจากเทลงในน้ำได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถ

เตรียม GlyPLA(II) ได้ อย่างไรก็ดีเมื่อใช้อัตราส่วนเป็น 1:1 พบว่า GlyPLA(IV) ที่ได้มีค่า M_n (GPC) ประมาณ 2.7×10^3 กรัม/โมล ซึ่งน้อยกว่าของ GlyPLA(III) ค่อนข้างมาก

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC และ $^1\text{H-NMR}$ และสมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมจากภาวะในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ

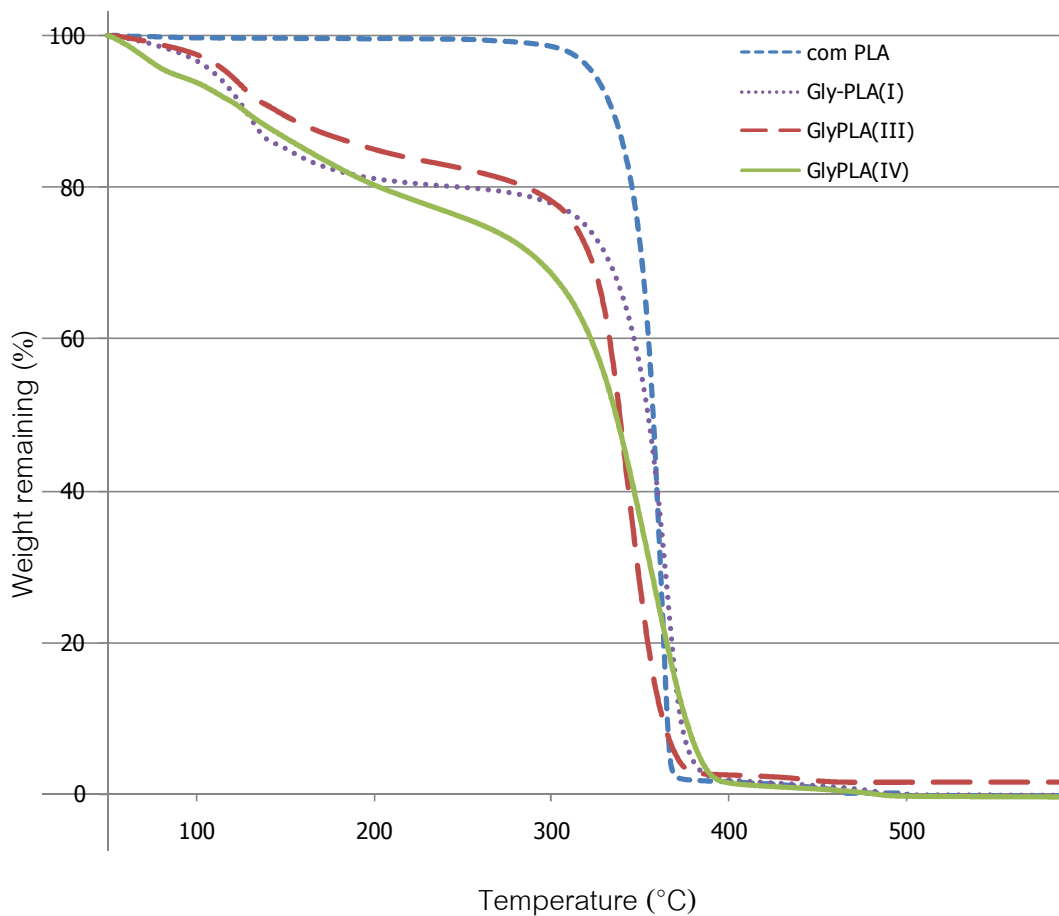
วัสดุ	ภาวะในการทำปฏิกิริยา		GPC		$^1\text{H-NMR}$		T_g ($^{\circ}\text{C}$)	DSC		TGA	
	อัตราส่วนโดยน้ำหนัก PLA:EG	เวลา (นาทีก)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	DP	M_n (g/mol)		T_m ($^{\circ}\text{C}$)			
								1 st Heat	2 nd Heat		
PLA ทางการค้า	N/A	N/A	1.4×10^5	1.9×10^5	N/A	N/A	68	N/A	N/A	334	
ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์	GlyPLA(I)	1:3	30	9.4×10^3	1.5×10^4	35	3851	N/A	132	132	126
	GlyPLA(II)		90	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	GlyPLA(III)	1:1	30	1.2×10^4	2.1×10^4	57	4168	N/A	134	134	141
	GlyPLA(IV)		90	2.7×10^3	5.9×10^3	12	906	N/A	116	120	127

รูปที่ 4.6 แสดงสมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (รูปที่ 4.6 (ก)) พบว่า PLA ทางการค้า มี T_g ประมาณ 68 องศาเซลเซียสและไม่พบ T_m สำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I), (III) และ (IV) นั้นไม่สังเกตเห็น T_g แต่พบ T_m ที่ประมาณ 132, 134 และ 116 องศาเซลเซียส ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2) ในขั้นตอนการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.6 (ข)) ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน สำหรับในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (รูปที่ 4.6 (ค)) ปรากฏการเปลี่ยนแปลงความร้อนลักษณะ exothermic peak ของการเกิดผลึกอย่างชัดเจนเฉพาะใน GlyPLA(I) และ GlyPLA(III) และผลึกที่เกิดขึ้นมี T_m ใกล้เคียงกับในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ตารางที่ 4.2)



รูปที่ 4.6 DSC thermogram ของ PLA ทางการค้า (com PLA) เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิด (GlyPLA(I) GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV)) จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิและ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2

รูปที่ 4.7 แสดงเสถียรภาพทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทาง การค้าเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีกลไกการสลายตัวเป็น 2 ขั้นซึ่งต่างจาก PLA ทางการค้าที่มีเพียงขั้นเดียว โดยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีอุณหภูมิเริ่มต้นการ สลายตัวต่ำกว่า PLA ทางการค้ามาก (ตารางที่ 4.2) เมื่อการสลายตัวทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซ์ดำเนินไปกว่าร้อยละ 20 ถึง 30 โดยน้ำหนัก พบว่ากลไกการสลายตัวมีลักษณะคล้าย หรือใกล้เคียงกับ PLA ทางการค้ามากขึ้น



รูปที่ 4.7 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I), GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV)

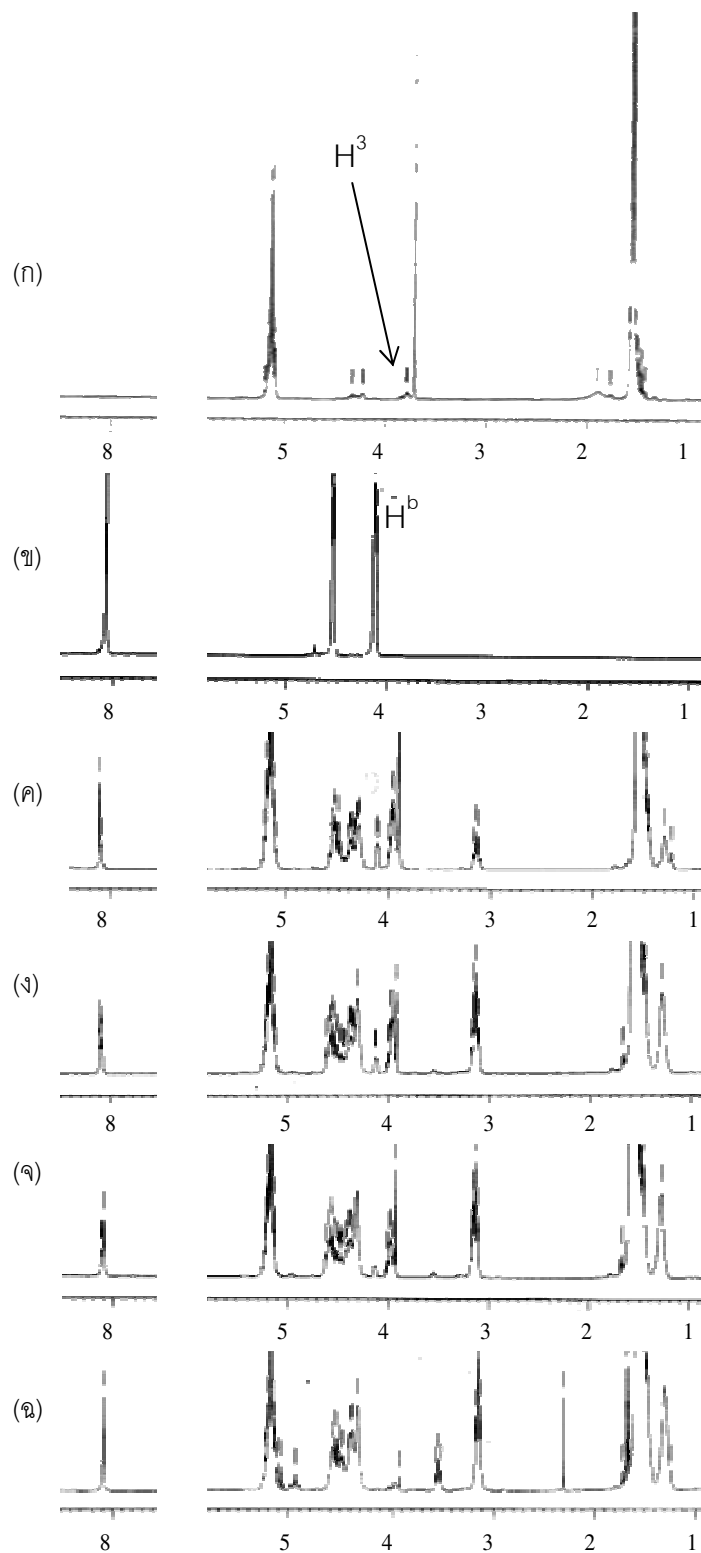
4.3 พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PLA-co-PET)

4.3.1 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้า และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) ที่อัตราส่วนแอลิฟาติก : แอโรแมติก เท่ากับ 1:3 (โดยโมล) ซึ่งแสดงรายละเอียดดังหัวข้อที่ 3.5.2.1

จากงานวิจัยของ Hiltunen [1] ที่สังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโดยเชื่อมต่อโซ่ของแล็กติกแอซิด พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไฮโซไซยานาต พบว่าอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อไฮโซไซยานาต (OH/NCO) มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้ OH/NCO ที่ใกล้เคียง 1/1 ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด การคำนวณหมู่ไฮดรอกซิลของ พรีพอลิเมอร์สามารถทำได้โดยการไตเตรชันเพื่อหาค่าไฮดรอกซิล (hydroxyl value) หรือคำนวณจากค่า M_n

ในการศึกษานี้เลือกใช้ค่า M_n สำหรับการคำนวณหาปริมาณ OH อย่างไรก็ดีเมื่อพิจารณาค่า M_n ของ GlyPLA ที่วิเคราะห์ได้จาก GPC และ $^1\text{H-NMR}$ (ตารางที่ 4.2) พบว่ามีค่าแตกต่างกันค่อนข้างมาก ดังนั้นจึงทำการศึกษาโดยเลือกใช้ค่า M_n จากเทคนิค GPC ในการคำนวณปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ GlyPLA(I) เพื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮโซไซยานาตของสารเชื่อมต่อโซ่ (HMDI) แล้วปรับเปลี่ยนอัตราส่วน OH/NCO เป็น 1/1, 1/2.5, 1/3 และ 1/3.5 (โดยโมล) ตามลำดับ

$^1\text{H NMR}$ สเปกตรัมของสารตั้งต้นแอลิฟาติกและแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET ที่สังเคราะห์โดยใช้ค่า OH/NCO แตกต่างกัน (รูปที่ 4.8) แสดงให้เห็นว่า โปรตอน H^a (3.8 ppm) และ H^b (4.1 ppm) ของ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ที่พบใน GlyPLA(I) และ BHET ตามลำดับ มีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มปริมาณ HMDI โดยเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง 1/1 ถึง 1/3.5 (โดยโมล) สำหรับเชื่อมต่อโซ่ของพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวและพบว่า H^b คงเหลือน้อยมากเมื่ออัตราส่วน OH/NCO น้อยกว่า 1/2.5 (รูปที่ 4.8(ง)-(ฉ)) นอกจากนี้ในโคพอลิเมอร์ยังปรากฏโปรตอน $\text{OOCNHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO}$ และ $\text{OOCNHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO}$ ที่ตำแหน่ง 3.1 และ 1.4 ppm ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงพันธะยูรีเทน (urethane linkage; OOCNH) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อโซ่ของพรีพอลิเมอร์ด้วย HMDI โดยที่โปรตอนดังกล่าวมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของหมู่ NCO มากขึ้น อย่างไรก็ตามที่อัตราส่วน OH/NCO เท่ากับ 1/3.5 (รูปที่ 4.8 (ฉ)) สังเกตพบพีคที่ตำแหน่ง 3.5 ppm ซึ่งสัมพันธ์กับหมู่ไฮโซไซยานาตอิสระ (NCO) และแสดงถึงการใช้ปริมาณ HMDI ซึ่งเป็นสารเชื่อมต่อโซ่ที่มากเกินไป (excess)



รูปที่ 4.8. ^1H NMR สเปกตรัมของสารตั้งต้น (ก) แอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์ (GlyPLA(I)) (ข) แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์ (BHETทางการค้า) และโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET ที่ใช้อัตราส่วน OH/NCO เป็น (ค) 1/1, (ง) 1/2.5, (จ) 1/3, และ (ฉ) 1/3.5 (โดยโมล)

เมื่อพิจารณาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโคพอลิเมอร์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC (ตารางที่ 4.3) พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่ต่างกันมากนัก อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสังเกตว่าเมื่ออัตราส่วน OH/NCO เป็น 1/1 นั้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของ GlyPLA(I)-BHET(1/1) มีค่าน้อยกว่าโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณ HMDI ที่มากกว่า เมื่อผนวกผลจาก ^1H NMR และ GPC ทำให้สรุปได้ว่าอัตราส่วน OH/NCO ที่เหมาะสมในกรณีที่คำนวณปริมาณ OH ของแอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์ด้วยค่า M_n จาก GPC นั้นอยู่ระหว่าง 1/2.5 และ 1/3 (โดยโมล)

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA(I)-BHET ที่สังเคราะห์ด้วย OH/NCO ต่าง ๆ กัน

โคพอลิเมอร์	อัตราส่วนระหว่าง OH/NCO (โดยโมล)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
GlyPLA(I)-BHET (1/1)	1 / 1	1600	2100
GlyPLA(I)-BHET (1/2.5)	1 / 2.5	1700	2300
GlyPLA(I)-BHET (1/3)	1 / 3	1600	2700
GlyPLA(I)-BHET (1/3.5)	1 / 3.5	1600	2400

4.3.2 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ด fraction B และ GlyPLA(I) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้าและ GlyPLA(I)

โคพอลิเมอร์ดังกล่าวสังเคราะห์ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.5.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแอลิฟาติกและแอโรแมติกต่อสมบัติทางกายภาพของโคพอลิเมอร์

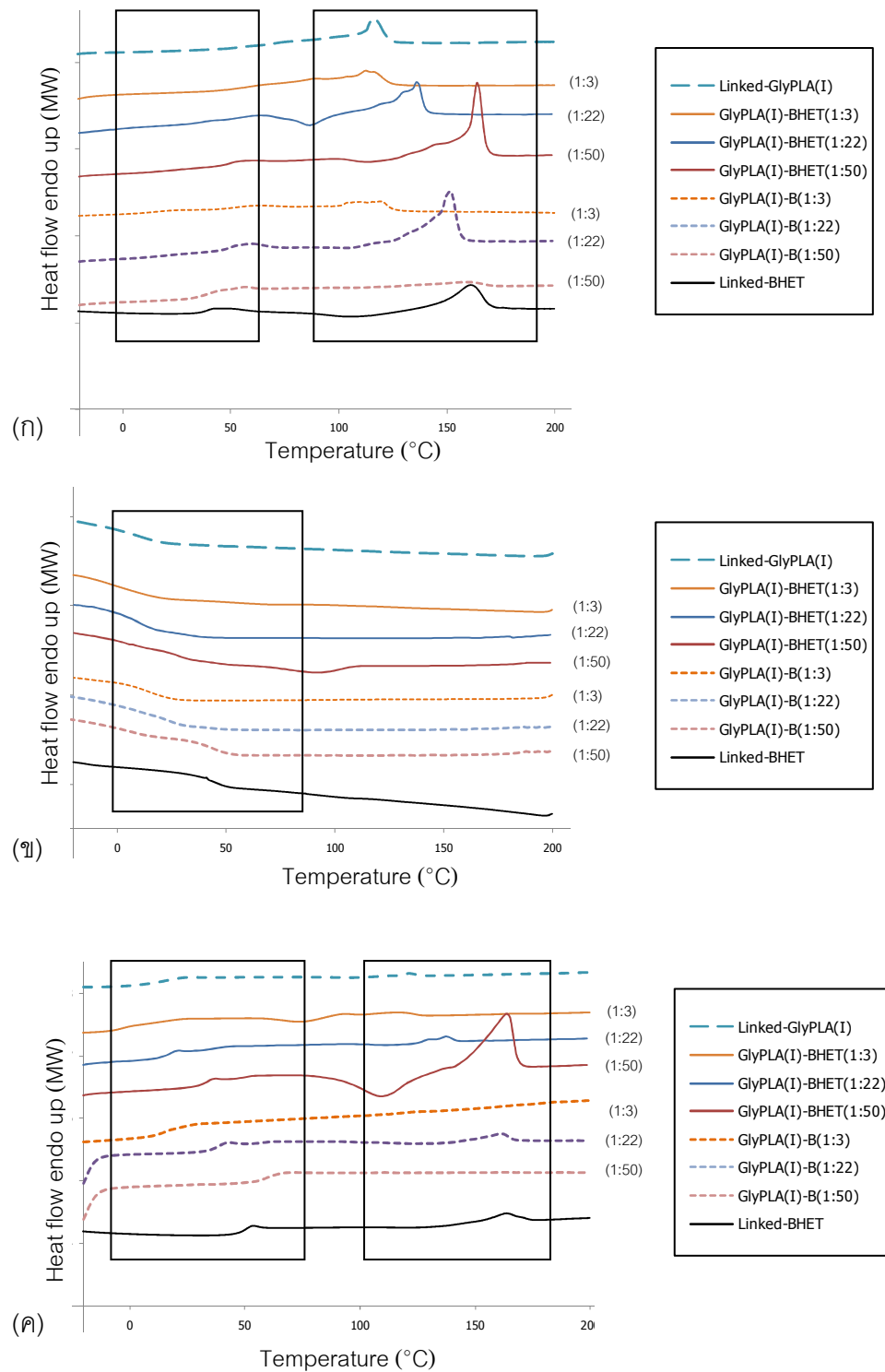
รูปที่ 4.9 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างแอลิฟาติก : แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์ต่อ T_g และ T_m ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET และ GlyPLA(I)-B ซึ่งสังเคราะห์จาก GlyPLA(I) กับ BHET ทางการค้า และ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ fraction B ตามลำดับ เมื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงค่า heat flow ใน

ขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และ 2 (รูปที่ 4.9(ก) และ (ค)) พบว่า T_m ของโคพอลิเมอร์มีค่าอยู่ระหว่างของ Linked-PLA(I) และ Linked-BHET โดยมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์มากขึ้น และจากการวิเคราะห์ค่า T_g ในช่วงการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.9(ข)) พบว่าโคพอลิเมอร์มีค่า T_g อยู่ระหว่าง Linked-PLA(I) และ Linked-BHET (ตารางที่ 4.4) และมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์มากขึ้นเช่นเดียวกับกรณี T_m และเป็นที่น่าสังเกตว่าโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B มี T_g และ T_m ที่สูงกว่าโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET เมื่อเปรียบเทียบที่อัตราส่วนของพรีพอลิเมอร์เดียวกัน

ตารางที่ 4.4 สมบัติทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B และ GlyPLA(I)-BHET ที่มีอัตราส่วนแอลิฟาติก : แอโรแมติก แตกต่างกัน

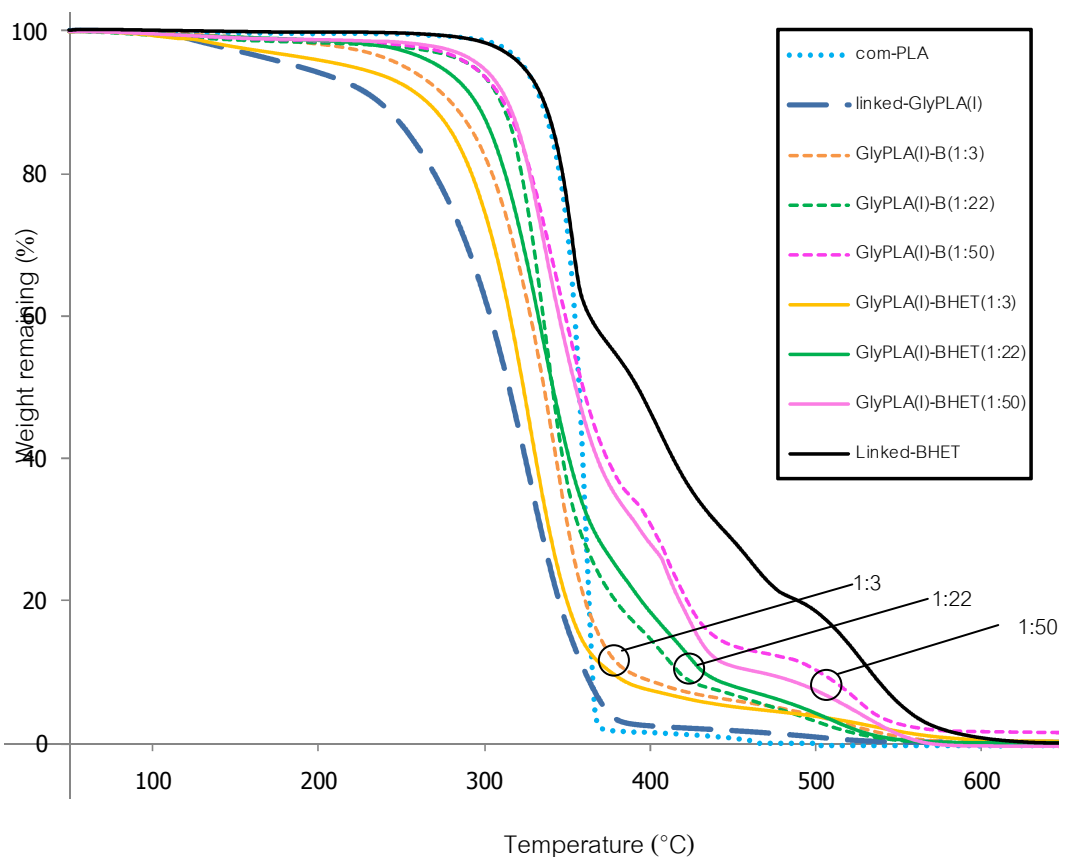
พอลิเมอร์	ร้อยละของ PLA โดย น้ำหนัก	DSC			TGA
		อุณหภูมิ คล้ายแก้ว* (°C)	อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)		T_{onset} (°C)
			1 st Heat	2 nd Heat	
Linked-GlyPLA(I)	94.9	6	114.6	119.6	241
GlyPLA(I)-B(1:3)	77.2	17	113,123	90.6,121	280
GlyPLA(I)-B(1:22)	48.9	27.9	150	151.5	307
GlyPLA(I)-B(1:50)	30.8	50	158	-	320
GlyPLA(I)-BHET(1:3)	77.2	10	113,118	92,116	256
GlyPLA(I)-BHET(1:22)	48.9	17.5	135.6	137	295
GlyPLA(I)-BHET(1:50)	30.8	32.4	163	163	314
Linked-BHET	0	48	160	161	336

* วิเคราะห์จากขั้นตอนการลดอุณหภูมิ



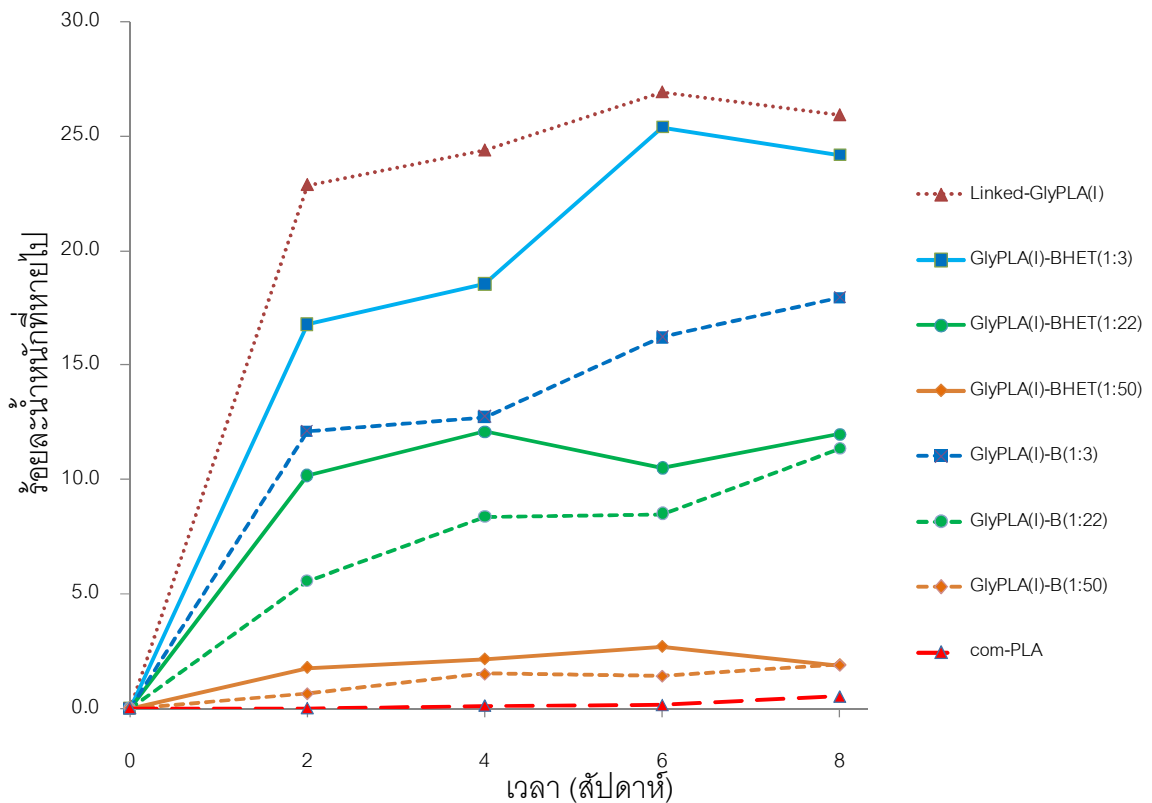
รูปที่ 4.9 DSC thermogram ที่ติดตามจากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ และ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ Linked-PLA(I) (เส้นบนสุด) และ Linked-BHET (เส้นล่างสุด) เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET (เส้นที่บ) และ GlyPLA(I)-B (เส้นประ) ที่อัตราส่วนระหว่างแอลิฟาติกต่อแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เท่ากับ 1:3, 1:22 และ 1:50 ตามลำดับ

จากเสถียรภาพทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA (รูปที่ 4.10) โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยสัดส่วนของแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์มากกว่ามีแนวโน้มที่จะสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวจากตารางที่ 4.4 พบว่า T_{onset} ของโคพอลิเมอร์ มีค่าอยู่ระหว่าง Linked-PLA(I) และ Linked-BHET รูปที่ 4.10 ยังแสดงให้เห็นว่าลักษณะทั่วไปของการสลายตัวทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนแอลิฟาติก : แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เป็น 1:3 (โดยโมล) มีความคล้ายคลึงกับ Linked-PLA(I) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เป็น 1:22 และ 1:50 (โดยโมล) กลไกการสลายตัวจะคล้ายกับ Linked-BHET มากขึ้น และเป็นที่น่าสังเกตว่าโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B มีเสถียรภาพทางความร้อนโดยทั่วไปดีกว่า GlyPLA(I)-BHET เมื่อเปรียบเทียบที่อัตราส่วนของพรีพอลิเมอร์เดียวกัน



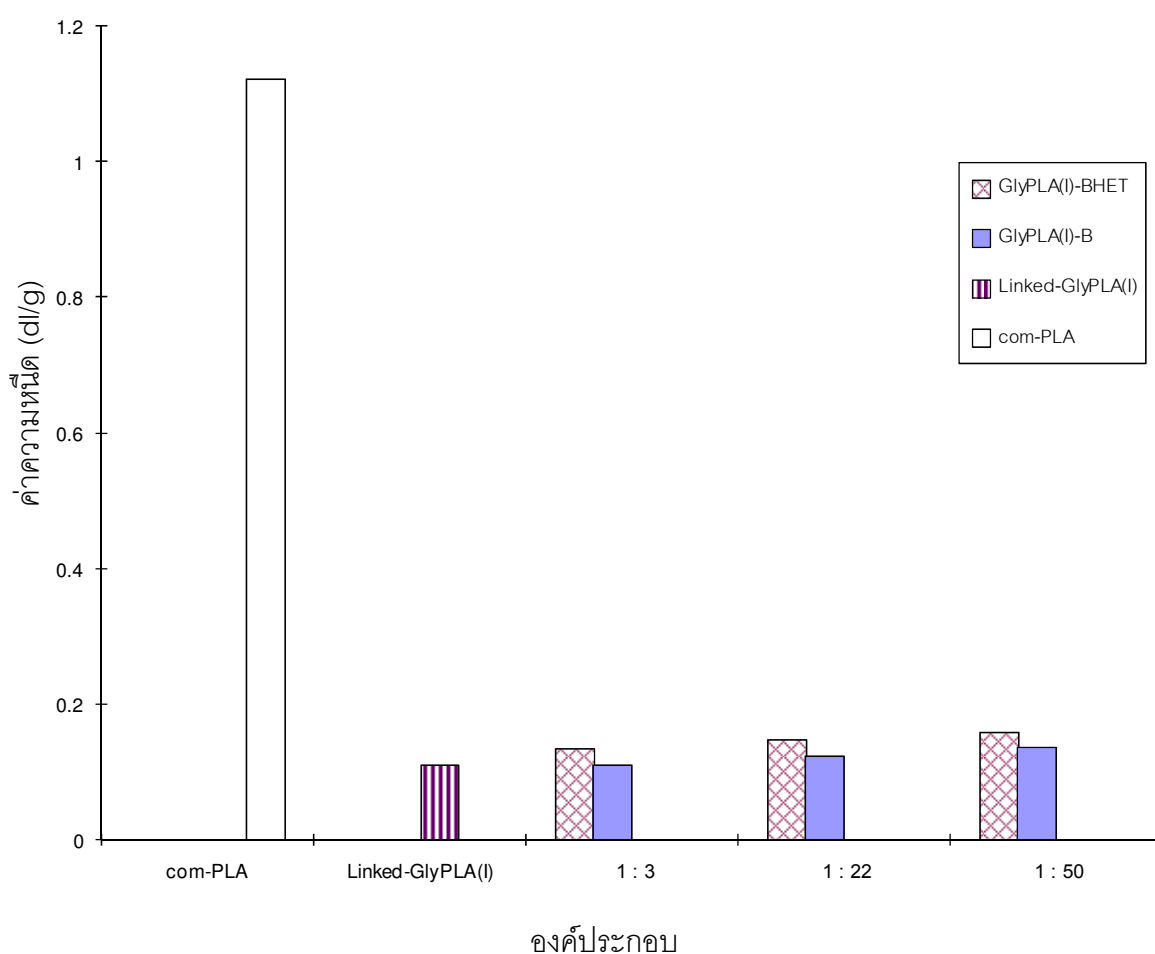
รูปที่ 4.10 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ Linked-PLA(I) (เส้นบนสุด) และ Linked-BHET (เส้นล่างสุด) เปรียบเทียบกับ PLA ทางการค้า โคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET (เส้นที่บ) และ GlyPLA(I)-B (เส้นประ) ที่อัตราส่วนระหว่างแอลิฟาติก : แอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เท่ากับ 1:3, 1:22 และ 1:50 (โดยโมล)

จากรูปที่ 4.11 แสดงความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET และ GlyPLA(I)-B เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA(I) และ PLA ทางการค้า พบว่า Linked-GlyPLA(I) ที่สายโซ่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำของแล็กติกแอซิด (แอลิฟาติก) ที่เชื่อมต่อกับสายโซ่ด้วยพันธะยูรีเทน มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นงานที่แช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 ที่อุณหภูมิห้องมากที่สุด ในขณะที่โคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET และ GlyPLA(I)-B ซึ่งมีองค์ประกอบของวงแหวนเบนซีน (แอโรแมติก) มากขึ้น ส่งผลให้มีความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ที่ต่ำลง สำหรับ PLA ทางการค้า นั้น เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า Linked-GlyPLA(I) และการทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ที่อุณหภูมิซึ่งต่ำกว่า T_g ของ PLA มาก ส่งผลให้ PLA ทางการค้า มีอัตราการถูกไฮโดรไลซ์ช้าที่สุด



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่หายไปและเวลาในการทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ของ PLA ทางการค้า (เส้นล่างสุด) และ Linked-GlyPLA(I) (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET (เส้นทึบ) และโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B (เส้นประ) ที่อัตราส่วนแอลิฟาติกต่อแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เป็น 1:3 (■) 1:22 (●) และ 1:50 (◆) ตามลำดับ

นอกจากนี้ยังพบว่าโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้จากขวดเพ็ด fraction B มีอัตราการถูกไฮโดรไลซ์ช้ากว่าโคพอลิเมอร์ที่ใช้สารตั้งต้นชนิดแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์ เป็น BHET ทางการค้า ซึ่งเมื่อพิจารณาค่า reduced viscosity ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET และ GlyPLA(I)-B (รูปที่ 4.12) พบว่าที่สัดส่วนของสารตั้งต้นเหมือนกัน โคพอลิเมอร์ทั้งสองชุดมีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยใกล้เคียงกัน (ไม่ค่อยต่างกันนัก) แต่เมื่อพิจารณาค่า T_g จากตารางที่ 4.4 ทำให้เชื่อว่า T_g เป็นเหตุผลที่สำคัญที่ทำให้ GlyPLA(I)-B ถูกไฮโดรไลซ์ได้ช้ากว่า GlyPLA(I)-BHET



รูปที่ 4.12 ค่าความหนืด (reduced viscosity) ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET และ GlyPLA(I)-B ที่ใช้อัตราส่วนแอลิฟาติก : แอโรมาติกพรีพอลิเมอร์เป็น 1:3, 1:22 และ 1:50 (โดยโมล) เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA(I) และ PLA ทางการค้า

4.3.3 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต fraction B และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยใช้ภาวะแตกต่างกัน (GlyPLA(I) (III) และ (IV)) เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้าและ GlyPLA

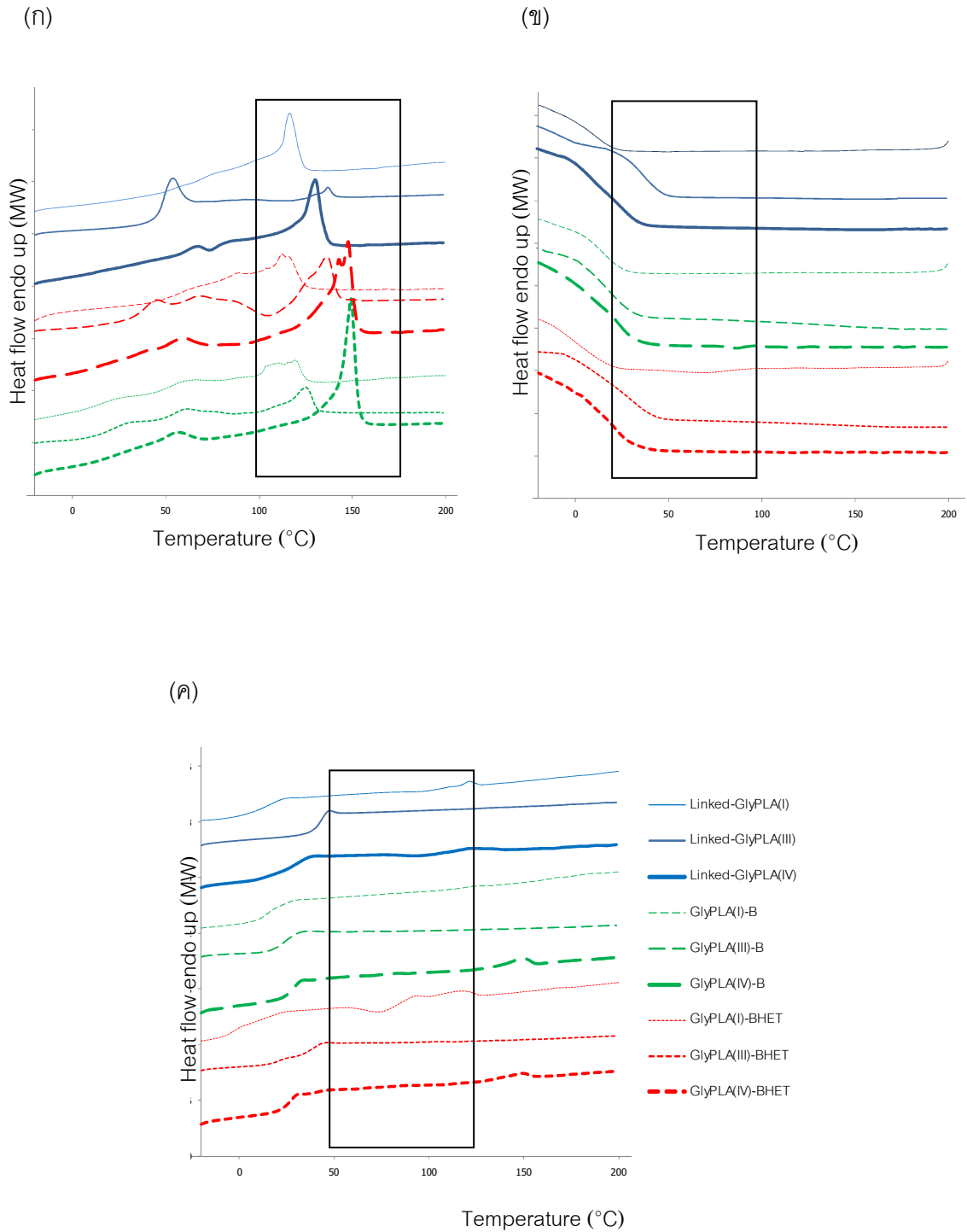
โคพอลิเมอร์ดังกล่าวสังเคราะห์ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.5.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลเนื่องจากความยาวหน่วยซ้ำเฉลี่ย (DP) ของแอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์ต่อสมบัติทางความร้อน

สมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA-BHET และ GlyPLA-B เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV) ซึ่งมีค่า DP เท่ากับ 35 57 12 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.5 จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (รูปที่ 4.13 (ก)) พบว่า T_g และ T_m ของวัสดุดังกล่าวสัมพันธ์กับชนิดของ GlyPLA กล่าวคือ วัสดุที่สังเคราะห์โดยเชื่อมต่อโซ่ด้วย GlyPLA(I) มีค่า T_g และ T_m ต่ำกว่า GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV) อย่างเห็นได้ชัด และแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงค่า T_g และ T_m ที่สังเกตจากขั้นตอนการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.13 (ข)) และการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (รูปที่ 4.13 (ค)) ยังสอดคล้องกับการให้ความร้อนครั้งที่ 1 อีกด้วย

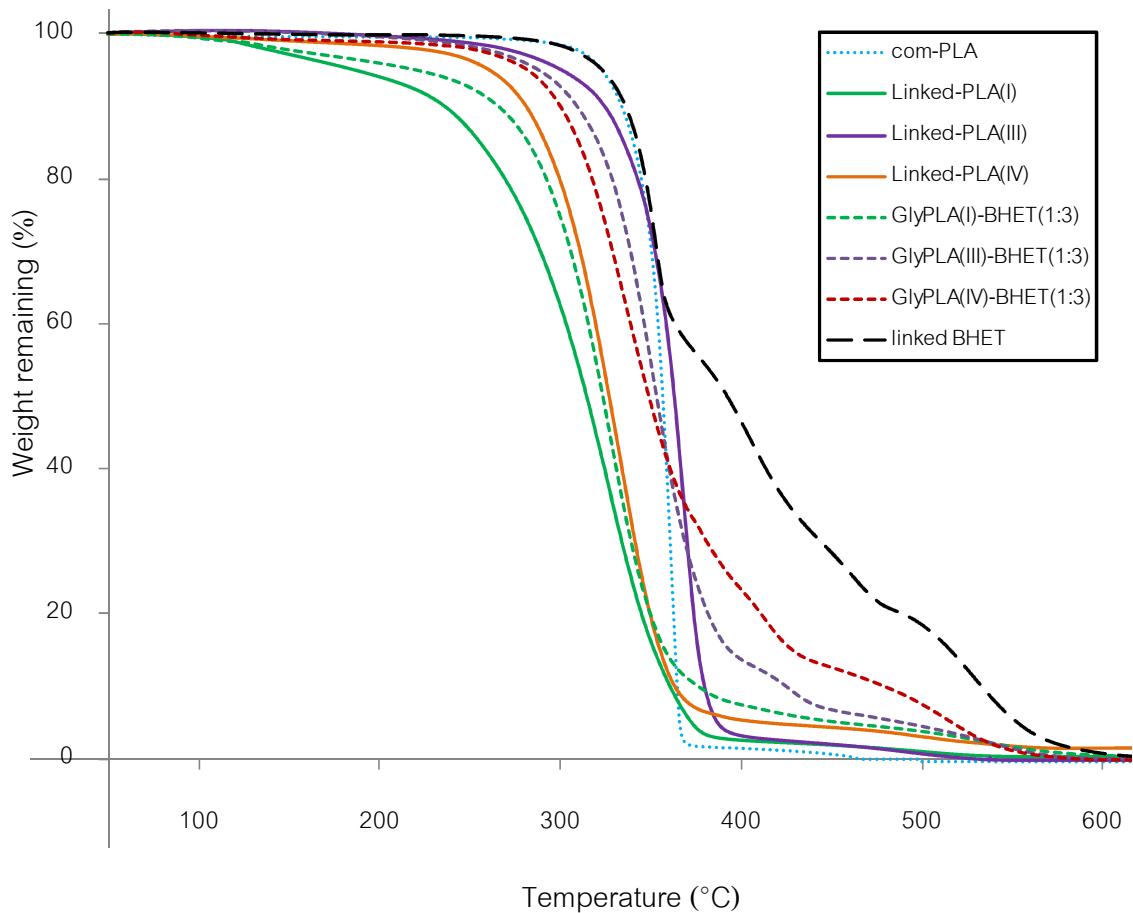
ตารางที่ 4.5 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากแอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์แตกต่างกัน

วัสดุ	DSC			TGA
	อุณหภูมิคล้ายแก้ว* (°C)	อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)		อุณหภูมิเริ่มสลายตัว (°C)
		1 st Heat	2 nd Heat	
GlyPLA(I)-BHET	10	113,118	92,116	256
GlyPLA(I)-B	17	113,123	90.6,121	280
GlyPLA(III)-BHET	22.1	135.9	N/A	301
GlyPLA(III)-B	24.1	124.7	N/A	299
GlyPLA(IV)-BHET	22.8	146.5	148	311
GlyPLA(IV)-B	27.6	148.4	148.9	294
Linked-PLA(I)	6	114.6	119.6	241
Linked-PLA(III)	41.8	136.4	N/A	327
Linked-PLA(IV)	27.5	129.7	121.4	282

* วิเคราะห์จากขั้นตอนการลดอุณหภูมิ



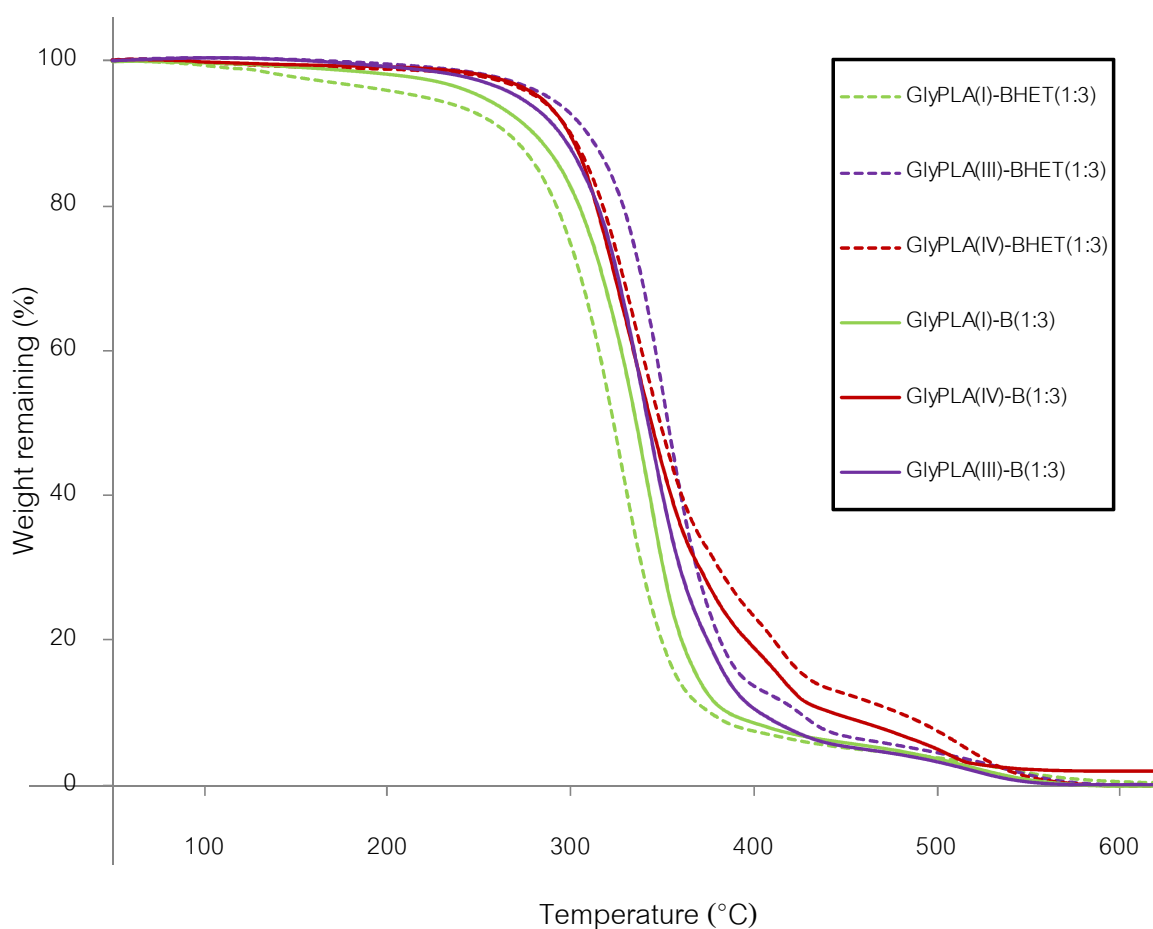
รูปที่ 4.13 DSC thermogram ที่ติดตามจากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ และ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET ทางการค้า และ GlyPLA(I)-B ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV) เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA



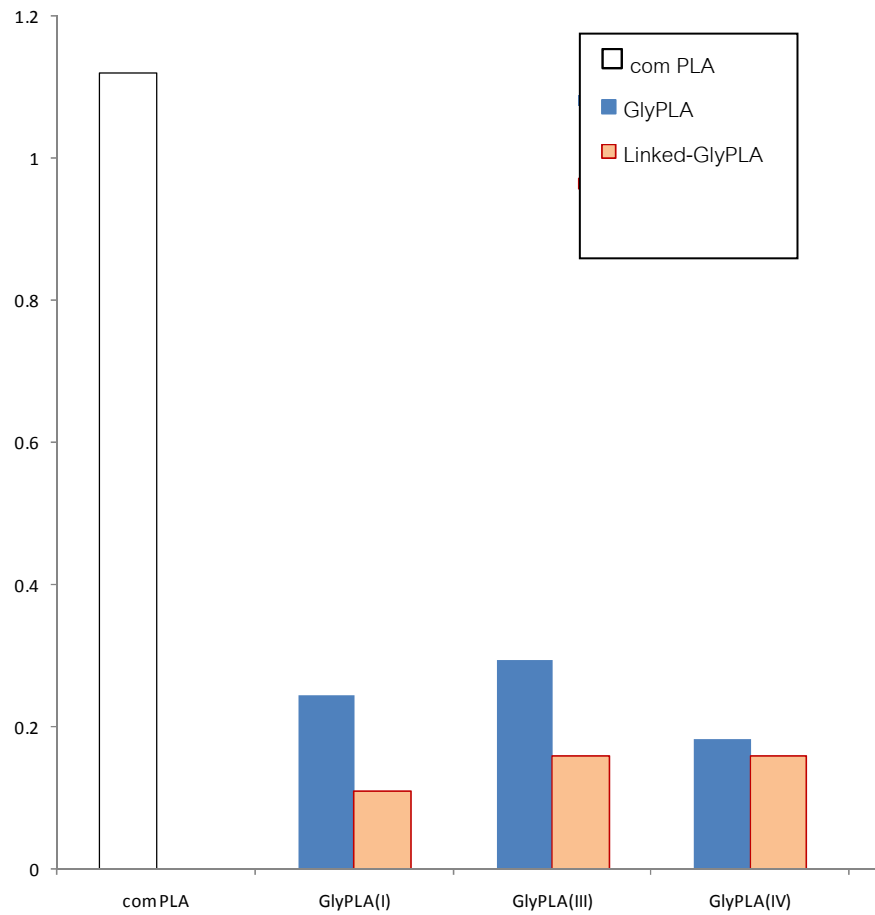
รูปที่ 4.14 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA-BHET (เส้นประ) ที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) (III) และ (IV) เปรียบเทียบกับ Linked-GlyPLA (เส้นทึบ) Linked-BHET (เส้นล่างสุด) และ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด)

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ที่แสดงดังรูปที่ 4.14 – 4.15 และในตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่า Linked BHET มี T_{on-set} ใกล้เคียงกับ PLA ทางการค้า แต่หลังจากการสลายตัวดำเนินไปกว่าร้อยละ 40 พบว่า Linked BHET เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าของ PLA ทางการค้าอย่างมาก นอกจากนี้ยังพบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของ Linked GlyPLA และโคพอลิเมอร์ GlyPLA-BHET (รูปที่ 4.14) และ GlyPLA-B (รูปที่ 4.15) ขึ้นอยู่กับชนิดของ GlyPLA โดยทั่วไปกรณีที่ใช้ GlyPLA(I) จะมีเสถียรภาพทางความร้อนโดยรวมดีต่อยกกว่าเมื่อใช้ GlyPLA(IV) และ GlyPLA(III) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PLA โดยใช้อัตราส่วน PLA : EG เป็น 1 : 1 (โดยน้ำหนัก)

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จาก TGA ของ Linked GlyPLA กับ PLA ทางการค้า จะเห็นได้ว่ามีเพียง Linked GlyPLA(III) ที่มีลักษณะการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่ต่างจาก PLA ทางการค้ามากนัก ซึ่งเป็นที่น่าสังเกตว่าจากค่า Reduced viscosity (รูปที่ 4.16) Linked GlyPLA(III) มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า PLA ทางการค้าค่อนข้างมาก ดังนั้นทำให้เชื่อได้ว่าพันธะยูรีเทนของ Linked GlyPLA(III) น่าจะมีส่วนช่วยเสริมเสถียรภาพทางความร้อนให้แก่วัสดุดังกล่าว



รูปที่ 4.15 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของโคพอลิเมอร์ GlyPLA-B (เส้นทึบ) เปรียบเทียบกับ GlyPLA-BHET (เส้นประ) จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ GlyPLA(I) (III) และ (IV)



รูปที่ 4.16 ค่าความหนืดของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก PLA (■) เปรียบเทียบกับ Linked-PLA (■) และ PLA ทางการค้า (□) ที่วิเคราะห์จาก Ubbelohde viscometer

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สารตั้งต้นชนิดไฮดรอกซีเทอร์มินัลและแอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์ที่มีไฮดรอกซิลเป็นหมู่ปลาย (hydroxyl terminated prepolymers) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสระหว่างเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไปกับขดเพ็ตใช้แล้วและพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (NatureWork PLA 4042D) ตามลำดับ

- ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของขดเพ็ตโดยใช้อัตราส่วนระหว่างขดเพ็ตต่อเอทิลีนไกลคอลเป็น 1 ต่อ 5 (โดยน้ำหนัก) ที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ประกอบด้วย fraction A (ตะกอนจากส่วนที่ไม่ละลายในน้ำร้อน) ร้อยละ 12 และ fraction B (ผลิตภัณฑ์หลังแช่ตู้เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง) ร้อยละ 88 ผลการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ พบว่า fraction B มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกับบิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เทเรฟทาเลต (หรือ BHET) ในขณะที่ fraction A คล้ายคลึงกับไดเมอร์ของ BHET

- ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิดที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียสมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูง ทำให้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงกว่าร้อยละ 90 เมื่อเทียบกับ PLA ทางการค้า สำหรับภาวะที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 30 นาทีและอัตราส่วน PLA:EG เท่ากับ 1:3 และ 1:1 (โดยโมล) ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส GlyPLA(I) และ GlyPLA(III) มีความยาวสายโซ่เฉลี่ยเท่ากับ 35 และ 57 ตามลำดับ ส่วนภาวะที่ใช้เวลา 90 นาทีและอัตราส่วน PLA:EG เท่ากับ 1:1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส GlyPLA(IV) มีความยาวสายโซ่เฉลี่ยเท่ากับ 12 แต่ที่อัตราส่วน 1:3 ไม่สามารถกรองตะกอนของผลิตภัณฑ์ GlyPLA(II) หลังจากเทลงน้ำได้

5.1.2 อัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ของพรีพอลิเมอร์กับสารเชื่อมต่อโซ่ (OH/NCO) ในกรณีนี้ที่คำนวณปริมาณ OH ของแอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์ด้วยค่า Mn จาก GPC นั้นอยู่ระหว่าง 1/2.5 และ 1/3 (โดยโมล)

5.1.3 อิทธิพลของอัตราส่วนแอลิฟาติกต่อไฮดรอกซีพรีพอลิเมอร์ต่อสมบัติทางกายภาพของโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนระหว่าง GlyPLA(I) และ fraction B

ที่ 1:3 1:22 และ 1:50 โดยโมล เปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-BHET ที่สังเคราะห์จาก BHET ทางการค้า

- โคพอลิเมอร์ GlyPLA(I)-B และ GlyPLA(I)-BHET มี T_g T_m และเสถียรภาพทางความร้อนอยู่ระหว่าง Linked-GlyPLA(I) และ Linked-BHET ซึ่งเป็นแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์และแอโรแมติกพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน ตามลำดับ โดยสมบัติทางความร้อนดังกล่าวมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น

- จากการติดตามความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ของโคพอลิเมอร์ด้วยการแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสลดลงเมื่อปริมาณแอโรแมติกพรีพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น

- เมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางความร้อน น้ำหนักโมเลกุล และความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ของ GlyPLA(I)-B และ GlyPLA(I)-BHET พบว่า T_g และ T_m ของ GlyPLA(I)-B ที่สูงกว่า ของ GlyPLA(I)-BHET ส่งผลให้ GlyPLA(I)-B มีอัตราการถูกไฮโดรไลซ์ที่ช้ากว่า

5.1.4 อิทธิพลของแอลิฟาติกพรีพอลิเมอร์ต่อสมบัติทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ GlyPLA-B ที่สังเคราะห์จาก fraction B และ GlyPLA ที่เตรียมจากภาวะการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสต่างกัน

- T_g T_m และเสถียรภาพทางความร้อนโดยรวมของโคพอลิเมอร์จาก GlyPLA(I) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยอัตราส่วนพอลิแล็กติกแอซิดต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 1:3 โดยน้ำหนัก ต่ำกว่าของโคพอลิเมอร์จาก GlyPLA(III) และ GlyPLA(IV) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยอัตราส่วนเท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าค่อนข้างมากทั้งนี้อาจเนื่องมาจากภาวะของปฏิกิริยาในการเชื่อมต่อโซ่ยังไม่เหมาะสม การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาน่าจะส่งผลให้เกิดการเชื่อมต่อโซ่ได้มากขึ้น

5.2.2 เนื่องจากภาวะในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิดมีผลต่อสมบัติทางความร้อนของแล็กติกแอซิด-เอทิลีนเทเรฟทาเลตโคพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ถ้าหากต้องการศึกษาอิทธิพลของความยาวหน่วยซ้ำเฉลี่ย (DP) ควรจะเตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วน PLA:EG ที่เท่ากัน

รายการอ้างอิง

- [1] Polylactic acid. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.cdpoly.com/pdf/lunttech.pdf>, [2009, January,15]
- [2] Tuominen, J., Chain Linked Lactic Acid Polymers: Polymerization and Biodegradation Studies, Doctoral dissertation, Department of Chemical technology, Helsinki University of Technology, 2003.
- [3] Hiltunen, K.; Seppala, J. V.; Harkonen, M., Lactic Acid Based Poly(ester-urethanes) : Use of Hydroxyl Terminated Prepolymer in Urethane Synthesis, Journal of Applied Polymer Science, 1997, **63**, 1091-1100.
- [4] Averous L., Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.biodeg.net/fichiers/Polylactic%20Acid%20Synthesis%20Properties%20and%20Applications.pdf>, [2008,may 5].
- [5] Rudnik, E., Compostable Polymer Materials, Amsterdam : Elsevier science, 2008, 38-69.
- [6] Simonovsky, F., Biomaterials Tutorial, University of Washington Engineered Biomaterials, <http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/plagla.html>, [2008, may 5].
- [7] วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์. เอกสารประกอบการสอนวิชา การรีไซเคิลพลาสติก. กรุงเทพฯ : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [8] Pimpan, V., Sirisook, R. and Chuayjuljit, S., "Synthesis of Unsaturated Polyester Resin from Post-consumer PET Bottles : Effect of Type of Glycol on Characteristics of Unsaturated Polyester Resin", Journal of Applied Polymer Science, 2003, **88(3)**, 788-792.

- [9] Xi, G.; Lu, M.; Sun, C., Study on Depolymerization of Waste Polyethylene Terephthalate into Monomer of Bis (2-hydroxyethyl terephthalate), Polymer Degradation and Stability, 2005, **87**, 117-120.
- [10] Marten, E.; Muller, R. J.; Deckwer, W. D., Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Polyesters. II. Aliphatic-Aromatic Copolyesters, Polymer Degradation and Stability, 2005, **88**, 371-381.
- [11] Grzebieniak, K.; Ratajska, M.; Strobin, G., Estimation of Hydrolysis and Biodegradation Processes in Ethylene Terephthalate and Lactic acid Copolymers, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2001, 61-65.
- [12] Saint-Loup, R.; Jeanmaire, T.; Robin, J. J.; Boutevin, B., Synthesis of (Polyethylene Terephthalate / Polyε-caprolactone) Copolyesters. Polymer, 2003, **44**, 3437–3449.
- [13] Olewnik E., Czerwinski W., Nowaczyk J., Sepulchre M., Tessier M., Salhi S. and Fradet A., Synthesis and structural study of copolymers of L-lactic acid and bis (2-hydroxyethyl terephthalate). European Polymer Journal, 2007, **43**, 1009–1019.
- [14] biodegradable. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.deh.gov.au/settlements/publication/degradables/biodegradable/index.html> and www.biomatnet.org/publications/1944rep.pdf, [2009, January, 15].
- [15] Thermoplastics. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=83>, [2009, January, 15].

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. : ข้อมูลดิบจากการทดลอง

ตาราง 1 ก. : ผลการทดลองความสามารถในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

ตัวอย่าง	สัปดาห์ที่	น้ำหนักสาร ก่อนแช่	น้ำหนักสาร หลังแช่	ร้อยละของน้ำหนัก ที่หายไป
com-PLA	0	79.8	79.8	0.0
	2	79.8	79.8	0.0
	4	87.1	87	0.1
	6	75.5	75.4	0.1
	8	76.3	75.9	0.5
Linked-GlyPLA(I)	0	119.9	119.9	0.0
	2	119.9	92.5	22.9
	4	125.2	94.7	24.4
	6	119.7	87.5	26.9
	8	136.3	101	25.9
GlyPLA(I)-BHET(1:3)	0	68.6	68.6	0.0
	2	68.6	57.1	16.8
	4	86.4	70.4	18.5
	6	102.1	76.2	25.4
	8	66.6	50.5	24.2
GlyPLA(I)-BHET(1:22)	0	24.94	24.94	0.0
	2	24.94	22.4	10.2
	4	29.8	26.2	12.1
	6	27.6	24.7	10.5
	8	29.2	25.7	12.0

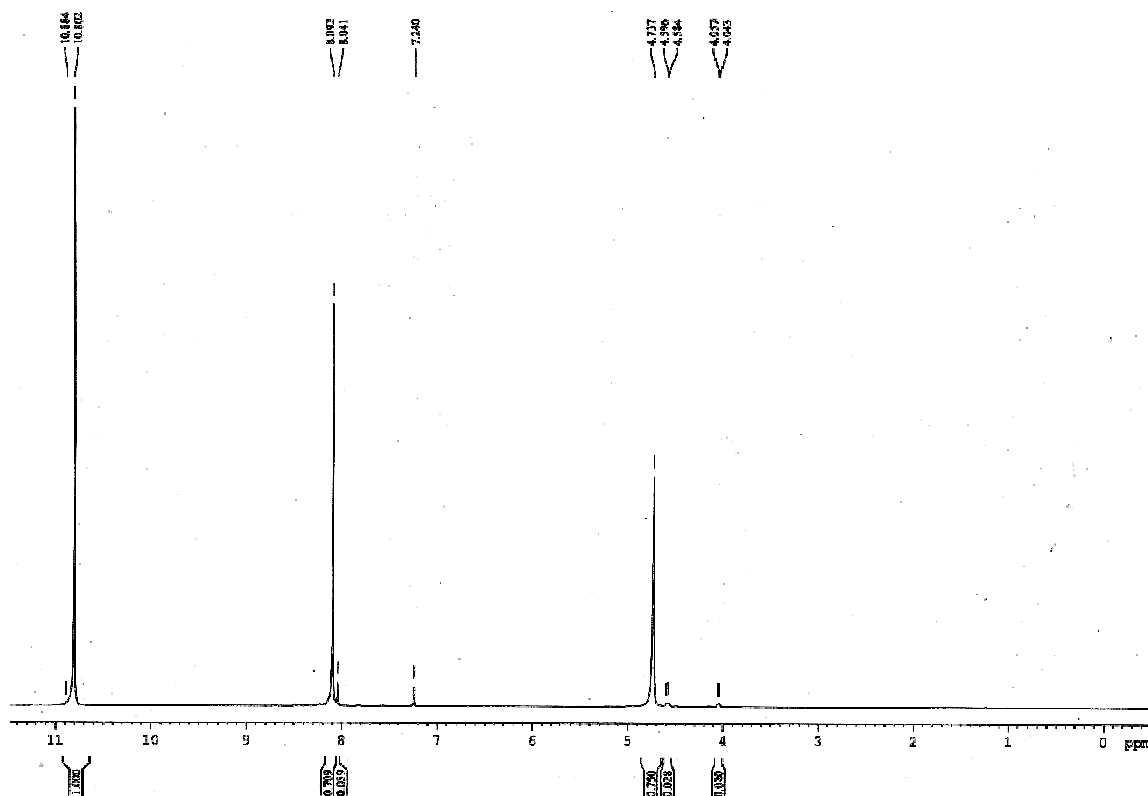
ตาราง 1 ก. : ผลการทดลองความสามารถในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (ต่อ)

ตัวอย่าง	สัปดาห์ที่	น้ำหนักสาร ก่อนแช่	น้ำหนักสาร หลังแช่	ร้อยละของน้ำหนัก ที่หายไป
GlyPLA(I)- BHET(1:50)	0	67.4	67.4	0.0
	2	67.4	66.2	1.8
	4	65	63.6	2.2
	6	66.5	64.7	2.7
	8	68.5	67.2	1.9
GlyPLA(I)-B(1:3)	0	101.5	101.5	0.0
	2	101.5	89.2	12.1
	4	105.2	91.8	12.7
	6	112.2	94	16.2
	8	119.3	97.9	17.9
GlyPLA(I)-B(1:22)	0	109.7	109.7	0.0
	2	109.7	103.6	5.6
	4	106.4	97.5	8.4
	6	102.4	93.7	8.5
	8	122.7	108.8	11.3
GlyPLA(I)-B(1:50)	0	80.2	80.2	0.0
	2	80.2	79.7	0.6
	4	87	85.7	1.5
	6	85.5	84.3	1.4
	8	95	93.2	1.9

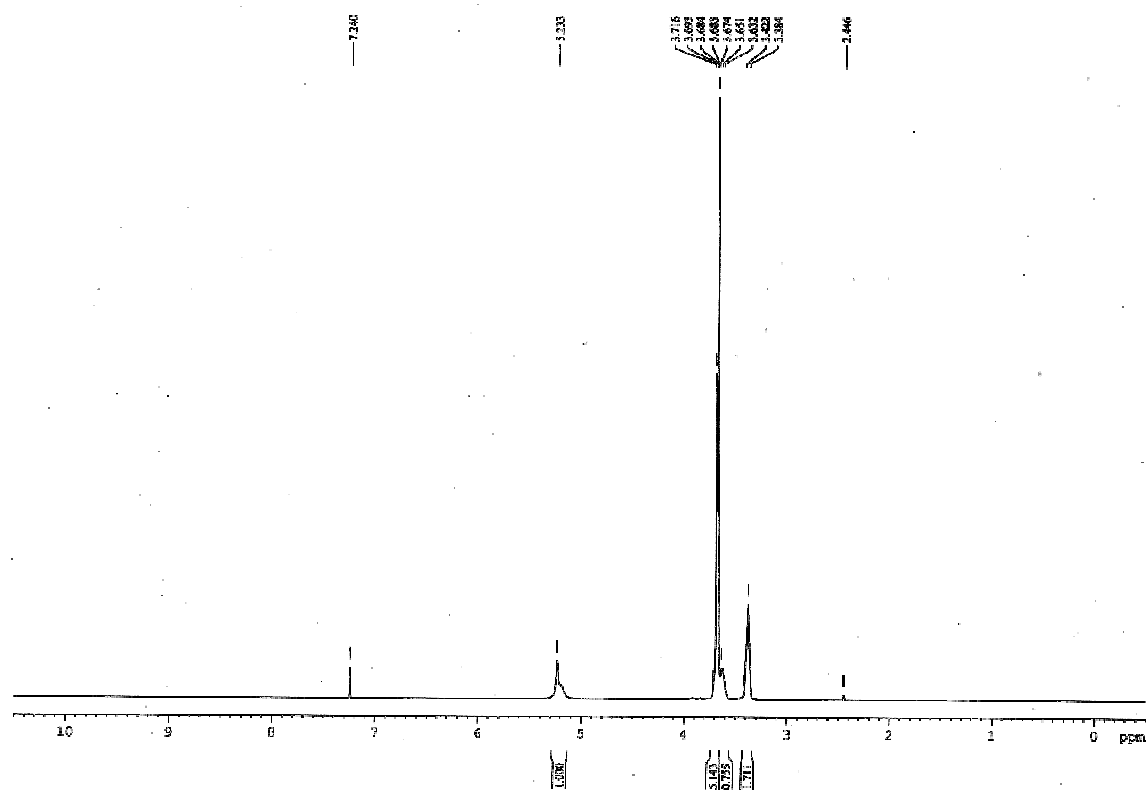
ตาราง 2 ก. : ผลการตรวจหาค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์

วัสดุ	เวลา (วินาที)				ความเข้มข้น				ความหนืด (dl/g)			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	S.D.	(g/dl)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	S.D.	
commercial PLA	118	118	117	117.67	0.58	0.2	1.146	1.146	1.094	1.128	0.030	
PET	111	112	112	111.67	0.58	0.2	0.781	0.833	0.833	0.816	0.030	
glycolysed PLA	103	102	103	102.67	0.58	0.2	0.365	0.313	0.365	0.347	0.030	
	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	
	104	104	104	104.00	0.00	0.2	0.417	0.417	0.417	0.417	0.000	
	100	102	101	101.00	1.00	0.2	0.208	0.313	0.260	0.260	0.052	
glycolysed PET	109	107	108	108.00	1.00	0.2	0.677	0.573	0.625	0.625	0.052	
	100	101	100	100.33	0.58	0.2	0.208	0.260	0.208	0.226	0.030	
commercial BHET	100	100	100	100.00	0.00	0.2	0.208	0.208	0.208	0.208	0.000	
Aliphatic polyester	99	100	98	99.00	1.00	0.2	0.156	0.208	0.104	0.156	0.052	
	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	
	100	100	101	100.33	0.58	0.2	0.208	0.208	0.260	0.226	0.030	
	101	100	100	100.33	0.58	0.2	0.260	0.208	0.208	0.226	0.030	
Aliphatic-aromatic copolymer	100	100	99	99.67	0.58	0.2	0.208	0.208	0.156	0.191	0.030	
	100	100	100	100.00	0.00	0.2	0.208	0.208	0.208	0.208	0.000	
	101	100	100	100.33	0.58	0.2	0.260	0.208	0.208	0.226	0.030	
	99	99	99	99.00	0.00	0.2	0.156	0.156	0.156	0.156	0.000	
	98	101	99	99.33	1.53	0.2	0.104	0.260	0.156	0.174	0.080	
	100	99	100	99.67	0.58	0.2	0.208	0.156	0.208	0.191	0.030	
	99	99	100	99.33	0.58	0.2	0.156	0.156	0.208	0.174	0.030	
	100	101	101	100.67	0.58	0.2	0.208	0.260	0.260	0.243	0.030	
	101	101	100	100.67	0.58	0.2	0.260	0.260	0.208	0.243	0.030	
	101	101	99	100.33	1.15	0.2	0.260	0.260	0.156	0.226	0.060	
Solvent	100	100	101	100.33	0.58	0.2	0.208	0.208	0.260	0.226	0.030	
	96	96	96	96.00	0.00	0.2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

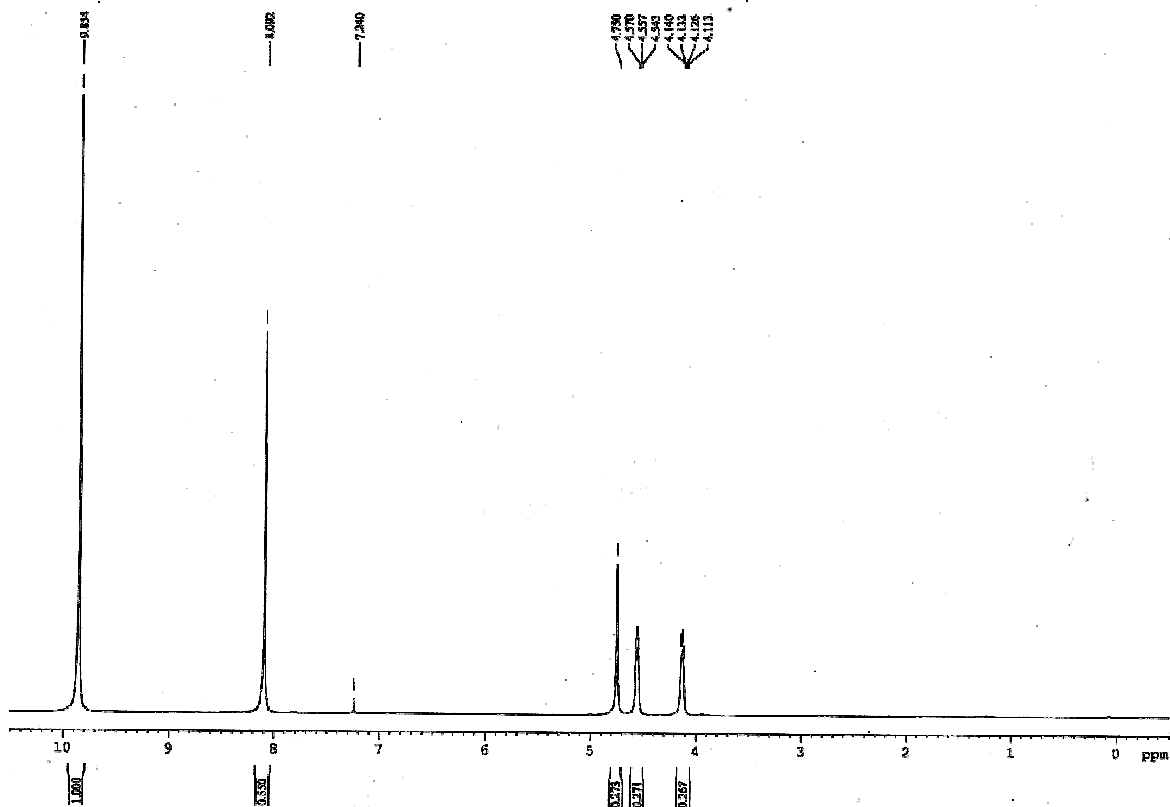
ภาคผนวก ข. : $^1\text{H-NMR}$ spectrum ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$



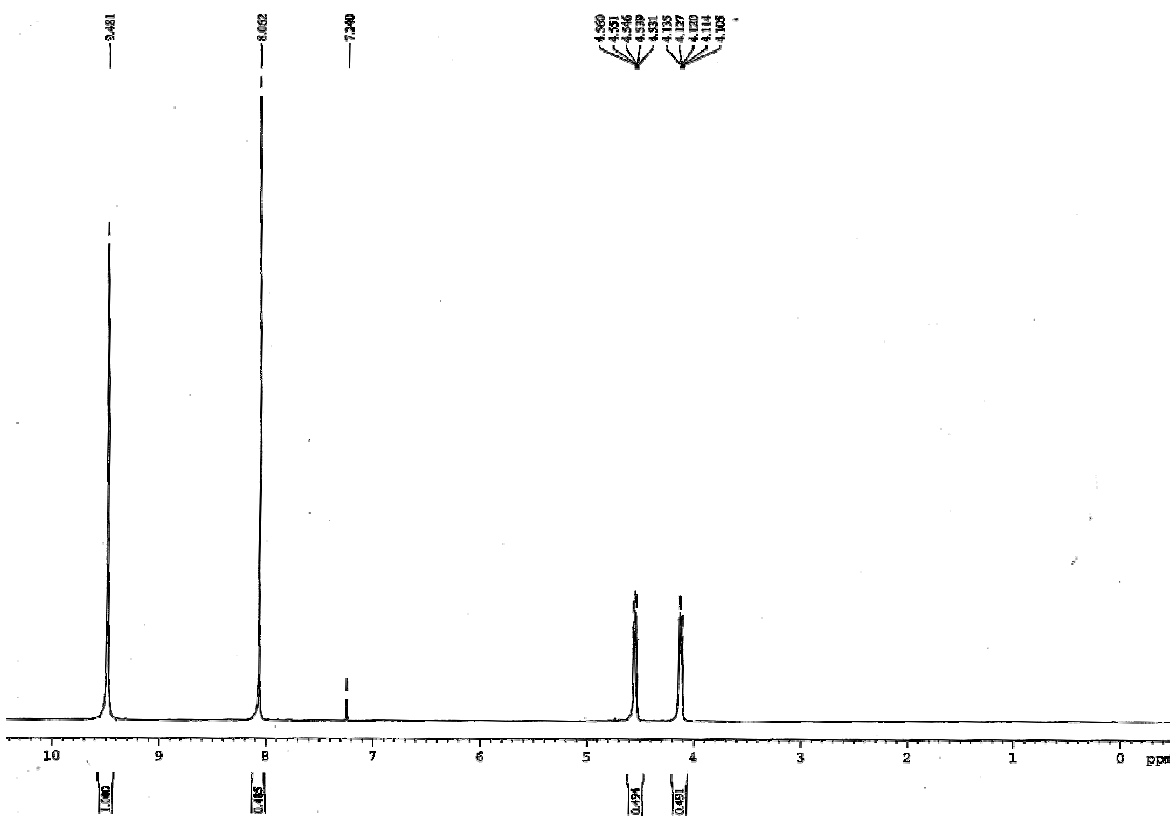
รูปที่ 1 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของขวด페ตี่ใช้แล้ว (waste PET)



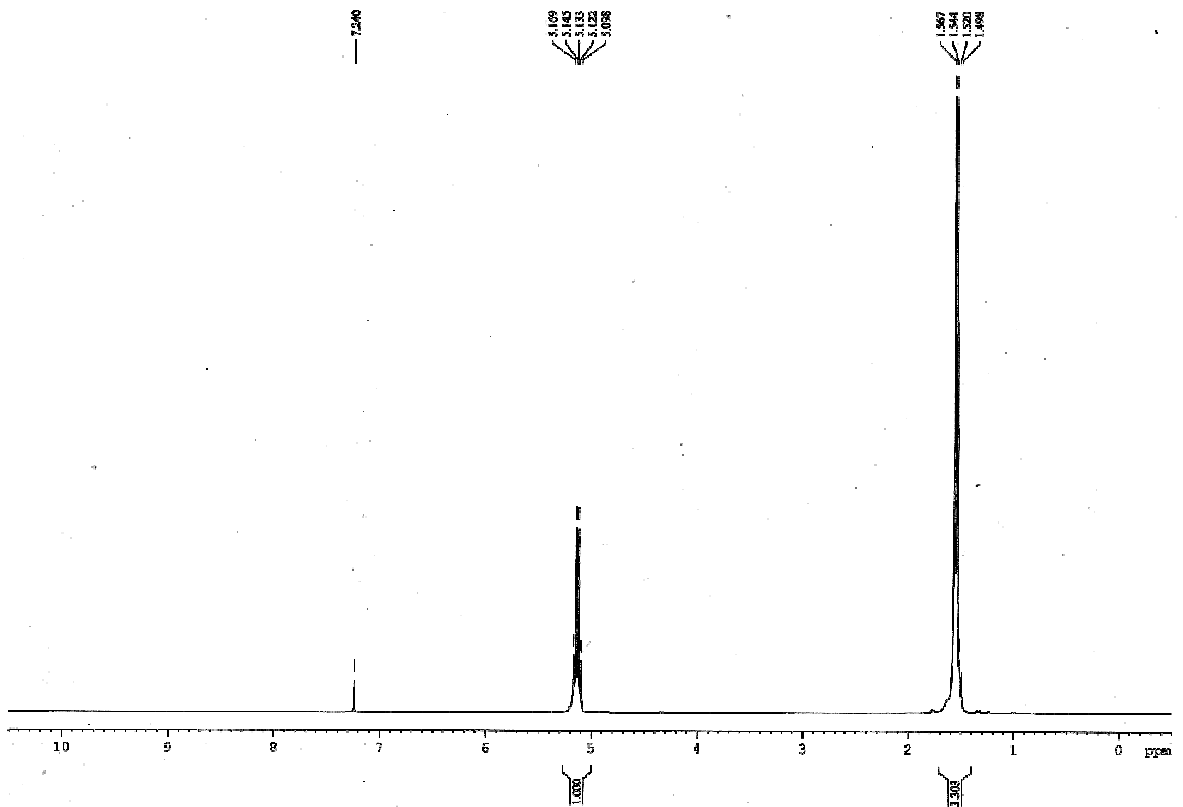
รูปที่ 2 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol ; EG)



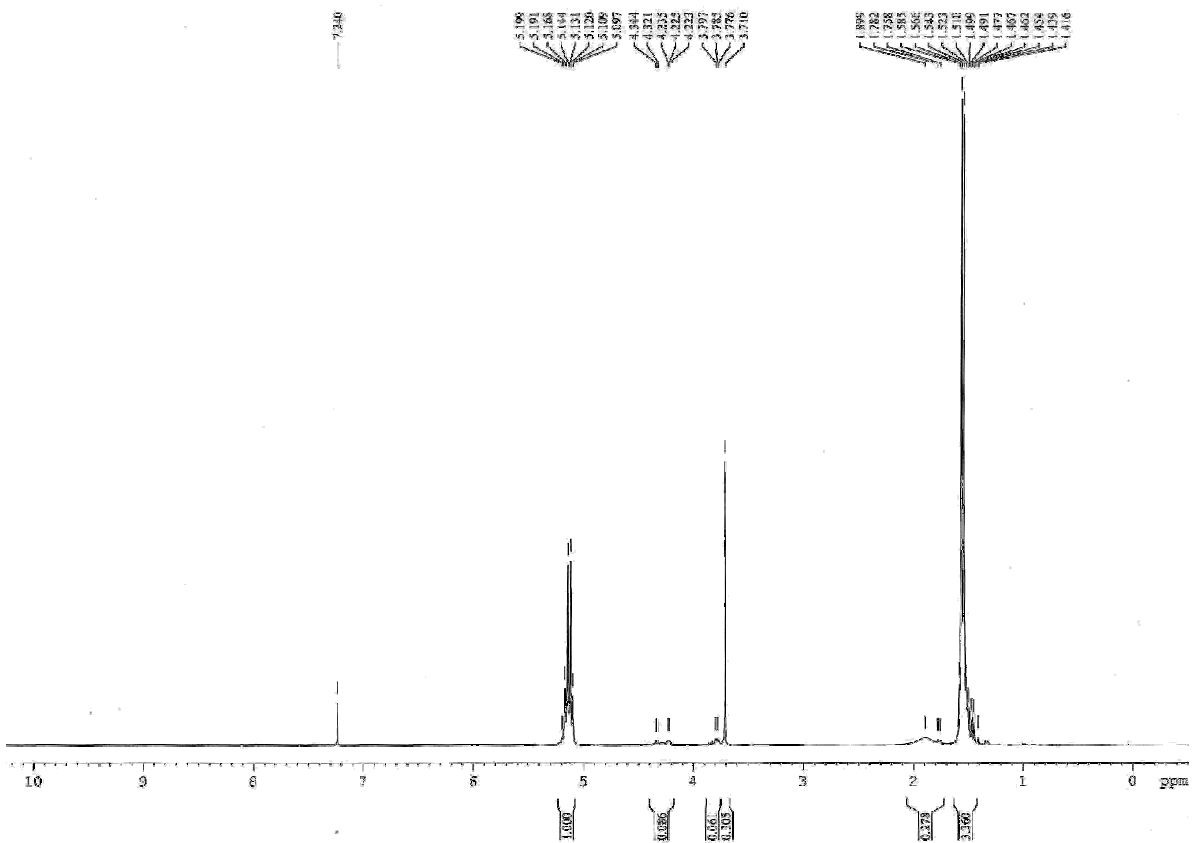
รูปที่ 3 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเปิด fraction A



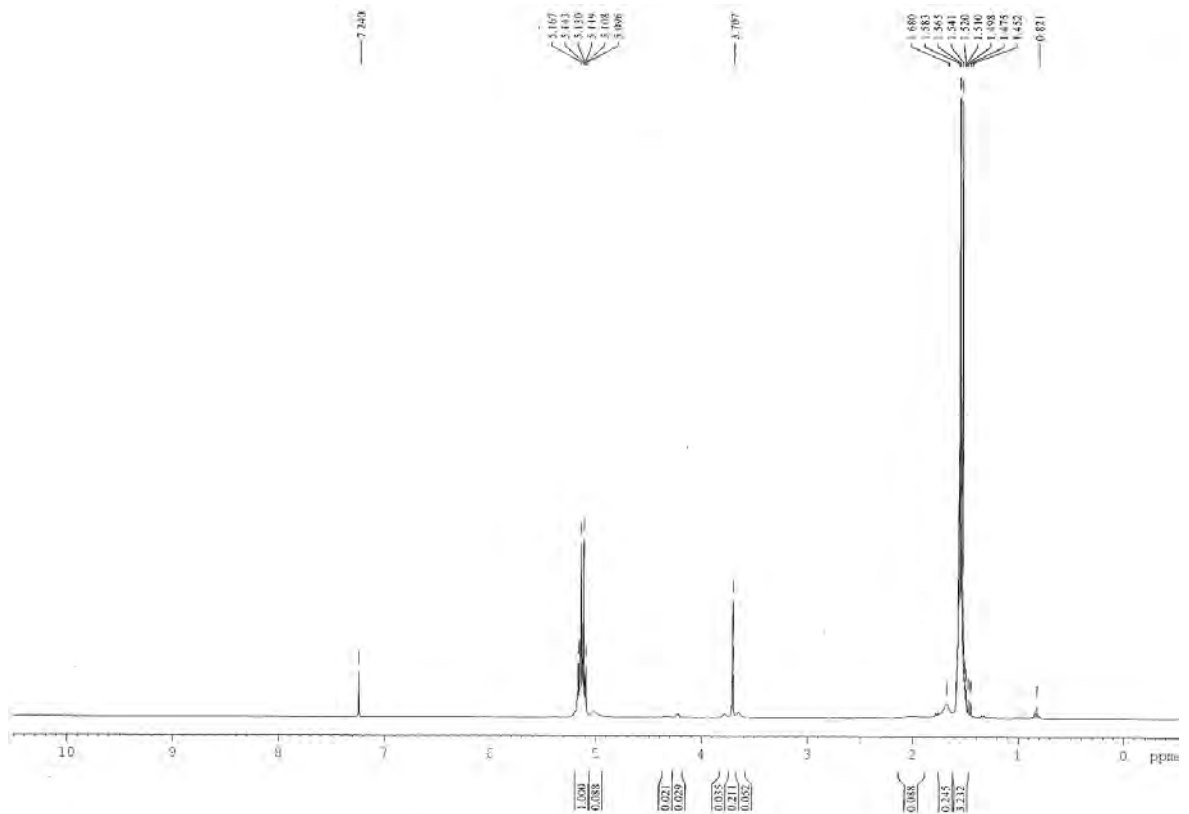
รูปที่ 4 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเปิด fraction B



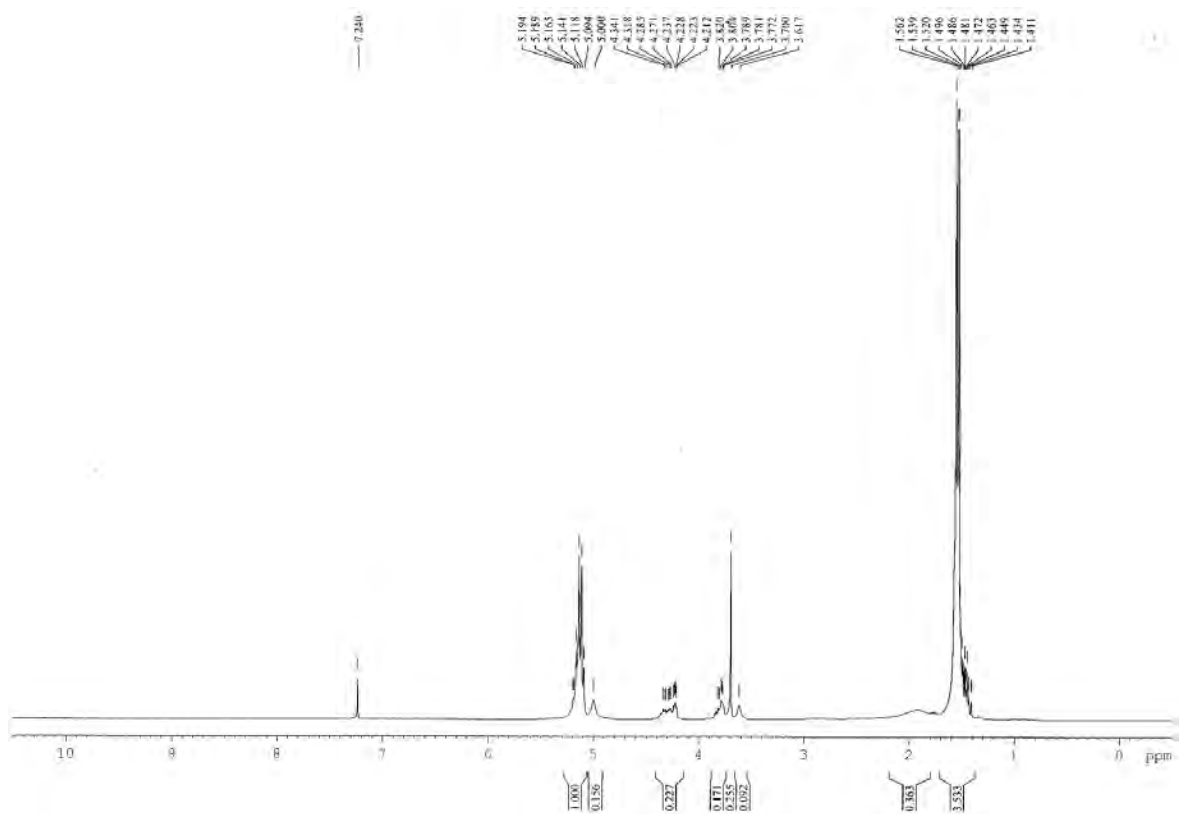
รูปที่ 5 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า



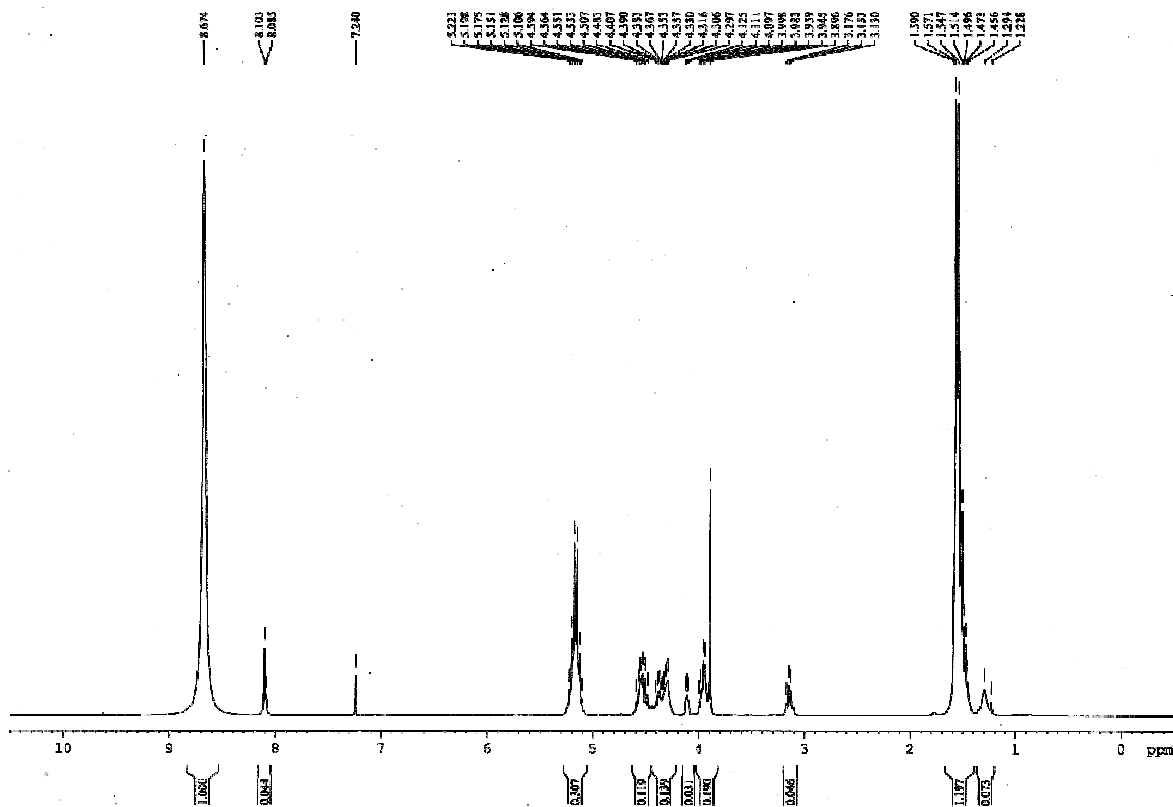
รูปที่ 6 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก PLA (GlyPLA(I))



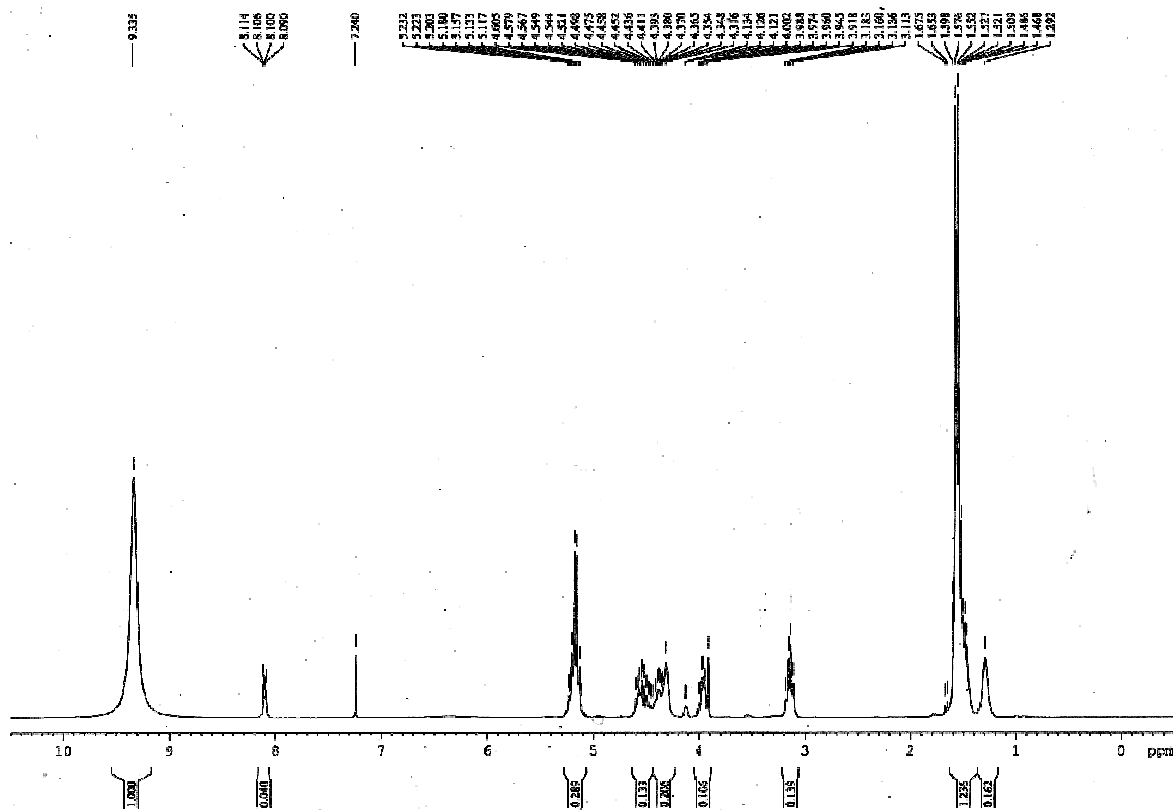
รูปที่ 7 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของผลิตภัณฑ์ที่ไกลโคไลซ์จาก PLA (GlyPLA(III))



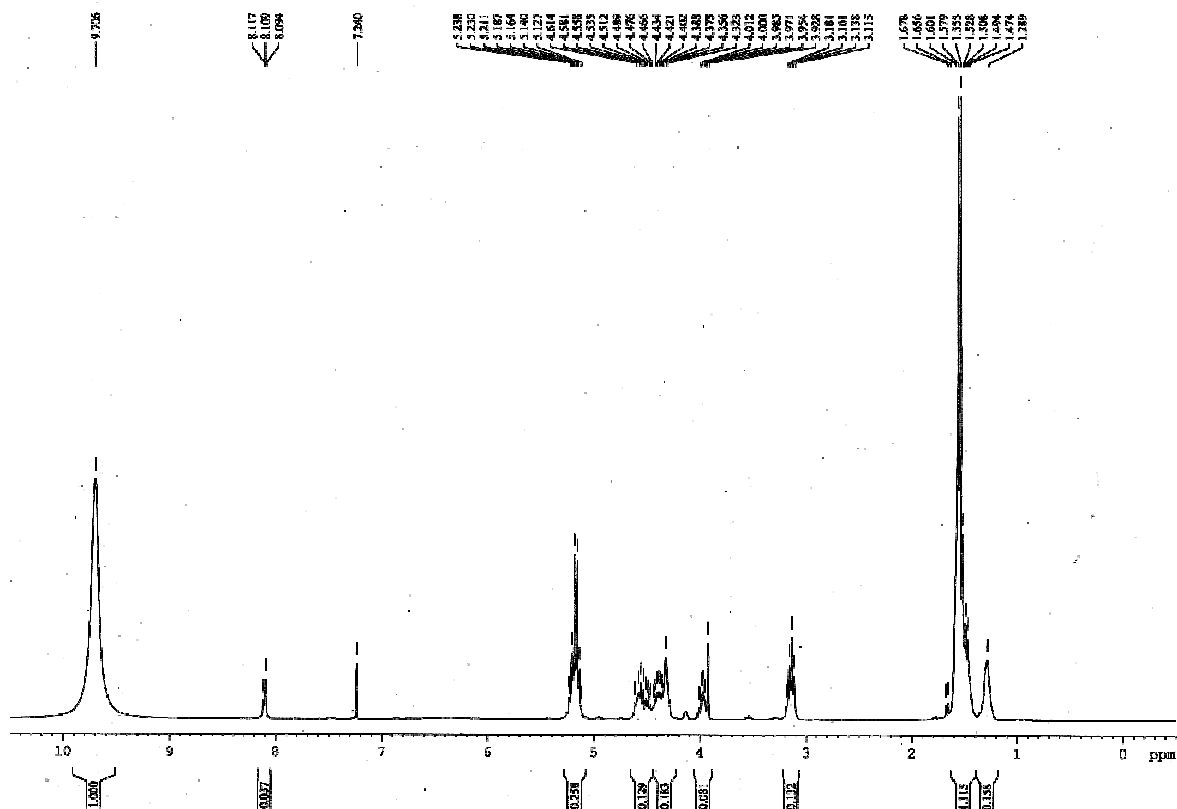
รูปที่ 8 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของผลิตภัณฑ์ที่ไกลโคไลซ์จาก PLA (GlyPLA(III))



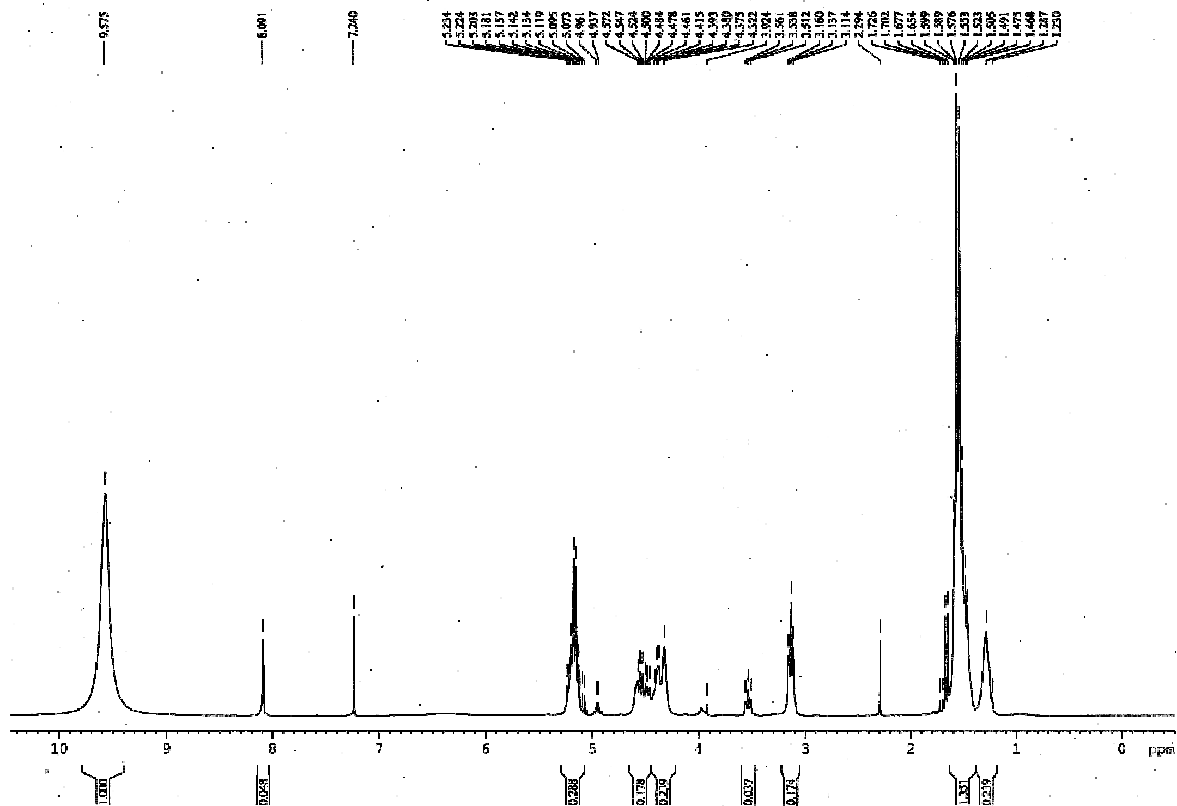
รูปที่ 9 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ GlyPLA(I)-BHET(1/1)



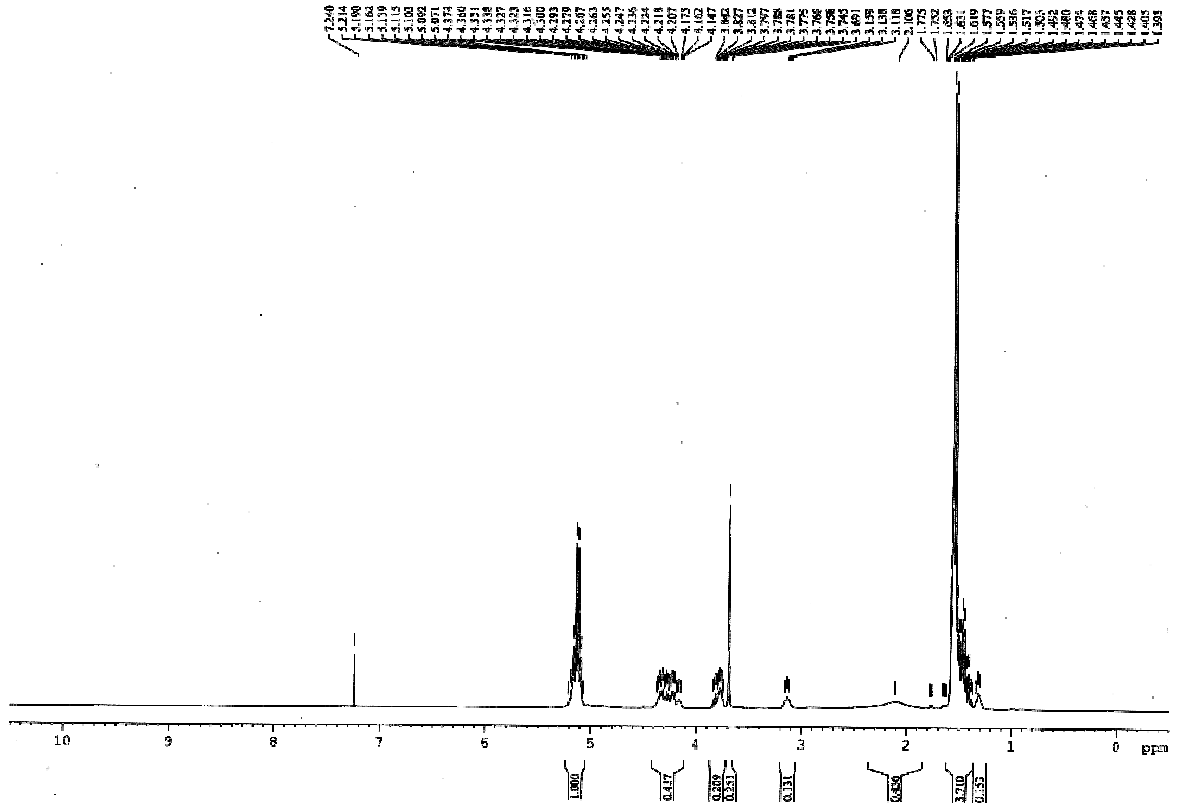
รูปที่ 10 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ GlyPLA(I)-BHET(1/2.5)



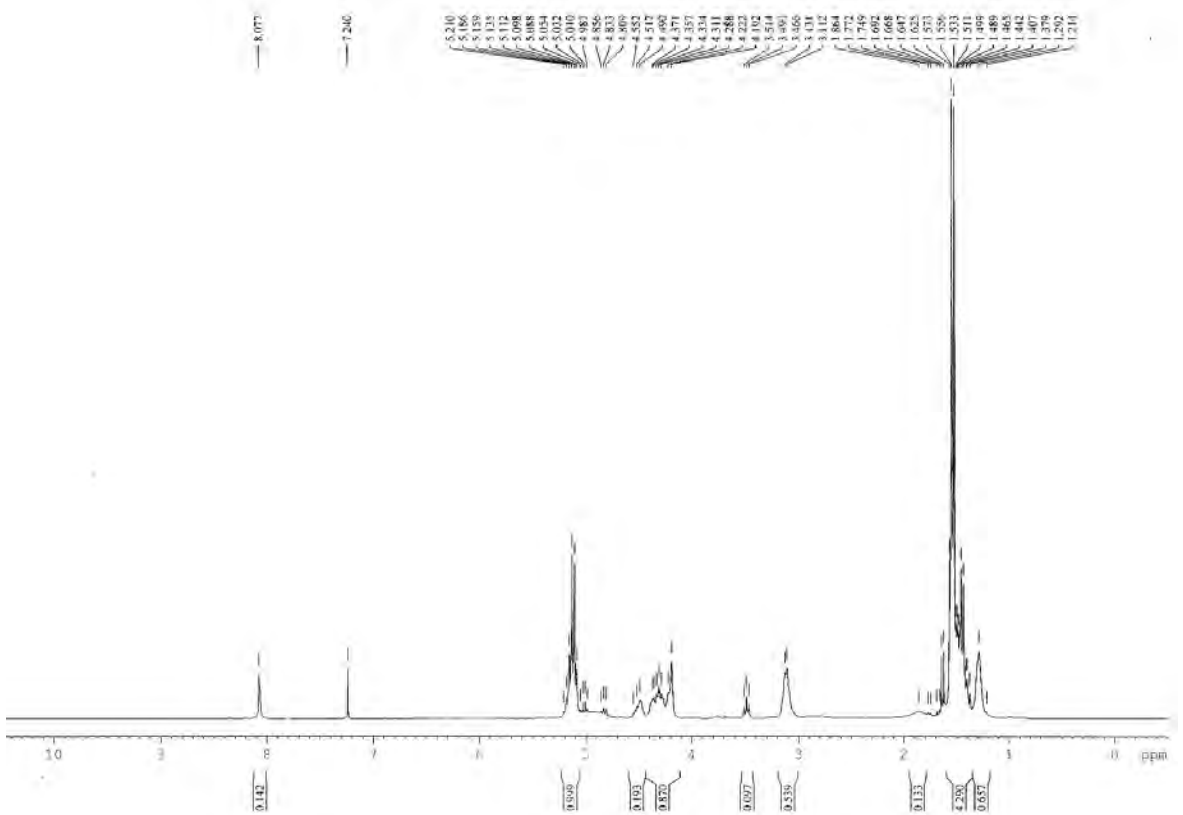
รูปที่ 11 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ GlyPLA(I)-BHET(1/3)



รูปที่ 12 ข. $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ GlyPLA(I)-BHET(1/3.5)

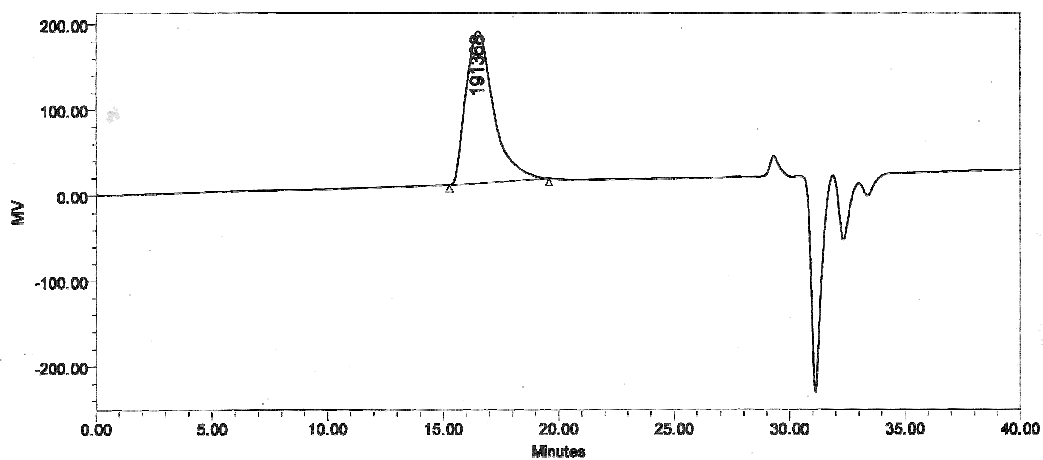


รูปที่ 13 ข. ¹H-NMR spectrum ของ Linked-GlyPLA(I)

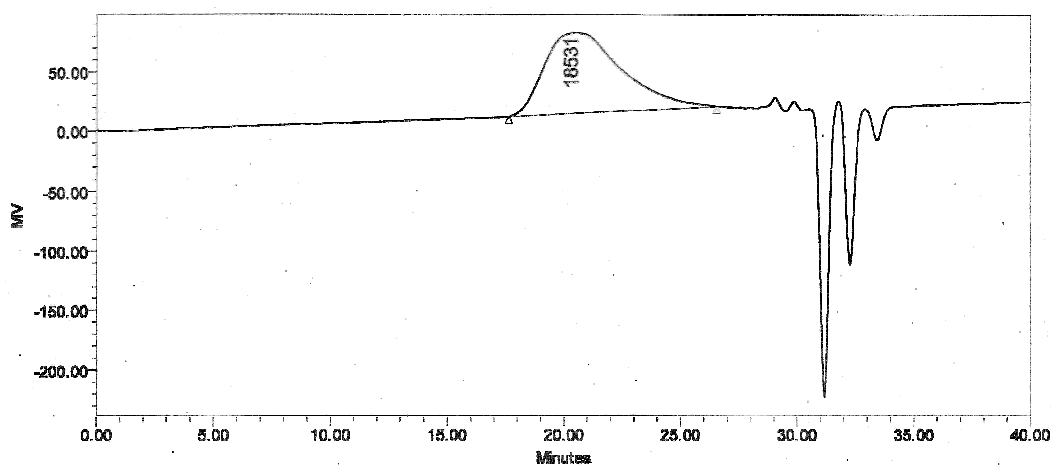


รูปที่ 14 ข. ¹H-NMR spectrum ของ GlyPLA(I)-B(1:3)

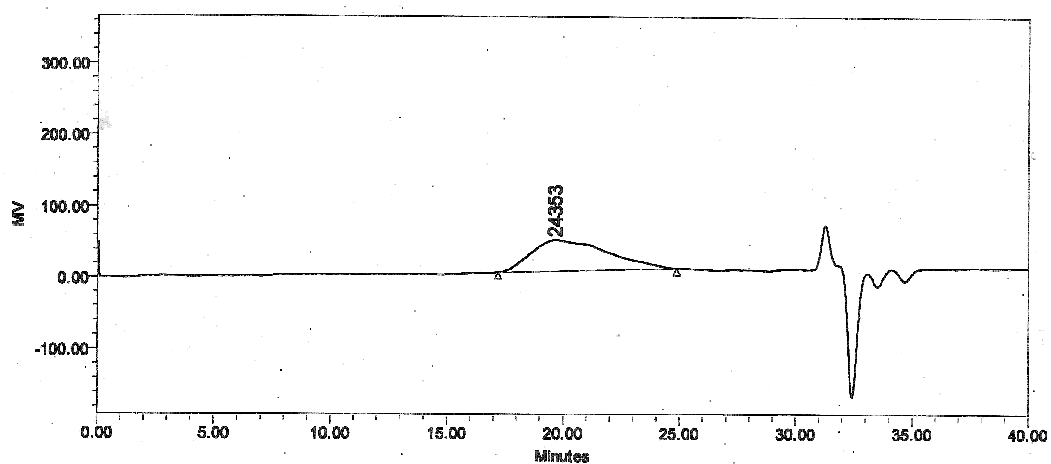
ภาคผนวก ค. : GPC Chromatogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค GPC



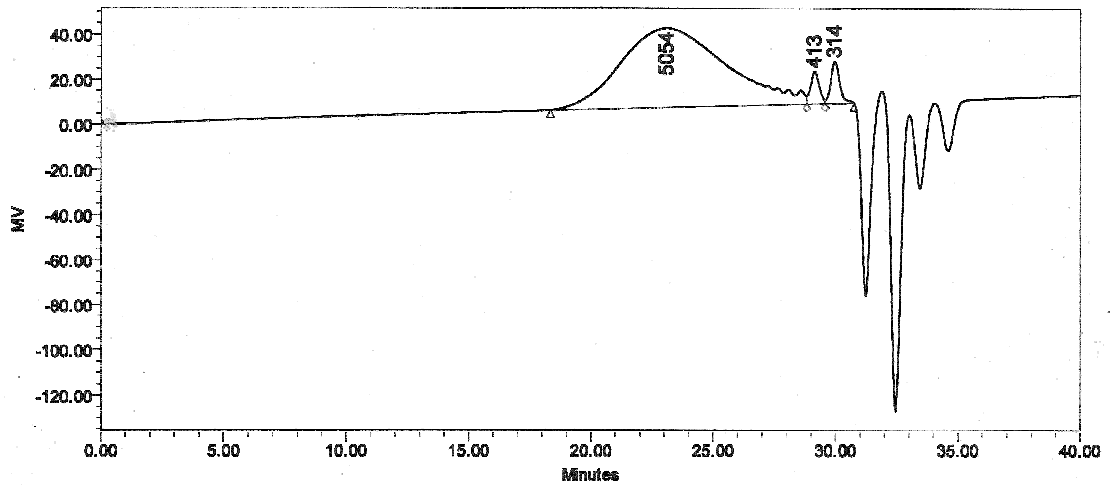
รูปที่ 1 ค. : GPC Chromatogram ของพอลิแล็คทิกแอซิดทางการค้า



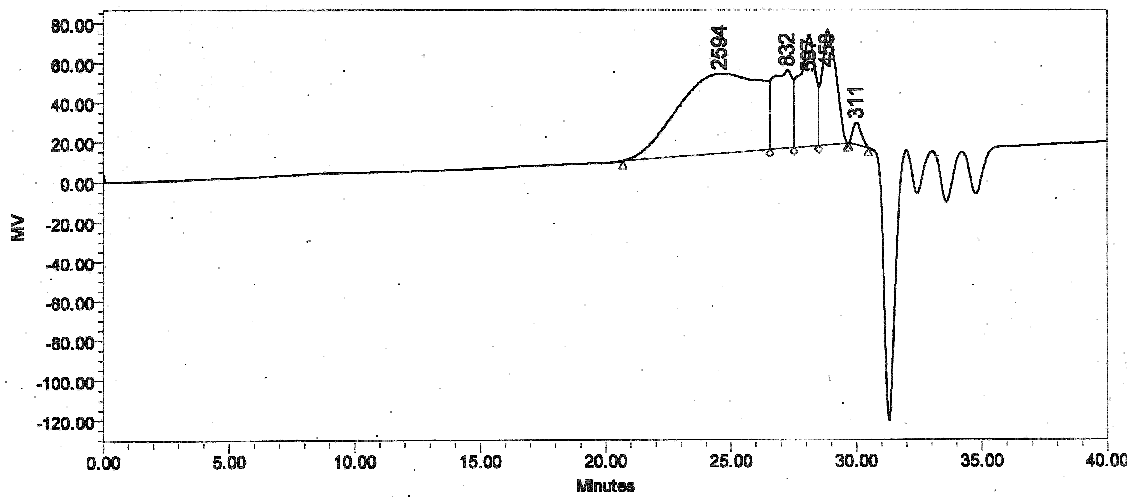
รูปที่ 2 ค. : GPC Chromatogram ของ GlyPLA(I)



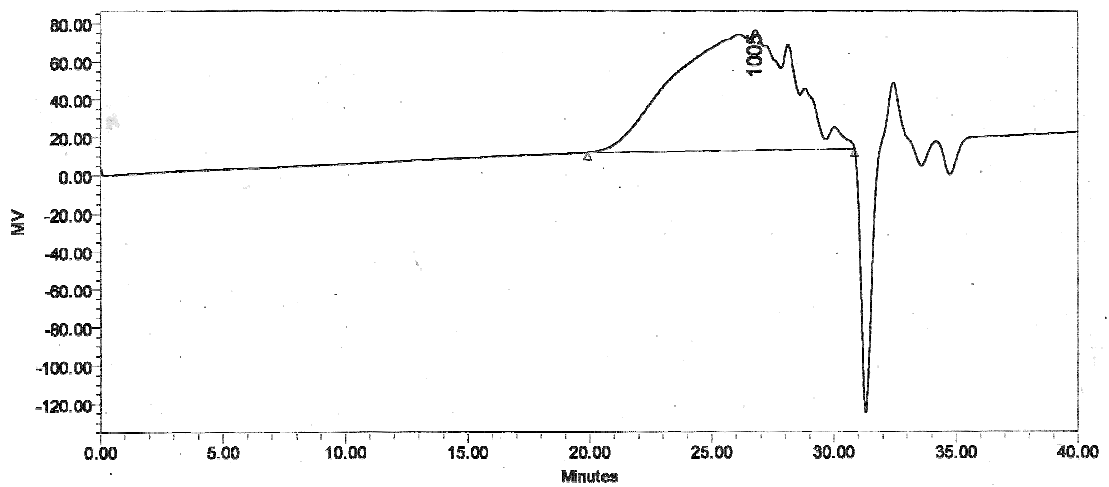
รูปที่ 3 ค. : GPC Chromatogram ของ GlyPLA(III)



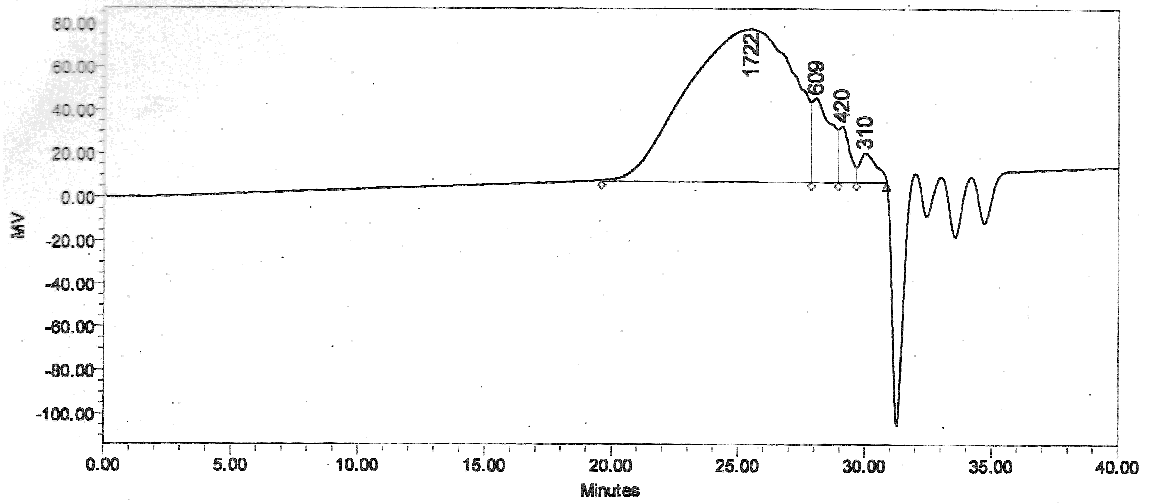
รูปที่ 4 ค. : GPC Chromatogram ของ GlyPLA(IV)



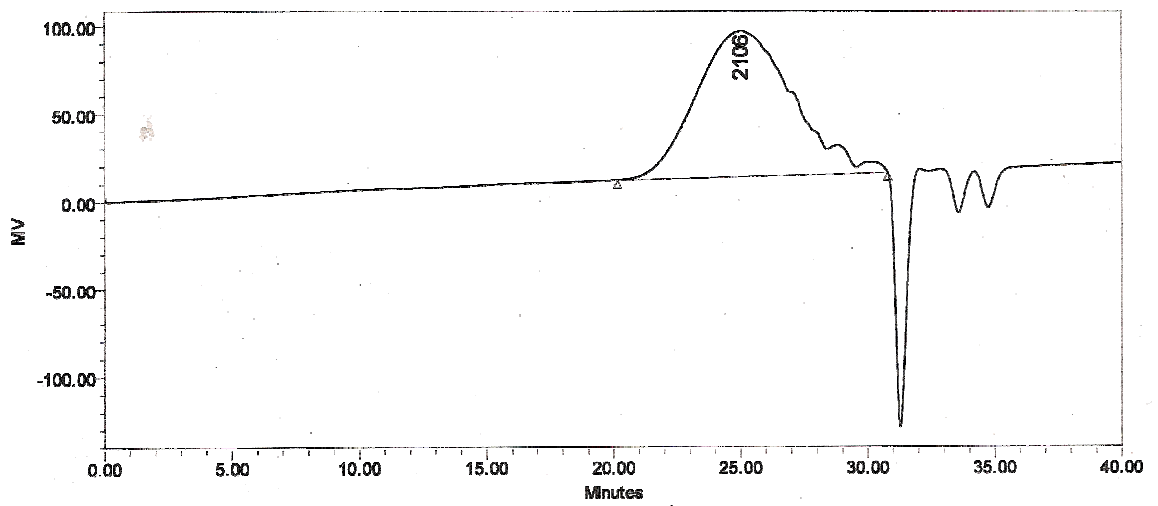
รูปที่ 5 ค. : GPC Chromatogram ของ GlyPLA(I)-BHET(1/1)



รูปที่ 6 ค. : GPC Chromatogram ของ GlyPLA(I)-BHET(1/2.5)



รูปที่ 7 ค. : GPC Chromatogram ของ GlyPLA(I)-BHET(1/3)



รูปที่ 8 ค. : GPC Chromatogram ของ GlyPLA(I)-BHET(1/3.5)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวภฤศดี สุขพ่วง เกิดวันที่ 22 มีนาคม 2527 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ จากคณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2548 หลังสำเร็จการศึกษาทำงานในตำแหน่งวิศวกร แผนกวางแผนการผลิต บริษัท วิริยะกิจอุตสาหกรรมพลาสติก จำกัด จังหวัด นครปฐม เป็นเวลา 1 ปี หลังจากนั้นศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย เมื่อภาคต้นปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายของปีการศึกษา 2551 รวมระยะเวลาในการศึกษา 2 ปี