

การสังเคราะห์ฟรีเคอเซอร์ของแล็กติกแอซิดและ  
บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟทาเลตที่เกิดการเชื่อมขวางได้

นางสาว สุนิตย์ พรานเนื้อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF CROSSLINKABLE LACTIC ACID AND  
BIS (2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE) PRECURSORS

Miss Sunit Prannuer

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 2009

Copyright of Chulalongkorn University



สุนิตย์ พรานเนื้อ : การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์ของแล็กติกแอซิดและบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต ที่เกิดการเชื่อมขวางได้. (SYNTHESIS OF CROSSLINKABLE LACTIC ACID AND BIS (2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE) PRECURSORS)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.มัณฑนา โอภาสประกาศิต, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม :  
ดร. อติยศสา เพ็ชรสุข, 92 หน้า

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้จากบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (BHET) และแล็กติกแอซิดเพื่อใช้ประโยชน์เป็นพอลิเอสเทอร์เชื่อมขวางที่สามารถย่อยสลายได้ พรีเคอร์เซอร์สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) กับ BHET ทางการค้า และแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ (Pre-LA) จากการเตรียม Pre-LA ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่างแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์และเอทิลีนไกลคอล (EG) 1-10% โดยโมล พบว่าอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น รวมถึงการเติมทินออกโทเอตส่งผลให้พรีพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณและปรับลำดับการเติม EG ให้เร็วขึ้น พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์มีค่าลดลง เมื่อนำ Pre-LA ไปเตรียมเป็นพรีเคอร์เซอร์ ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  แสดงให้เห็นว่าระดับการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยพันธะคู่ของ MAAH มีค่าระหว่าง 44 และ 95% ขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการ end-cap และชนิดของ Pre-LA โดย Pre-LA 8 และ 10 %EG ยังไม่สามารถเตรียมเป็นพรีเคอร์เซอร์ได้สำเร็จเนื่องจากเกิดปัญหาการเชื่อมขวางระหว่างทำปฏิกิริยา end-capping ในการเตรียม BHET-precursor พบว่าสามารถแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายของ BHET ได้ทั้งหมดด้วยพันธะคู่ของ MAAH เมื่อเตรียมที่  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วน BHET : MAAH เป็น 1 : 2.5 (โดยโมล) เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอร์เซอร์ที่ยังไม่ผ่านการบ่ม จะพบพีคการคายความร้อนที่แสดงถึงการ curing ใน LA-precursor 5 และ 6% EG และ BHET-precursor นอกจากนี้ยังพบว่า DSC เทอร์โมแกรมของ LA-precursor 1 2 และ 4% EG ไม่มีความแตกต่างกันทั้งก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อน โดยยังเห็นช่วงการหลอมเหลว จึงทำให้สรุปได้ว่ามีเพียง LA-precursor ที่เตรียมจากพรีพอลิเมอร์ด้วยปริมาณ EG ร้อยละ 5 – 6 และ BHET-precursor ที่สามารถพัฒนาเป็นเทอร์โมเซต จากการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วย TGA ของพรีเคอร์เซอร์ผสมระหว่าง LA-precursor และ BHET-precursor ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าสารตัวอย่าง (หลังการบ่มด้วยความร้อน) มีแนวโน้มให้โครงสร้างที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ BHET-precursor รวมถึงใช้ LA-precursor ที่เตรียมจากพรีพอลิเมอร์ที่ EG ปริมาณมากกว่า

ภาควิชา วัสดุศาสตร์.....

ลายมือชื่อ.....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา 2552.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 5072522523 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : LACTIC ACID / BHET / PLA / BENZOYL PEROXIDE /THERMOSETTING /  
COPOLYESTER

SUNIT PRANNUER : SYNTHESIS OF CROSSLINKABLE LACTIC ACID AND BIS  
(2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE)PRECURSORS. THESIS ADVISOR :  
ASST.PROF.MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : ATISA  
PETCHSUK, Ph.D., 92 pp.

This research is aimed to prepare crosslinkable precursors from bis (2-hydroxyethyl-terephthalate) (BHET) and lactic acid for use as degradable thermoset polyesters. Precursors had been synthesized from the reaction between methacrylic anhydride (MAAH) with commercial BHET and lactic acid prepolymers (Pre-LA). Pre-LAs were polymerized via polycondensation between lactic acid monomer and ethylene glycol (EG) 1-10% by mole. It was found that the increasing of reaction temperature and time, and the addition of tin octoate resulted in the higher molecular weight prepolymers. But the increasing of EG quantity and adding it earlier to the reaction caused prepolymers with the lower molecular weight. When Pre-LAs were used to prepare precursors, <sup>1</sup>H-NMR results indicated that degree of substitution of the hydroxyl groups with double bond of MAAH was ranging between 44 and 95%. This is dependant on end-capping conditions and Pre-LA types. The precursors from Pre-LA 8 and 10%EG had not been obtained since crosslinking processes were observed during the end-capping reaction. In the preparation of BHET-precursor, it was found that hydroxyl end-groups of BHET were totally replaced with double bonds of methacrylate groups by conducting at 120°C for 3 hrs with 1:2.5 molar ratio of BHET:MAAH. When investigating DSC thermograms of the uncured precursors, exothermic peaks of curing were observed in LA-precursor 5 and 6%EG, and BHET-precursor. Moreover, DSC thermograms characterized from LA-precursor 1% 2% and 4%EG showed no differs between the uncured and cured precursors which their melting peak were observed. Therefore, it can be concluded that the LA-precursors prepared from the prepolymers with EG 5 – 6% and the BHET-precursor are capable for developing as thermosetting polymer. From the thermal stability analysis by TGA of mixed precursors between the LA-precursors and the BHET-precursor at various ratios, the cured samples with the higher content of BHET-precursor and with the high-EG type LA-precursor tend to have the better thermal stability.

Department : Materials Science..... Student's Signature .....

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

Academic year : 2009..... Co-Advisor's signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นั้น เป็นเพราะได้รับคำแนะนำทางด้านวิชาการ ความเชื่อเฟื่องฟูทางด้านเครื่องมือ วัสดุดิบ และสถานที่สำหรับการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งได้รับความช่วยเหลือ และการแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิในด้านต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. ผศ. ดร. มัณฑนา โสภาประกาศิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหา และแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
2. ผศ. ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำแนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
3. ดร. อติตย์สา เพ็ชรสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
4. ผศ. ดร. นันทนา จิรธรรมนุกูล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
5. ผศ. ดร. ปกรณ์ โสภาประกาศิต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
6. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
7. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำหรับความอนุเคราะห์สถานที่ในการสังเคราะห์และการทดสอบด้วยเครื่อง  $^1\text{H-NMR}$  และ 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
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 พอลิแล็กติกแอซิด.....	3
2.1.1 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด.....	3
2.1.2 การนำไปใช้ประโยชน์ของพอลิแล็กติกแอซิด.....	3
2.1.3 กระบวนการผลิตพอลิแล็กติกแอซิด.....	4
2.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	5
2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	6
2.2.2 การนำไปใช้ประโยชน์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	7
2.2.3 การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	8
2.3 กระบวนการสังเคราะห์โคพอลิเอสเทอร์.....	10
2.3.1 พอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น.....	10
2.3.2 พอลิเมอไรเซชันแบบเติม.....	11
2.4 พลาสติกตามสมบัติทางความร้อน.....	11
2.4.1 เทอร์โมพลาสติก.....	11
2.4.2 เทอร์โมเซต.....	12

2.5 กลไกของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีแรดิคัล.....	13
2.5.1 อินินิทีเอชัน.....	13
2.5.2 โพรพาเกชัน.....	13
2.5.3 เทอร์มิเนชัน.....	14
2.6 เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์.....	15
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
3. การทดลอง.....	21
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	21
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	21
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	22
3.4 วิธีการทดลอง.....	22
3.4.1 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ของแล็กติกแอซิด.....	22
3.4.2 การสังเคราะห์พรีเคอเซอร์ชนิดเอสเทอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้.....	24
3.4.3 การเตรียมพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากเอสเทอร์พรีเคอเซอร์.....	26
3.5 การวิเคราะห์สมบัติผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้.....	26
3.5.1 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC.....	26
3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ .....	27
3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC.....	28
3.5.4 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA.....	29
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	30
4.1 พรีพอลิเมอร์ของแล็กติกแอซิด.....	30
4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ เวลา ลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอล (1%โดยโมล) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่นอกโทเอตต่อน้ำหนักโมเลกุล และเสถียรภาพทางความร้อนของพรีพอลิเมอร์.....	30
4.1.2 อิทธิพลของปริมาณเอทิลีนไกลคอลต่อน้ำหนักโมเลกุล และสมบัติทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์.....	33
4.2 เอสเทอร์พรีเคอเซอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้.....	38
4.2.1 บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟแทเลตพรีเคอเซอร์.....	38
4.2.2 แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์.....	39
4.3 สมบัติทางความร้อนของเอสเทอร์พรีเคอเซอร์.....	43



5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	56
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	56
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	57
รายการอ้างอิง .....	58
ภาคผนวก .....	60
ภาคผนวก ก. : เปอร์เซ็นต์ผลผลิตจากการทดลอง.....	61
ภาคผนวก ข. : GPC Chromatogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค GPC.....	63
ภาคผนวก ค. : <sup>1</sup> H-NMR spectra ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค <sup>1</sup> H-NMR.....	66
ภาคผนวก ง. : DSC thromatogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค DSC.....	74
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	92

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	ความแตกต่างระหว่างเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต.....	12
ตารางที่ 3.1	สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วย เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1 โดยโมล โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ เวลา ลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอลและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทินออกโทเขต.....	23
ตารางที่ 3.2	สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วย เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1-10 โดยโมล โดยเติมเอทิลีนไกลคอล ก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง.....	24
ตารางที่ 3.3	ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาและอัตราส่วนผสมระหว่าง พรีเคอเซอร์จาก BHET และ Pre-LA (ชุดที่ 1 และ 2) ที่ใช้สำหรับเตรียมพอลิเมอร์เชื่อมขวาง.....	26
ตารางที่ 4.1	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $\overline{M}_n$ ) ของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์.....	31
ตารางที่ 4.2	คุณสมบัติของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่สัมพันธ์กับ ร้อยละน้ำหนักคงเหลือ 90 และ 50 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA.....	32
ตารางที่ 4.3	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและสมบัติทางความร้อนของ แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่ใช้เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1-10 โดยโมล.....	34
ตารางที่ 4.4	ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) และลักษณะทางกายภาพของ แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์.....	42

## สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1	แบคทีเรีย <i>Lactobacillus brevis</i> . ที่ใช้หมักแป้งเพื่อผลิตแล็กติกแอซิด.....	5
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับกรดเทรฟเทอริก.....	6
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่างไดเมทิลเทรฟเทอริกและเอทิลีนไกลคอล.....	6
รูปที่ 2.4	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทรฟเทอริก.....	7
รูปที่ 2.5	การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทรฟเทอริกด้วยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิส.....	8
รูปที่ 2.6	การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทรฟเทอริกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส.....	9
รูปที่ 2.7	การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทรฟเทอริกด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส.....	9
รูปที่ 2.8	การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทรฟเทอริกด้วยปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน.....	10
รูปที่ 2.9	แบบจำลองกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ไซคลิกแบบควบแน่น.....	10
รูปที่ 2.10	ปฏิกิริยาอินิทิเอชันด้วยการกำเนิดฟรีเรดิคัลจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	13
รูปที่ 2.11	ปฏิกิริยาอินิทิเอชันด้วยฟรีเรดิคัลทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์.....	13
รูปที่ 2.12	ปฏิกิริยาไปรพาเกชันด้วยฟรีเรดิคัลทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์.....	14
รูปที่ 2.13	ปฏิกิริยาเทอร์มิเนชันด้วยการรวมตัวของโซ่ฟรีเรดิคัล.....	14
รูปที่ 2.14	ปฏิกิริยาเทอร์มิเนชันด้วยการแตกตัวของโซ่ฟรีเรดิคัล.....	15
รูปที่ 2.15	ปฏิกิริยาการแตกตัวของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์.....	16
รูปที่ 2.16	โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทรฟเทอริกโคแล็กติกแอซิด (PET-PLLA).....	18
รูปที่ 2.17	ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไซคลิกแบบเปิดวงของแล็กไทด์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	19
รูปที่ 2.18	การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์เชื่อมขวางจากฟรีเคอเซอร์ชนิดต่างๆ ที่เตรียมโดย Helminen และคณะ.....	20
รูปที่ 3.1	อุปกรณ์การติดตั้งสำหรับสังเคราะห์ Pre-LA.....	23
รูปที่ 3.2	การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์เอสเทอร์ฟรีเคอเซอร์.....	25
รูปที่ 3.3	เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC).....	27
รูปที่ 3.4	เครื่อง Proton Nuclear magnetic resonance ( <sup>1</sup> H-NMR).....	27
รูปที่ 3.5	เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC).....	28
รูปที่ 3.6	(ก) เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) และ (ข) Alumina crucible.....	29
รูปที่ 4.1	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของแล็กติกแอซิด พรีพอลิเมอร์ batch 4-8 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA.....	32

รูปที่ 4.2	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่ใช้ เอทิลีนไกลคอล; (ก) ร้อยละ 1-5 และ (ข) ร้อยละ 6-10 โดยโมล.....	33
รูปที่ 4.3	DSC เทอร์โมแกรมของ Pre-LA ชุดที่ 1 ที่วิเคราะห์จาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....	35
รูปที่ 4.4	DSC เทอร์โมแกรมของ Pre-LA ชุดที่ 2 ที่วิเคราะห์จาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....	36
รูปที่ 4.5	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ของ Pre-LA ชุดที่ 1 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA.....	37
รูปที่ 4.6	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ของ Pre-LA ชุดที่ 2 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA.....	37
รูปที่ 4.7	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ; (ก) BHET มอนอเมอร์ และ (ข) BHET พรีเคอร์เซอร์.....	38
รูปที่ 4.8	ปฏิกิริยาระหว่าง BHET กับ MAAH และโครงสร้างเคมีของ BHET พรีเคอร์เซอร์....	39
รูปที่ 4.9	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ; (ก) Pre-LA(1%EG) และ (ข) แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์.....	40
รูปที่ 4.10	ปฏิกิริยาระหว่างแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์กับ MAAH และโครงสร้างเคมีของแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์.....	40
รูปที่ 4.11	DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ (ก) LA-precursor(1%EG) (95%DS) และ (ข) LA-precursor(5%EG) (72%DS) เปรียบเทียบระหว่างก่อน (---) และหลัง (___) การบ่มด้วยความร้อน.....	44
รูปที่ 4.12	DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ (ก) LA-precursor(2%EG) (61%DS) (ข) LA-precursor(4%EG) (62%DS) และ (ค) LA-precursor(6%EG) (44%DS) เปรียบเทียบระหว่าง ก่อน (---) และหลัง (___) การบ่มด้วยความร้อน.....	45
รูปที่ 4.13	DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ BHET precursor เปรียบเทียบระหว่างก่อน (---) และหลัง (___) การบ่มด้วยความร้อน.....	46

รูปที่ 4.14	DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน ที่เตรียมจาก LA- Precursor(1%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....47	47
รูปที่ 4.15	DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน ที่เตรียมจาก LA- Precursor(2%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....48	48
รูปที่ 4.16	DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน ที่เตรียมจาก LA- Precursor(4%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....49	49
รูปที่ 4.17	DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน ที่เตรียมจาก LA- Precursor(5%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....50	50
รูปที่ 4.18	DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน ที่เตรียมจาก LA- Precursor(6%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....51	51
รูปที่ 4.19	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีพอลิเมอร์ที่ใช้เตรียมพรีเคอเซอร์ (...) เปรียบเทียบกับพรีเคอเซอร์ทั้งก่อน (---) และหลัง (___) บ่มด้วยความร้อน ของ LA-precursor ที่เตรียมจาก Pre-LA ด้วย EG ปริมาณ (ก) 1% (ข) 2% (ค) 4% (ง) 5% (จ) 6% และ (ฉ) BHET precursor.....53	53
รูปที่ 4.20	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อน.....54	54
รูปที่ 4.21	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อน ที่เตรียมจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 3:1 .....54	54

- รูปที่ 4.22 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส)  
ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพีรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อน  
ที่เตรียมจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 1:1 .....55
- รูปที่ 4.23 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส)  
ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพีรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อน  
ที่เตรียมจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 1:3 .....55

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

พลาสติกเข้ามามีบทบาทในการดำรงชีวิตของมนุษย์เป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความทนทาน น้ำหนักเบา ราคาประหยัด มีขอบเขตการใช้งานกว้าง อีกทั้งสามารถผลิตให้มีสมบัติตามต้องการได้ ทำให้ปริมาณการใช้งานพลาสติกมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ปัญหาหลักที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานวัสดุประเภทดังกล่าว คือพลาสติกส่วนใหญ่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่เป็นผลิตภัณฑ์ของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งผลิตจากน้ำมันดิบที่ได้จากการทับถมของซากสิ่งมีชีวิตนับพันล้านปี ที่ปัจจุบันมีราคาเพิ่มสูงขึ้นและอาจหมดไปในไม่ช้า นอกจากนี้พลาสติกยังเฉื่อยต่อสภาพแวดล้อม ทำให้ไม่สามารถสลายตัวได้ง่ายหรือเร็วเท่ากับวัสดุจากธรรมชาติ

แนวทางที่เป็นไปได้สำหรับแก้ปัญหาที่เกิดจากการใช้งานพลาสติกในปัจจุบัน คือ การลดการใช้ (Reduce) การนำกลับมาใช้ใหม่ (Reuse) และการรีไซเคิล (Recycle) แต่วิธีการเหล่านี้ยังเป็นการแก้ปัญหาที่ปลายเหตุและไม่ทันกับอัตราการใช้งานที่เพิ่มมากขึ้น การกำจัดขยะพลาสติกด้วยวิธีที่ใช้ในปัจจุบัน ก็ก่อให้เกิดปัญหา เช่น การรั่วไหลของสารพิษลงสู่แหล่งน้ำ หรือการเกิดก๊าซจากการเผาไหม้ที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ดังนั้นปัจจุบันแนวคิดการใช้งานพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้หลังการใช้งานจึงกำลังได้รับความนิยม

พอลิแล็กติกแอซิดได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายในขณะนี้ เพราะสามารถสังเคราะห์จากแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ที่ผลิตได้จากกระบวนการหมักบ่มวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ ด้วยความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมของพอลิเมอร์ชนิดนี้ ทำให้มีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาเทอร์โมพลาสติกจากแล็กติกแอซิด ไม่ว่าจะเป็นการศึกษาอิทธิพลของภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น และกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง การเตรียมพอลิเมอร์ผสมนาโนคอมพาวด์เพื่อปรับปรุงสมบัติให้เหมาะสมสำหรับใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น รวมทั้งการสังเคราะห์โดยใช้โคมอนอเมอร์ เช่น แอลิฟาทิก-แอโรแมติกโคพอลิเอสเทอร์ เพื่อผนวกสมบัติที่สามารถแตกตัวได้ง่ายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิแล็กติกแอซิดกับสมบัติทางกายภาพที่ดีของพอลิแอโรแมติกเอสเทอร์

อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ศึกษาเพื่อพัฒนาแล็กติกแอซิดเป็นเทอร์โมเซตนั้นมียุคก่อนข้างน้อย และเนื่องจากแอลิฟาทิกพอลิเอสเทอร์โดยทั่วไปมีสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าแอโรแมติกพอลิเอสเทอร์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นเพื่อเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการ

เชื่อมขวางได้จากบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟทาเลต (BHET) และแล็กติกแอซิดเพื่อใช้ประโยชน์เป็นพอลิเอสเทอร์เชื่อมขวางที่สามารถย่อยสลายได้ โดยพรีเคอร์เซอร์สังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) กับ BHET ทางการค้าและแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ (Pre-LA) ทั้งนี้ Pre-LA สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่างแล็กติก-แอซิดมอนอเมอร์และเอทิลีนไกลคอล โดยมีวัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัยดังนี้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาโครงสร้างเคมีของ Pre-LA ที่เตรียมได้ต่อความเป็นไปได้ในการพัฒนาเป็นพรีเคอร์เซอร์ที่มีโครงสร้างที่เกิดการเชื่อมขวางได้

1.2.2 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่มีโครงสร้างที่เกิดการเชื่อมขวางได้จากบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟทาเลต

1.2.3 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมระหว่างแล็กติกแอซิดและบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟทาเลตพรีเคอร์เซอร์ที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของเอสเทอร์พรีเคอร์เซอร์ผสมหลังการบ่ม

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลา ปริมาณและลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอล รวมถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทินออกไซด์ ต่อน้ำหนักโมเลกุลและเสถียรภาพทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาลิซิส (TGA) ตามลำดับ

1.3.2 สังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์ชนิดเอสเทอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้จากแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์และ BHET โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนผสมระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของสารตั้งต้นชนิดเอสเทอร์ต่อเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์

1.3.3 ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้และคำนวณระดับการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วย NMR

1.3.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพรีพอลิเมอร์เปรียบเทียบกับของพรีเคอร์เซอร์ก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อน รวมถึงอิทธิพลของอัตราส่วนผสมระหว่างแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ต่อ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่ 1:0 3:1 1:1 1:3 และ 0:1 ต่อสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการบ่มด้วยความร้อน โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) และ TGA



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 พอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic acid ; PLA)

พอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic Acid) หรือพอลิแล็กไทด์ (Polylactide) เป็นพอลิเอสเตอร์ประเภทที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ แล็กติกแอซิด (Lactic acid,  $C_3H_6O_3$ ) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ของพอลิเมอร์ชนิดนี้ สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักแป้งด้วยจุลินทรีย์ โดยใช้สารตั้งต้นชนิดที่ปลูกทดแทนใหม่ได้เป็นวัตถุดิบ ได้แก่ พืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น [1]

##### 2.1.1 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด [1]

PLA มีลักษณะใส มีความแวววาวสูง สามารถกักกันกลิ่นและรสชาติได้ดี รวมถึงมีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง แต่ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี มีความคงทนต่อการกระแทก (impact strength) ต่ำ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) ที่ไม่มีสารเติมแต่ง และสมบัติความแข็ง ความคงทนต่อการกระแทก และความยืดหยุ่น ยังใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) อย่างไรก็ตามสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลทางกายภาพ ทางเคมี และทางความร้อนให้ใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีน (PE) หรือพอลิพรอพิลีน (PP) ได้ โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นหรือการต่อสายโซ่กับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีกว่า ซึ่งจะช่วยให้ PLA สามารถแทนที่พอลิโพลีเอทิลีนที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ในการใช้งานทั่วไปแล้ว

PLA สามารถย่อยสลายได้ดีในโรงหมักขยะอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ( $T_g$ ) ของ PLA แต่จะไม่ย่อยสลายทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่า การย่อยสลายเกิดขึ้นด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสที่พันธะเอสเทอร์ ทำให้เกิดการแตกตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ไปเป็นแล็กติกแอซิด ซึ่งกระบวนการย่อยสลายนี้เกิดขึ้นได้ทั้งภายในร่างกายหรือในสภาวะนอกร่างกายของสิ่งมีชีวิต

##### 2.1.2 การนำไปใช้ประโยชน์ของพอลิแล็กติกแอซิด [1]

พอลิแล็กติกแอซิดสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน ได้แก่

2.1.2.1 ด้านการแพทย์ เช่น ไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตรา

และระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (biocompatible) และสามารถถูกดูดซึม (bioresorbable) ได้โดยระบบชีวภาพในร่างกาย จึงทำให้พอลิแล็กติกแอซิดเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับงานทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้ทางด้านนี้มานานกว่า 2 ทศวรรษ

2.1.2.2 ด้านการเกษตร เช่น ภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามเวลาที่กำหนด

2.1.2.3 ด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้ง ภาชนะบรรจุอาหาร ขวดน้ำ ถุงพลาสติก กล่องโฟม ฟิล์มสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟมกันกระแทก สารเคลือบภาชนะกระดาษ

2.1.2.4 ด้านเส้นใยและแผ่นผ้าแบบ non-woven เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่ม เส้นใยสำหรับบรรจุในเครื่องนอน

2.1.2.5 ด้านยานยนต์ เช่น อุปกรณ์ลดแรงกระแทก (bumpers) แผ่นรองพื้น (floor mats) และอุปกรณ์ตกแต่งภายใน

2.1.2.6 ด้านอิเล็กทรอนิกส์และการสื่อสาร เช่น ชิ้นส่วนประกอบในโทรศัพท์มือถือ ชิ้นส่วนประกอบในคอมพิวเตอร์ แผ่นซีดี

2.1.2.7 อื่นๆ เช่น อุปกรณ์เครื่องเขียน บัตรพลาสติก ผลิตภัณฑ์ใช้ในบ้านเรือน สารเคลือบกระดาษ สารยึดติด ท่อพลาสติกชั่วคราว

### 2.1.3 กระบวนการผลิตพอลิแล็กติกแอซิด (PLA)

เริ่มต้นจากขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ โดยการปลูกพืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น ซึ่งใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) และน้ำ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชได้ผลผลิตเป็นแป้ง จากนั้นจึงนำเอาแป้งมาผ่านกระบวนการหมักบ่มโดยใช้จุลินทรีย์เฉพาะ เช่น *Lactobacillus brevis*. (รูปที่ 2.1) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดทำได้ด้วย 2 กระบวนการหลัก คือ กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) และกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization) โดยนิยมเรียกชื่อต่างกัน กล่าวคือ พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการแรกมักจะเรียกว่า พอลิแล็กติกแอซิด ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการนี้ เริ่มต้นจากการใช้แล็กติกแอซิดซึ่งเกิดปฏิกิริยากันแล้วเชื่อมต่อไปเป็นสายโซ่ยาวพอลิแล็กติกแอซิด เนื่องจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นเป็นปฏิกิริยาที่สมดุล (equilibrium reaction) ซึ่งการกำจัดน้ำที่ได้ระหว่างการสังเคราะห์เป็นสายโซ่ยาวพอลิเมอร์ออกให้หมดจึงเป็นเรื่องยาก จึงส่งผลถึงข้อจำกัดของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ สำหรับกระบวนการที่สองจะมีการเปลี่ยนแล็กติกแอซิด โดยปฏิกิริยาการรวมตัวของแล็กติกแอซิด 2 โมเลกุล แล้วเกิดเป็น

สารประกอบแบบวงที่มีชื่อว่าแล็กไทด์ (Lactide) จากนั้นวงแหวนแล็กไทด์เกิดปฏิกิริยาการเปิดวง แล้วเชื่อมต่อไปเป็นสายโซ่ยาวพอลิแล็กไทด์ โดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบดีบุก ได้แก่ ทินออกไซด์ (tin(II)octoate) จะได้พอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง



รูปที่ 2.1 แบคทีเรีย *Lactobacillus brevis* ที่ใช้หมักแป้งเพื่อผลิตแล็กติกแอซิด [2]

## 2.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate ; PET) [3]

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นพอลิเมอร์แข็งเกร็งไม่มีสี เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์แบบเส้นที่มีโครงสร้างสม่ำเสมอ โมเลกุลจัดเรียงตัวเป็นระเบียบและมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูง โครงสร้างเป็นแบบ Biaxial Orientation ซึ่งเป็นการจัดเรียงโมเลกุลทั้งแนวตั้ง และแนวนอน คล้ายร่างแห พอลิเมอร์นี้จึงมีความเป็นผลึกสูง มีจุดหลอมตัว 265 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี ๓ คุณสมบัติ

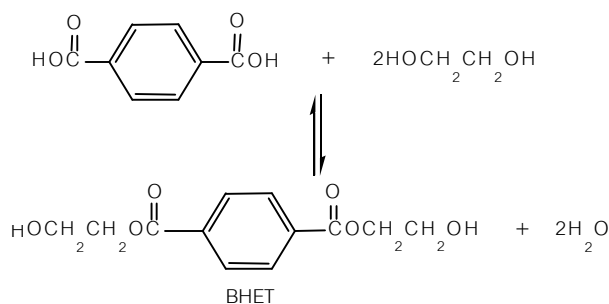
เนื่องจากพอลิเมอร์นี้มีความเป็นผลึกสูงและมีหมู่ที่มีสภาพขั้ว ( $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ ) ภายในโมเลกุล จึงละลายได้ที่อุณหภูมิห้องเฉพาะในตัวทำละลายที่สามารถให้โปรตอน ได้แก่ คลอริเนตและฟลูออริเนต อะซิติคอะซิด (เช่น  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ,  $\text{F}_3\text{CCOOH}$ ) ฟีนอลและกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิดที่อุณหภูมิสูง เช่น แอนนิโซล อะโรแมติกคีโตน ไดบิวทิลเทเรฟทาเลต และไดเมทิลซัลโฟน เป็นต้น

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตสามารถสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างกรดเทเรฟทาติกและเอทิลีนไกลคอล หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล

### 2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

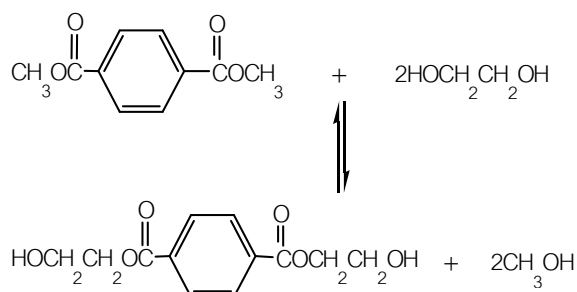
ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

2.2.1.1 เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนไกลคอล (EG) กับกรดเทเรฟทาแล็ก (TPA) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ คือบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis (2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET] และมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.2



#### รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับกรดเทเรฟทาแล็ก

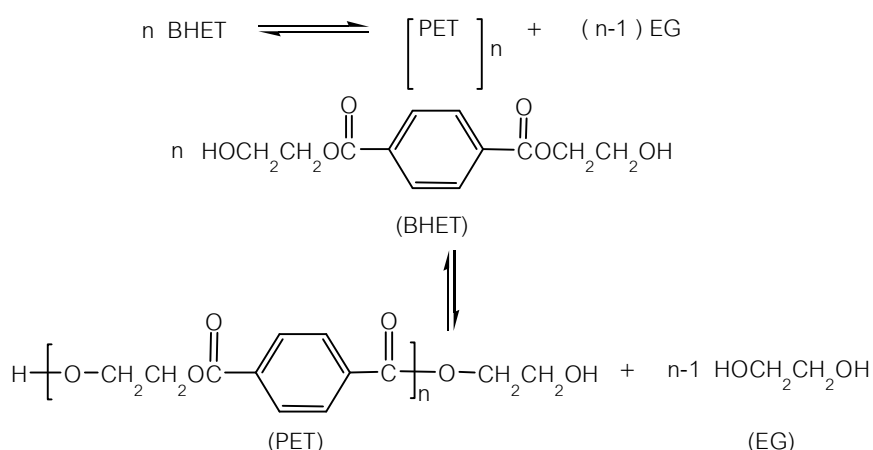
หรือปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล ซึ่งจะได้อเมทานอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.3



#### รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล

น้ำหรือเมทานอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดออกไปเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด

2.2.1.2 ให้ความร้อนกับของผสมซึ่งได้จากขั้นแรกที่อุณหภูมิ 270-285 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตจากปฏิกิริยา คือ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและเอทิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.4



**รูปที่ 2.4** ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

เนื่องจากปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้ จึงต้องกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากกระบวนการอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพื่อนำไปใช้งานต่อไป

## 2.2.2 การนำไปใช้งานของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

PET ที่ใช้ทำขวดมักเป็นโคพอลิเมอร์ซึ่งผลิตจากไกลคอลมากกว่า 1 ชนิด และ/หรือกรดไอบีติกมากกว่า 1 ชนิด ที่เรียกว่า “PETG” เช่น การใช้กรดไอโซฟทาสิก (isophthalic acid, IPA) เป็นโคมอนอเมอร์ร่วมกับ TPA และใช้ไซโคลเฮกเซนไดเมทานอล (cyclohexane dimethanol, CHDH) ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) ร่วมกับ EG เป็นต้น มีผลทำให้ความสม่ำเสมอของโครงสร้างลดลง จึงมีลักษณะเป็นอสัณฐานมากขึ้น บรรจุภัณฑ์จาก PET มีการนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะใสและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น สามารถใช้ในงานเป่างานอัดรีดและใช้ทำฟิล์ม เช่น ผลิตขวดน้ำมันพืช ขวดน้ำดื่ม บรรจุภัณฑ์อาหาร ยาและสารเคมี เป็นต้น ด้วยข้อดีต่างๆ ดังนี้

2.2.2.1 มีความทนแรงกระแทก และการตกกระทบได้ดี จึงมีความปลอดภัยในการใช้งาน การรับน้ำหนักด้านบนสำหรับการเก็บ การบรรจุ และการปิดฝา

2.2.2.2 สามารถเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงได้อย่างปลอดภัย โดยไม่รั่วและไม่ระเบิด และขวด PET ก็ยังสามารถเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าพลาสติกอื่นๆ

2.2.2.3 มีน้ำหนักเบาและมีความใส

2.2.2.4 ไม่ทำให้รสชาติของเครื่องดื่มเสียไป

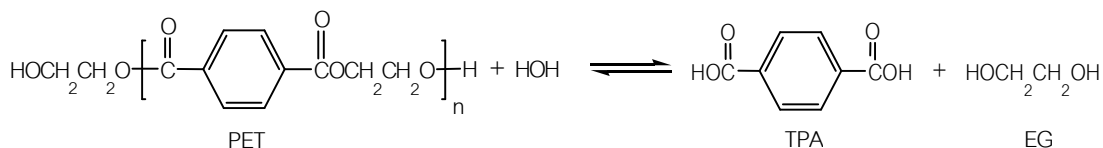
2.2.2.5 ปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัส



ซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการสามารถละลายน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ยาก ทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย

### 2.2.3.2.2 ปฏิกริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis reaction)

PET สามารถรีไซเคิลทางเคมีในสถานะที่มีน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาบางชนิดร่วมด้วย หรือใช้สภาวะการย่อยสลายที่ค่อนข้างรุนแรง เช่น ใช้อุณหภูมิและความดันที่สูง โดยปฏิกริยาแสดงได้ดังรูปที่ 2.6

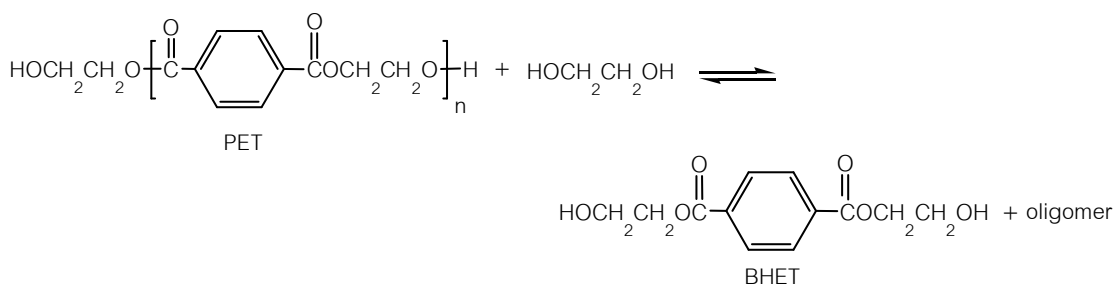


รูปที่ 2.6 การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยปฏิกริยาไฮโดรลิซิส

ซึ่งถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยาจะเรียกว่า “ปฏิกริยาแอซิดไฮโดรลิซิส” (acid hydrolysis) หรือถ้าใช้สารอัลคาไลน์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกว่า “ปฏิกริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิส” (alkaline hydrolysis) ผลผลิตทันทีที่ได้จากปฏิกริยาไฮโดรลิซิสคือกรดเทเรฟทาเลกและเอทิลีนไกลคอล ทั้งนี้กรดเทเรฟทาเลกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่กระบวนการไฮโดรลิซิส มีข้อเสียหลายประการ เช่น การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล

### 2.2.3.2.3 ปฏิกริยาไกลโคลิซิส (Glycolysis reaction)

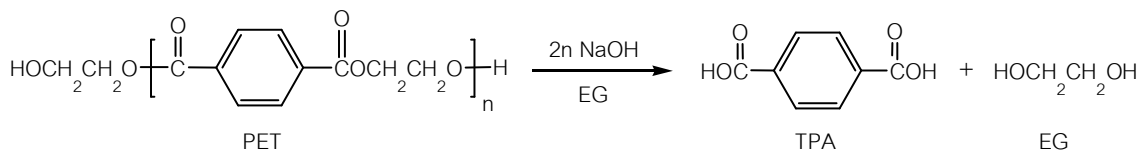
การย่อยสลายขวด PET ด้วยปฏิกริยาไกลโคลิซิสเป็นการนำไกลคอล เช่นเอทิลีนไกลคอล และโพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลายที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเช่นซิงค์แอซิเตต (zinc acetate) ผลที่ได้จากปฏิกริยา เช่น BHET และโอลิโกเมอร์ (2-10 mers) ซึ่งแสดงได้ตามรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยปฏิกริยาไกลโคลิซิส

#### 2.2.3.2.4 ปฏิกริยาอัลคาไลไนต์คอมโพสิชัน (Alkali decomposition)

การย่อยสลายขวด PET ด้วยปฏิกริยาอัลคาไลไนต์คอมโพสิชัน โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกริยา ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง ข้อดีของวิธีนี้คือสามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกริยาคือกรดเทเรฟทาเลติกและเอทิลีนไกลคอล ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยปฏิกริยาอัลคาไลไนต์คอมโพสิชัน

โดยทั่วไปพอลิเอลิฟติกเอสเทอร์ เช่น พอลิแล็กติกแอซิด สามารถแตกตัวได้ง่ายด้วยปฏิกริยาไฮโดรลิซิส รวมถึงมีสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนที่ด้อยกว่าพอลิเอโรแมติกเอสเทอร์ เช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ดังนั้นเพื่อผนวกสมบัติที่ดีของพอลิเอสเทอร์ทั้งสอง โดยทำการสังเคราะห์โคพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ชนิดเอลิฟติก-เอโรแมติกโคพอลิเอสเทอร์ (aliphatic-aromatic copolyester) ซึ่งความสามารถในการย่อยสลายและสมบัติทางกายภาพสามารถควบคุมหรือปรับเปลี่ยนโครงสร้างเคมี อัตราส่วนของเอสเทอร์ทั้งสองและสัณฐานวิทยาของโคพอลิเมอร์ดังกล่าว

### 2.3 กระบวนการสังเคราะห์โคพอลิเอสเทอร์

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์สามารถผลิตพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่แตกต่างกันได้มากมาย โดยพอลิเมอร์ที่ได้จะมีสมบัติระหว่างพอลิเมอร์สองชนิด สามารถสังเคราะห์ได้โดยการเปลี่ยนชนิดหรืออัตราส่วนของมอนอเมอร์ ซึ่งการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ด้วยปฏิกริยา 2 วิธี ดังนี้

#### 2.3.1 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น

โดยมอนอเมอร์จะทำปฏิกริยาแบบเป็นขั้นๆที่เรียกว่า “Step-Reaction Polymerization” โดยมอนอเมอร์จะมีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ เช่น  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  โดยที่อาจจะเป็น A-A + B-B หรือ A-B + A-B เมื่อ A และ B เป็นหมู่ฟังก์ชันที่เข้าทำปฏิกริยากัน และมีโมเลกุลเล็กอื่นหลุดออกมาด้วย ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แบบจำลองกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น



โดยโครงสร้างของโคพอลิเมอร์จะมีลักษณะที่ได้แตกต่างกันไป ดังนี้

2.3.1.1 โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (Random Copolymer) มีการเรียงตัวแบบสุ่มหรือไม่มีระเบียบ เช่น

ABABBBAAABA

2.3.1.2 โคพอลิเมอร์แบบสลับ (Alternating Copolymer) มีการเรียงตัวแบบสลับไปมา ได้แก่

ABABABABAB

2.3.1.3 โคพอลิเมอร์แบบช่วง (Block Copolymer) มีการเรียงตัวเป็นช่วงยาวๆ เช่น

AAA-BBB-AAA

2.3.1.4 โคพอลิเมอร์แบบกราฟท์ (Graft Copolymer) มีกิ่งก้านของมอนอเมอร์อีกชนิด เช่น

AAAAAAAAAAAAA

B B

B B

### 2.3.2 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติม

เป็นการเติมมอนอเมอร์เข้าไปเรื่อยๆไม่มี by-product และเกิดปฏิกิริยาแบบลูกโซ่ (Chain-Reaction Polymerization) มอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาแบบนี้จะมีพันธะคู่ เรียกว่า vinyl monomer เช่น ethylene, propylene, butadiene และ vinyl chloride

## 2.4 พลาสติกตามสมบัติทางความร้อน

สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

### 2.4.1 เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) [5]

พอลิเมอร์ประเภทนี้มีโครงสร้างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นแบบเส้นตรงหรือแบบกิ่งสั้นๆ สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายบางชนิด เมื่อได้รับความร้อนจะอ่อนตัวและหลอมเหลวเป็นของเหลวหนืด เนื่องจากโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่พันกันอยู่สามารถเคลื่อนที่ผ่านกันไปได้ง่ายขึ้นเมื่อได้รับความร้อน และเมื่อเย็นตัวลงก็จะแข็งตัว ซึ่งการหลอมเหลวและเย็นตัวนี้ สามารถเกิดกลับไปกลับมาได้โดยไม่ทำให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพ หรือโครงสร้างของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงมากนัก พลาสติกประเภทนี้สามารถขึ้นรูปโดยการฉีดขณะที่พลาสติกถูกทำให้อ่อนตัวและไหลได้ด้วยความร้อนและความดันเข้าไปในแม่แบบที่มีช่องว่างเป็นรูปร่างตามต้องการ ภายหลังจากที่พลาสติกไหลเข้าจนเต็มแม่พิมพ์จะถูกทำให้เย็นตัวและถอดออกจากแม่พิมพ์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีรูปร่างตามต้องการ สามารถนำไปใช้งานได้ เมื่อใช้เสร็จแล้วสามารถนำกลับมารีไซเคิลได้โดยการบด และหลอมด้วยความร้อนเพื่อขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ได้อีก แต่พลาสติกประเภทนี้มี

ข้อเสียและขีดจำกัดของการใช้งาน คือไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ เพราะอาจเกิดการบิดเบี้ยวหรือเสียรูปทรงไป ตัวอย่างเช่นขวดน้ำดื่มไม่เหมาะสำหรับใช้บรรจุน้ำร้อนจัด

#### 2.4.2 เทอร์โมเซต (Thermoset) [5]

พอลิเมอร์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นแบบร่างแห ซึ่งจะหลอมเหลวได้ในขั้นตอนการขึ้นรูปครั้งแรกเท่านั้น ซึ่งในขั้นตอนนี้จะมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ทำให้พอลิเมอร์มีรูปร่างที่ถาวร ไม่สามารถหลอมเหลวได้อีกเมื่อได้รับความร้อน และหากได้รับความร้อนสูงเกินไปจะทำให้พันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลแตกออกได้สารที่ไม่มีสมบัติของความ เป็นพอลิเมอร์ต่อไป การผลิตพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตจะแตกต่างจากพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติกคือ ในขั้นตอนแรกต้องทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพียงบางส่วน มีการเชื่อมโยงโมเลกุลเกิดขึ้นบ้างเล็กน้อย และยังสามารถหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน จึงสามารถขึ้นรูปภายใต้ความดันและอุณหภูมิสูงได้ เมื่อผลิตภัณฑ์มีรูปร่างตามต้องการแล้ว เพื่อให้ได้โครงสร้างแบบร่างแหที่เสถียรและแข็งแรง สามารถนำผลิตภัณฑ์ออกจากแบบโดยไม่ต้องรอให้เย็น เนื่องจากผลิตภัณฑ์จะแข็งตัวอยู่ในแม่พิมพ์ เทอร์โมเซตเมื่อใช้งานเสร็จแล้วไม่สามารถนำมาผ่านการหลอมและผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่หรือรีไซเคิลได้อีก และถ้าให้ความร้อนมากเกินไป จะทำให้พลาสติกเกิดการสลายตัวหรือไหม้ ซึ่งจะไม่เกิดการหลอมเหลว โดยความแตกต่างระหว่างเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต แสดงได้ดังตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของพลาสติกชนิดเทอร์โมเซต เช่นเมลามีน (melamine-formaldehyde resins) และเบคเคอไลต์ (Bakelite) ซึ่งพอลิเมอร์เตรียมมาจากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างฟีนอลและฟอร์มัลดีไฮด์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเทอร์โมเซตเหล่านี้เช่นจาน ชาม ถ้วยกาแฟ เครื่องใช้ภายในครัว เครื่องประดับบ้าน เครื่องผสมอาหาร สวิตช์ไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้า กาวในอุตสาหกรรมไม้อัด เคลือบไม้ ผ้าและกระดาษ เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต

เทอร์โมพลาสติก	เทอร์โมเซต
1. เป็นพอลิเมอร์แบบเส้นหรือแบบกิ่ง	1. เป็นพอลิเมอร์แบบเชื่อมโยงหรือแบบร่างแห
2. จะอ่อนตัวหรือหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน	2. จะแข็งตัวเมื่อได้รับความร้อน
3. ต้องทำให้เย็นก่อนเอาออกจากแม่แบบ มิฉะนั้นจะเสียรูปทรงได้	3. ไม่ต้องรอให้เย็นก่อนเอาออกจากแม่แบบ
4. ไม่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในแม่พิมพ์	4. เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในแม่พิมพ์
5. นำมารีไซเคิลโดยการหลอมและขึ้นรูปใหม่ได้	5. ไม่สามารถนำมารีไซเคิลได้

## 2.5 กลไกของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล [3]

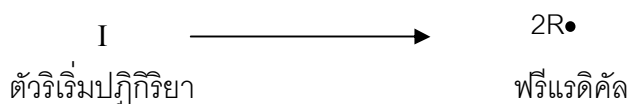
ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือดังนี้

### 2.5.1 อินิทิเอชัน (Initiation)

ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

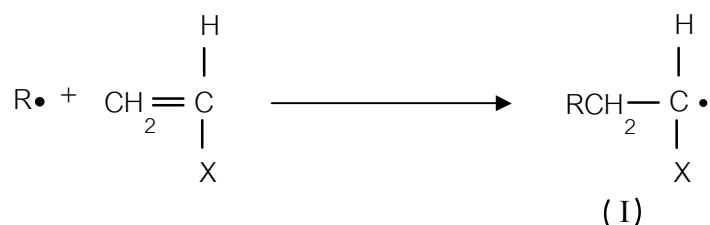
#### 2.5.1.1 การกำเนิดฟรีเรดิคัล คือการทำให้เกิดฟรีเรดิคัลขึ้นในปฏิกิริยา

โดยทั่วไปนิยมใช้สารจำพวกเปอร์ออกไซด์ (peroxides) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ถ้าให้ I แทนตัวริเริ่มประเภทเปอร์ออกไซด์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั่วไปสูงกว่าอุณหภูมิห้องไม่มากนัก ประมาณ 60 องศาเซลเซียส พันธะ -O-O- ของเปอร์ออกไซด์จะสลายให้ฟรีเรดิคัล ซึ่งทำหน้าที่ริเริ่มปฏิกิริยาถูกใช้ ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาอินิทิเอชันด้วยการกำเนิดฟรีเรดิคัลจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา

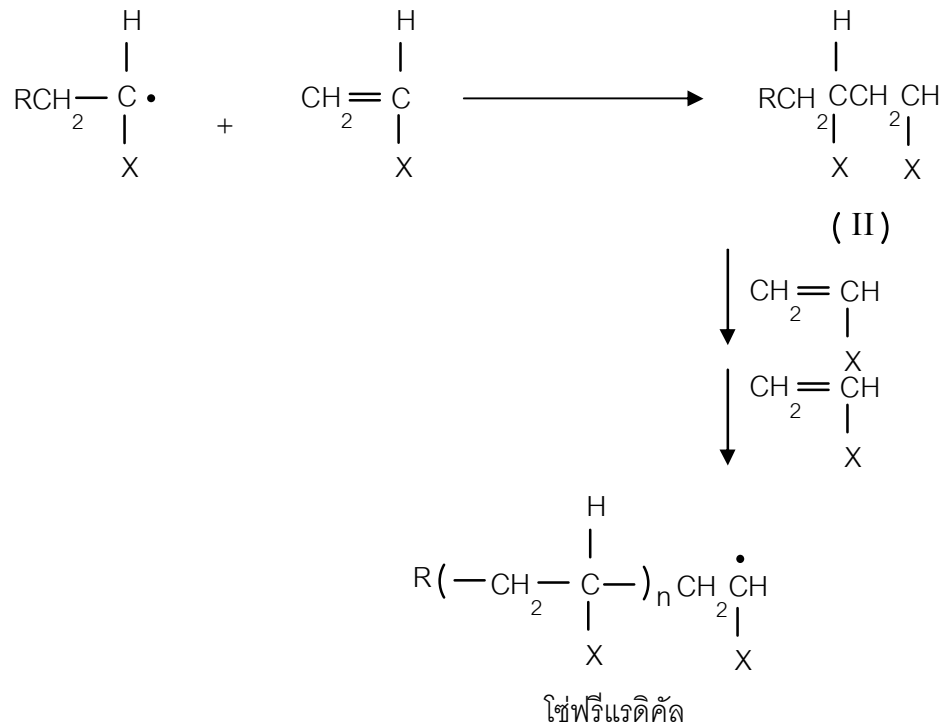
#### 2.5.1.2 ฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาอินิทิเอชันด้วยฟรีเรดิคัลทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์

### 2.5.2 โพรพาเกชัน (Propagation)

โดยฟรีเรดิคัล (I) ที่เกิดขึ้นเข้าทำปฏิกิริยาทันทีกับมอนอเมอร์อีกตัวหนึ่งเป็นฟรีเรดิคัล (II) และฟรีเรดิคัล (II) ทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวต่อไปทีละตัวอย่างรวดเร็วจนได้โซ่ฟรีเรดิคัลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ดังรูปที่ 2.12 ซึ่ง n แทนจำนวนหน่วยของมอนอเมอร์ที่รวมเข้าไปในโซ่ของพอลิเมอร์



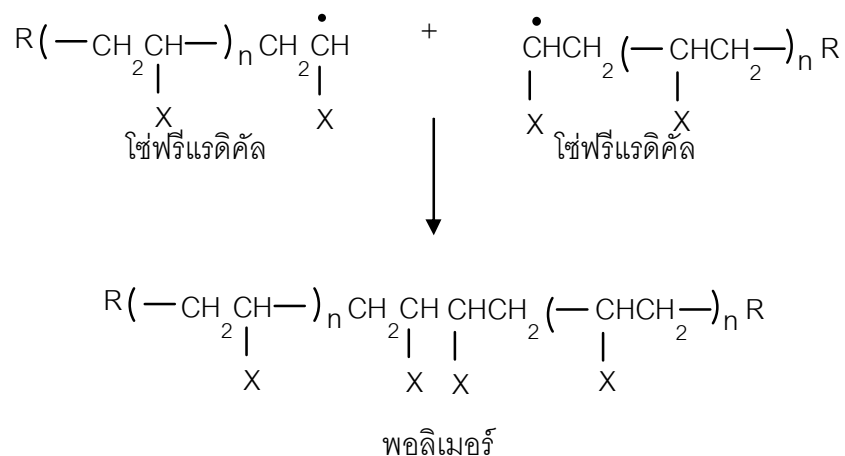
รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาโพรพาเกชันด้วยพรีแรดิคัลทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์

### 2.5.3 เทอร์มิเนชัน (Termination)

ขั้นตอนนี้โมเลกุลที่มีพรีแรดิคัล 2 โมเลกุลทำปฏิกิริยากันทำให้พรีแรดิคัลหายไปจากโมเลกุลนั้น เป็นขั้นตอนที่โซ่พรีแรดิคัลพบจุดจบหรือจูดยุติซึ่งเกิดขึ้นได้ 2 วิธีคือ

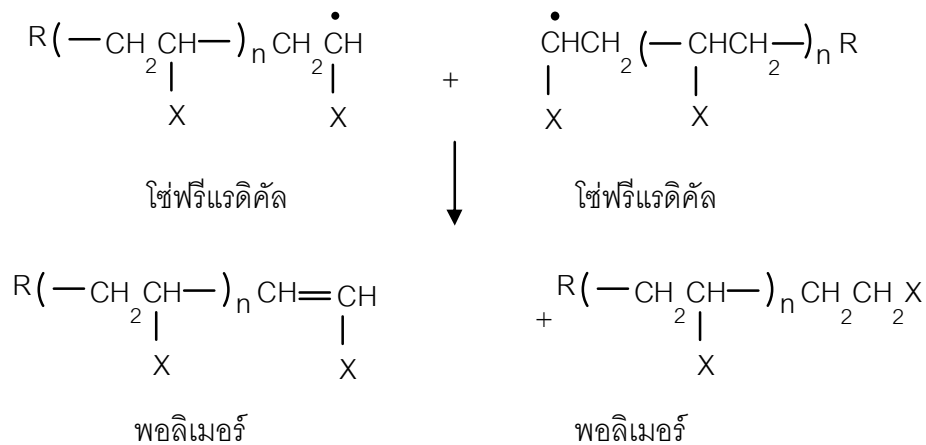
2.5.3.1 การรวมตัว (Combination or Coupling) โซ่พรีแรดิคัล 2 โซ่มารวมตัวกัน ดังรูปที่

2.13



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาเทอร์มิเนชันด้วยการรวมตัวของโซ่พรีแรดิคัล

2.5.3.2 การแตกตัวออกของไซ้แรดิคัล (Disproportionation) เป็นปฏิกิริยาเทอร์มิเนชันซึ่งโมเลกุลที่มีไซ้แรดิคัลหนึ่งให้ไฮโดรเจนอะตอมกับโมเลกุลที่มีไซ้แรดิคัลอีกโมเลกุลหนึ่ง ดังรูปที่ 2.14



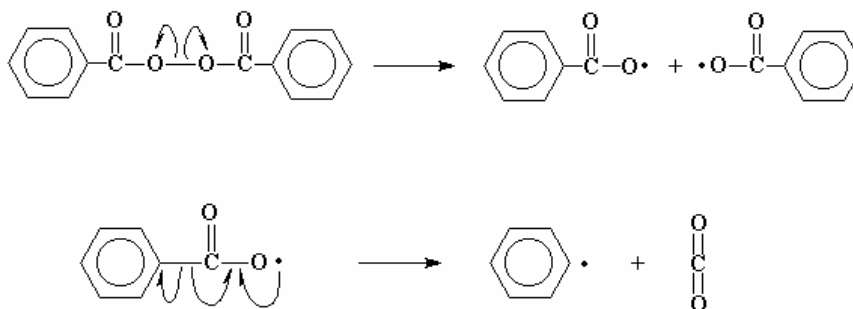
รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาเทอร์มิเนชันด้วยการแตกตัวออกของไซ้แรดิคัล

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันทั่วไป จะมีเทอร์มิเนชันทั้งสองแบบนี้เกิดขึ้นควบคู่กันไป ถึงแม้พอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์บางชนิด เช่น สไตรีน พบว่าเกิดเทอร์มิเนชันแบบรวมตัวมากกว่าแบบการแตกตัวออก ในตรงกันข้ามเมทิลเมทาไครเลต พบเทอร์มิเนชันแบบหลังเกิดมากกว่าแบบแรก ที่อุณหภูมิสูงกว่า 60 องศาเซลเซียส

## 2.6 เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide, BPO) [6]

เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นไดอะซิลเปอร์ออกไซด์ (diacylperoxide) ชนิดหนึ่ง มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{RC(O)OO(O)CR}$  ซึ่งจะเริ่มเกิดการแตกตัว ณ ตำแหน่งของพันธะออกซิเจน-ออกซิเจนแบบ  $\beta$  ( $\beta$ -scission) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 โดยมีค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 เป็น  $1 \times 10^{14} e^{-29,900/RT}$  วินาที<sup>-1</sup> เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นผลึกของแข็งสีขาวมีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 103 - 105 องศาเซลเซียส ถ้าให้ความร้อนแก่เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์จนอุณหภูมิสูงกว่า 105 องศาเซลเซียส อาจเกิดการระเบิดได้ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์สามารถละลายน้ำได้เล็กน้อย แต่สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ นอกจากการใช้งานเป็นสารริเริ่มในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบไซ้แรดิคัลแล้ว เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ยังทำหน้าที่เป็นสารฟอกขาว (bleaching agent) และสารทำให้แห้ง (drying agent) อีกด้วย กลไกการริเริ่มเกี่ยวข้องกับ การแตกตัวโดยใช้ความร้อน แม้ว่าจะมีสารริเริ่มเพียงไม่กี่ชนิดที่มีพลังงานในการแตกตัวอยู่ในช่วงที่เหมาะสมต่อ

การใช้งาน อันได้แก่ สารประกอบที่มีพันธะ O-O S-S และ N-O แต่สารริเริ่มชนิดอื่นมักจะหาได้ยากและไม่มีเสถียรภาพที่ดีพอ



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการแตกตัวของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันการใช้พลาสติกมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากพลาสติกมีความทนทาน น้ำหนักเบา ราคาข้อมเยา มีขอบเขตการใช้งานกว้าง อีกทั้งสามารถผลิตให้มีสมบัติตามต้องการได้ แต่เนื่องจากพลาสติกส่วนใหญ่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี จึงไม่สามารถย่อยสลายได้ง่ายหรือเร็วเท่ากับวัสดุจากธรรมชาติ ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้พลาสติกส่วนใหญ่ยังผลิตจากทรัพยากรธรรมชาติจำพวกปิโตรเลียมที่ไม่สามารถเกิดขึ้นมาทดแทนใหม่ได้ทันตามความต้องการ และมีแนวโน้มที่จะหมดไปในไม่ช้า ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถย่อยสลายได้หลังใช้งาน รวมถึงสังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่ได้จากวัสดุที่เกิดขึ้นทดแทนใหม่ได้ (renewable resources) โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากไบโอแมส จากแนวคิดดังกล่าวทำให้การพัฒนาพลาสติกชนิดพอลิแล็กติกแอซิดได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากผลิตได้จากแล็กติกแอซิดที่ได้จากการหมักวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาลด้วยจุลินทรีย์ และสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

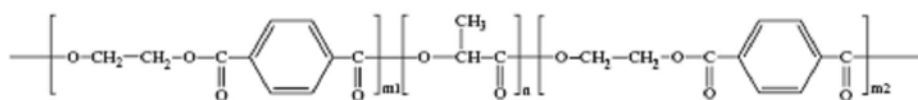
Hiltunen และคณะ สังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นจากแล็กติกแอซิด [7] พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเวลา 12 ชั่วโมง ทั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC มีค่าระหว่าง 3600 - 31000 กรัม/โมล 6200-30800 กรัม/โมล และ 6500-32600 กรัม/โมล เมื่อสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 180 200 และ 220 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สูงขึ้นเป็นผลจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นจากร้อยละ 0.1 – 0.5 (โดยน้ำหนักของแล็กติกแอซิด) นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ tin (II) octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสมบัติเป็นอสัณฐานและน้ำหนัก

โมเลกุลสูงกว่ากรณีที่ใช้ phosphoric acid, zinc chloride, dibutyltin dilaurate และ aluminium acetylacetonate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยข้อจำกัดของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นที่จำเป็นต้องกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลพลอยได้ เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากที่สุดและได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง Hiltunen และคณะ [8] จึงศึกษาความเป็นไปได้ในการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์พอลิเล็กทิกแอซิดด้วยการเชื่อมต่อสายโซ่โมเลกุลโดยการใช้สาร chain extender เช่นไดไอโซไซยานาตและ bis (2-oxazolines) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต้องการเชื่อมต่อ ทั้งนี้แนวทางสังเคราะห์ดังกล่าวจำเป็นต้องเตรียมสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต้องการเชื่อมต่อให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมก่อน Hiltunen และคณะ จึงทำการสังเคราะห์พอลิเล็กทิกแอซิดพรีพอลิเมอร์ โดยเติมบิวเทนไดออลและแอดิพิคแอซิดร่วมเป็นสารตั้งต้นเพื่อให้หมู่ปลายของพรีพอลิเมอร์ที่ได้เป็นไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิล ตามลำดับ พบว่าเมื่อสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ดังกล่าวโดยค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิระหว่าง 160 – 210 องศาเซลเซียสเป็นลำดับด้วยเวลารวมของปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของพรีพอลิเมอร์มีค่าลดลงระหว่าง 18000 และ 2800 กรัม/โมล และอุณหภูมิกลาสทรานสิชันมีค่าลดลงระหว่าง 46 และ 16.7 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มปริมาณบิวเทนไดออลและแอดิพิคแอซิดในช่วงร้อยละ 0 – 6 (โดยโมลของเล็กทิกแอซิด) จากการนำพรีพอลิเมอร์ของเล็กทิกแอซิดที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล (บิวเทนไดออลปริมาณร้อยละ 2) ไปเชื่อมต่อโมเลกุลด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานาต (HMDI) โดยใช้อัตราส่วนของหมู่ไอโซไซยานาตต่อหมู่ไฮดรอกซิลต่างๆ [9] พบว่าเมื่ออัตราส่วนดังกล่าวมีค่าไม่เกิน 1 พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบเชิงเส้น โดยที่น้ำหนักโมเลกุลมีค่าสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนมีค่าเท่ากับ 1 แต่เมื่อปริมาณไอโซไซยานาตที่ใช้มากเกินไป ส่งผลให้พอลิเมอร์มีโครงสร้างแบบโซ่กิ่งและบางส่วนเกิดการเชื่อมขวางเป็นร่างแห เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติทางเชิงกลของพอลิเล็กทิกแอซิดที่สังเคราะห์ด้วยการเชื่อมต่อสายโซ่ที่ใช้อัตราส่วน NCO:OH เท่ากับ 1 กับพอลิเล็กไทด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง แม้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่ ( $M_w \sim 57,000$  กรัม/โมล) มีค่าเพียงหนึ่งในสามเท่าของพอลิเล็กไทด์ แต่ความต้านแรงดึง (tensile strength) และมอดุลัสมีค่า 48.7 MPa และ 2300 MPa ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับพอลิเล็กไทด์

Tuominen และคณะ [10] ศึกษาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการย่อยสลายของพอลิเล็กทิกแอซิดที่สังเคราะห์จากการเชื่อมต่อสายโซ่ของเล็กทิกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิลด้วยไดไอโซไซยานาตและ bis (2-oxazolines) ตามลำดับ ทั้งนี้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จัดว่าเป็นโคพอลิเมอร์ชนิดพอลิเอสเทอร์ยูรีเทนและพอลิเอสเทอร์เอไมด์ ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอกซิลกับ bis (2-oxazolines) มีอัตราการดำเนินไปของปฏิกิริยาเร็วกว่า ดังนั้นพอลิเอสเทอร์เอไมด์จึงมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า นอกจากนี้พอลิเอสเทอร์

เอไมด์ยังมีความต้านแรงดึงและค่ามอดูลัสสูงกว่าอีกด้วย แต่มีอัตราการย่อยสลายที่เร็วกว่าพอลิ-เอสเทอร์ยูรีเทน

Olewnik และคณะ [11] สังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคแล็กติกแอซิด (PET-PLLA) (รูปที่ 2.16) จากแอล-แล็กติกแอซิดโอลิโกเมอร์ (OLLA) และบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (BHET) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลส์ที่ได้จากปฏิกิริยาของ PET โดยปริมาณ BHET ต่อ OLLA ที่ใช้มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักคือ 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 สำหรับสูตรที่ 1 – 4 ตามลำดับ พบว่าสูตรที่ 1 และ 2 ซึ่งมีปริมาณ BHET สูง โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะการกระจายตัวของเอสเทอร์ทั้งสองชนิดแบบสุ่ม และความยาวของหน่วยซ้ำของเอทิลีนเทเรฟทาเลตในสายโซ่มากกว่าของสูตรที่ 3 และ 4 ส่งผลให้โคพอลิเมอร์ของสูตรที่ 1 และ 2 มีความเป็นผลึก โดยมีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ 215 องศาเซลเซียส และ 211 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โคพอลิเมอร์ของสูตรที่ 3 และ 4 มีลักษณะเป็นอสัณฐานและไม่มีอุณหภูมิหลอมเหลว อย่างไรก็ตามโคพอลิเมอร์ทุกสูตรมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันที่ 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.16 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคแล็กติกแอซิด (PET-PLLA) [11]

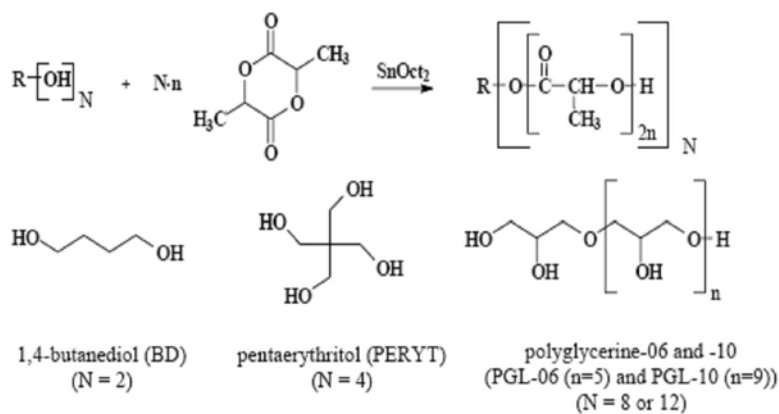
จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่า งานวิจัยที่มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาเทอร์โมพลาสติกจากแล็กติกแอซิดนั้นมีมากมาย ไม่ว่าจะเป็นการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์ [7-10] หรือการปรับปรุงสมบัติให้เหมาะสมสำหรับใช้งานได้หลากหลายด้วยการสังเคราะห์โดยมีโคมอนอเมอร์ร่วม [11] หรือการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม [12] อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ศึกษาเพื่อพัฒนาแล็กติกแอซิดเป็นเทอร์โมเซต [13-16] นั้นยังมีอยู่น้อย

Helminen และคณะ [13-16] ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์เชื่อมขวางจากพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิเอโพรพิลีนไดออลของแล็กไทด์ โดยมี 1,4-butanediol (BD) pentaerythritol (PERYT) หรือ polyglycerine (PGL) เป็นตัวร่วมริเริ่มปฏิกิริยา (co-initiator) พบว่าพรีพอลิแล็กไทด์ที่ได้ในกรณีที่ co-initiator มีไฮดรอกซิลเพียง 2 หมู่มีโครงสร้างแบบเชิงเส้น ขณะที่เมื่อ co-initiator มีไฮดรอกซิลมากกว่า 2 หมู่จะมีโครงสร้างแบบไซริง (รูปที่ 2.17) เมื่อนำพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวมาทำปฏิกิริยากับ (3-isocyanatopropyl) triethoxysilane (IPTS) [13] ที่ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้หมู่ปลายไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์เปลี่ยนเป็น triethoxysilane พบว่าการแทนที่ในหมู่ไฮดรอกซิลเกิดขึ้นได้ร้อยละ 79 - 95 ขึ้นอยู่กับโครงสร้าง

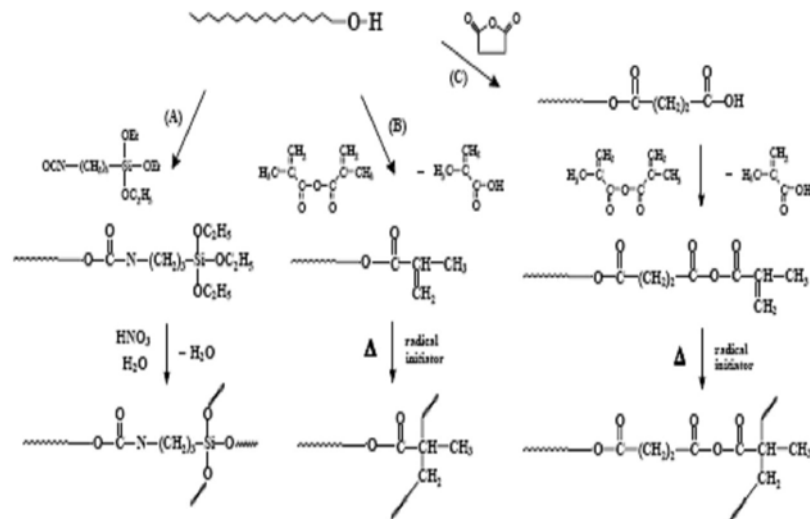


ของพรีพอลิเมอร์ ทั้งนี้พรีพอลิเมอร์แบบโซ่กิ่งมีระดับการแทนที่สูงกว่าแบบเชิงเส้น และเมื่อปริมาณของ co-initiator สูงก็จะส่งผลให้มีระดับการแทนที่สูงขึ้นด้วย จากนั้นนำพรีเคอเซอร์ที่ได้มาบ่มให้เกิดการเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุลด้วยความร้อนโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 90 หรือ 120 องศาเซลเซียส (เวลารวม 76 ชั่วโมง) โดยพรีเคอเซอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจำเป็นต้องบ่มให้เกิดการเชื่อมขวางด้วยอุณหภูมิที่สูงกว่า

นอกจากการเตรียมพรีเคอเซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางของแล็กไทด์ด้วย IPTS แล้ว Helminen และคณะ ยังศึกษาการเตรียมพรีเคอเซอร์ที่มีสมบัติดังกล่าว โดยนำแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ข้างต้นมาทำปฏิกิริยากับเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) [14] ที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเกิดการแทนที่หมู่ปลายซึ่งเป็นไฮดรอกซิลของแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ดังกล่าวด้วยพันธะคู่ (double bond) ร้อยละ 86-100% ซึ่งพรีเคอเซอร์เหล่านี้สามารถบ่มเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางของแล็กไทด์ด้วย MAAH นั้น นอกจากนำ MAAH มาทำปฏิกิริยาโดยตรงกับแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์แล้ว ยังสามารถทำได้โดยเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์ข้างต้นเป็นคาร์บอกซิลด้วยซัคซินิคแอนไฮไดรด์ก่อน [15] จากนั้น จึงทำปฏิกิริยากับ MAAH ที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ระดับการแทนที่ร้อยละ 92-98) ซึ่งพรีเคอเซอร์ที่ได้สามารถบ่มให้เกิดการเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุลด้วยความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้จากงานวิจัย [13-15] มีโครงสร้างที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแล็กไทด์และตัวร่วมริเริ่มปฏิกิริยา



รูปที่ 2.18 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เชื่อมขวางจากพรีเคอร์เซอร์ชนิดต่างๆที่เตรียมโดย Helminen และคณะ

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการย่อยสลายของพอลิแล็กไทด์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ดังกล่าว [16] พบว่าโดยทั่วไปพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจากพรีพอลิแล็กไทด์เชิงเส้นซึ่งใช้ BD เป็น co-initiator นั้น หลังเกิดการเชื่อมขวางสมบูรณ์แล้วมีค่าการทนแรงอัด ค่ามอดุลัส และอุณหภูมิกลาสทรานสิชันต่ำกว่ากรณีเทอร์โมเซตที่เตรียมจากพรีพอลิแล็กไทด์แบบโซ่กิ่ง นอกจากชนิดแล้วปริมาณของ co-initiator ยังมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติของเทอร์โมเซต โดยเมื่อปริมาณ co-initiator เพิ่มขึ้นพรีพอลิแล็กไทด์ที่เตรียมได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่งผลให้พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เกิดขึ้นนั้นมีความยาวของสายโซ่ระหว่างจุดเชื่อมขวางสั้นลง จึงสามารถทนแรงอัดได้มากขึ้นและมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันสูงขึ้น จากการเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ โดยทำปฏิกิริยาพรีพอลิเมอร์ซึ่งหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย IPTS หรือ MAAH พบว่าวิธีที่ใช้ MAAH จะมีสมบัติทางเชิงกลที่ดีกว่าแต่มีอัตราการย่อยสลายต่ำกว่า อย่างไรก็ตามในกรณีใช้ MAAH นั้นหากมีการเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์เป็นคาร์บอกซิลก่อน พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่ได้จะมีพันธะแอนไฮไดรต์ในโครงสร้าง ซึ่งพันธะนี้ไวต่อปฏิกิริยาการไฮโดรลิซิสมากดังนั้นจึงมีอัตราการย่อยสลายที่เร็วที่สุด

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 แล็กทิกแอซิด (LA): Reagents(88%) จาก Carlo Erba
- 3.1.2 เอทิลีนไกลคอล (EG): Reagents(99.5%) จาก Carlo Erba
- 3.1.3 บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (BHET): Aldrich
- 3.1.4 ทินออกไซด์ (Sn(Oct)<sub>2</sub>): จาก Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
- 3.1.5 เมทาอะคริลิกแอซิด (MAAH): Reagents(94%) จาก Aldrich
- 3.1.6 ไดเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ (DBPO): จาก Lab-Scan
- 3.1.7 น้ำมันซิลิโคน
- 3.1.8 คลอโรฟอร์ม: Analytical reagents(99.8%) จาก Lab-Scan
- 3.1.9 เอทานอล (EtOH): Commercial grade จาก Lab-Scan
- 3.1.10 เฮกเซน (Hexane): Analytical reagents(99%) จาก Lab-Scan
- 3.1.11 น้ำกลั่น

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)
- 3.2.2 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
- 3.2.3 ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum Pump)
- 3.2.4 ชุดเครื่องแก้วสำหรับการสังเคราะห์ ประกอบด้วย
  - 3.2.4.1 ชุดควบแน่น (Condenser)
  - 3.2.4.2 ขวดก้นกลม 2 คอ (2-necks round bottom flask) ขนาด 100 และ 500 มิลลิลิตร
  - 3.2.4.3 ขีดต่อนำแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas inlet tube) และขีดต่อรูปตัววาย
- 3.2.5 แท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- 3.2.6 เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง และทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 3.2.7 ภาชนะดูดความชื้น (Desiccator)
- 3.2.8 ปีกเกอร์ (Beaker)
- 3.2.9 จานเพาะเชื้อ (Petri dish)

- 3.2.10 หลอดหยด (Dropper)
- 3.2.11 แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)
- 3.2.12 กระดาษกรอง (Filter paper circle) ยี่ห้อ Whatman เบอร์ 70
- 3.2.13 อะลูมิเนียมฟอยด์
- 3.2.14 ขวดน้ำกลั่น

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- 3.3.1 Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) ยี่ห้อ Bruker Biospin รุ่น DPX-300 NMR spectrometer
- 3.3.2 Gel Permeation Chromatography (GPC) รุ่น WATERS 600 Controller
- 3.3.3 Differential Scanning Calorimeter (DSC) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 822°
- 3.3.4 Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TG/SDTA851°

### 3.4 วิธีการทดลอง

#### 3.4.1 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ของแล็กติกแอซิด (Pre-LA)

3.4.1.1 สังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์โดยปรับเปลี่ยน อุณหภูมิ เวลา ลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอล (ร้อยละ 1 โดยโมล) และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทินออกโทเอต

เติมแล็กติกแอซิด (Lactic acid) 100 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม 2 คอที่บรรจุแท่งแม่เหล็กกวนสาร แล้วนำไปต่อกับชุดควบแน่น ท่อนำแก๊สไนโตรเจนและเทอร์โมมิเตอร์ ตามรูปที่ 3.1 จากนั้นให้ความร้อนระหว่างอุณหภูมิ 120 - 160 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เมื่อครบเวลาที่กำหนดในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว (ตารางที่ 3.1) เปลี่ยนจากบรรยากาศไนโตรเจนเป็นสภาวะสุญญากาศ จากนั้นให้ปฏิกิริยาดำเนินไประหว่างอุณหภูมิ 170 - 180 องศาเซลเซียส ด้วยระยะเวลาต่างๆ พร้อมทั้งเติมเอทิลีนไกลคอลปริมาณร้อยละ 1 โดยโมลของแล็กติกแอซิดในช่วงเวลาต่างกัน โดย batch ที่ 1 - 7 ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ batch ที่ 8 มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา เก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเดซิเคเตอร์วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พร้อมทั้งเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วยเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1 โดยโมล โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ เวลา ลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอลและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดทินออกโทเอต

Batch	จำนวนชั่วโมงที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ					
	120	120-140	140	160	170	180
1	0.5	0.5	1	1	3*	-
2	0.5	0.5	0.5	0.5	4*	-
3	0.5	0.5	0.5	0.5	1	3*
4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	4*
5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	10*
6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	7**
7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5***	7
8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5***+Sn	7

หมายเหตุ \* เติมเอทิลีนไกลคอลก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

\*\* เติมเอทิลีนไกลคอลก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

\*\*\* เติมเอทิลีนไกลคอล (และทินออกโทเอต) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาในขั้น 170 °C



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์การติดตั้งสำหรับสังเคราะห์ Pre-LA

3.4.1.2 สังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วยเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1–10 โดยโมล โดยเติมเอทิลีนไกลคอลก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 3.2 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา เก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเดซิเคเตอร์วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ , DSC และ TGA

**ตารางที่ 3.2** สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วยเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1-10 โดยโมล โดยเติมเอทิลีนไกลคอลก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

ชุดที่	ชื่อ	%EG โดยโมล	จำนวนชั่วโมงที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ						
			120	120-140	140	160	170	180	190
1	Pre-LA(1%EG)	1							
	Pre-LA(5%EG)	5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	7	
	Pre-LA(10%EG)	10							
2	Pre-LA(2%EG)	2							
	Pre-LA(4%EG)	4							
	Pre-LA(6%EG)	6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	6
	Pre-LA(8%EG)	8							

### 3.4.2 การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์ชนิดเอสเทอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้

#### 3.4.2.1 บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟเทเลตพรีเคอร์เซอร์ (BHET-Precursor)

เติม BHET 40 กรัม ลงในขวดก้นกลม 2 คอ ที่บรรจุแท่งแม่เหล็กกวน (รูปที่ 3.2) แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หลังจาก BHET หลอมหมดเติม MAAH ปริมาณ 58.6 มิลลิลิตร หรือ 60.6 กรัม (BHET:MAAH = 1:2.5 โดยโมล) จากนั้นปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (purification) ด้วยเฮกเซนเพื่อกำจัด MAAH ที่มากเกินไป และทำการทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่อง  $^1\text{H-NMR}$ , DSC และ TGA

### 3.4.2.2 แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ (LA-Precursor)

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนโดยโมลของ Pre-LA:MAAH ที่มีผลต่อระดับการแทนที่ของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก Pre-LA ชุดที่ 1 โดยบรรจุแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ 1-10 กรัมลงในขวดก้นกลม 2 คอ ที่บรรจุแท่งแม่เหล็กกวน (รูปที่ 3.2) จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และคงไว้ระหว่าง 90-120 องศาเซลเซียส แล้วจึงเติม MAAH ด้วยอัตราส่วนหมู่ไฮดรอกซิลของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ต่อเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์ในช่วงตั้งแต่ 1:2 ถึง 1:4 โดยโมล หลังจากปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลาตั้งแต่ 0.5 ถึง 8 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (purification) โดยการละลายด้วยไดคลอโรมีเทนแล้วตกตะกอนในเอทานอล เพื่อกำจัด MAAH ที่มากเกินไป และทำการทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  หลังจากได้สภาวะที่เหมาะสม จากนั้นเตรียมพรีเคอร์เซอร์จาก Pre-LA ชุดที่ 2 ปริมาณ 10 กรัม ด้วยวิธีการเช่นเดียวกับกรณี Pre-LA ชุดที่ 1 และทำการทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$



รูปที่ 3.2 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์เอสเทอร์พรีเคอร์เซอร์

### 3.4.3 การเตรียมพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากเอสเทอร์ฟรีเคอเซอร์

ผสมบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟเทเลตฟรีเคอเซอร์และแล็กติกแอซิดฟรีเคอเซอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ (ตารางที่ 3.3) แล้วนำไปป้อนในตู้อบสุญญากาศที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 36 ชั่วโมง โดยใช้ไดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA

**ตารางที่ 3.3** ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาและอัตราส่วนผสมระหว่างฟรีเคอเซอร์จาก BHET และ Pre-LA (ชุดที่ 1 และ 2) ที่ใช้สำหรับเตรียมพอลิเมอร์เชื่อมขวาง

ชุดที่	DBPO (%wt)	ปริมาณร้อยละ EG (โดยโมล) ใน LA-Precursor	อัตราส่วนระหว่าง LA-Precursor : BHET-Precursor
1	0.5	1 และ 5%	1:0, 3:1, 1:1, 1:3 และ 0:1 โดยโมล
2	1	2, 4 และ 6%	1:0, 3:1, 1:1, 1:3 และ 0:1 โดยน้ำหนัก

### 3.5 การวิเคราะห์สมบัติผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

#### 3.5.1 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC

เตรียมตัวอย่างโดยละลายแล็กติกแอซิดฟรีพอลิเมอร์ ~30 มิลลิกรัม ด้วยเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) 5 มิลลิลิตร จากนั้นกรองด้วยฟิลเตอร์ (0.45 ไมครอน) แล้วจึงฉีดสารตัวอย่างปริมาณ 50 ไมโครลิตร เข้าเครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) ยี่ห้อ Waters 600 (รูปที่ 3.3) โดยใช้ตัวตรวจวัด (detector) ด้วยค่าดัชนีหักเห (refractive index) และใช้ THF เป็นเฟสเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วในการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที

น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแล็กติกแอซิดฟรีพอลิเมอร์ คำนวณโดยใช้โครมาโทแกรมอ้างอิง (reference chromatogram) ที่ได้จากพอลิสไตรีนมาตรฐาน



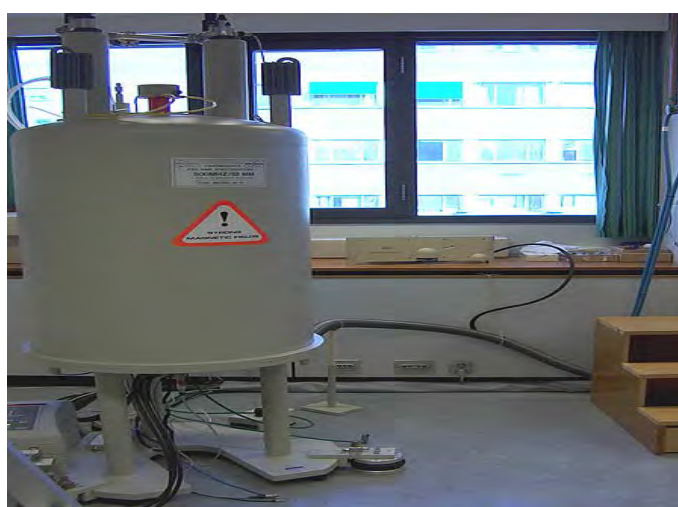


รูปที่ 3.3 เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC)

### 3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ตรวจสอบโครงสร้างเคมีและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $M_n$ ) ของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์รวมถึงระดับการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยพันธะคู่ของ MAAH ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ฟรีเคอเซอร์ด้วยเครื่อง Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) ยี่ห้อ Bruker Biospin รุ่น DPX-300 NMR spectrometer (รูปที่ 3.4) โดยวิเคราะห์ด้วยความถี่ 300 MHz ที่อุณหภูมิห้อง และใช้ Tetramethylsilane (TMS) เป็น Internal standard

ตัวอย่างที่ใช้คือสารละลายความเข้มข้น 1 g/dl โดยใช้คลอโรฟอร์มดี ( $\text{CDCl}_3$ ) เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 3.4 เครื่อง Proton Nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ )

### 3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

วิเคราะห์อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature,  $T_m$ ) ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 822° (รูปที่ 3.5)

โดยใช้สารตัวอย่างประมาณ 5 มิลลิกรัมและแพนอะลูมิเนียมขนาด 40 ไมโครลิตร ทั้งนี้สภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ

- ให้ความร้อนครั้งแรกแก่สารตัวอย่าง โดยเพิ่มอุณหภูมิจาก -60 ถึง 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
- ลดอุณหภูมิจาก 200 ถึง -60 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความเย็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงอุณหภูมิตั้งที่ -60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 นาที
- ให้ความร้อนครั้งที่สอง โดยเพิ่มอุณหภูมิอีกครั้งจาก -60 ถึง 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่ม 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ทดสอบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



รูปที่ 3.5 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

### 3.5.4 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

โดยหาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับอุณหภูมิ ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TG/SDTA851° (รูปที่ 3.6 ก) โดยบรรจุสารที่สังเคราะห์ได้ใน Alumina crucible (รูปที่ 3.6 ข) ด้วยน้ำหนักใกล้เคียงกัน ประมาณ 10 มิลลิกรัม นำมาทดสอบด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์และ BHET ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาด้วย MAAH รวมทั้งเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วนต่างๆ



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.6 (ก) เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) และ (ข) Alumina crucible

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 프리พอลิเมอร์ของแล็กติกแอซิด (Pre-LA)

##### 4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ เวลา ลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอล (1%โดยโมล) และตัวเร่งปฏิกิริยาทีนออกโทเอตต่อหน้าหนักโมเลกุลและเสถียรภาพทางความร้อนของ 프리พอลิเมอร์

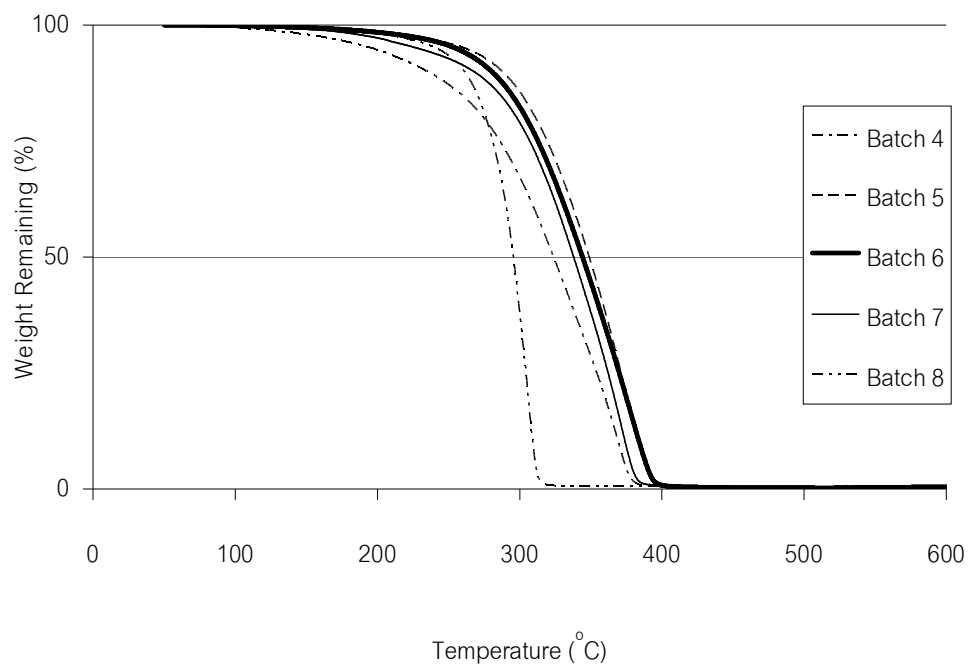
จากการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วยสภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.1 และจากข้อมูลของ GPC Chromatogram ดังแสดงในภาคผนวก ข พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC (ตารางที่ 4.1) ของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ batch ที่ 1-3 ซึ่งใช้เวลารวมในการสังเคราะห์ 6 ชั่วโมง มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลสองช่วง โดยน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $\overline{M}_n$ ) มีค่า ~ 350 และ 1200-1600 กรัม/โมล ทั้งนี้ batch 1 และ 2 ซึ่งสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิสูงสุดที่ 170 องศาเซลเซียส สายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเป็น 350 กรัม/โมล มีมากกว่าร้อยละ 90 สำหรับ batch ที่ 3 ซึ่งสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่ำสุดเป็น 180 องศาเซลเซียส สังเกตได้ว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดมากขึ้น โดยพบว่าสัดส่วนของสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 1000 กรัม/โมล มีค่าสูงถึง 31% ในขณะที่ batch ที่ 1 และ 2 มีเพียง 8-10% เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส (batch 4-6) พบว่าการเพิ่มเวลาจาก 3 ชั่วโมง (batch 3) เป็น 4 ชั่วโมง (batch 4) จะสามารถเพิ่มปริมาณของสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมากกว่า 1000 กรัม/โมล โดยมีค่าสูงถึง 88% และเมื่อเวลาที่ใช้สังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส ไม่น้อยกว่า 7 ชั่วโมง (batch 5-6) พบว่าสายโซ่ส่วนใหญ่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงขึ้นด้วย

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ batch 4, 6 และ 7 แสดงให้เห็นความสำคัญของลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอล โดย batch 6 นั้น เติมเอทิลีนไกลคอลเมื่อครบเวลา 3 ชั่วโมงที่ 180 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับ batch 4 แต่เวลารวมในการสังเคราะห์มากขึ้น ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ batch 6 จึงสูงกว่า batch 4 อย่างไรก็ตามเมื่อทดลองใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน แต่เติมเอทิลีนไกลคอลให้เร็วขึ้น พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ batch 7 มีค่าต่ำกว่า batch 6 อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ยังมีค่าโดยเฉลี่ยใกล้เคียงกับ batch 4 ซึ่งใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่า แต่เติมเอทิลีนไกลคอลในช่วงท้ายของปฏิกิริยา การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทีนออกโทเอตลงในปฏิกิริยาสามารถทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้มากขึ้น โดยพรีพอลิเมอร์ batch 8 มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเกือบเท่าตัวเมื่อเทียบกับ batch 7

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $\bar{M}_n$ ) ของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์

Batch	(GPC)		
	$\bar{M}_n$ (กรัม/โมล) / พื้นที่ (%)		
	$\bar{M}_n (<1000)$	$\bar{M}_n (>1000)$	$\bar{M}_n$ รวม (กรัม/โมล)
1	345(90%)	1255(10%)	437
2	350(92%)	1489(8 %)	445
3	342(69%)	1605(31%)	733
4	446(2%)	1618(88%)	1477
	360(10%)		
5	-	2272(100%)	2272
6	378(4%)	2614(96%)	2515
7	355(4%)	1610(96%)	1563
8	-	3032(100%)	3032

TGA เทอร์โมแกรม (รูปที่ 4.1) และอุณหภูมิที่พรีพอลิเมอร์มีน้ำหนักคงเหลือร้อยละ 90 ( $T_{90}$ ) และ 50 ( $T_{50}$ ) หลังสลายตัวทางความร้อน (ตารางที่ 4.2) ของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ batch 4-8 แสดงให้เห็นว่า พรีพอลิเมอร์ batch 4 มีเสถียรภาพทางความร้อนดีน้อยกว่า batch 5-7 มาก เนื่องจากพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวมีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยต่ำกว่ามาก เป็นที่น่าสังเกตว่า พรีพอลิเมอร์ batch 8 ซึ่งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ แม้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า batch อื่นๆ แต่กลับมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีน้อยกว่า จึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต่างข้อยังมีผลต่อการสลายตัวทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์



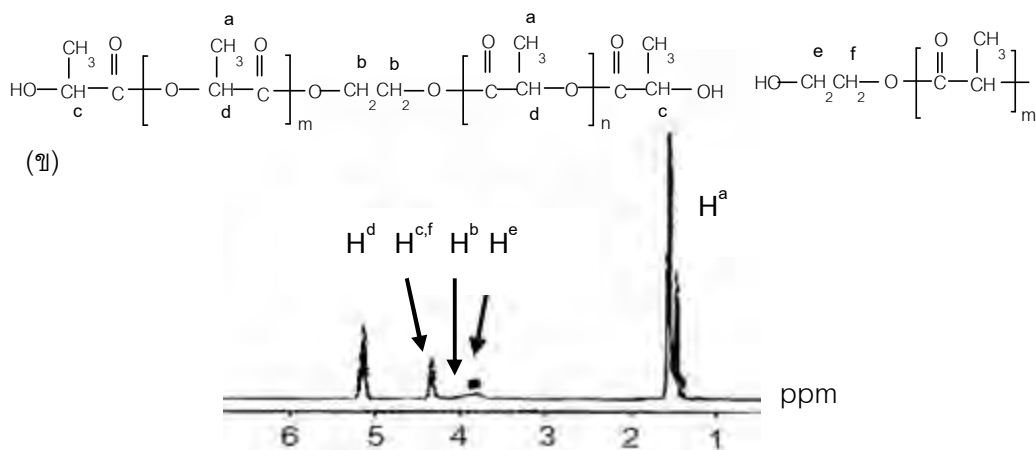
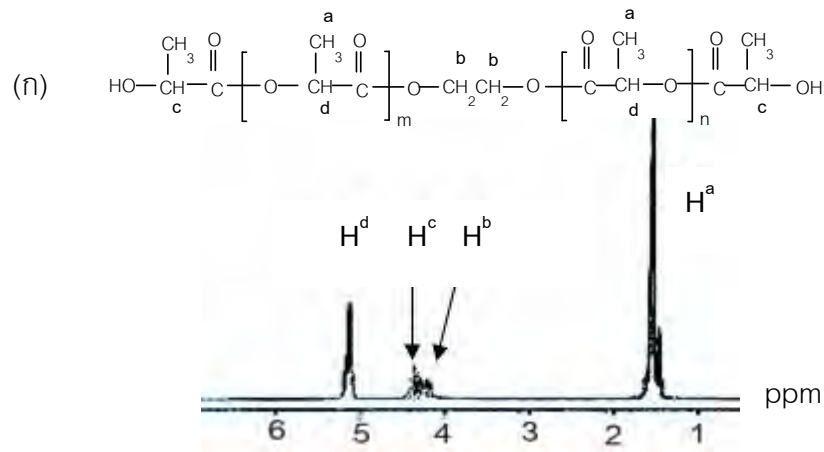
**รูปที่ 4.1** ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ batch 4-8 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

**ตารางที่ 4.2** อุณหภูมิของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่สัมพันธ์กับร้อยละน้ำหนักคงเหลือ 90 และ 50 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

Batch	$T_{90}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)
4	235	324
5	288	349
6	280	344
7	268	338
8	261	296

#### 4.1.2 อิทธิพลของปริมาณเอทิลีนไกลคอลต่อน้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากเอทิลีนไกลคอลปริมาณต่างๆ (ร้อยละ 1-10 โดยโมล) (รายละเอียดของเคมีคัลชีฟท์แสดงในภาคผนวก ค) พบว่าเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลไม่มากกว่าร้อยละ 5 พรีพอลิเมอร์จะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.2 ก โดยพบโปรตอนที่มีเคมีคัลชีฟท์ 1.5 4.1 4.3 และ 5.1 ppm ซึ่งแสดงลักษณะโปรตอนของ  $\text{OCHCH}_3\text{C}=\text{O}$  ( $\text{H}^{\text{a}}$ )  $\text{O}=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^{\text{b}}$ )  $\text{HOCHCH}_3\text{C}=\text{O}$  ( $\text{H}^{\text{c}}$ ) และ  $\text{OCHCH}_3\text{C}=\text{O}$  ( $\text{H}^{\text{d}}$ ) ตามลำดับ[16] แต่พรีพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยเอทิลีนไกลคอลมากกว่าร้อยละ 5 มีโครงสร้างเคมีดังแสดงในรูปที่ 4.2 ข เนื่องจากมีพีคที่เคมีคัลชีฟท์ตำแหน่ง 3.8 ppm ซึ่งเชื่อว่าเป็นสัญญาณโปรตอนของ  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{OCHCH}_3$  ( $\text{H}^{\text{e}}$ ) ปรากฏขึ้นและมีความเป็นไปได้ว่าโปรตอนของ  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{OCHCH}_3$  ( $\text{H}^{\text{f}}$ ) ปรากฏขึ้นในตำแหน่งเดียวกับ  $\text{HOCHCH}_3\text{C}=\text{O}$  ( $\text{H}^{\text{c}}$ ) ที่ 4.3 ppm [11]



รูปที่ 4.2  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่ใช้เอทิลีนไกลคอล; (ก) ร้อยละ 1-5 และ (ข) ร้อยละ 6-10 โดยโมล

ข้อมูลจาก  $^1\text{H-NMR}$  สามารถใช้เพื่อคำนวณหน่วยซ้ำของสายโซ่แล็กติกแอซิด (DP) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $M_n$ ) ด้วยสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

$$\text{DP} = \frac{(\text{H}^d + \text{H}^c)}{\text{H}^c/2} \quad (1)$$

$$M_n = \frac{(\text{H}^d + \text{H}^c)}{\text{H}^c/2} \times 72 + 60 \quad (2)$$

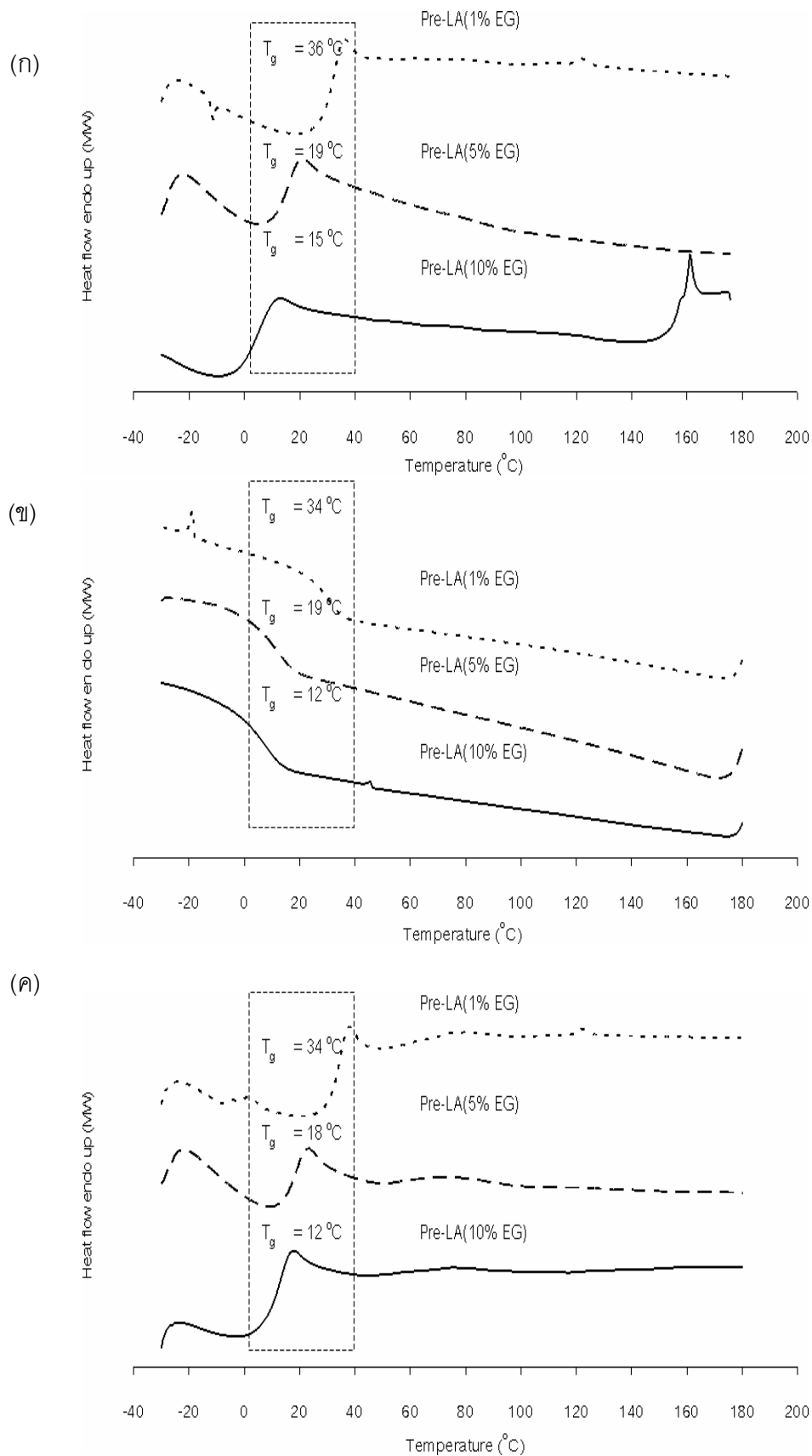
ทั้งนี้พบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ (ตารางที่ 4.3) มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอล [8]

**ตารางที่ 4.3** น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและสมบัติทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่ใช้เอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1-10 โดยโมล

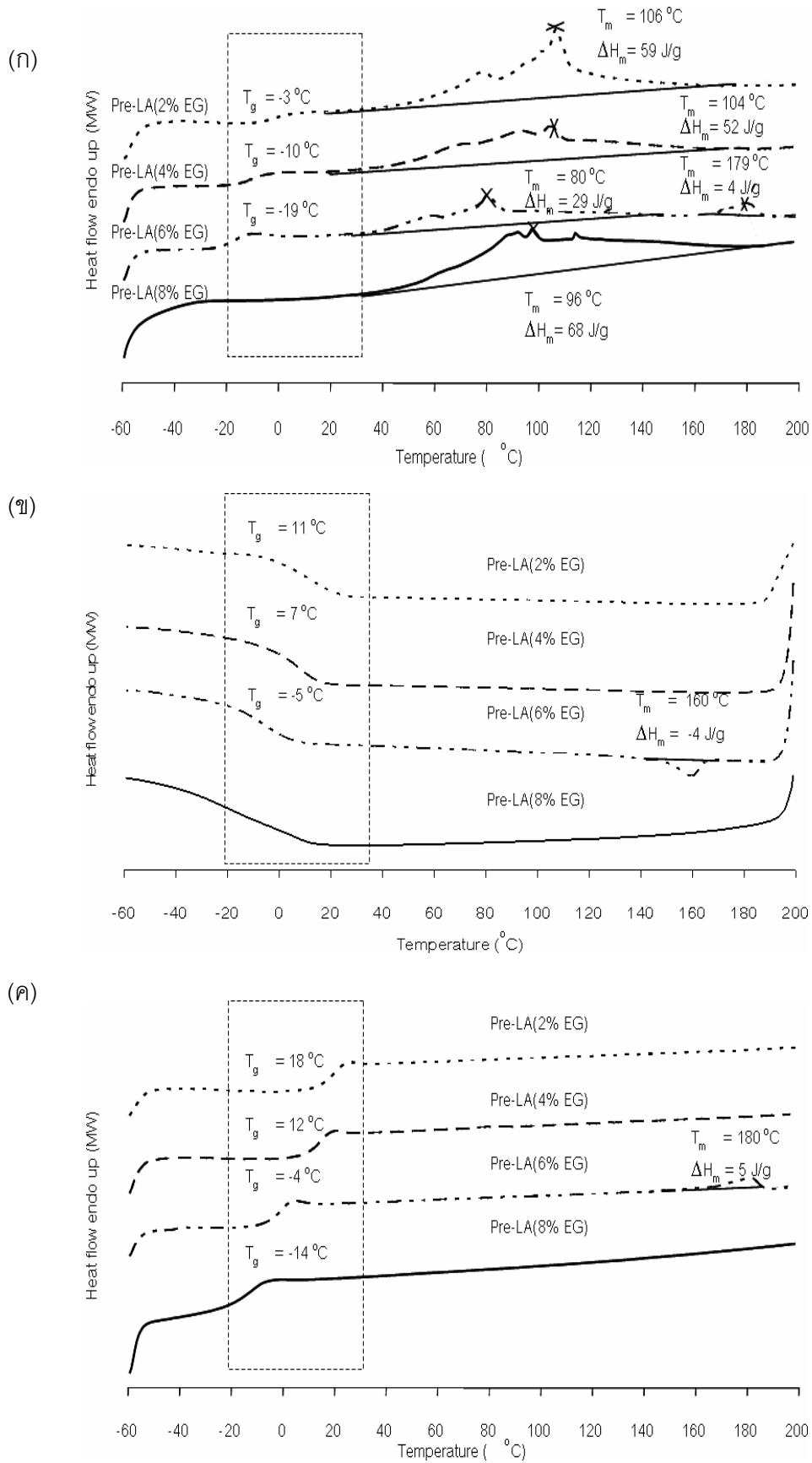
ชุดที่	สารที่สังเคราะห์ได้	$^1\text{H-NMR}$		TGA		ลักษณะสารที่สังเคราะห์ได้
		DP	Mn	T <sub>90</sub>	T <sub>50</sub>	
1	Pre-LA(1%EG)	11.13	861	288	350	ของแข็งสีเหลืองอ่อน
	Pre-LA(5%EG)	6.38	519	267	328	สารหนืดสีเหลืองอ่อน
	Pre-LA(10%EG)	6.40	521	253	324	สารหนืดสีเหลืองอ่อน
2	Pre-LA(2%EG)	8.63	681	258	334	ของแข็งสีเหลืองอ่อน
	Pre-LA(4%EG)	6.68	541	277	327	ของแข็งสีเหลืองอ่อน
	Pre-LA(6%EG)	4.90	413	254	307	สารหนืดสีเหลืองอ่อน
	Pre-LA(8%EG)	5.05	423	216	302	สารหนืดสีเหลืองอ่อน

สมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของ Pre-LA ชุดที่ 1 และ 2 แสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ (ข้อมูลของ DSC เทอร์โมแกรม แสดงในภาคผนวก ง) มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอลที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากเอทิลีนไกลคอลปริมาณไม่มากกว่าร้อยละ 5 จะมีลักษณะสารที่สังเคราะห์ได้เป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน แต่พรีพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยเอทิลีนไกลคอลมากกว่าร้อยละ 5 จะมีลักษณะสารที่สังเคราะห์ได้เป็นสารหนืดสีเหลืองอ่อน สำหรับเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ดังแสดงในภาคผนวก ก-1 พบว่า Pre-LA ชุดที่ 2 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์มีค่าระหว่างร้อยละ 25-39

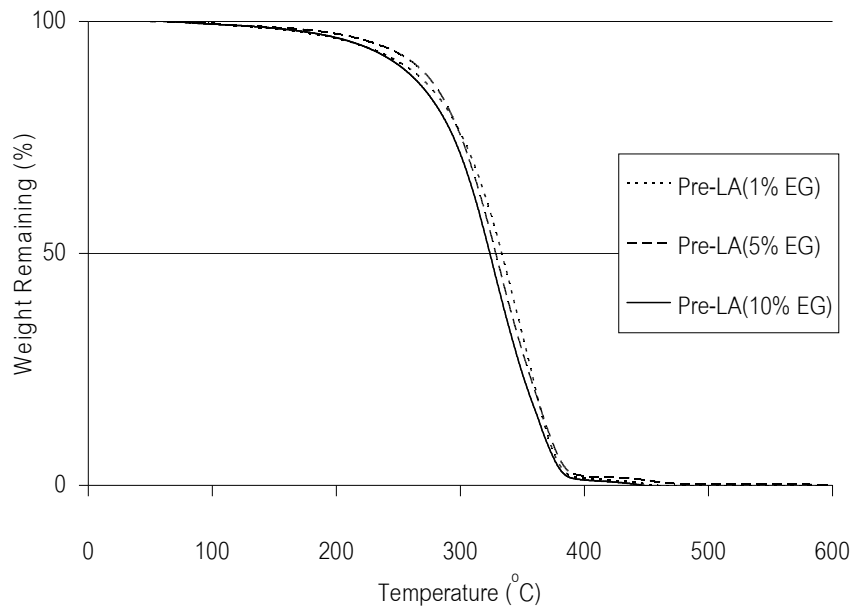




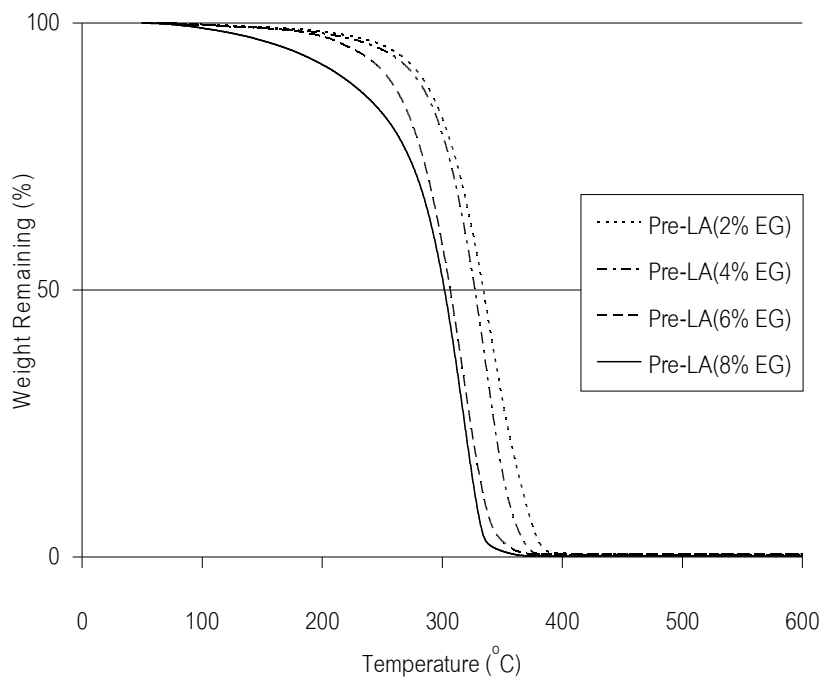
**รูปที่ 4.3** DSC เทอร์โมแกรมของ Pre-LA ชุดที่ 1 ที่วิเคราะห์จาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2



รูปที่ 4.4 DSC เทอร์โมแกรมของ Pre-LA ชุดที่ 2 ที่วิเคราะห์จาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2



**รูปที่ 4.5** ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ของ Pre-LA ชุดที่ 1 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA



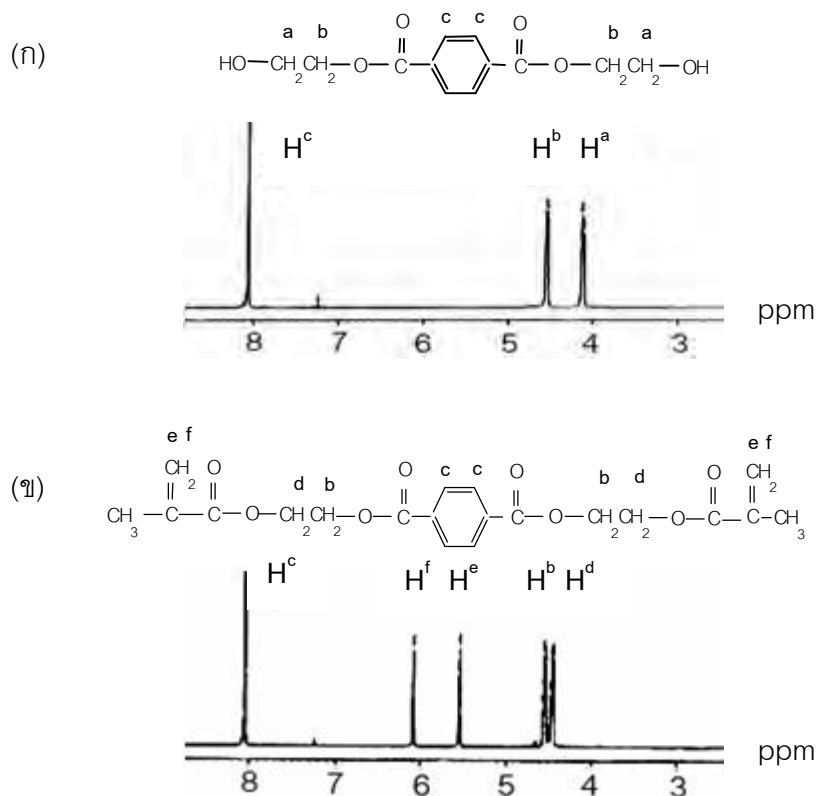
**รูปที่ 4.6** ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ของ Pre-LA ชุดที่ 2 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

เสถียรภาพทางความร้อนของ Pre-LA ชุดที่ 1 และ 2 ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA แสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ โดยทั่วไปพบว่า Pre-LA ที่เตรียมจากเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากขึ้น จะมีเสถียรภาพทางความร้อนน้อยลง ซึ่งเป็นผลจากน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่ที่น้อยลง

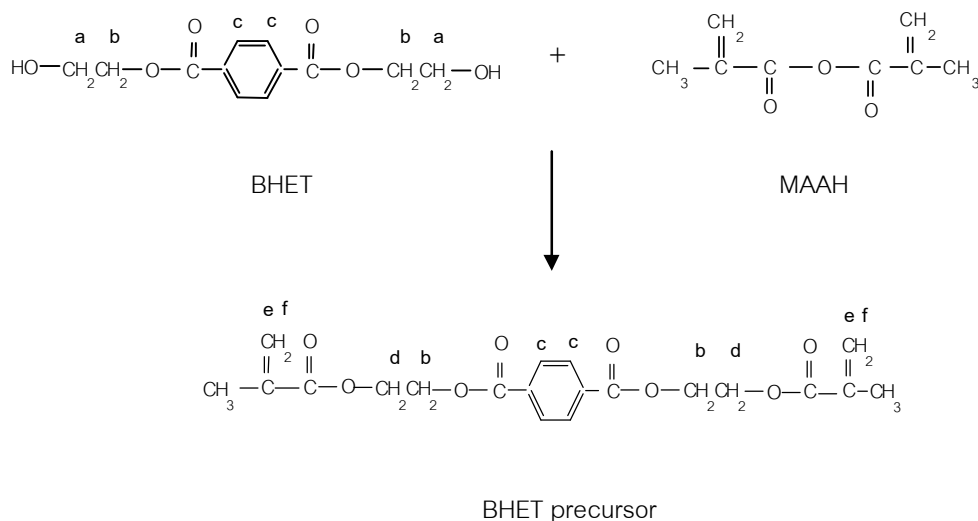
## 4.2 เอสเทอร์พรีเคอร์เซอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้

### 4.2.1 บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลตพรีเคอร์เซอร์

จาก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่าง BHET และ BHET พรีเคอร์เซอร์ แสดงในรูปที่ 4.7 (รายละเอียดของเคมีคัลชิฟท์แสดงในภาคผนวก ค) สำหรับ BHET (รูปที่ 4.7 ก) พบโปรตอน  $\text{H}^{\text{a}}$  และ  $\text{H}^{\text{b}}$  ของหมู่เมทิลีนที่ปลายสายโซ่ คือ  $\text{O}=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  และ  $\text{O}=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ที่เคมีคัลชิฟท์ 4.1 และ 4.55 ppm ตามลำดับ และโปรตอนของวงแหวนเบนซีน ( $\text{H}^{\text{c}}$ ;  $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{O}$ ) ที่ 8.1 ppm และใน BHET พรีเคอร์เซอร์ (รูปที่ 4.7 ข) ไม่สังเกตพบโปรตอนของหมู่เมทิลีน  $\text{O}=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{H}^{\text{a}}$ ) ที่ 4.1 ppm แต่ปรากฏโปรตอนหมู่เมทิลีน  $\text{O}=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_3\text{CH}_2$  ( $\text{H}^{\text{d}}$ ) ที่ 4.3 ppm รวมทั้งพบโปรตอน  $\text{O}=\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_3$  ( $\text{H}^{\text{e}}$ ,  $\text{H}^{\text{f}}$ ) ที่ 5.6 และ 6.1 ppm ทำให้เชื่อว่าหมู่ปลายซึ่งเป็นไฮดรอกซิลของ BHET ถูกแทนที่ด้วยพันธะคู่จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง BHET และเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) ด้วยปฏิกิริยาที่แสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.7  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ; (ก) BHET มอนอเมอร์ และ (ข) BHET พรีเคอร์เซอร์



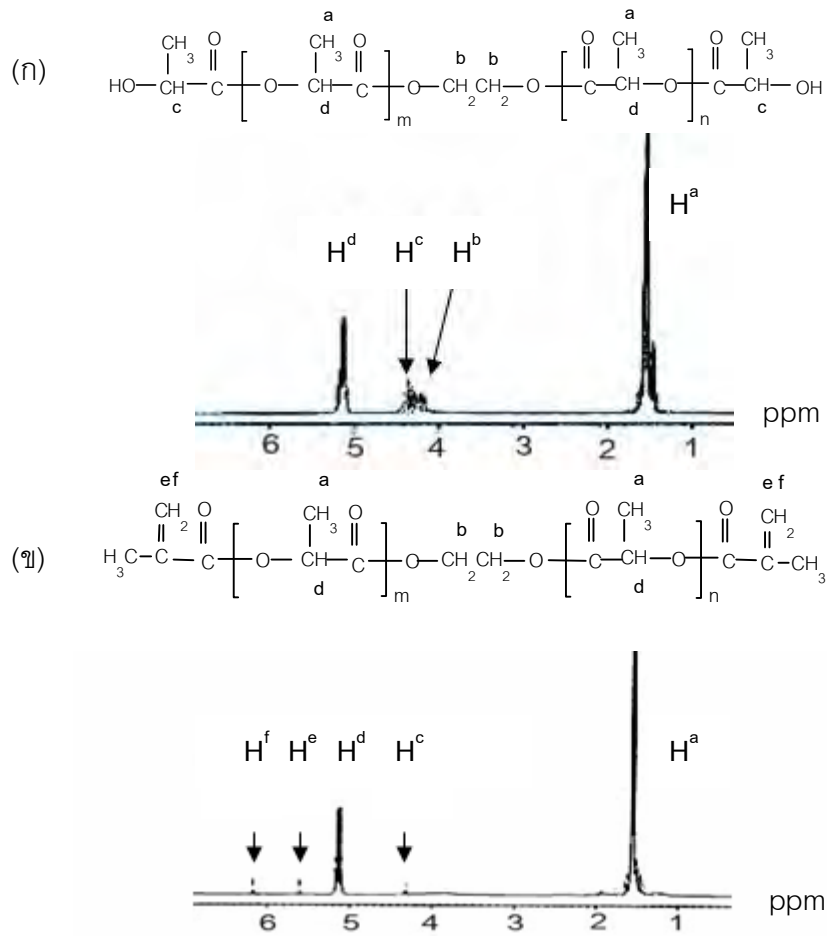
**รูปที่ 4.8** ปฏิกริยาระหว่าง BHET กับ MAAH และโครงสร้างเคมีของ BHET พรีเคอร์เซอร์

ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) ใน BHET ด้วย MAAH สามารถคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของเมทิลีนโปรตอน  $\text{O}=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (4.1 ppm) ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยากับ MAAH ด้วยสมการที่ 3 ซึ่งเมื่อไม่ปรากฏโปรตอนตำแหน่งดังกล่าวใน BHET พรีเคอร์เซอร์ ทำให้สรุปได้ว่า MAAH สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลส่วนปลายของ BHET ได้สมบูรณ์

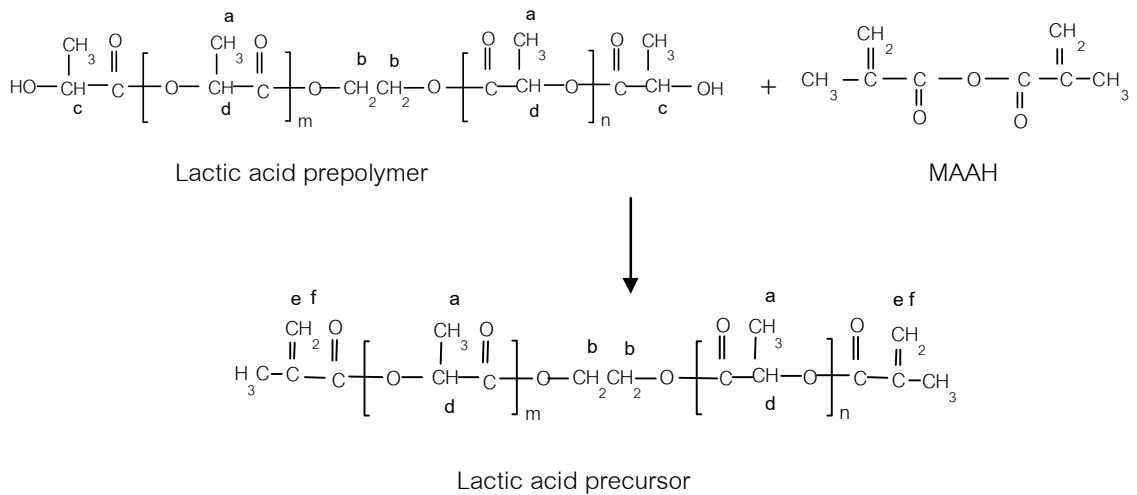
$$\%DS \text{ ของ BHET precursor} = \frac{(\text{H}^a \text{ ก่อน} - \text{H}^a \text{ หลัง}) \times 100}{\text{H}^a \text{ ก่อน}} \quad (3)$$

#### 4.2.2 แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์

จาก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่างแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ Pre-LA(1%EG) และพรีเคอร์เซอร์แสดงในรูปที่ 4.9 ก และ 4.9 ข ตามลำดับ (รายละเอียดของเคมีคัลชิฟต์แสดงในภาคผนวก ค) จะเห็นได้ว่าโปรตอน  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$  ( $\text{H}^c$ ) ที่เคมีคัลชิฟต์ 4.3 ppm มีปริมาณลดลง นอกจากนี้ยังพบโปรตอน  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$  ที่ 5.6 และ 6.1 ppm หลังจากทำปฏิกิริยากับ MAAH จึงเชื่อว่าหมู่ไฮดรอกซิลส่วนปลายบางส่วนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ถูกแทนที่ด้วยพันธะคู่จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์และเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) ด้วยปฏิกิริยาที่แสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ; (ก) Pre-LA(1%EG) และ (ข) แล็กติก-แอซิดพรีเคอร์เซอร์



รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาระหว่างแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์กับ MAAH และโครงสร้างเคมีของแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) ในแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วย MAAH ที่คำนวณด้วยสมการที่ 4

$$\%DS \text{ ของ LA-precursor} = \frac{(H^{\circ} \text{ ก่อน} - H^{\circ} \text{ หลัง}) \times 100}{H^{\circ} \text{ ก่อน}} \quad (4)$$

จากพื้นที่ใต้พีคของมีโทน์  $\text{HOCHCH}_2\text{C=O}$  ( $H^{\circ}$ ) ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยากับ MAAH จะเห็นได้ว่ามีเพียง Pre-LA(1%EG) ที่สามารถเตรียมให้มี %DS สูงถึง 95% ด้วยอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Pre-LA:MAAH เป็น 1:4 แต่ Pre-LA ซึ่งเตรียมจากเอทิลีนไกลคอลมากกว่า 1% มักเกิดปัญหาการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ขณะทำการเตรียมพรีเคอเซอร์ด้วยการทำปฏิกิริยากับ MAAH โดยเฉพาะเมื่ออุณหภูมิ เวลา รวมถึงปริมาณ MAAH ที่ใช้ไม่เหมาะสม กรณี Pre-LA(5%EG) นั้น เมื่อใช้ภาวะการเตรียมคล้ายกับ Pre-LA(1%EG) พบว่า %DS ที่ได้มีค่าเพียง 48% และเกิดการเชื่อมขวางขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 120 องศาเซลเซียส อีก 1 ชั่วโมง ถึงแม้จะลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 100 องศาเซลเซียส แต่ด้วยปริมาณ MAAH ที่สูง (Pre-LA:MAAH = 1:4) เวลา 4 ชั่วโมงก็ยังคงนานเกินไป จนก่อให้เกิดปัญหาการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ อย่างไรก็ดีปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขด้วยการลดอัตราส่วนระหว่าง Pre-LA:MAAH แต่ %DS ที่ได้อยู่ในช่วง 44-50% ดังนั้นจึงทดลองเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์พรีเคอเซอร์จาก Pre-LA(5%EG) เป็น 8 ชั่วโมงที่ 100 องศาเซลเซียส และใช้ Pre-LA:MAAH ที่ 1:2 พบว่าสามารถเพิ่ม %DS ได้สูงขึ้นเป็น 72% กรณี Pre-LA(10%EG) นั้นไม่สามารถเตรียมเป็นพรีเคอเซอร์ได้ เนื่องจากเกิดการเชื่อมขวางระหว่างปฏิกิริยา ถึงแม้จะลดเวลาเหลือเพียงครึ่งชั่วโมง และอุณหภูมิเป็น 90 องศาเซลเซียส รวมถึงลดปริมาณสารตั้งต้นจากที่เคยใช้ 10 กรัมเป็น 1 กรัม

การเตรียมพรีเคอเซอร์จาก Pre-LA ชุดที่ 2 ด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง และอัตราส่วน Pre-LA:MAAH ที่ร้อยละของน้ำหนัก (45-57%wt) พบว่า กรณี Pre-LA ที่เตรียมจากเอทิลีนไกลคอล 2, 4 และ 6% นั้น สามารถเตรียมพรีเคอเซอร์ได้โดยมี %DS ในช่วง 44-62% แต่ Pre-LA(8%EG) นั้น สามารถเตรียมเป็นพรีเคอเซอร์ได้เพียงกรณีที่ทำเป็น batch เล็กคือ 1 กรัม โดยมีค่า %DS เท่ากับ 64% แต่เมื่อทำการเตรียมพรีเคอเซอร์โดยใช้สารตั้งต้น 10 กรัม เช่นเดียวกับ Pre-LA(2, 4, 6%EG) พบว่าเกิดเป็นพอลิเมอร์เชื่อมขวางขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยา สำหรับเปอร์เซ็นต์ผลผลิตจากการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ดังแสดงในภาคผนวก ก-2 พบว่า Pre-LA ชุดที่ 2 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตมีค่าระหว่างร้อยละ 14-77

ตารางที่ 4.4 ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) และลักษณะทางกายภาพของแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์

ชุดที่	วัตถุดิบ	ภาวะในการทำปฏิกิริยา			% DS	ลักษณะทางกายภาพ
		อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	อัตราส่วนโดยโมลของ Pre-LA:MAAH		
1	Pre-LA(1%EG)	120	3	1 : 4	95*	ของแข็งสีขาว
	Pre-LA(5%EG)	120	3	1 : 4	48	ของแข็งสีขาว
			4	1 : 4	NA	เจล
		100	4	1 : 4	NA	เจล
			4	1 : 3	50	ของแข็งสีขาว
			4	1 : 2	44	ของแข็งสีขาว
			8	1 : 2	72*	ของแข็งสีขาว
	Pre-LA(10%EG)	90-120	0.5	1 : 2	NA	เจล
2	Pre-LA(2%EG)	100	8	1 : 2 (45 % wt)	61*	ของแข็งสีขาว
	1 : 2 (57 % wt)			62*	ของแข็งสีขาว	
	(57 % wt)			44*	ของแข็งสีขาว	
	(57 % wt)			NA*	เจล	
	(57 % wt)			64	ของแข็งสีขาว	

\* หมายถึงระดับการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล โดยเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นแล็กติกแอซิดเป็น 10 กรัม

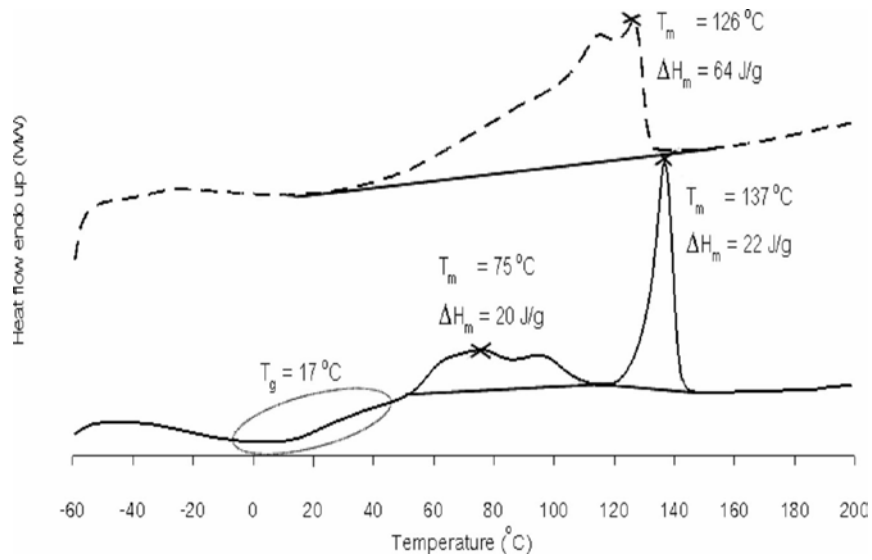


### 4.3 สมบัติทางความร้อนของเอสเทอร์พรีเคอเซอร์

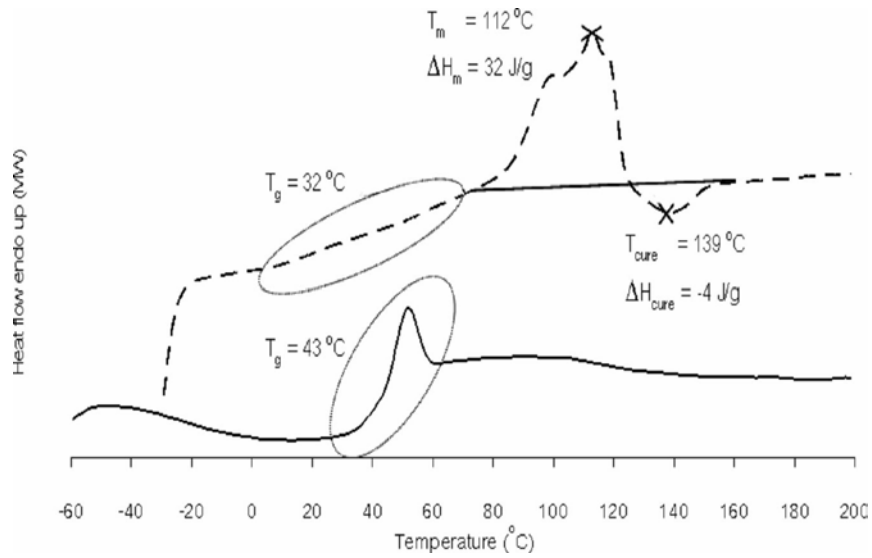
DSC เทอร์โมแกรมของ LA-precursor ชุดที่ 1 ชุดที่ 2 และ BHET precursor เปรียบเทียบระหว่างก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อนแสดงในรูปที่ 4.11 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ (ข้อมูล DSC เทอร์โมแกรมแสดงในภาคผนวก ง) เมื่อพิจารณาเทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอเซอร์ก่อนการบ่มด้วยความร้อน พบว่า พรีเคอเซอร์ทั้งที่เตรียมจาก Pre-LA และ BHET มีลักษณะของพีคการดูดความร้อนซึ่งแสดงช่วงการหลอมเหลวและอุณหภูมิหลอมเหลว ( $T_m$ ) ที่แตกต่างกัน โดยพรีเคอเซอร์ที่เตรียมจาก Pre-LA ด้วย EG ปริมาณ 1% (รูปที่ 4.11 ก) 2% (รูปที่ 4.12 ก) และ 4% (รูปที่ 4.12 ข) มีช่วงอุณหภูมิหลอมเหลวระหว่าง  $\sim 80-140^\circ\text{C}$  และ  $T_m$  มีค่า  $123-127^\circ\text{C}$  ในขณะที่พรีเคอเซอร์ที่เตรียมจาก Pre-LA ด้วย EG ที่ 5% (รูปที่ 4.11 ข) และ 6% (รูปที่ 4.12 ค) มีช่วงการหลอมเหลวและ  $T_m$  ที่ต่ำกว่า คือระหว่าง 60 ถึง 120 องศาเซลเซียส โดย  $T_m$  มีค่า  $106-112^\circ\text{C}$  จากรูปที่ 4.13 ก พบว่า พรีเคอเซอร์ที่เตรียมจาก BHET มีช่วงการหลอมเหลวในช่วง  $30-60^\circ\text{C}$  ซึ่งต่ำกว่า LA-precursor ค่อนข้างมาก เมื่อพิจารณาค่า  $\Delta H_m$  ของ LA-precursor ดังกล่าว พบว่า ปริมาณ EG ที่ใช้ในการเตรียม Pre-LA ยังมีผลต่อปริมาณผลึกในพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้อีกด้วย กล่าวคือ เมื่อปริมาณ EG ที่ใช้สูงขึ้น พรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้มี  $\Delta H_m$  ลดลง เป็นที่น่าสังเกตว่านอกจากพีคการดูดความร้อนแล้ว ยังพบพีคการคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าการหลอมเหลวใน BHET precursor (รูปที่ 4.13) และ LA-precursor ที่เตรียมจาก Pre-LA ที่ใช้ EG ไม่น้อยกว่า 5% (รูปที่ 4.11 ข และ 4.12 ค) ทั้งนี้เชื่อว่าพีคการคายความร้อนดังกล่าวเป็นพีคของการบ่มที่แสดงถึงปฏิกิริยาการเชื่อมต่อ(เชื่อมขวาง)ของพันธะคู่ที่หมู่ปลายของพรีเคอเซอร์ดังกล่าวในระหว่างทดสอบ

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะเทอร์โมแกรมระหว่างก่อนการบ่มและหลังการบ่มพบว่า LA-precursor ของ Pre-LA ที่ปริมาณ EG น้อยกว่า 5% แม้จะทำการบ่มที่  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 36 ชั่วโมงแล้วก็ตาม สารตัวอย่างยังคงแสดงพฤติกรรมของเทอร์โมพลาสติก คือยังพบพีคของการหลอมเหลวที่มีค่า  $\Delta H_m$  ใกล้เคียงกับก่อนการบ่ม จึงทำให้เชื่อว่าพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้นั้นยังมีโมเลกุลจำนวนมากที่หมู่ปลายไม่มีโครงสร้างที่สามารถเกิดได้เชื่อมขวางได้ ในขณะที่ BHET precursor และ LA-precursor ของ Pre-LA ที่ปริมาณ 5-6%EG นั้น ไม่ปรากฏพีคการหลอมเหลว (หรือพบในปริมาณเล็กน้อย) ในสารตัวอย่างหลังการบ่ม ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปริมาณ EG ที่ใช้ในการเตรียม Pre-LA ส่งผลต่อปริมาณไฮดรอกซิลที่หมู่ปลาย โดยปริมาณที่เหมาะสมควรมีค่าน้อยกว่า 5% จึงสามารถทำให้ Pre-LA ที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีหมู่ปลายทั้งสองด้านเป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถทำปฏิกิริยากับ MAAH เพื่อเตรียมพรีเคอเซอร์ที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมในการเกิดพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่สมบูรณ์ได้ต่อไป

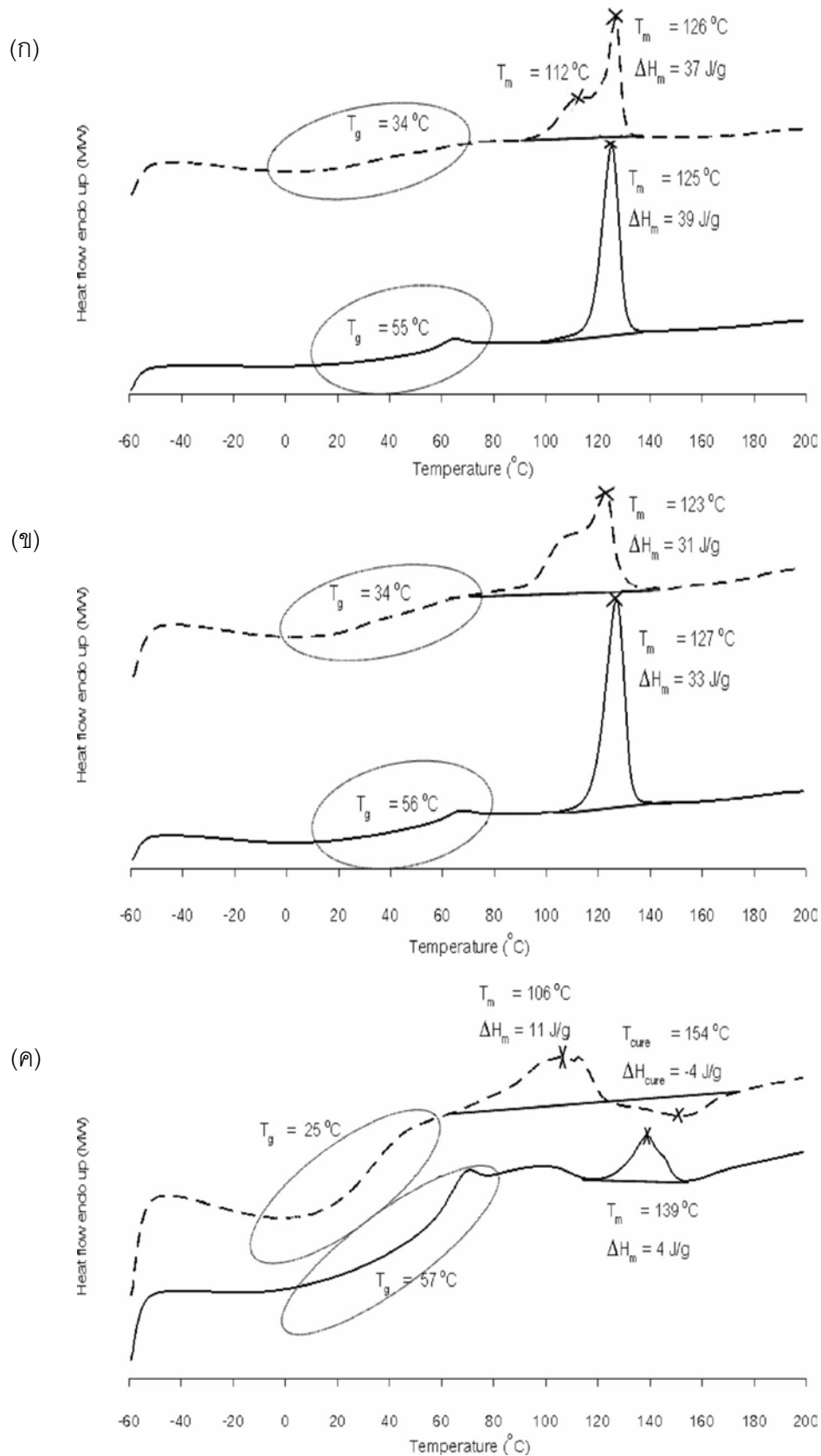
(ก)



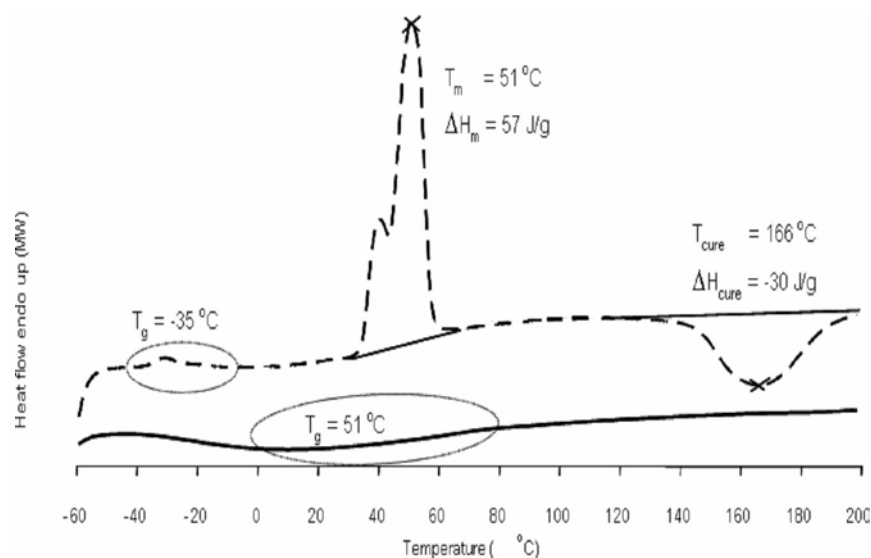
(ข)



รูปที่ 4.11 DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ (ก) LA-precursor(1%EG) (95%DS) และ (ข) LA-precursor(5%EG) (72%DS) เปรียบเทียบระหว่างก่อน (---) และหลัง (—) การบ่มด้วยความร้อน



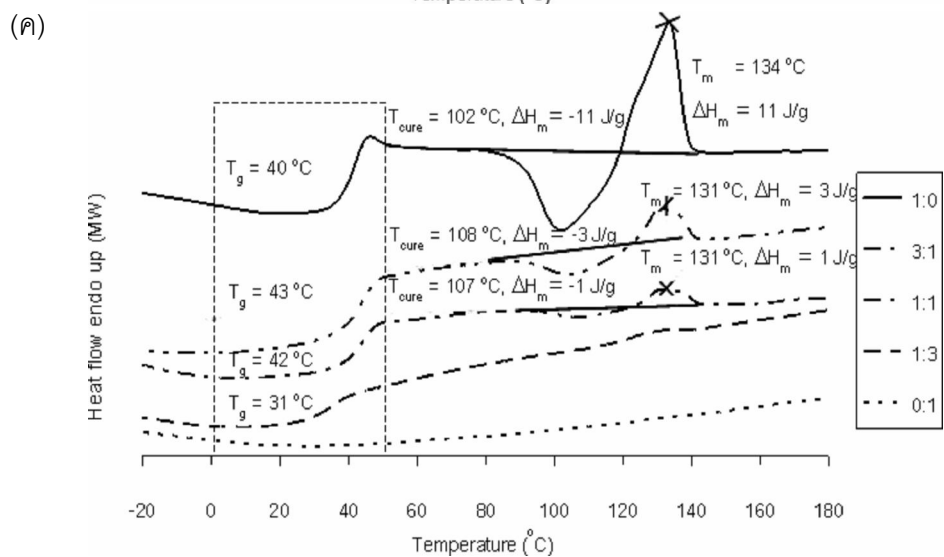
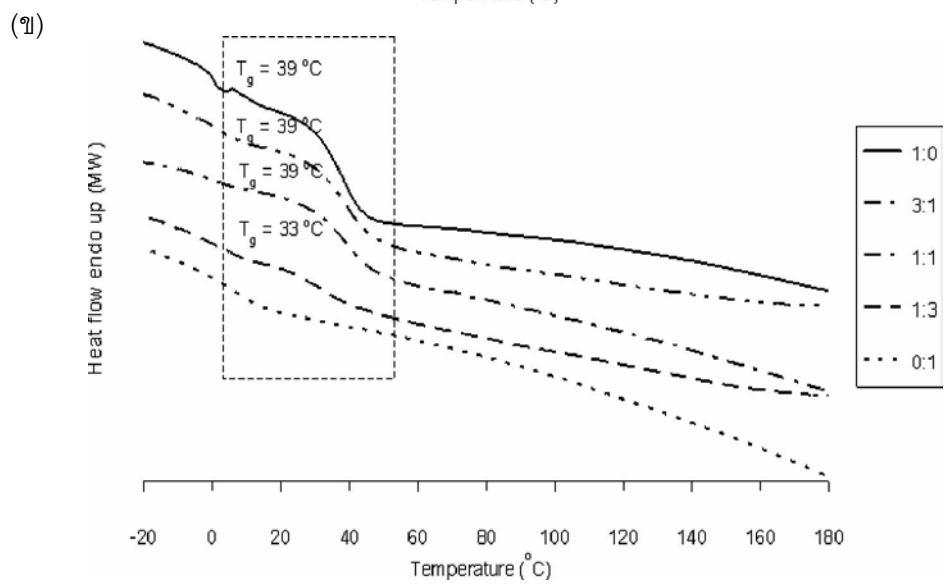
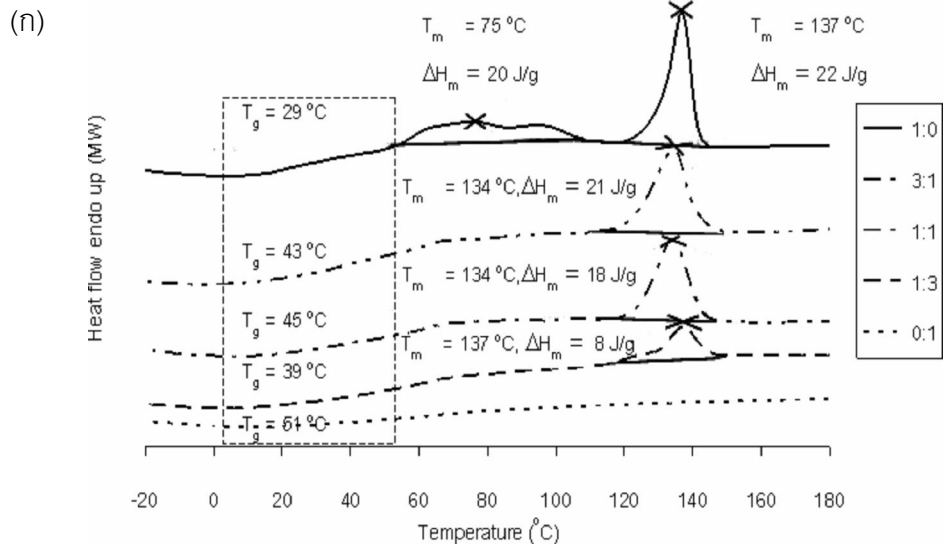
รูปที่ 4.12 DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ (ก) LA-precursor(2%EG) (61%DS) (ข) LA-precursor(4%EG) (62%DS) และ (ค) LA-precursor(6%EG) (44%DS) เปรียบเทียบระหว่างก่อน (---) และหลัง (—) การบ่มด้วยความร้อน



รูปที่ 4.13 DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ BHET precursor เปรียบเทียบระหว่างก่อน (---) และหลัง (\_\_\_) การบ่มด้วยความร้อน

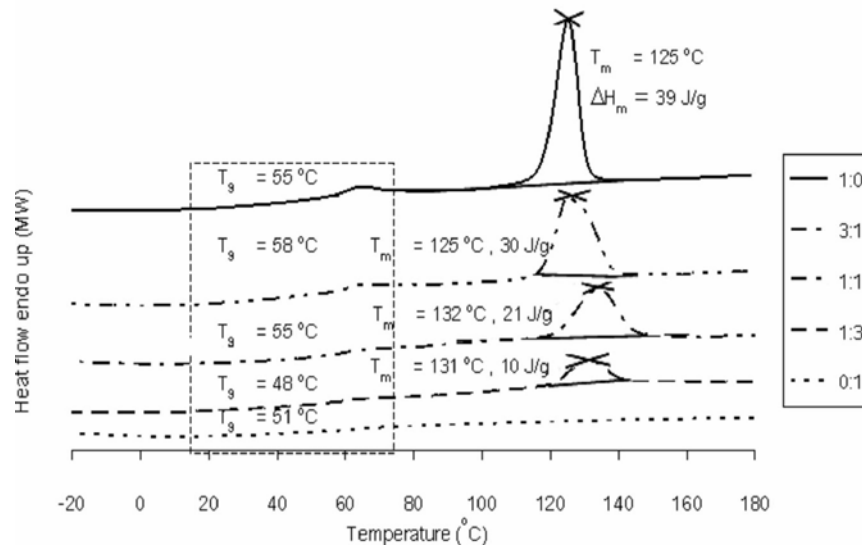
รูปที่ 4.14-4.18 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพีรีเคอเซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วนต่างๆ เมื่อพิจารณาผลที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 พบว่า  $\Delta H_m$  ของพีเคการหลอมเหลวมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ BHET precursor อย่างไรก็ตามไม่พบว่าค่า  $T_g$  มีการเปลี่ยนแปลงที่สัมพันธ์กับปริมาณ BHET ที่เพิ่มขึ้นเมื่อพิจารณาจาก DSC เทอร์โมแกรมช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ร่วมกับช่วงการลดอุณหภูมิและการให้ความร้อนครั้งที่ 2

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.18 กรณีที่ใช้ LA-precursor(6%EG) พบว่า  $T_g$  ของช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 มีค่าต่ำกว่าที่วิเคราะห์ได้จากในช่วงการลดอุณหภูมิและการให้ความร้อนครั้งที่ 2 จึงมีความเป็นไปได้ว่าภาวะการบ่มด้วยความร้อนที่ใช้ในการศึกษานี้ยังไม่เหมาะสมที่จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพันธะคู่เกิดได้สมบูรณ์ ดังนั้นเมื่อนำสารตัวอย่างมาทดสอบด้วย DSC จึงยังสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อในระหว่างการทดสอบได้

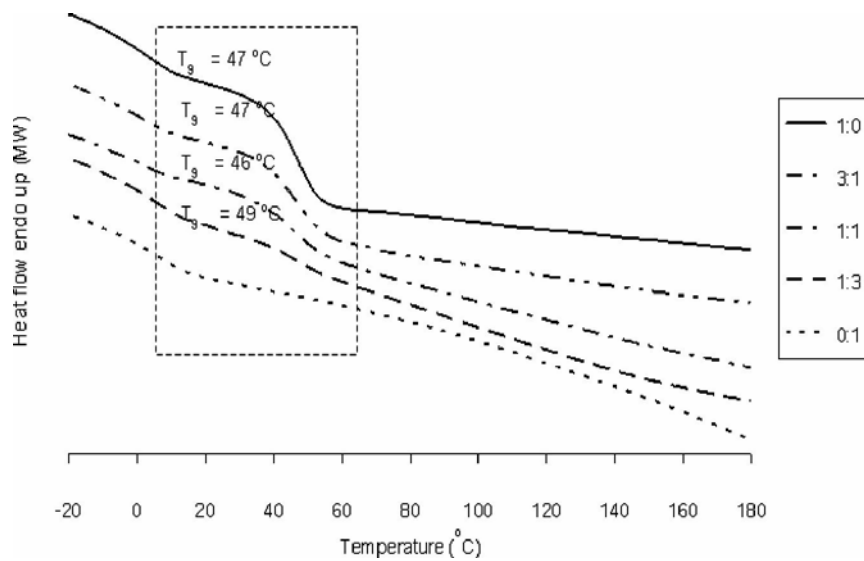


รูปที่ 4.14 DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-Precursor(1%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2

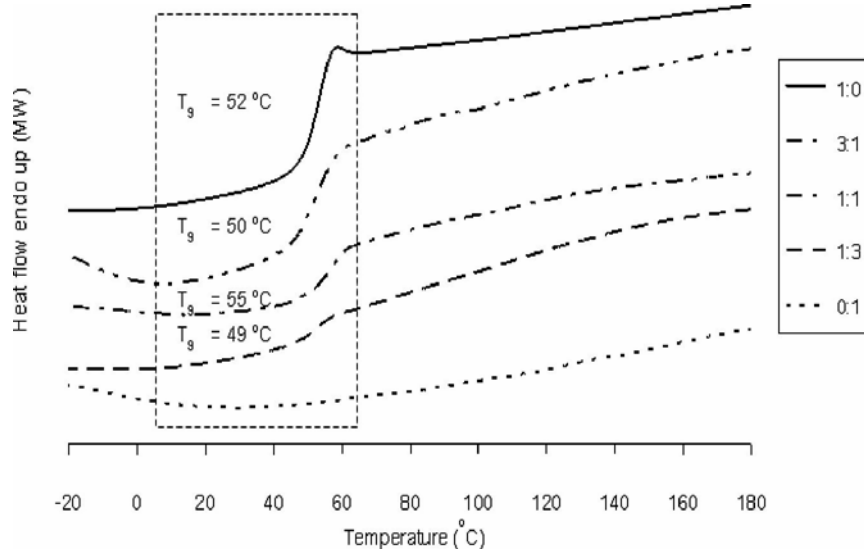
(ก)



(ข)

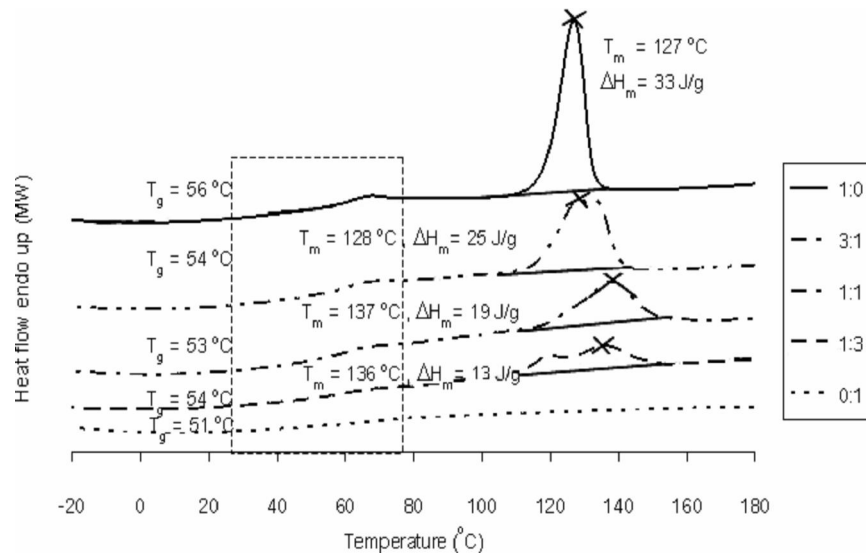


(ค)

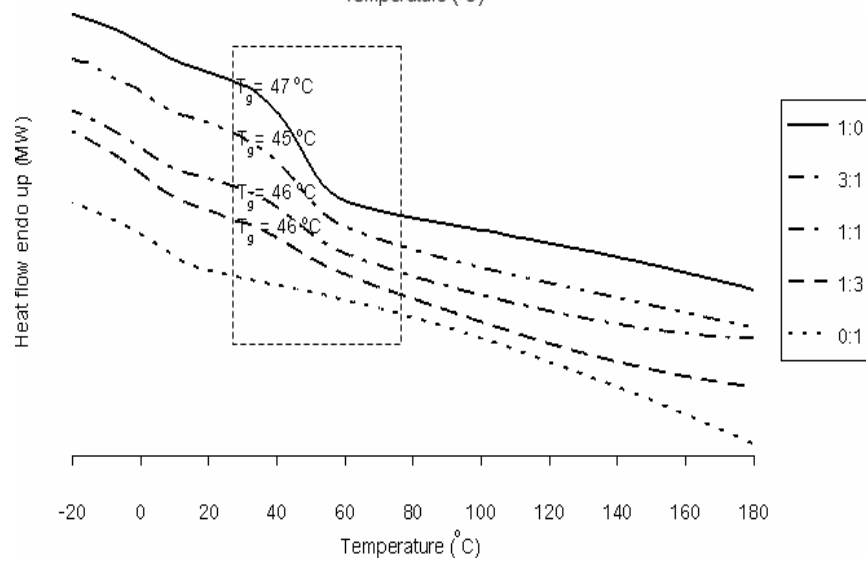


รูปที่ 4.15 DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-Precursor(2%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2

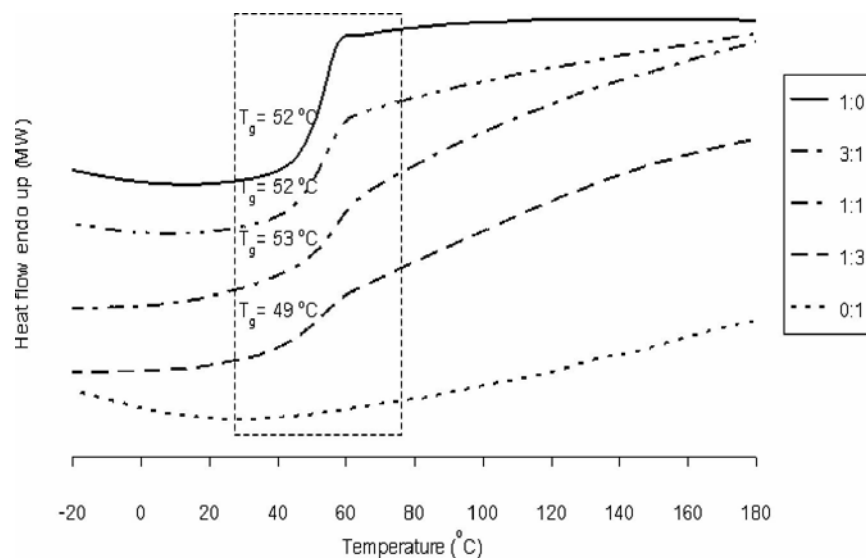
(ก)



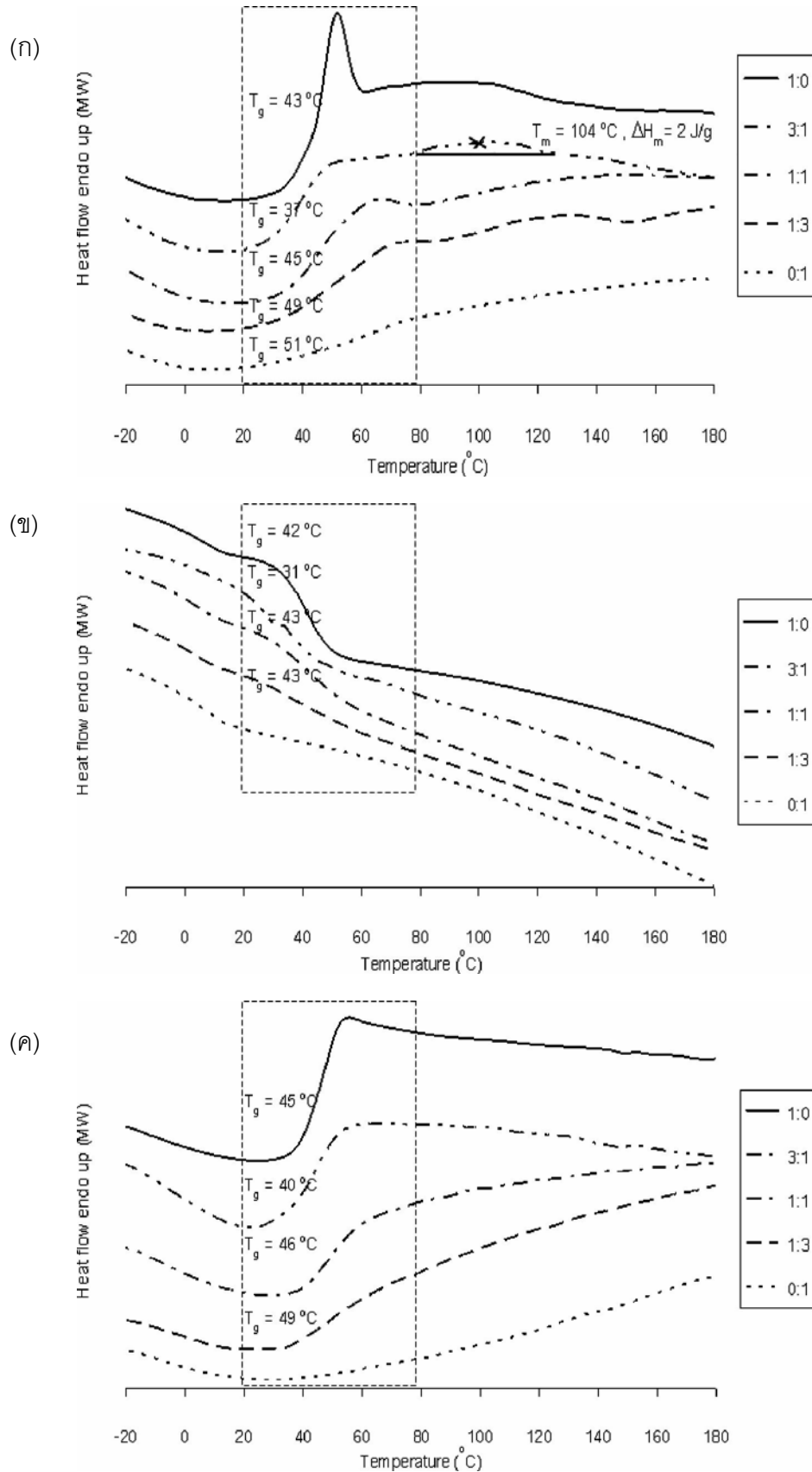
(ข)



(ค)

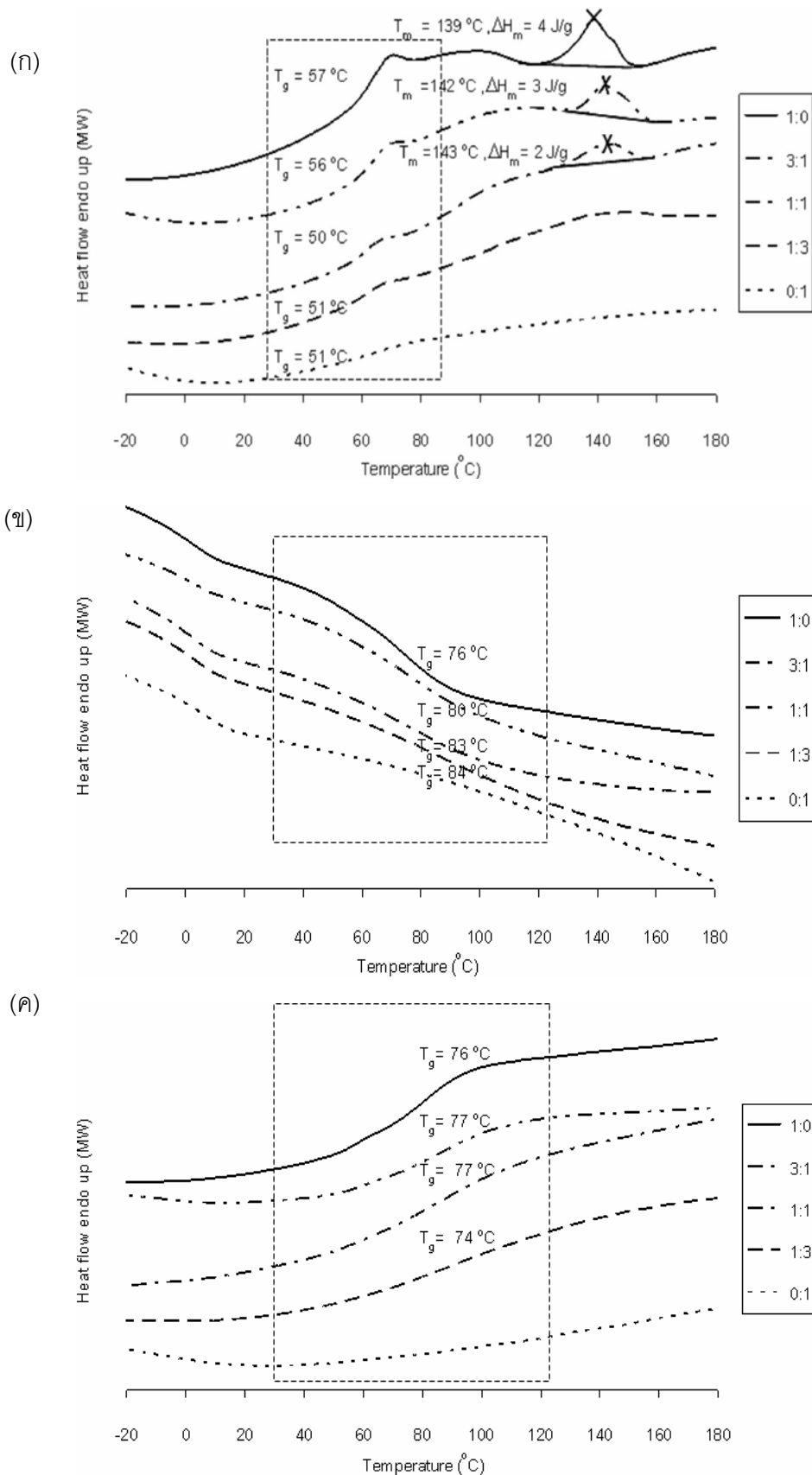


รูปที่ 4.16 DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-Precursor(4%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2



รูปที่ 4.17 DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-Precursor(5%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2



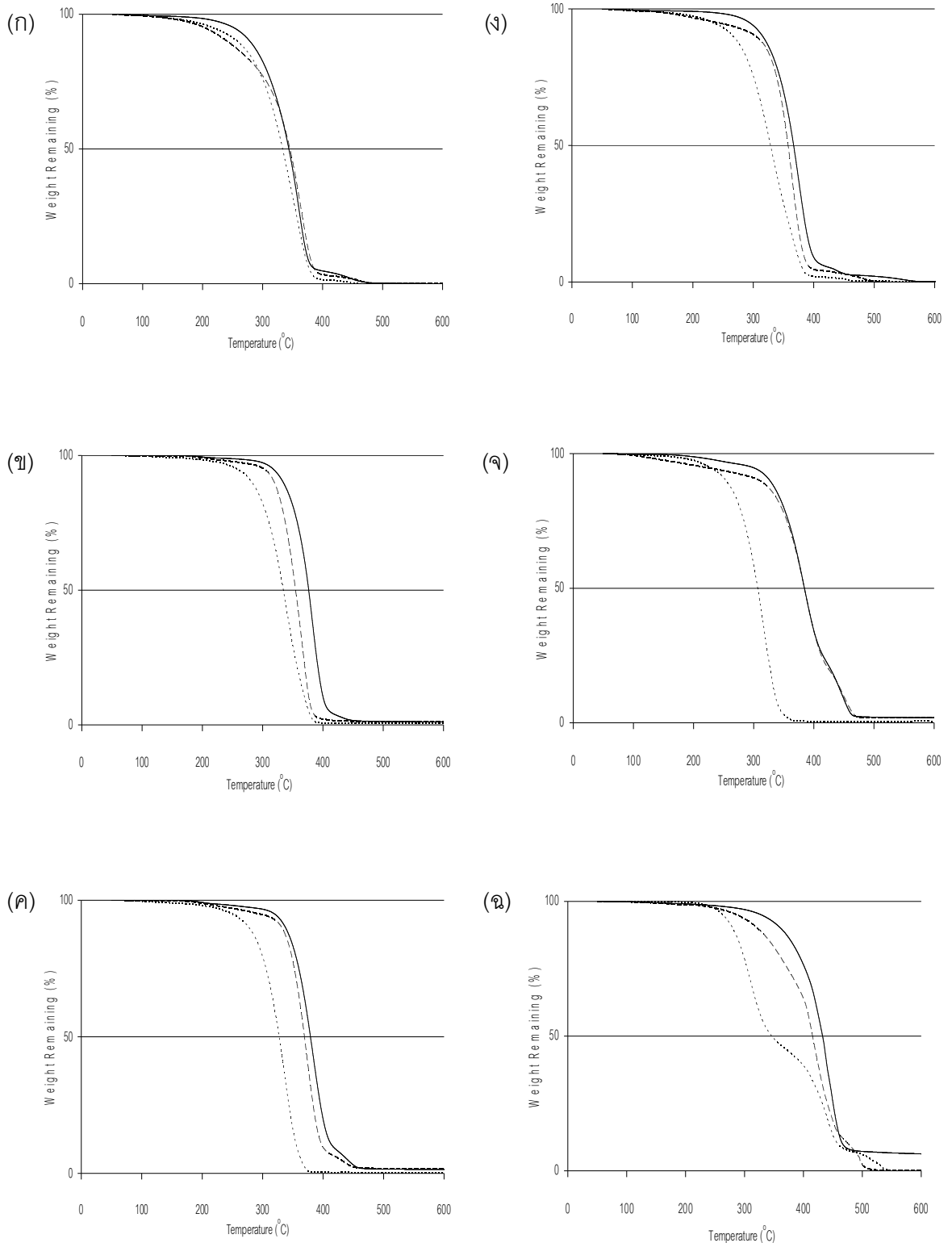


รูปที่ 4.18 DSC เทอร์โมแกรมของพีรีโคเอเซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-Precursor(6%EG) และ BHET Precursor ที่อัตราส่วนต่างๆกัน โดยบันทึกผลจาก (ก) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) ช่วงการลดอุณหภูมิ และ (ค) ช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2

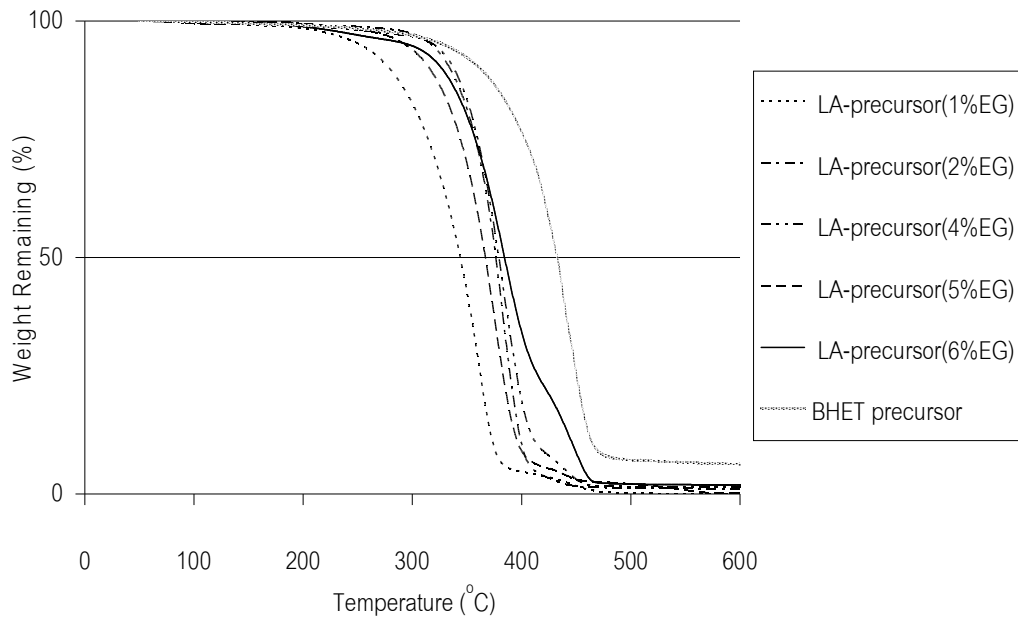
รูปที่ 4.19 แสดงเสถียรภาพทางความร้อนของพรีพอลิเมอร์เปรียบเทียบกับพรีเคอร์เซอร์ทั้งก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อน โดยทั่วไปพบว่าพรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อนมีเสถียรภาพทางความร้อนดีที่สุด นอกจากนั้นพรีเคอร์เซอร์ก่อนการบ่มด้วยความร้อนยังมีเสถียรภาพทางความร้อนทั่วไปที่ดีกว่าสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมพรีเคอร์เซอร์ ทั้งนี้เชื่อว่าสภาวะที่ใช้ทดสอบด้วย TGA สามารถทำให้พันธะคู่ในพรีเคอร์เซอร์ก่อนการบ่มด้วยความร้อนเกิดการเชื่อมต่อ(เชื่อมขวาง) ระหว่างทดสอบได้ จึงทำให้พรีเคอร์เซอร์ดังกล่าวมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าของพรีพอลิเมอร์และในบางตัวอย่างเกือบใกล้เคียงกับพรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน

จากรูปที่ 4.20 ซึ่งแสดงเสถียรภาพทางความร้อนของ LA-precursor เปรียบเทียบกับ BHET precursor หลังการบ่ม สามารถสรุปได้ว่า BHET precursor หลังการบ่มมีเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่า LA-precursor เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นแอโรแมติกเอสเทอร์ และเมื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนระหว่าง LA-precursor พบว่าหลังการบ่มความร้อนด้วยพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจากพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก EG ปริมาณมากกว่า มีแนวโน้มให้โครงสร้างที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้น ซึ่งเชื่อว่าจะเกิดจากพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวมีจำนวนสายโซ่ซึ่งหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลทั้งสองด้านเพิ่มขึ้น จึงสามารถเชื่อมต่อ(เชื่อมขวาง)ได้มากขึ้น ส่งผลให้สลายตัวทางความร้อนด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้น

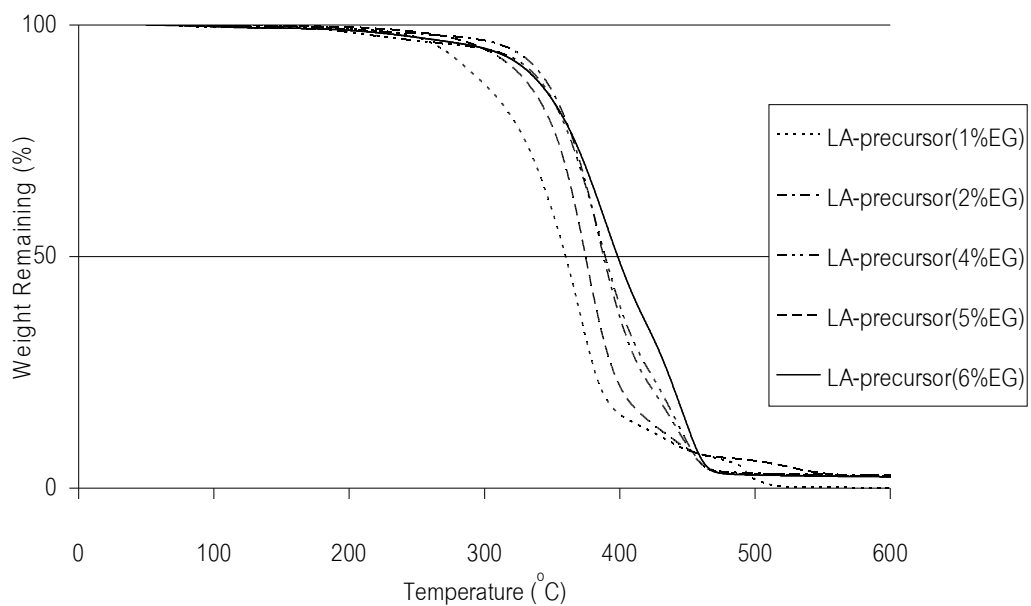
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.21 - 4.23 ซึ่งแสดงเสถียรภาพทางความร้อนของพรีเคอร์เซอร์หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 3:1 1:1 และ 1:3 ตามลำดับ เห็นได้ว่ากรณีที่ใช้ LA-precursor(1%EG) จะมีเสถียรภาพทางความร้อนแย่มากที่สุด และสำหรับกรณีที่ใช้ LA-precursor(2-5%EG) มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ใกล้เคียงกัน ในกรณี LA-precursor(6%EG) ที่เตรียมจากพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก EG ปริมาณมากที่สุด จะส่งผลให้มีเสถียรภาพทางความร้อนดีที่สุด



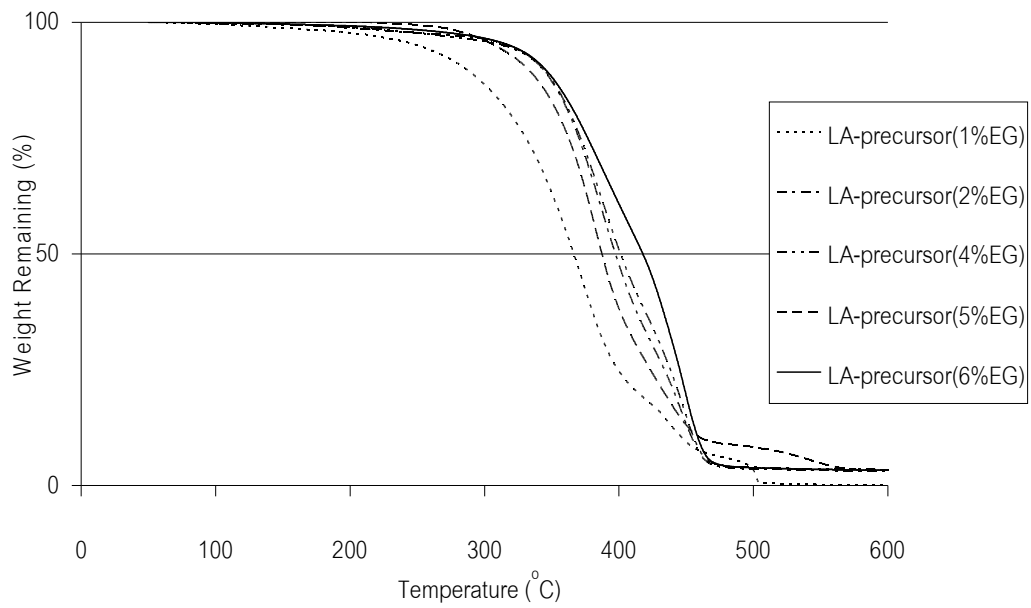
**รูปที่ 4.19** ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีพอลิเมอร์ที่ใช้เตรียมพรีเคอเซอร์ (...) เปรียบเทียบกับพรีเคอเซอร์ทั้งก่อน (---) และหลัง (\_\_\_) บ่มด้วยความร้อนของ LA-precursor ที่เตรียมจาก Pre-LA ด้วย EG ปริมาณ (ก) 1% (ข) 2% (ค) 4% (ง) 5% (จ) 6% และ (ฉ) BHET precursor



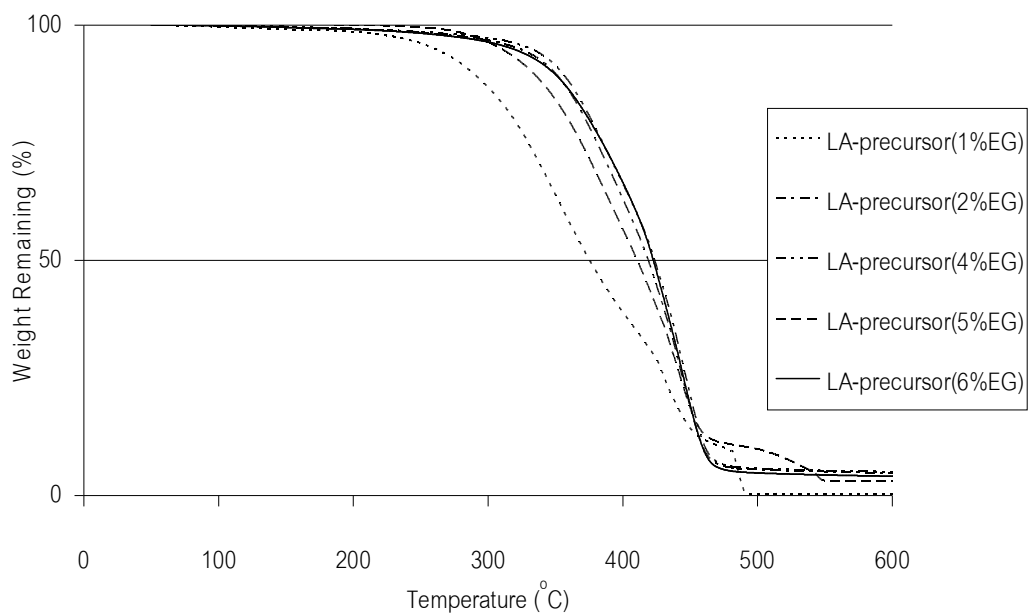
จากรูปที่ 4.20 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีเคอร์เซอร์หลังปฏิกิริยาด้วยความร้อน



รูปที่ 4.21 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีเคอร์เซอร์หลังปฏิกิริยาด้วยความร้อนที่เตรียมจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 3:1



**รูปที่ 4.22** ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีเคอร์เซอร์หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมมาจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 1:1



**รูปที่ 4.23** ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพรีเคอร์เซอร์หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมมาจาก LA-precursor และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 1:3

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 จากการศึกษาอิทธิพลของภาวะในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นด้วยแล็กติกแอซิดและเอทิลีนไกลคอลที่ 1-10% โดยโมลพบว่า พรีพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยารวมทั้งเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทินออกไซด์ ในทางกลับกันสายโซ่พรีพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงเมื่อเติมเอทิลีนไกลคอลในช่วงต้นของปฏิกิริยาและในปริมาณที่มากขึ้น ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนทำให้สรุปได้ว่า พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณเอทิลีนไกลคอลสูงขึ้นไปมีเสถียรภาพทางความร้อนและอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วที่ลดลงเนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์มีค่าลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างในผลิตภัณฑ์มีผลต่อกลไกการสลายตัวทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ โดยพรีพอลิเมอร์ในกรณีดังกล่าวสลายตัวทางความร้อนเร็วขึ้นแม้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า batch อื่นๆ

5.1.2 จากการศึกษาวิเคราะห์ BHET พรีเคอร์เซอร์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าหมู่ไฮดรอกซิลของ BHET ทำปฏิกิริยากับเมทาอะคริลิกแอโนไฮไดรด์ได้ทั้งหมดด้วยภาวะที่ใช้ในการทดลองนี้ นั่นคืออุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วน BHET ต่อเมทาอะคริลิกแอโนไฮไดรด์เป็น 1 ต่อ 2.5 โดยโมล พิจารณาการคายความร้อน (ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว) ซึ่งพบใน DSC เทอร์โมแกรมของ BHET precursor (ก่อนการบ่ม) ทำให้เชื่อว่าพรีเคอร์เซอร์ดังกล่าวมีโครงสร้างที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ด้วยความร้อน ทั้งนี้สามารถยืนยันได้จากผลของ DSC ที่แตกต่างกันระหว่าง BHET precursor ก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อน โดยพบว่าพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการบ่มด้วยความร้อนแล้วไม่แสดงพฤติกรรมของเทอร์โมพลาสติกอีกต่อไป

5.1.3 จากการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์และการวิเคราะห์ด้วย DSC พบว่าปริมาณเอทิลีนไกลคอลที่ใช้เตรียมแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์มีผลอย่างมากต่อความเป็นไปได้ในการใช้พรีพอลิเมอร์ดังกล่าวเป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมพรีเคอร์เซอร์ให้มีโครงสร้างที่สามารถเชื่อมขวางได้ ทั้งนี้พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1 แม้สามารถเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่มี %DS สูงถึง 95% แต่พบว่าหลังบ่มด้วยความร้อนพรีเคอร์เซอร์ดังกล่าวยังมีพฤติกรรมคล้ายเทอร์โมพลาสติกเช่นเดียวกับก่อนการบ่มด้วยความร้อน นอกจากนี้ยังพบพฤติกรรมที่คล้ายกันในพรีเคอร์เซอร์ซึ่งเตรียมจากพรีพอลิเมอร์ที่ใช้เอทิลีนไกลคอลน้อยกว่าร้อยละ 5 แต่เมื่อใช้พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 8 - 10 เป็นสารตั้งต้น พบว่าเกิดปัญหาการ

เชื่อมขวางระหว่างการทำปฏิกิริยากับเมทาอะคริลิกแอนไฮไดรด์แม้จะลดอุณหภูมิและเวลาเป็น 90 องศาเซลเซียส 0.5 ชั่วโมง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เหมาะสมในการพัฒนาเป็นพอลิเมอร์เชื่อมขวางคือที่เตรียมด้วยปริมาณเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 5 - 6

5.1.4 จากการทดลองบ่มด้วยความร้อนของผสมระหว่าง LA-precursor (1 2 4 5 และ 6%EG) และ BHET precursor ที่อัตราส่วน 1:0 3:1 1:1 1:3 และ 0:1 สังเกตจาก DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 พบว่า  $\Delta H_m$  ของพีคการหลอมเหลวมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ BHET precursor ในขณะที่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของค่า  $T_g$  อย่างไรก็ตามในกรณีที่ใช้ LA-precursor (6%EG) พบว่า  $T_g$  ที่วิเคราะห์ได้จากช่วงการลดอุณหภูมิและการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าสูงกว่าช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 จึงมีความเป็นไปได้ว่าภาวะการบ่มด้วยความร้อนที่ใช้ในการศึกษานี้ยังไม่เหมาะสมที่จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพันธะคู่เกิดได้สมบูรณ์ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วนของ BHET precursor ใกล้เคียงกัน การใช้ LA-precursor ที่เตรียมจากพรีพอลิเมอร์ที่ปริมาณเอทิลีนไกลคอลมากกว่า มีแนวโน้มให้โครงสร้างที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้น ซึ่งเชื่อว่าเกิดจากพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวมีจำนวนไฮดรอกซิลในตำแหน่งปลายสายโซ่ที่เหมาะสม

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 สังเคราะห์พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ โดยใช้ตัวร่วมริเริ่มปฏิกิริยา (co-initiator) ชนิดอื่น เช่น 1,4-butanediol (BD) pentaerythritol (PERYT) หรือ polyglycerine (PGL) เป็นต้น เพื่อปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของพรีเคอร์เซอร์หลังการบ่ม

5.2.2 ทดลองเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้จากบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิล-เทเรฟทาเลต (BHET) และแล็กติกแอซิดด้วยการทำปฏิกิริยากับสารชนิดอื่น เช่น Methyl Methacrylate Monomer (MMA) หรือ (3-isocyanatopropyl) triethoxysilane (IPTS) เป็นต้น เพื่อเปลี่ยนหมู่ปลายซึ่งเป็นไฮดรอกซิล แล้วส่งผลให้พรีเคอร์เซอร์ชนิดเอสเทอร์ดังกล่าวมีโครงสร้างทางเคมีที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้

5.2.3 ทดลองเตรียมเอสเทอร์พรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้จากแล็กติกแอซิดผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เพื่อปรับปรุงสมบัติของพรีเคอร์เซอร์ด้วยการผนวกสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์ผสม

## รายการอ้างอิง

- [1] Polylactic acid. [Online].2004.Available From: <http://www.cdpoly.com/pdf/lunttech.pdf>, [2009, January,15]
- [2] Polylactic acid. [Online].2005. Available From: <http://www.siit.tu.ac.th/pakorn/Articles/PLA.html>, [2009, March,18]
- [3] ชัยวัฒน์ เชนวาทิชย์.เคมีโพลีเมอร์พื้นฐาน. กรุงเทพฯ ฯ: สำนักพิมพ์ไอเดียนส์ไตร์, 2527.
- [4] วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์. เอกสารประกอบการสอนวิชา การรีไซเคิลพลาสติก. กรุงเทพฯ ฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [5] Thermoset. [Online].2007. Available From: [http://www2.mtec.or.th/th/special/biodegradable\\_plastic/type\\_and\\_usage\\_plas.html](http://www2.mtec.or.th/th/special/biodegradable_plastic/type_and_usage_plas.html) [2009, March,18]
- [6] Parker, S. P. Mcgraw-hill Dictionary of Scientific and Technical Terms. 5<sup>th</sup> ed. New York: McGraW hill, 1993.
- [7] Hiltunen, K., Seppala, J. V.and Harkonen, M. Effect of Catalyst and Polymerization Conditions on the Preparation of Low Molecular Weight Lactic Acid Polymers. Macromolecules 30(1997) : 373-379.
- [8] Hiltunen, K., Harkonen, M., Seppala, J. V.and Vaananen, T. Synthesis and Characterization of Lactic acid Based Talachelic. Macromolecules 29(1996) : 8677-8682.
- [9] Hiltunen, K., Seppala, J. V.and Harkonen, M. Lactic Acid Based Poly(ester-urethanes): Use of Hydroxyl Terminated Prepolymer in Urethane Synthesis. Journal of Applied Polymer Science 63(1997) : 1091-1100.



- [10] Tuominen, J. Chain Linked Lactic Acid Polymers: Polymerization and Biodegradation Studies. Doctoral Dissertation, Department of Chemical technology, Helsinki University of Technology, 2003.
- [11] Olewnik, E., Czerwinski, W., Nowaczyk, J., Sepulchre, M.O., 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 43(2007) : 1009-1019.
- [12] Yoon, J.S., Oh, S.H., Kim, M.N., Chin, I.J. and Kim, Y.H. Thermal and mechanical properties of poly (L- lactide)- poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. Polymer, 40(1999) : 2303-2312.
- [13] Helminen, A., Korhonen, H. and Seppala, J. V. Biodegradable crosslinked polymers based on triethoxysilane terminated polylactide oligomers. Polymer 42(2001) : 3345-3353.
- [14] Helminen, A. O., Korhonen, H. and Seppala, J. V. Structure Modification and Crosslinking of Methacrylated Polylactide Oligomers. Journal of Applied Polymer Science 86(2002) : 3616-3624.
- [15] Helminen, A. O. Korhonen, H. and Seppala, J. V. Crosslinked Poly(esteranhydride) Based on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Polylactide Oligomers. Journal of Applied Polymer Science 41(2003) : 3788-3797.
- [16] Wang, W., Ping, P., Chen, X. and Jing, X. Polylactide-based polyurethane and its shape-memory behavior. European Polymer Journal 42(2006) : 1240-1249.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก. : เปอร์เซ็นต์ผลิตผลจากการทดลอง

ตารางที่ ก-1 เปอร์เซ็นต์ผลิตผลจากการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ด้วยเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 1-10 โดยโมล โดยเติมเอทิลีนไกลคอลก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

ชุดที่	ชื่อ	%EG โดยโมล	จำนวนชั่วโมงที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ							% ผลิตผล
			120	120-140	140	160	170	180	190	
1	Pre-LA(1%EG)	1								NA
	Pre-LA(5%EG)	5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	7		
	Pre-LA(10%EG)	10								
2	Pre-LA(2%EG)	2								39%
	Pre-LA(4%EG)	4								29%
	Pre-LA(6%EG)	6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	6	34%
	Pre-LA(8%EG)	8								25%

1. เปอร์เซ็นต์ผลิตผลของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\% \text{ ผลิตผล} = \frac{\text{น้ำหนักแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้}}{(\text{น้ำหนักแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์} + \text{น้ำหนักเอทิลีนไกลคอล})} \times 100$$

2. เปอร์เซ็นต์ผลิตผลของเอสเทอร์พรีเคอเซอร์สามารถคำนวณได้ดังนี้

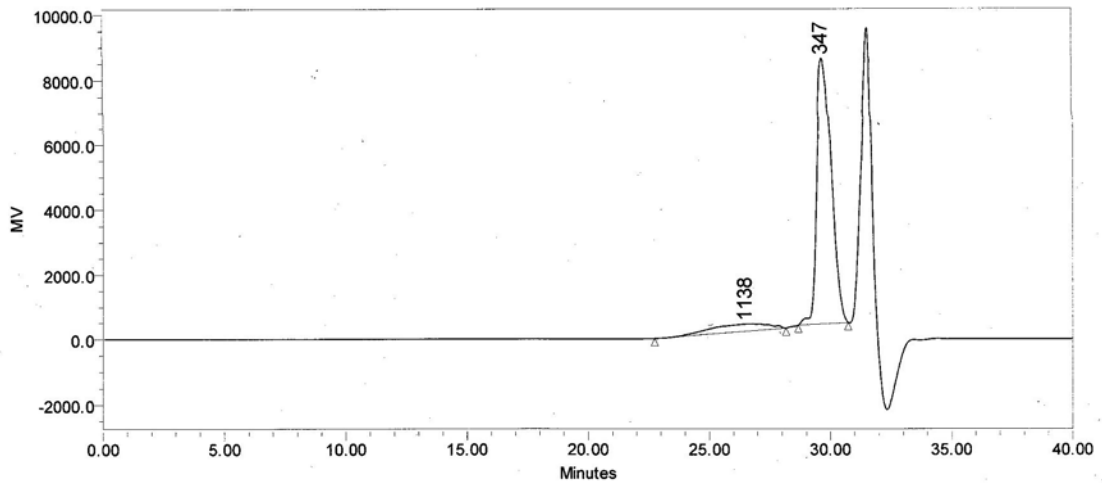
$$\% \text{ ผลิตผล} = \frac{\text{น้ำหนักเอสเทอร์พรีเคอเซอร์ที่สังเคราะห์ได้}}{(\text{น้ำหนักวัตุุดิบชนิดเอสเทอร์} + \text{น้ำหนัก MAAH})} \times 100$$

ตารางที่ ก-2 เปรอร์เซ็นต์ผลิตผลจากการสังเคราะห์เอสเทอร์พรีเคอเซอร์ด้วย MAAH

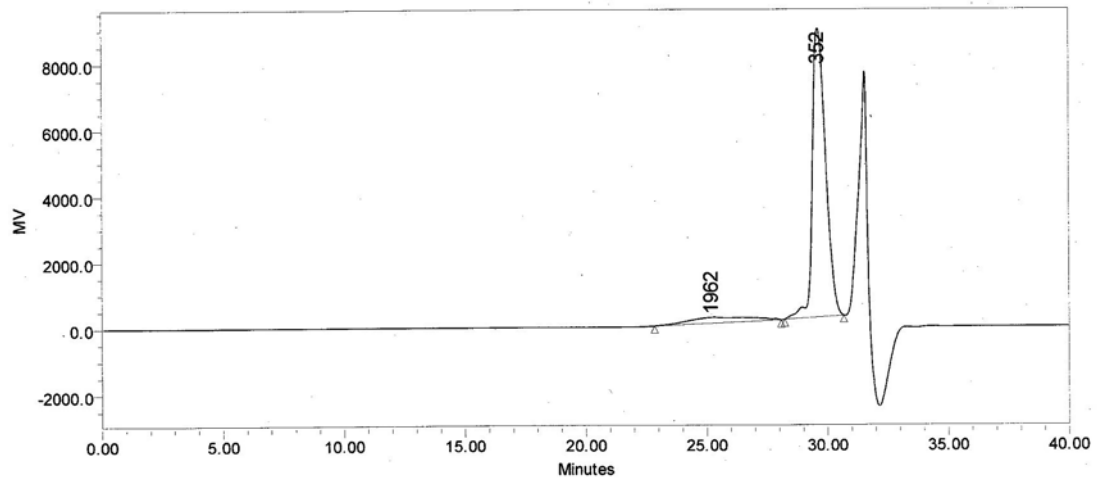
ชุดที่	วัตถุดิบ	ภาวะในการทำปฏิกิริยา			% ผลิตผล
		อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	อัตราส่วนโดยโมล ของ Pre-LA:MAAH	
1	Pre-LA(1%EG)	120	3	1 : 4	NA *
	Pre-LA(5%EG)	120	3	1 : 4	NA
			4	1 : 4	NA
		100	4	1 : 4	NA
			4	1 : 3	NA
			4	1 : 2	NA
			8	1 : 2	NA
Pre-LA(10%EG)	90-120	0.5	1 : 2	NA	
2	Pre-LA(2%EG)	100	8	1 : 2 (45 % wt)	39 %
	Pre-LA(4%EG)			1 : 2 (57 % wt)	36 %
	Pre-LA(6%EG)			(57 % wt)	14 %
	Pre-LA(8%EG)			(57 % wt)	NA*
				(57 % wt)	NA
3	BHET	120	3	1 : 2.5	77 %

\* หมายถึงระดับการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล โดยเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นแล็กติกแอซิดเป็น 10 กรัม

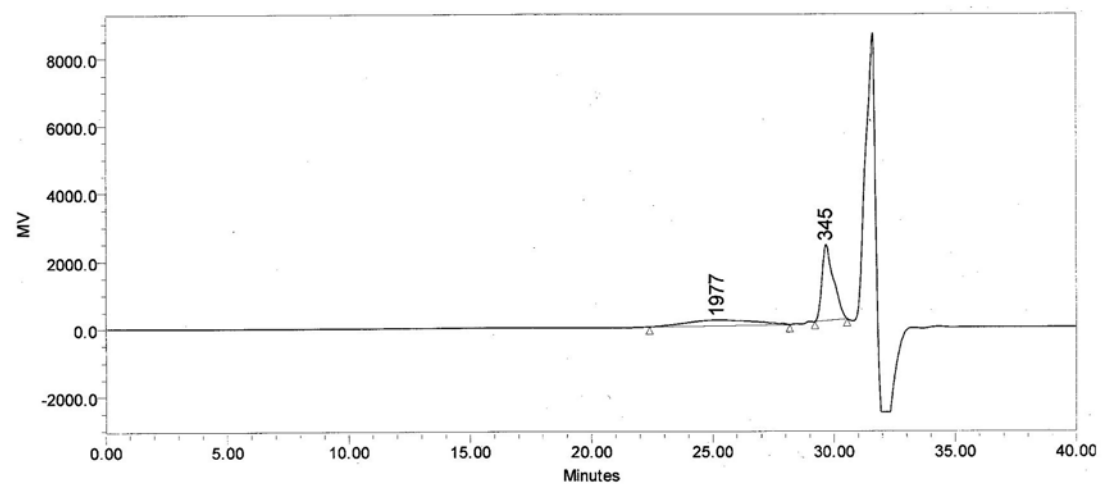
ภาคผนวก ข. : GPC Chromatogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค GPC



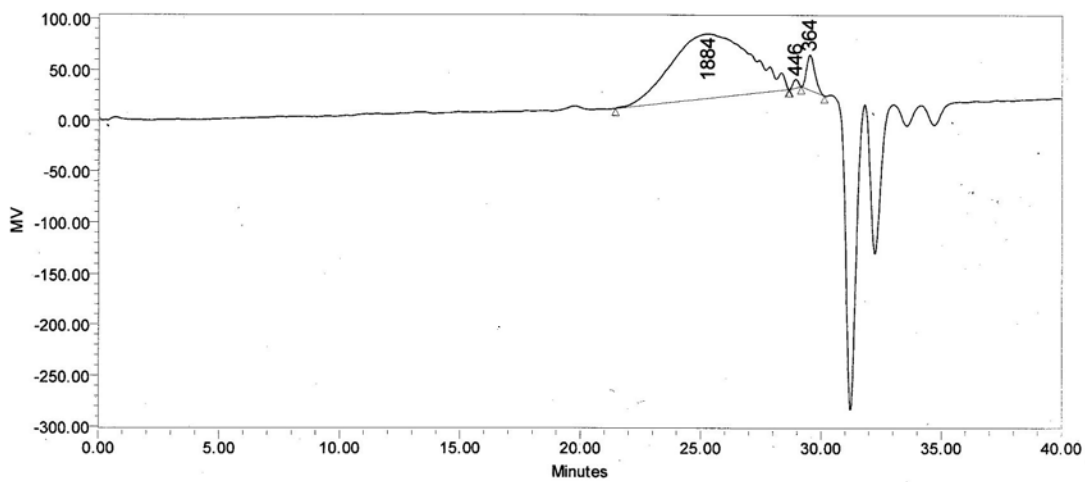
รูปที่ 1 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 1



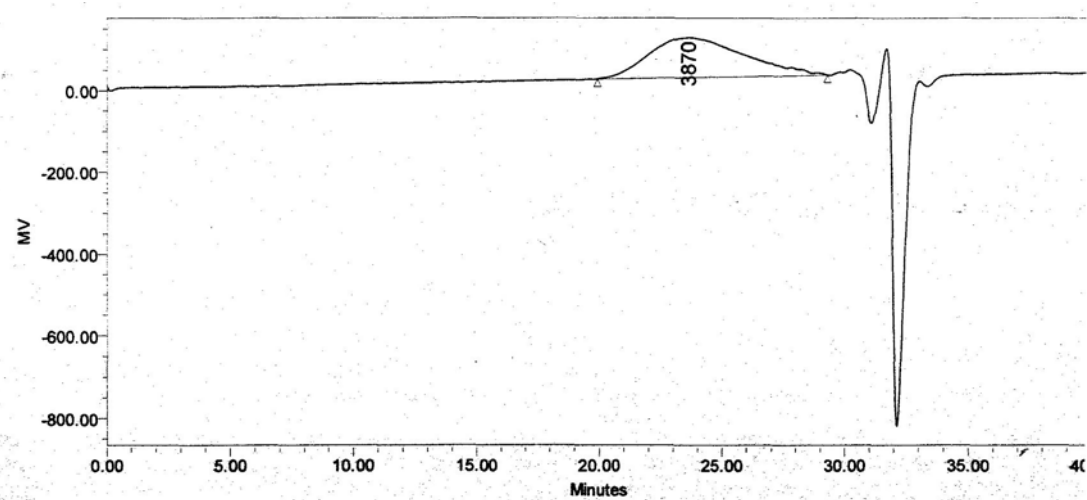
รูปที่ 2 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 2



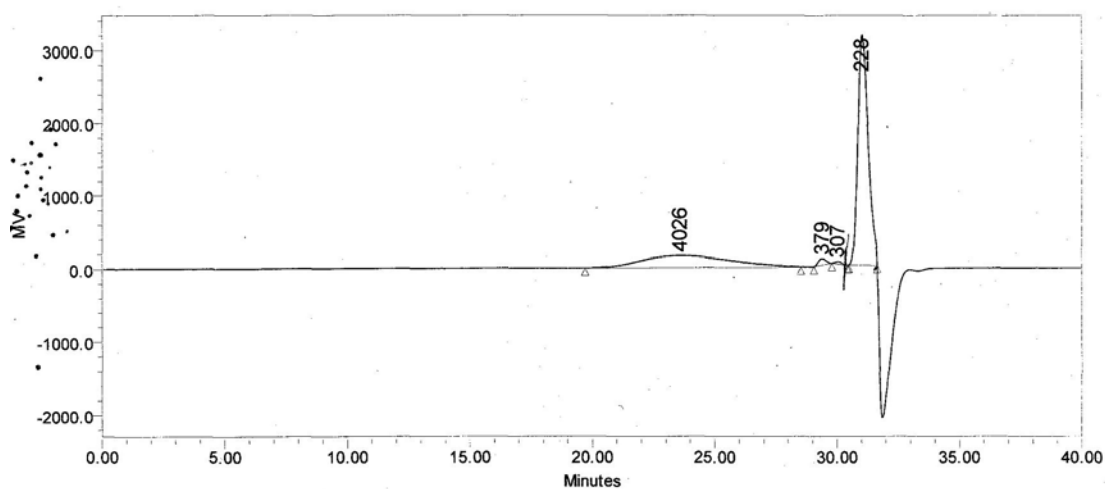
รูปที่ 3 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 3



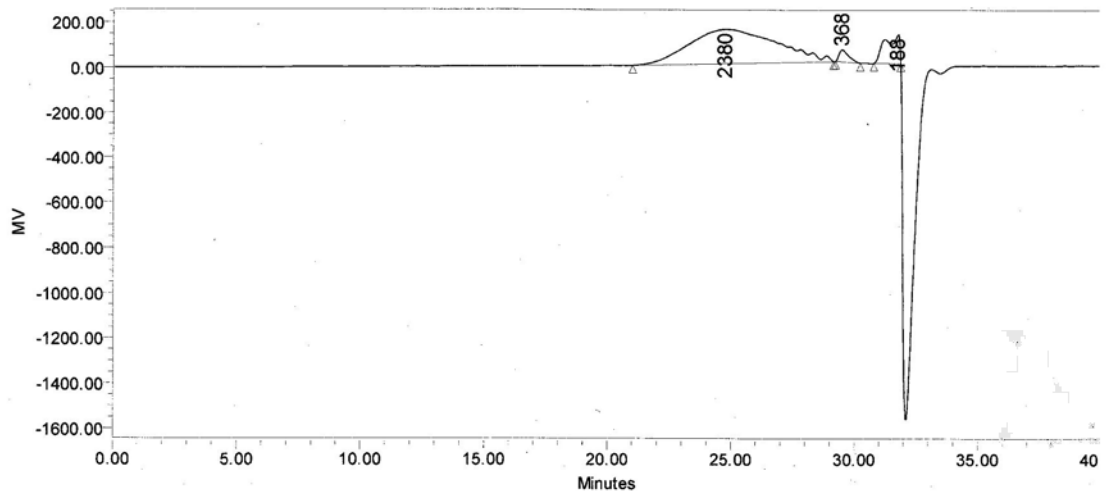
รูปที่ 4 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 4



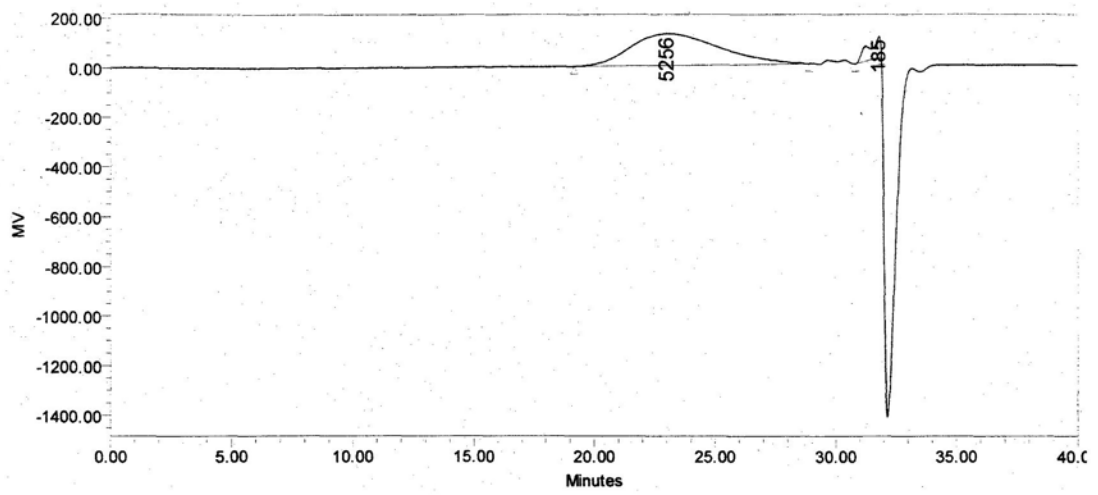
รูปที่ 5 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 5



รูปที่ 6 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 6

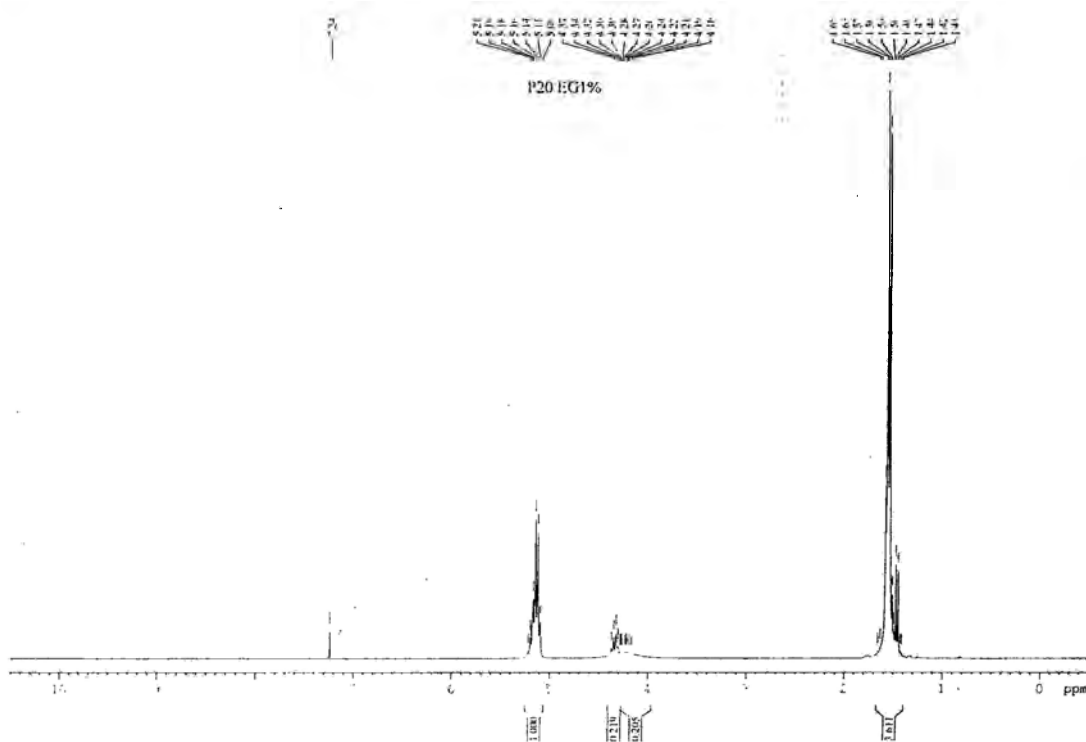


รูปที่ 7 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 7

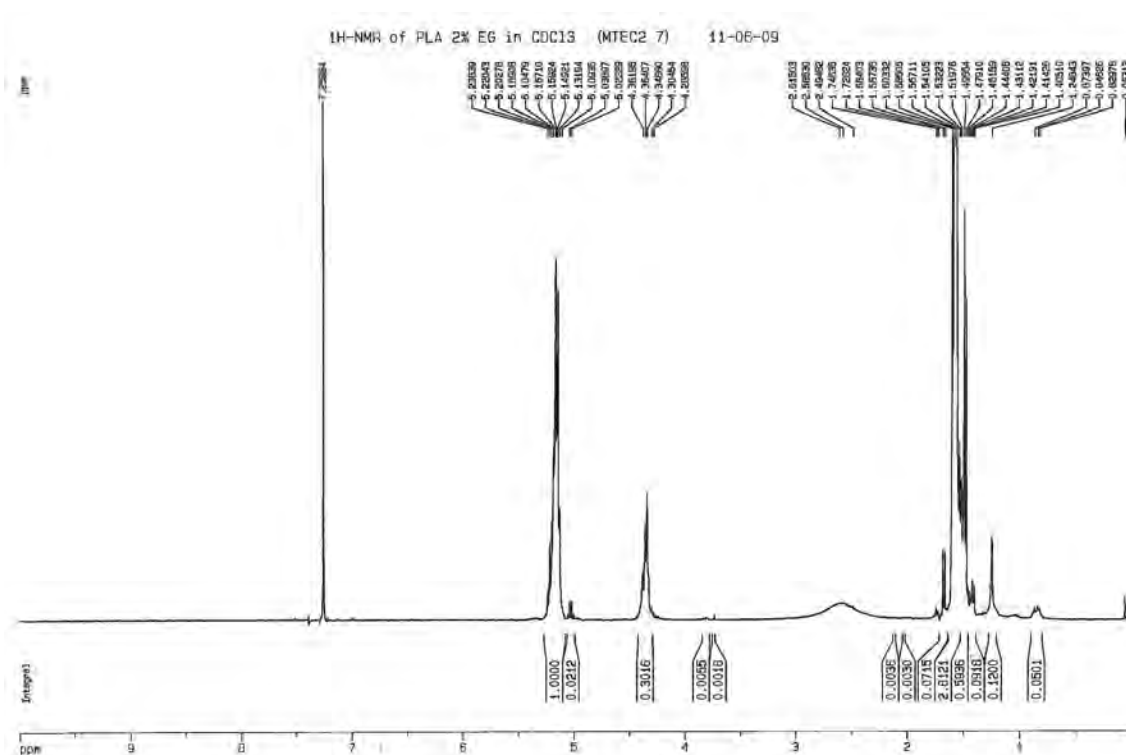


รูปที่ 8 ข. : GPC Chromatogram ของ Pre-LA Batch ที่ 8

ภาคผนวก ค. :  $^1\text{H-NMR}$  spectra ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

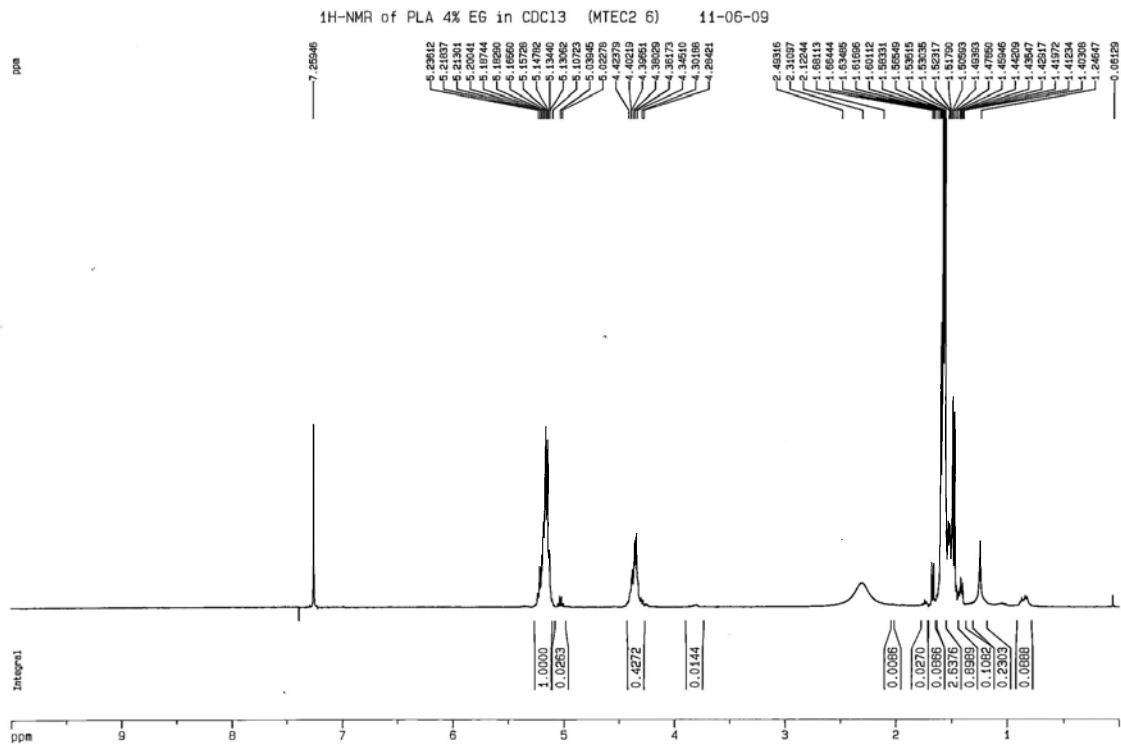


รูปที่ 1 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ Pre-LA(1%EG)

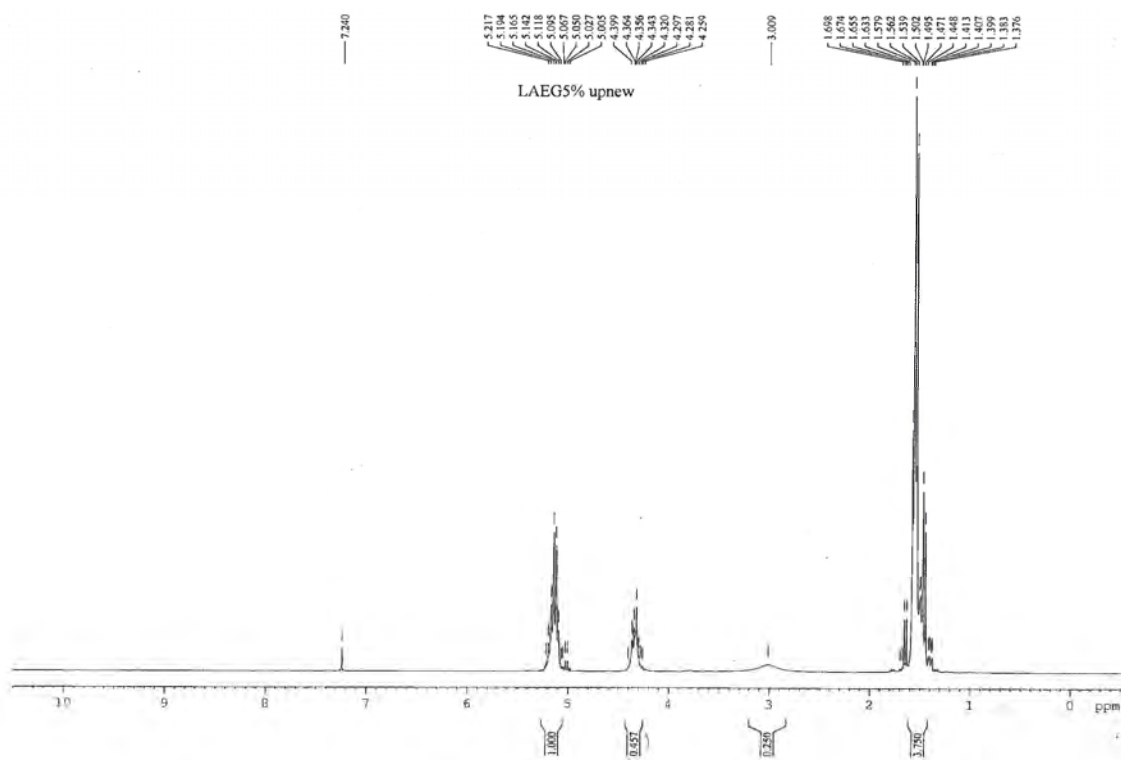


รูปที่ 2 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ Pre-LA(2%EG)

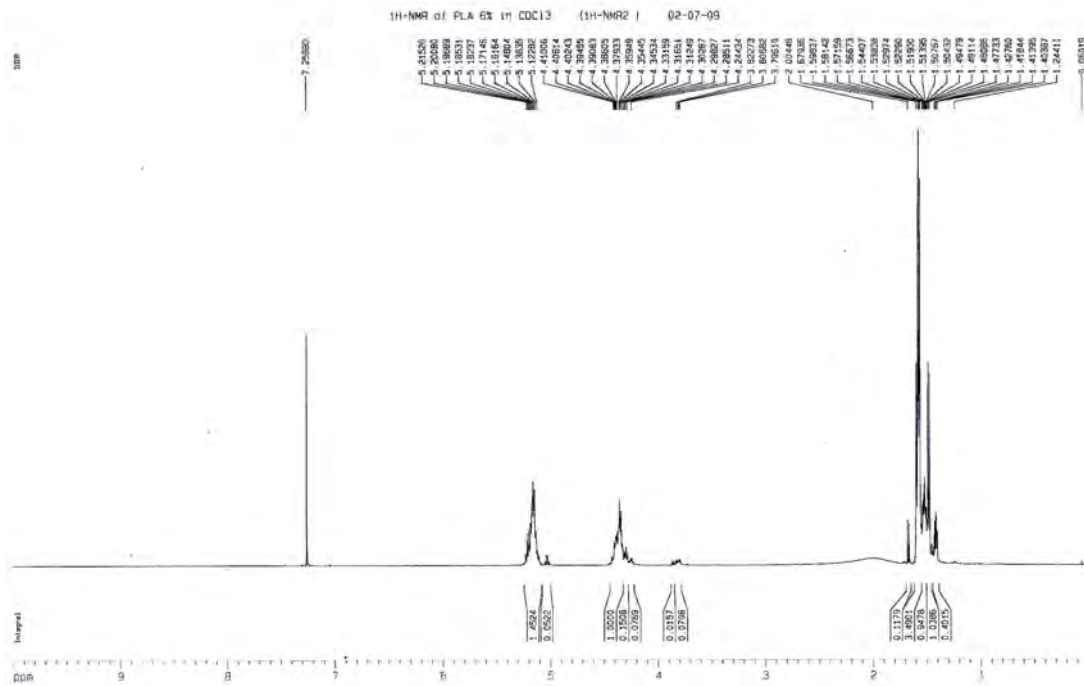




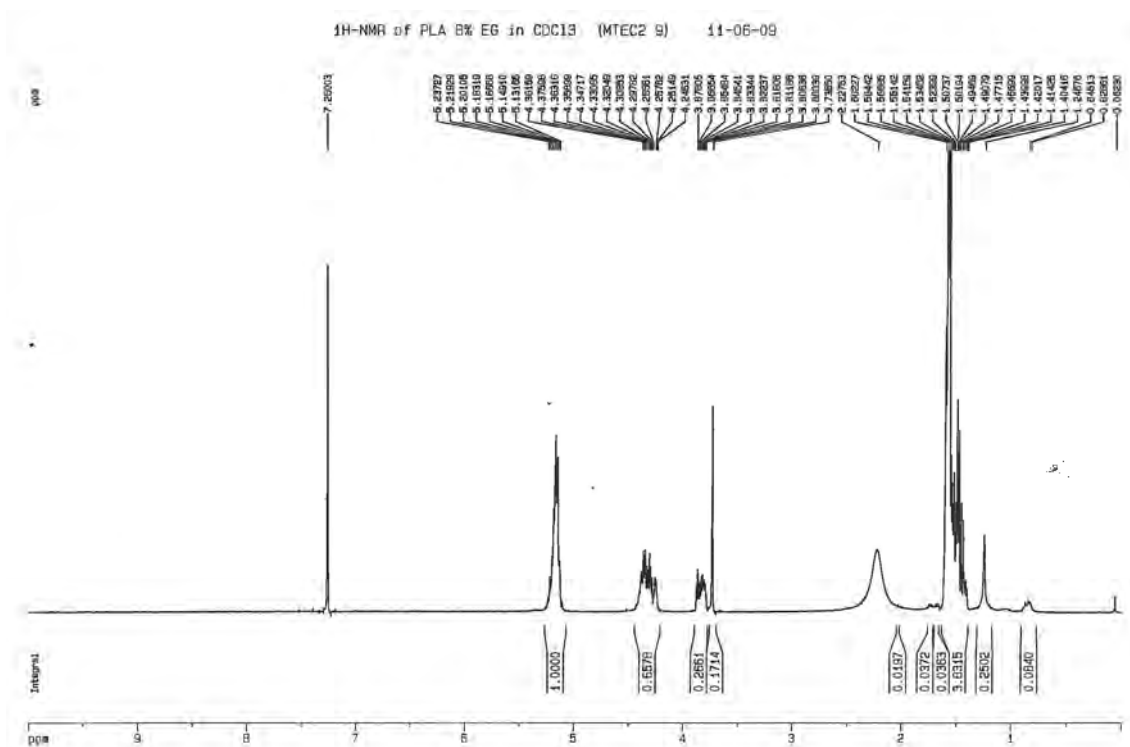
รูปที่ 3 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ Pre-LA(4%EG)



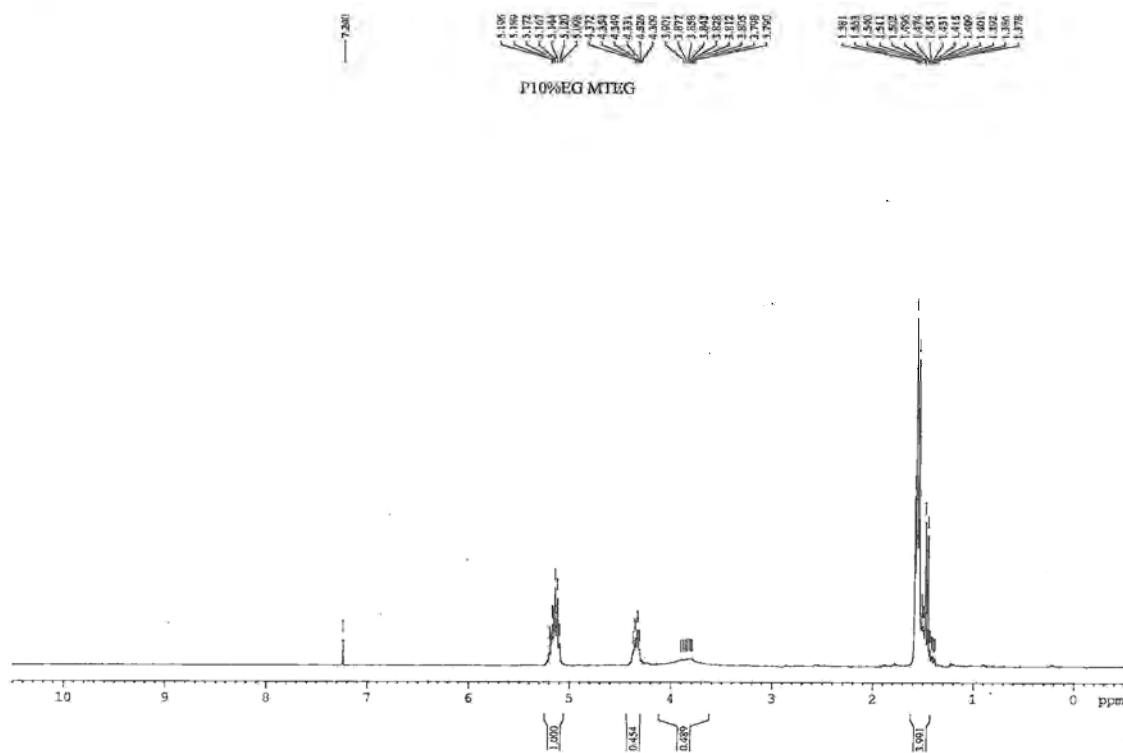
รูปที่ 4 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ Pre-LA(5%EG)



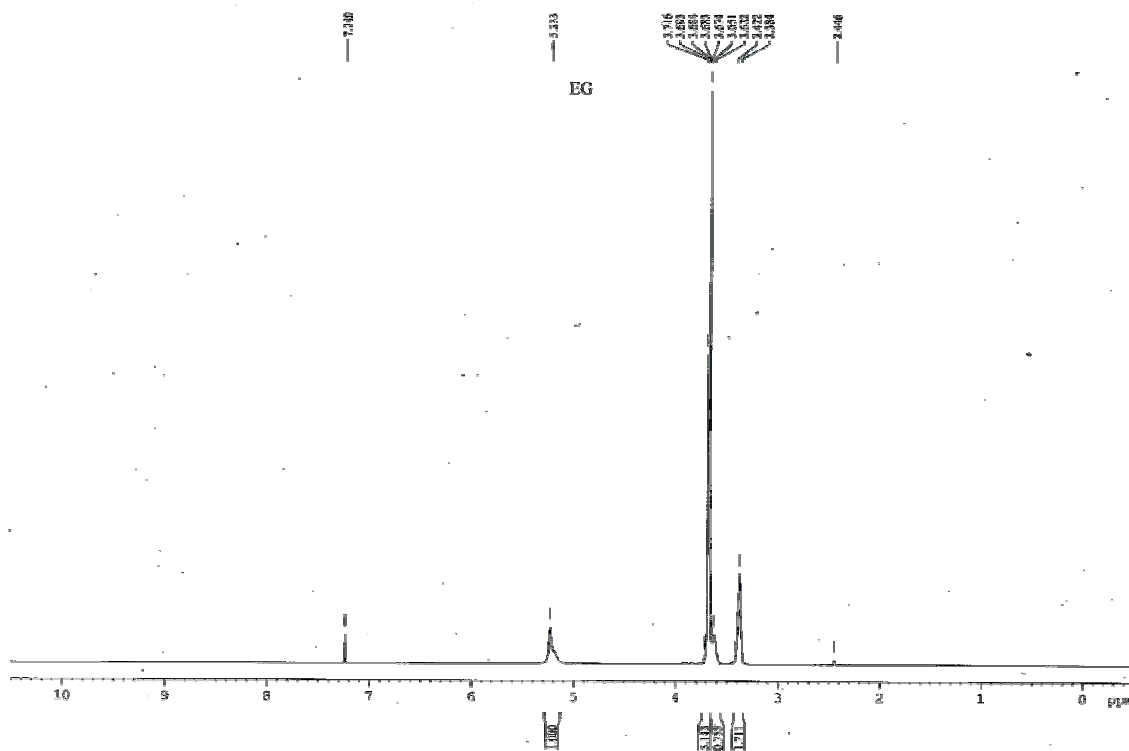
รูปที่ 5 ค. <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ Pre-LA(6%EG)



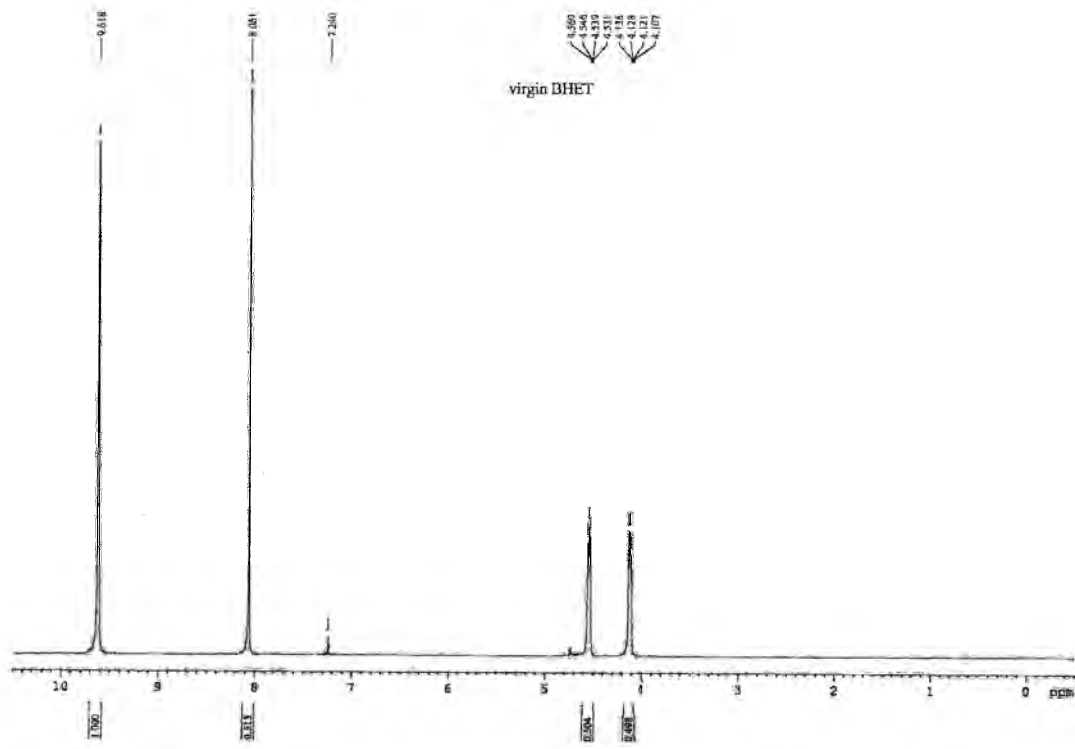
รูปที่ 6 ค. <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ Pre-LA(8%EG)



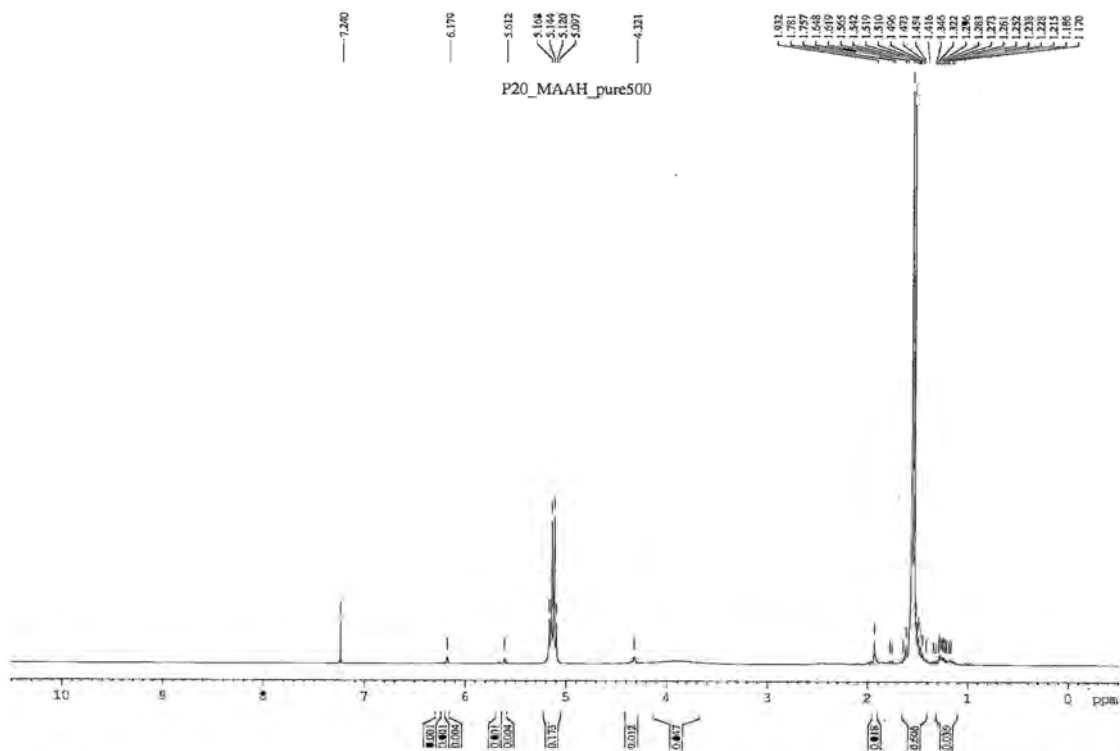
รูปที่ 7 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ Pre-LA(10%EG)



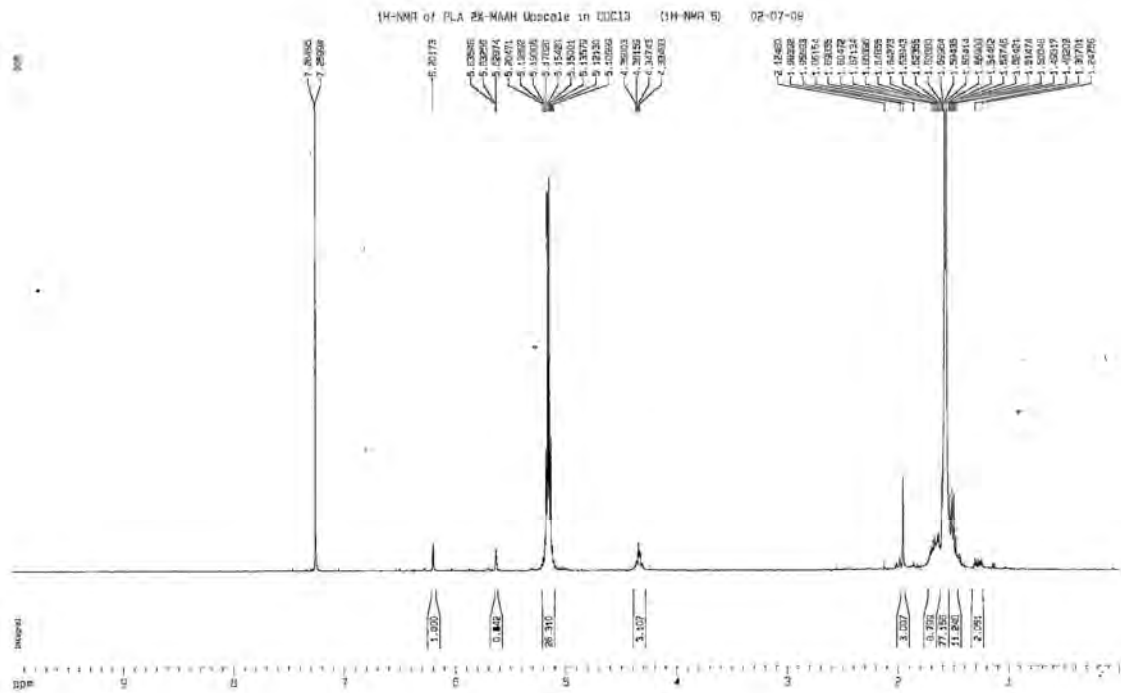
รูปที่ 8 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของเอทิลีนไกลคอล (EG)



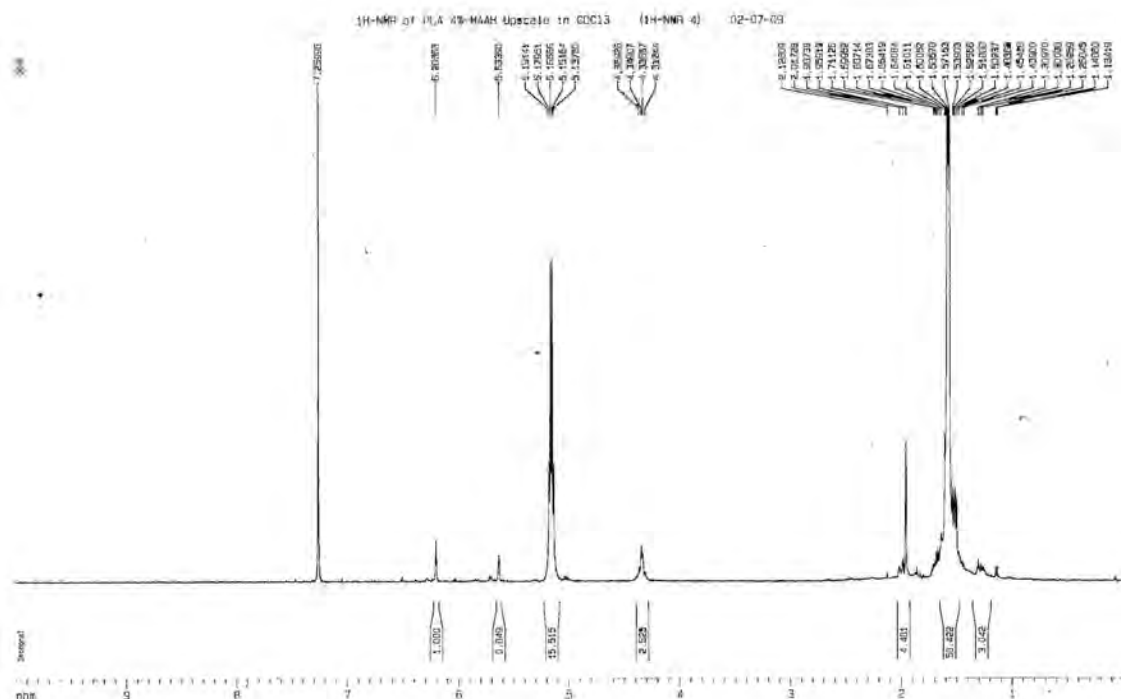
รูปที่ 9 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ BHET ทางการค้า



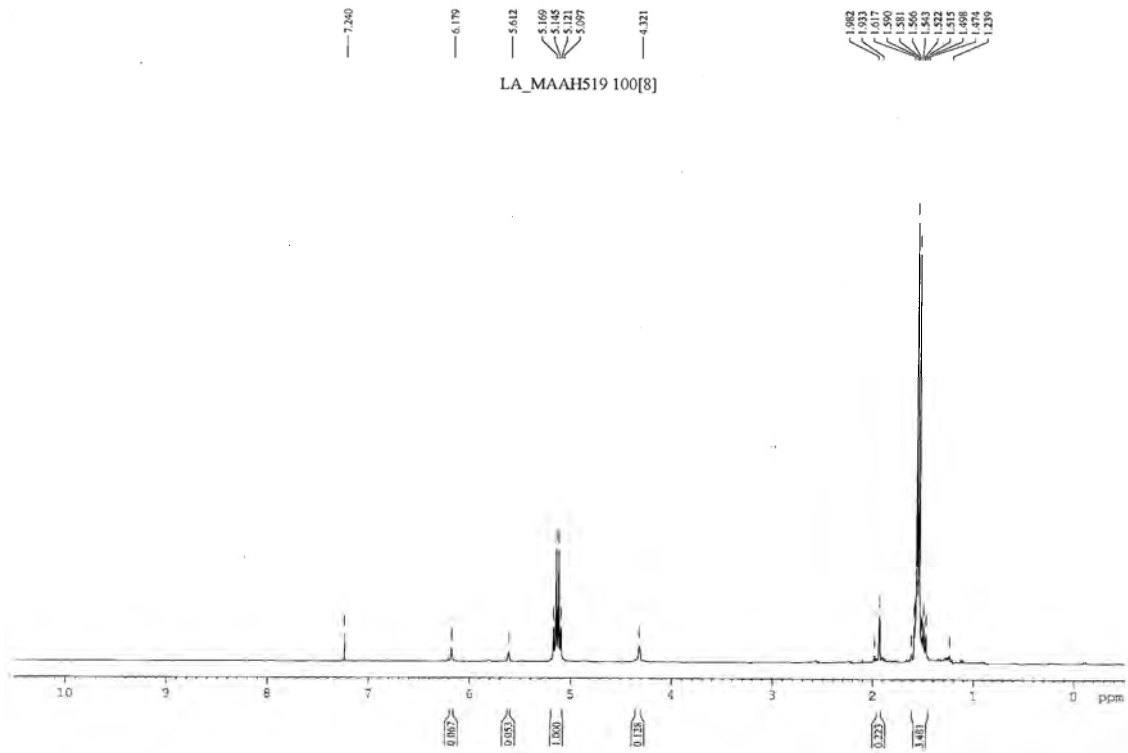
รูปที่ 10 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ LA-precursor(1%EG) (95%DS)



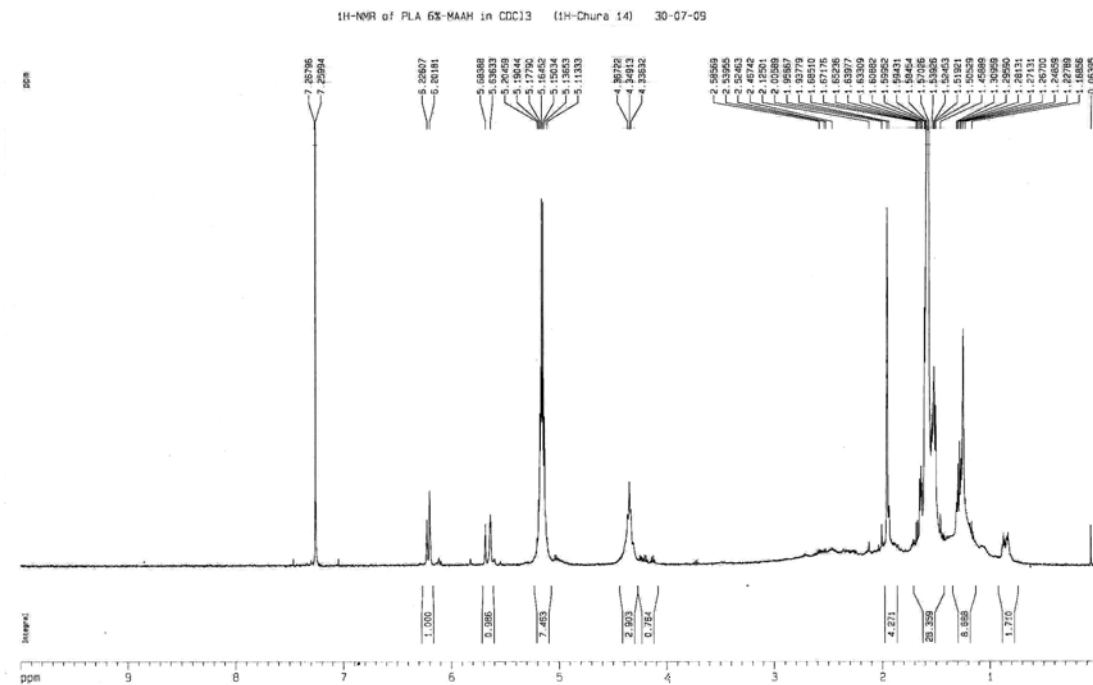
รูปที่ 11 ค. <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ LA-precursor(2%EG) (61%DS)



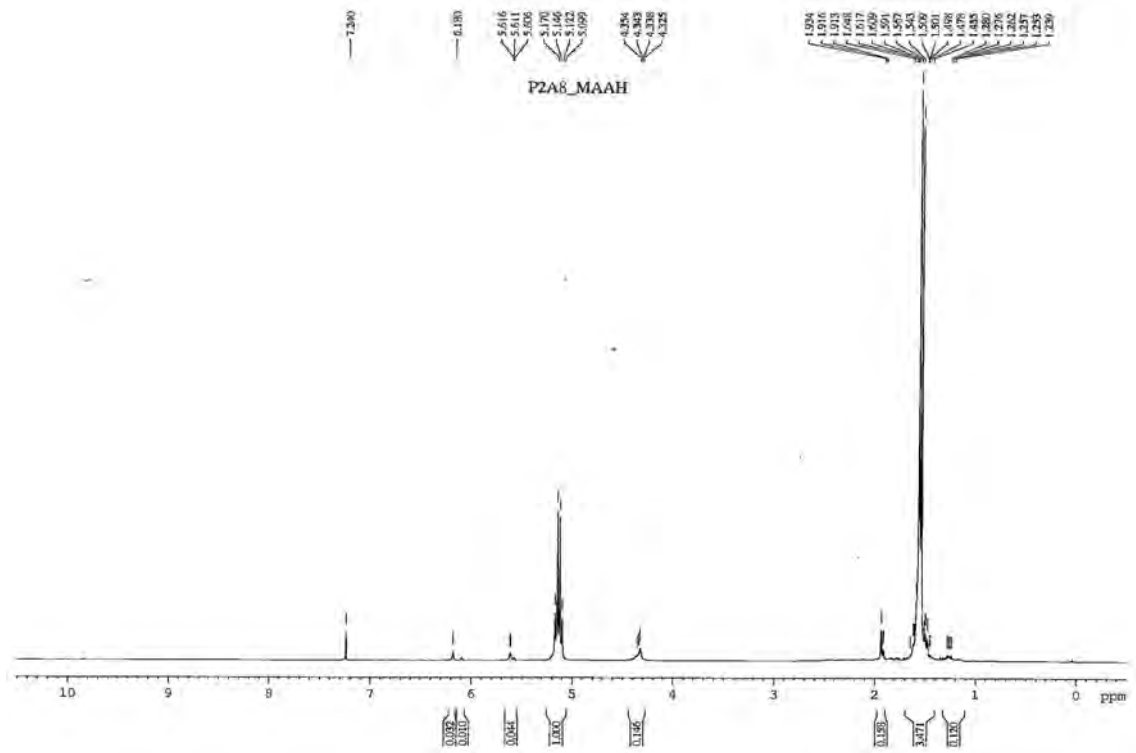
รูปที่ 12 ค. <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ LA-precursor(4%EG) (62%DS)



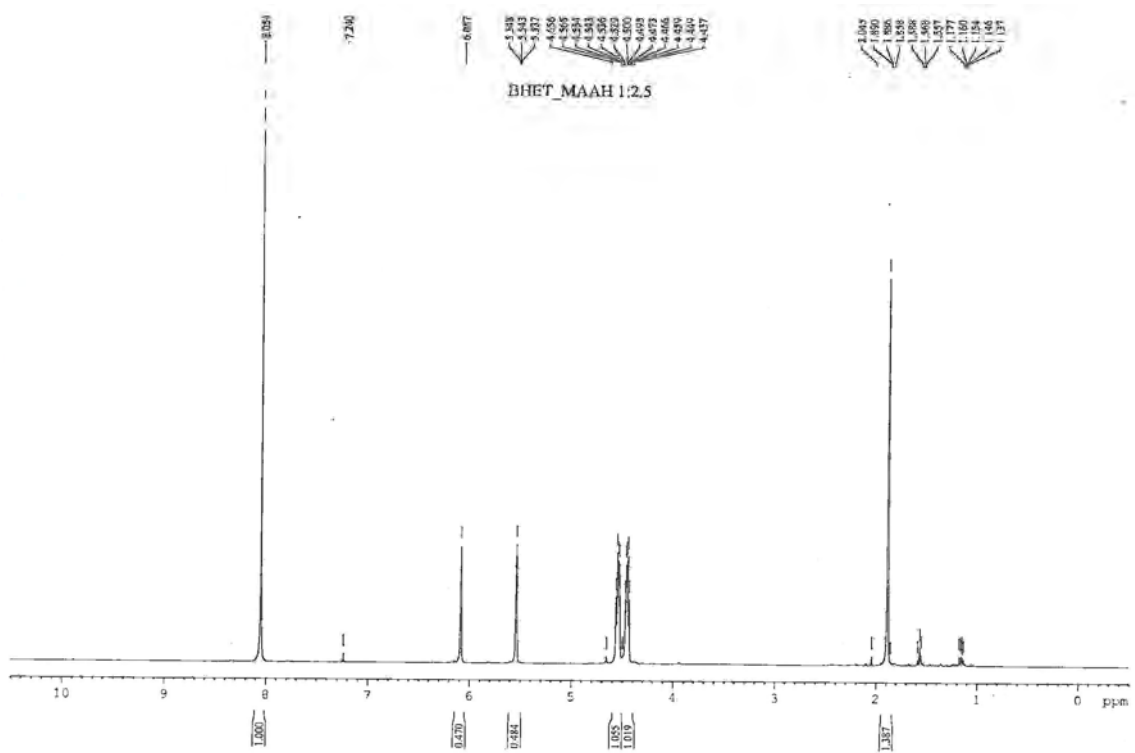
รูปที่ 13 ค. <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ LA-precursor(5%EG) (72%DS)



รูปที่ 14 ค. <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ LA-precursor(6%EG) (44%DS)

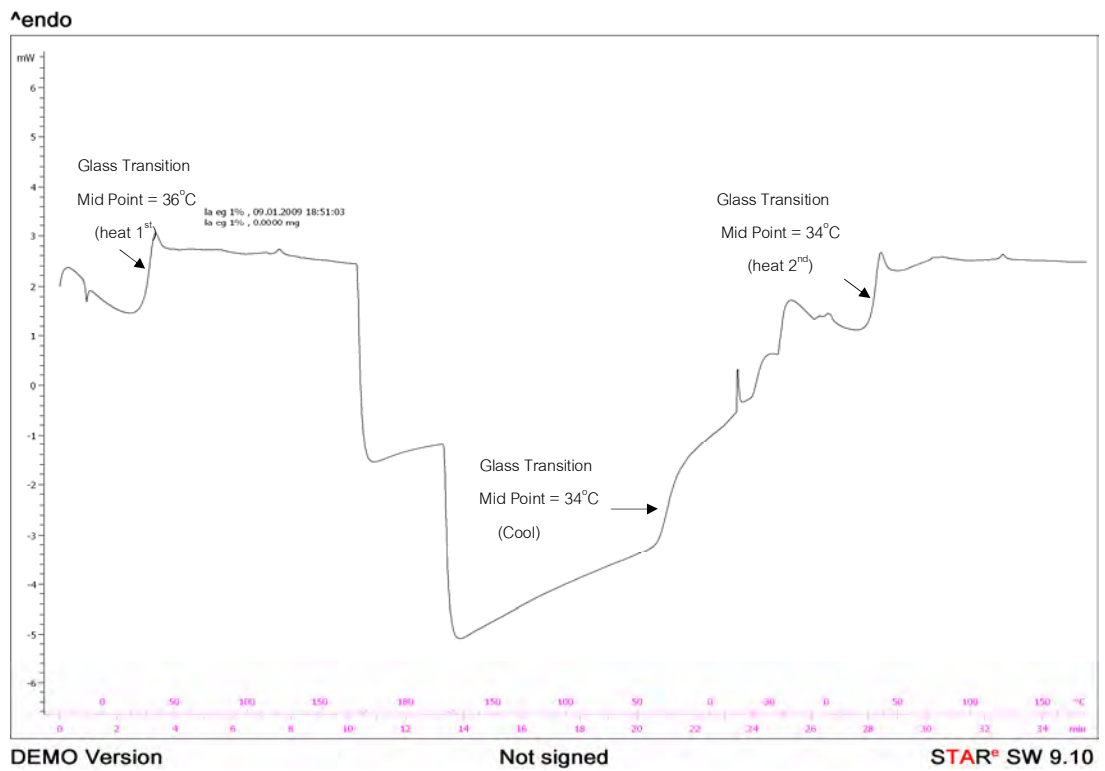


รูปที่ 15 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ LA-precursor(8%EG) (64%DS)

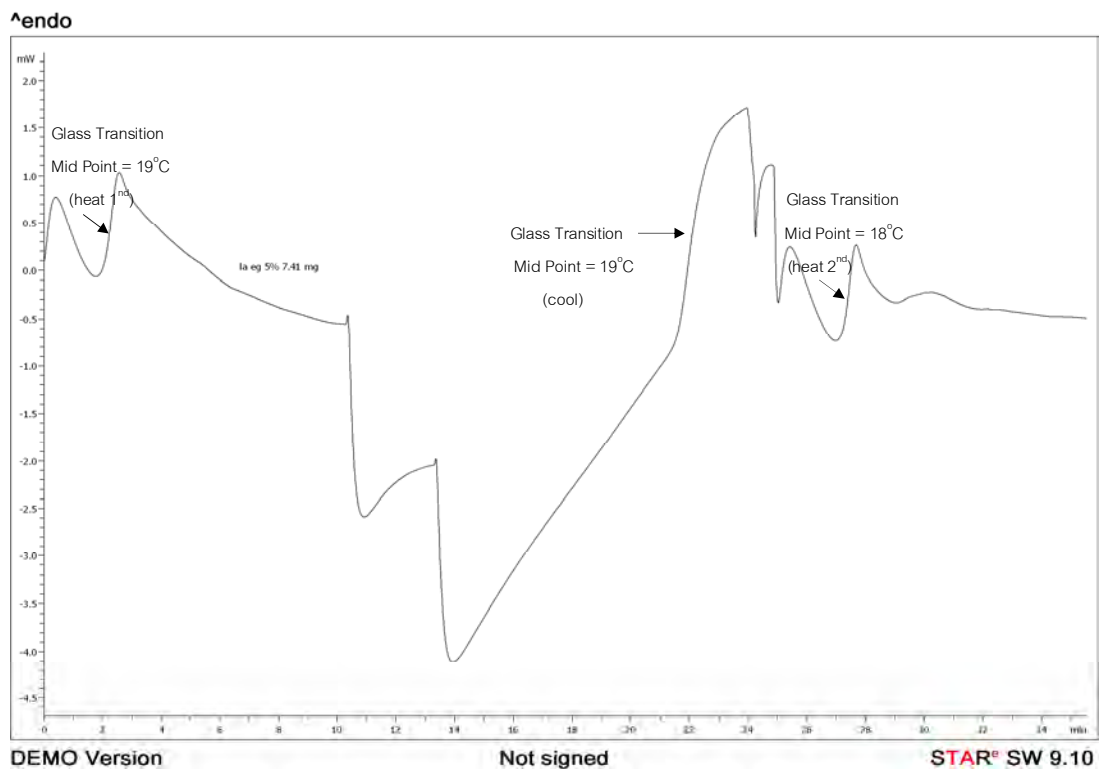


รูปที่ 16 ค.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ BHET precursor (100%DS)

ภาคผนวก ง. : DSC thermogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค DSC

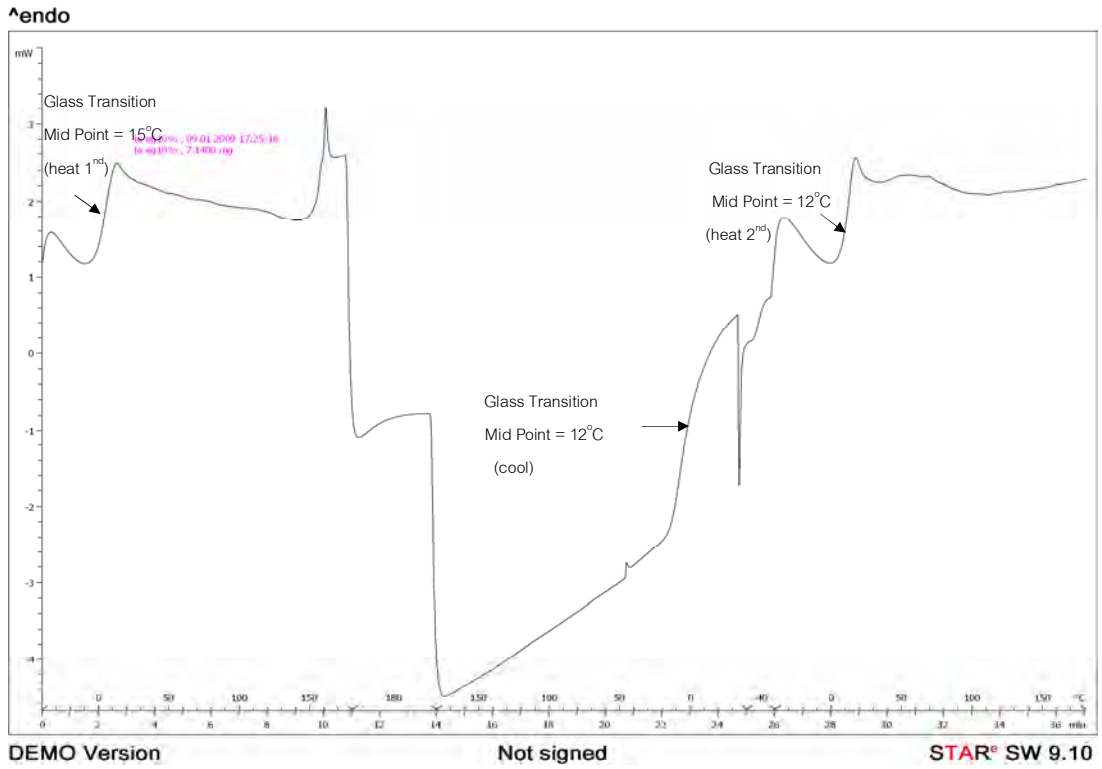


รูปที่ 1 ง. DSC thermogram ของ Pre-LA(1%EG)

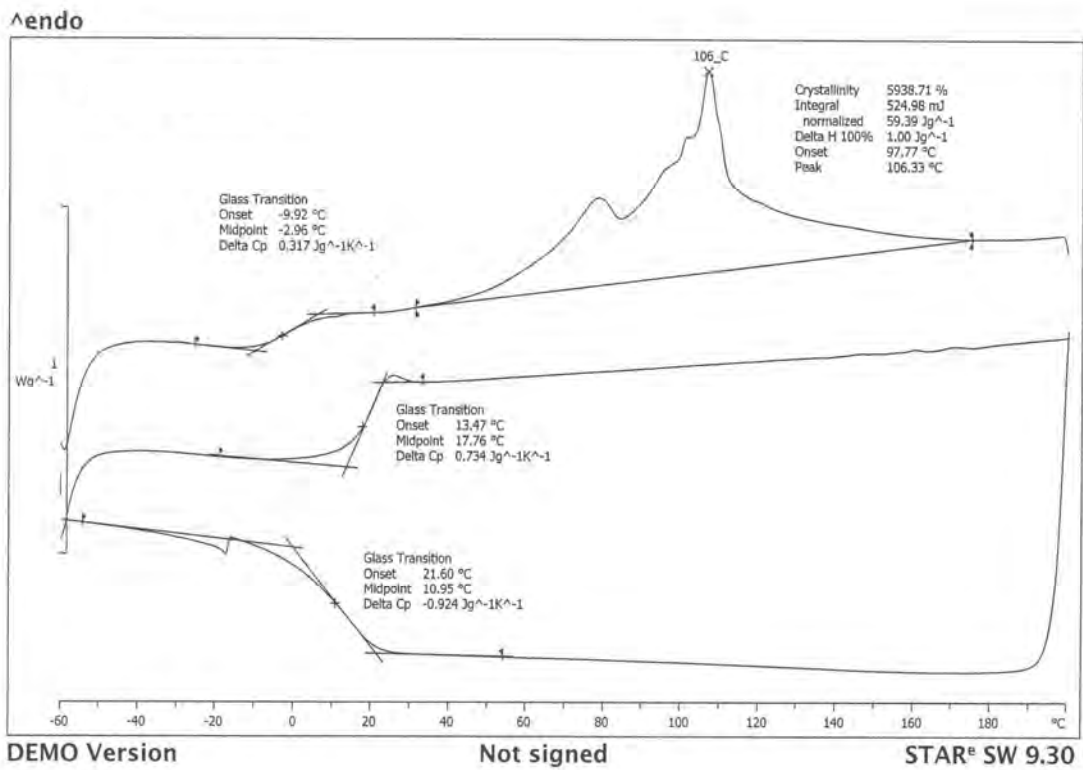


รูปที่ 2 ง. DSC thermogram ของ Pre-LA(5%EG)

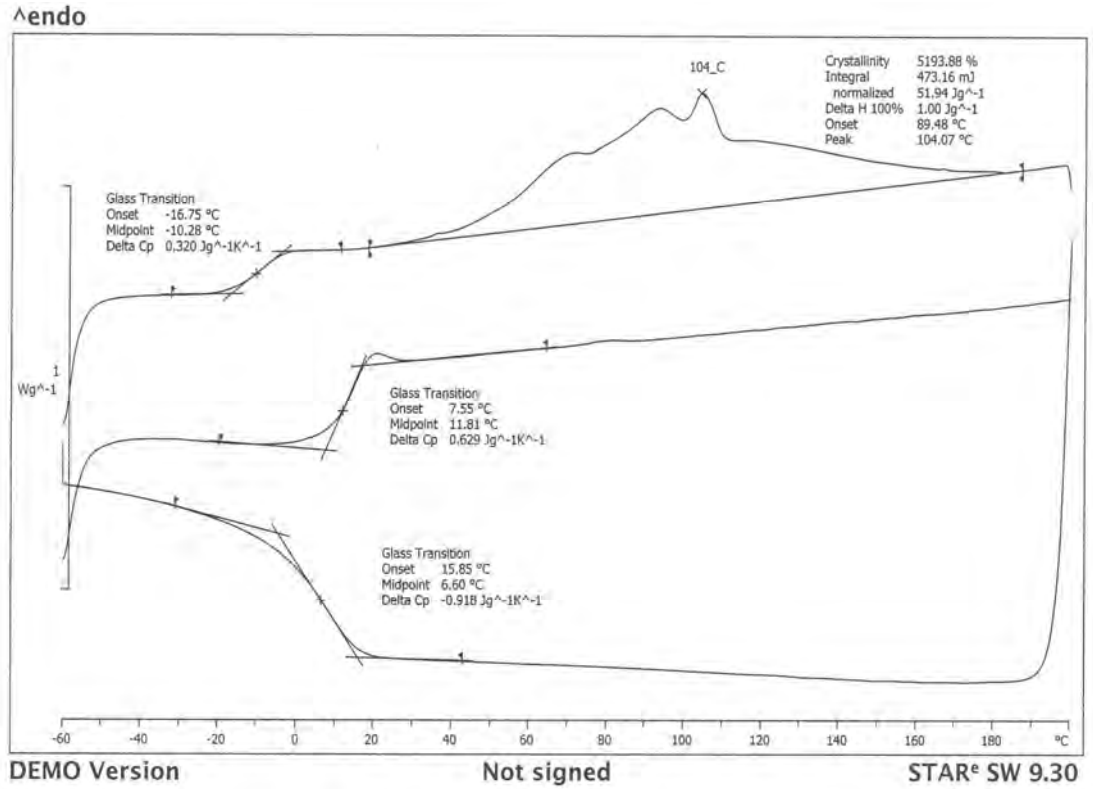




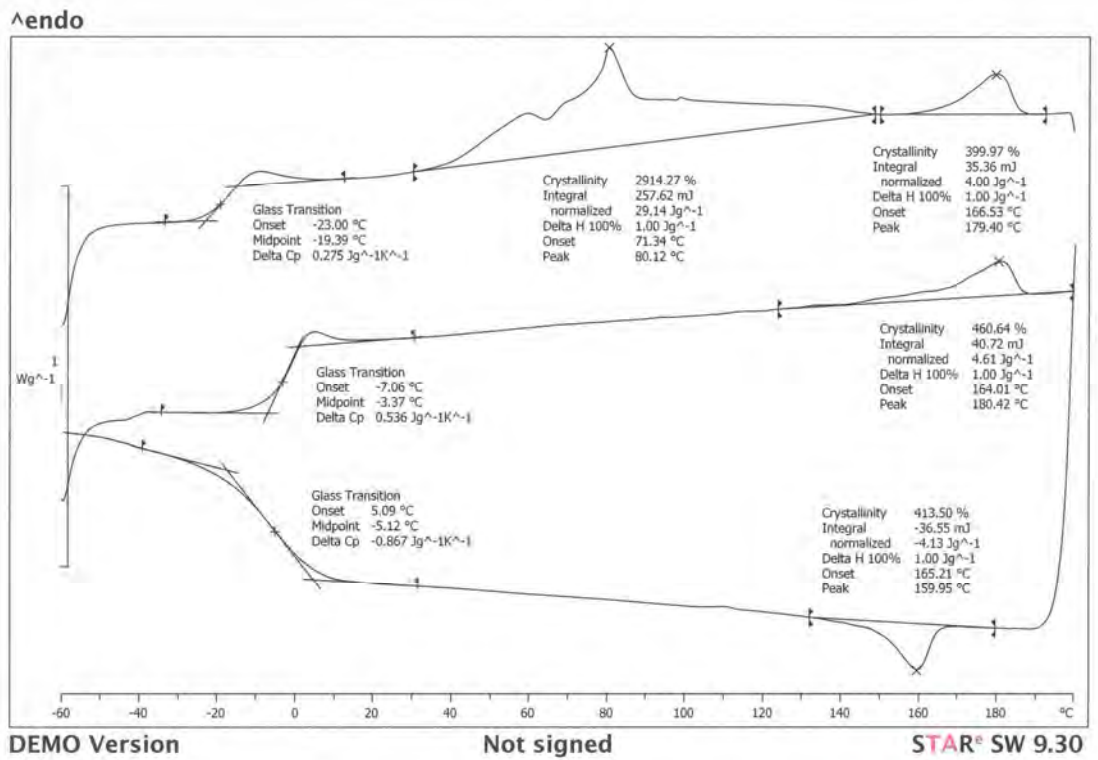
รูปที่ 3 ง. DSC thermogram ของ Pre-LA(10%EG)



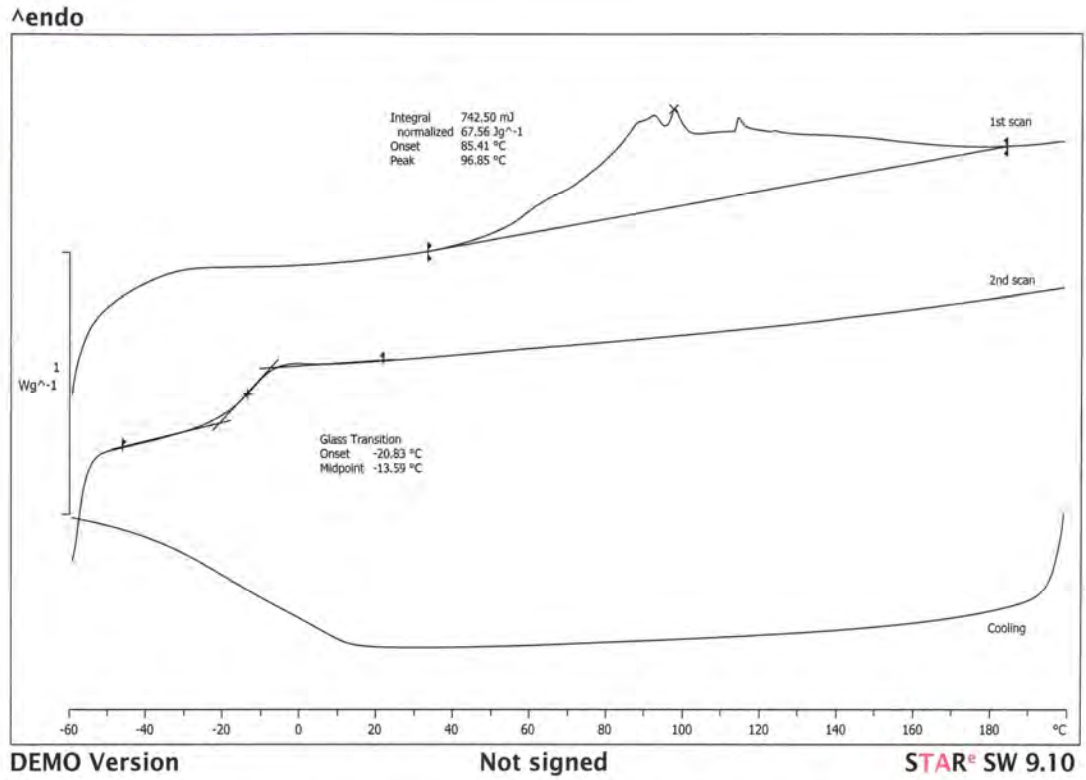
รูปที่ 4 ง. DSC thermogram ของ Pre-LA(2%EG)



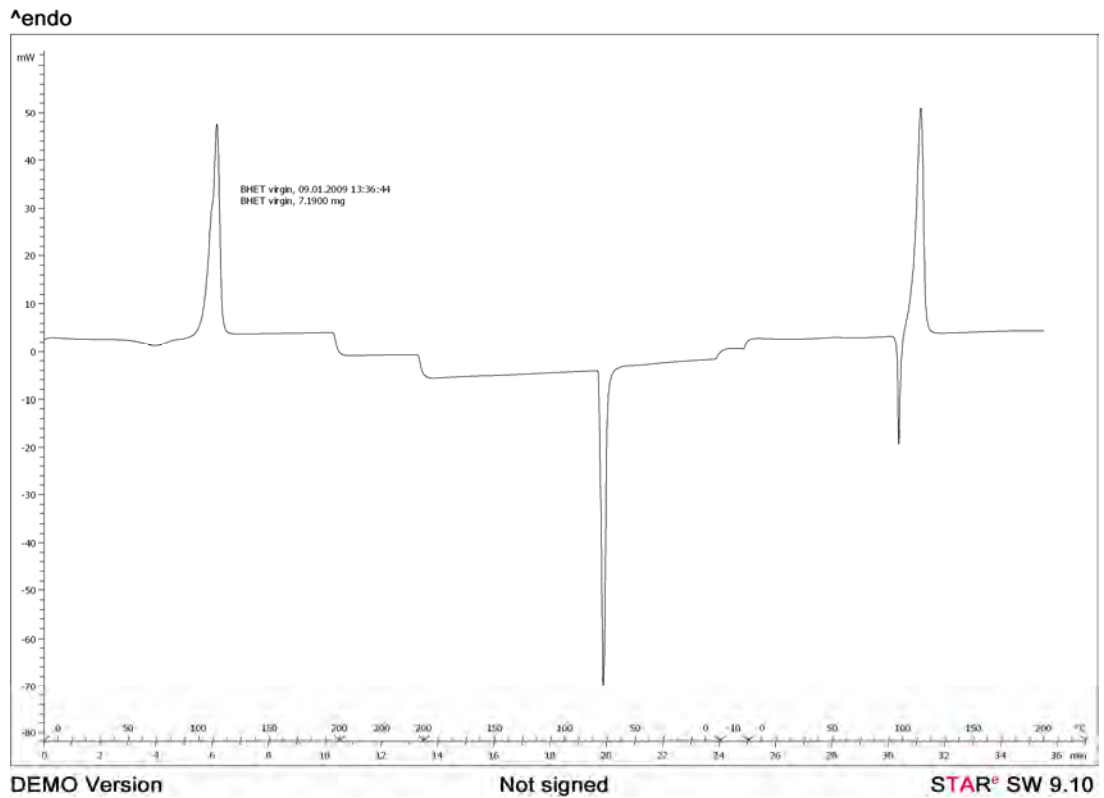
รูปที่ 5 ง. DSC thermogram ของ Pre-LA(4%EG)



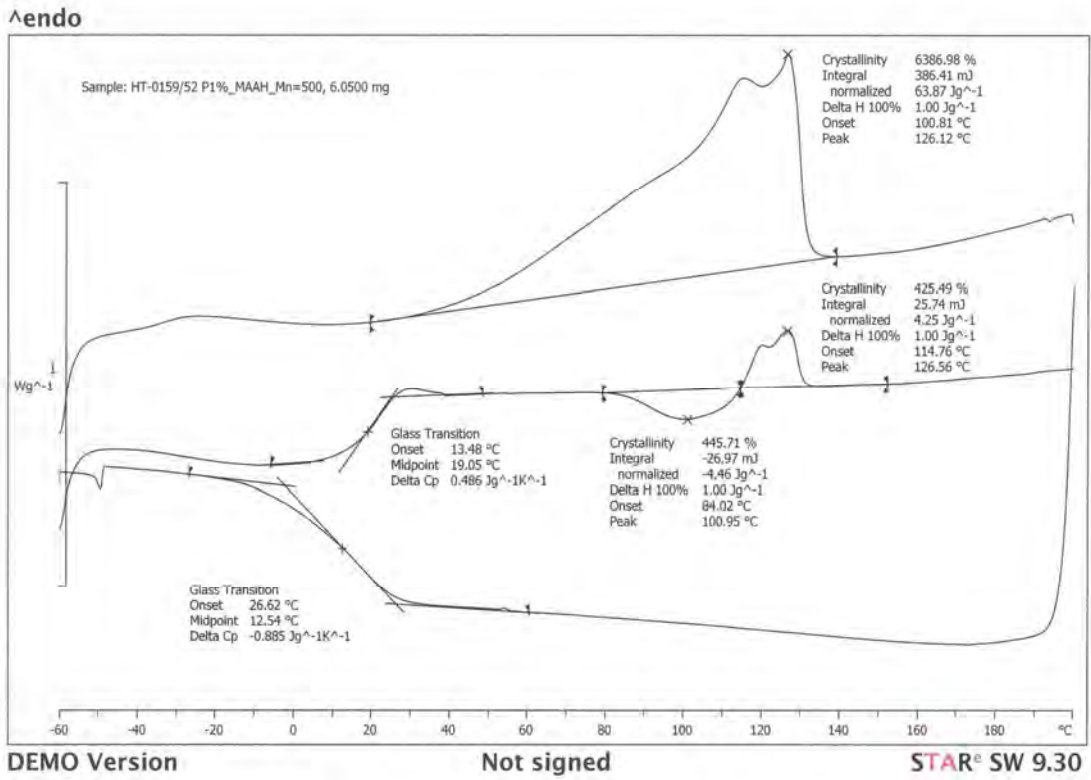
รูปที่ 6 ง. DSC thermogram ของ Pre-LA(6%EG)



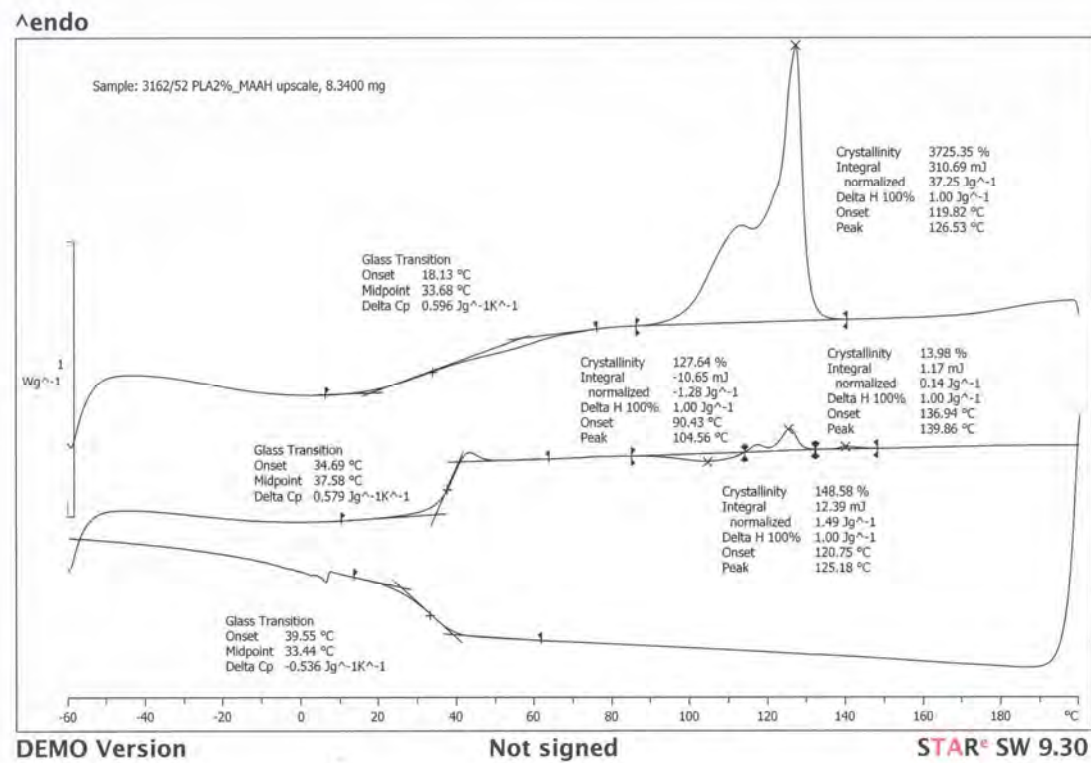
รูปที่ 7 ง. DSC thermogram ของ Pre-LA(8%EG)



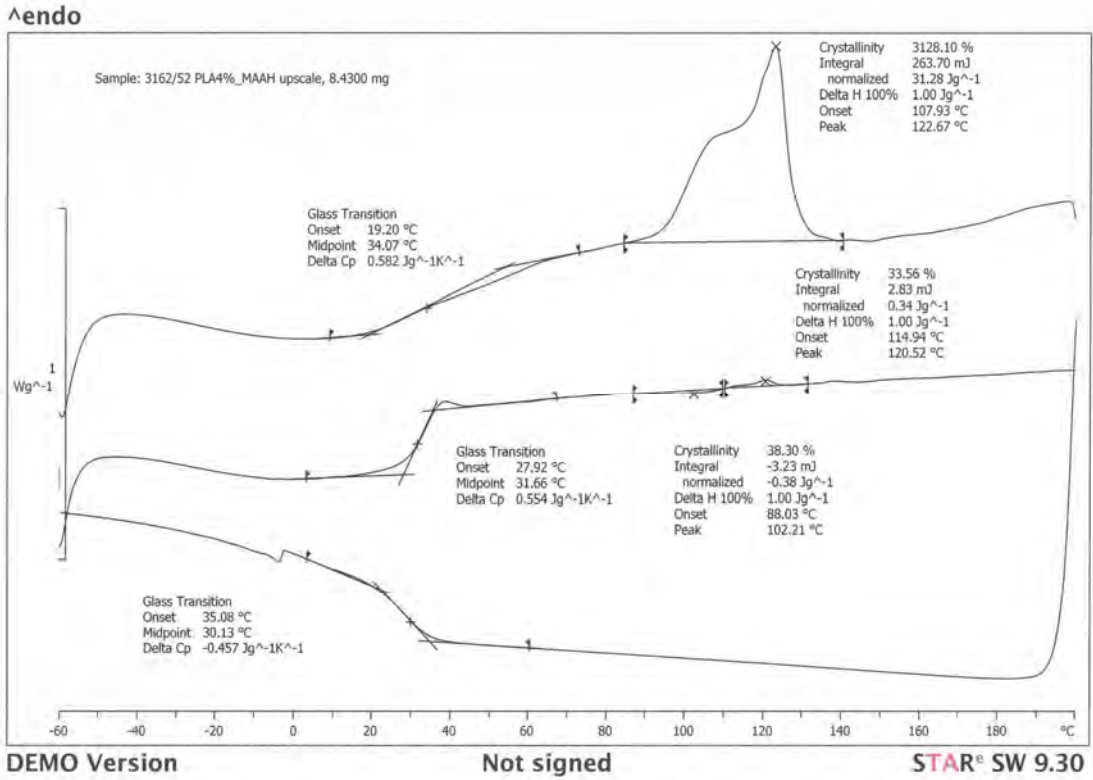
รูปที่ 8 ง. DSC thermogram ของ BHET ทางการค้า



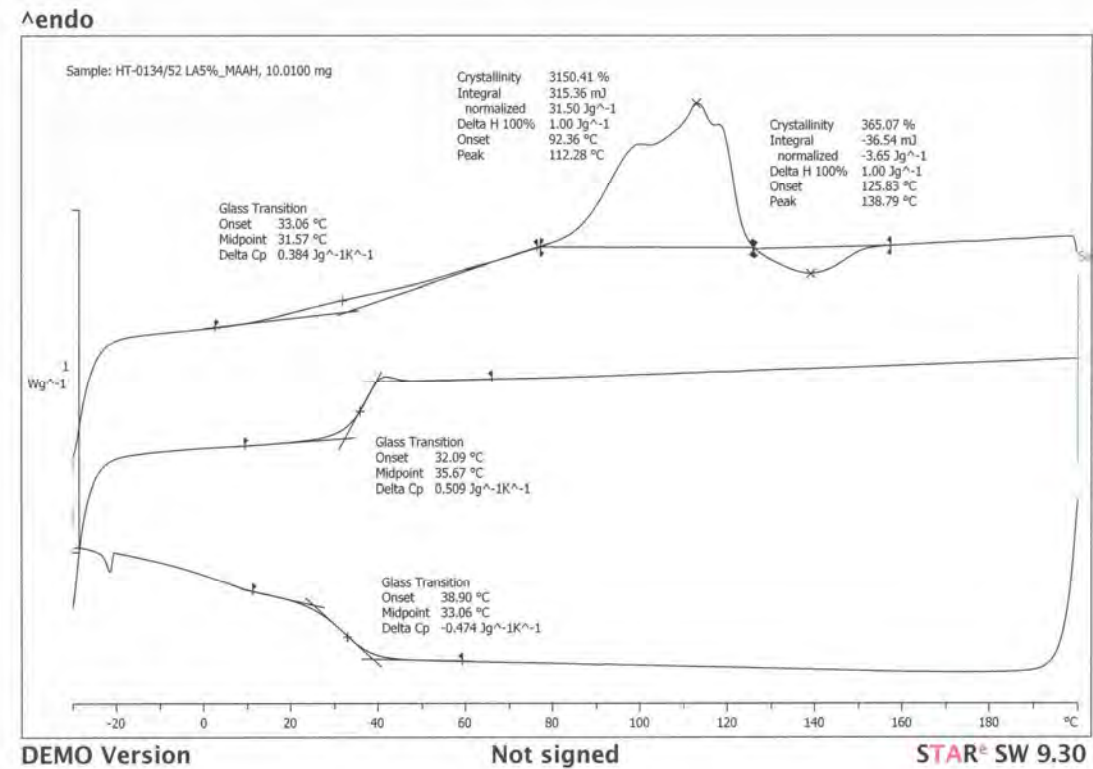
รูปที่ 9 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(1%EG) (95%DS)



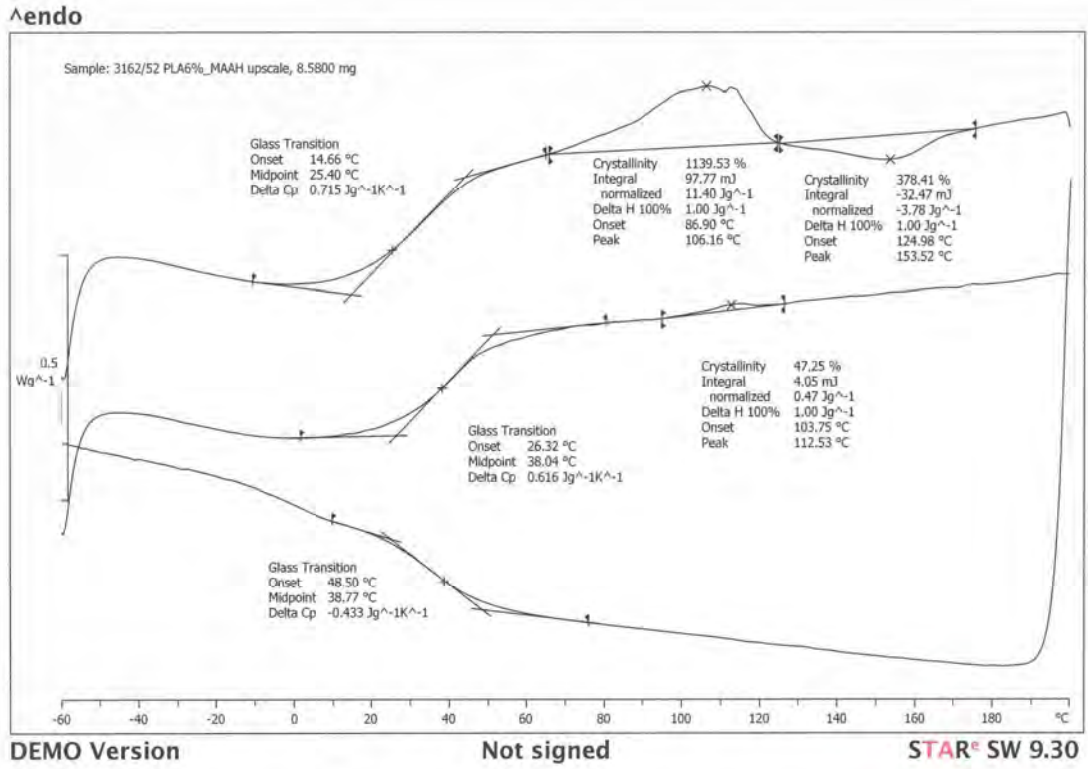
รูปที่ 10 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(2%EG) (61%DS)



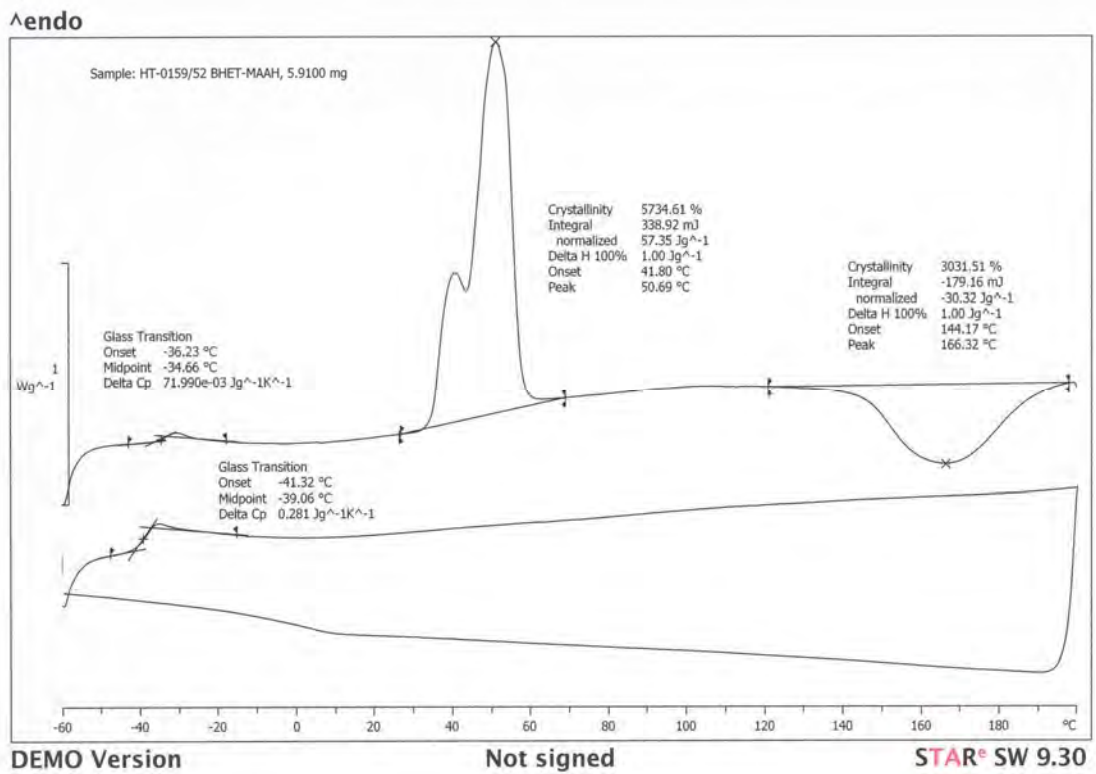
รูปที่ 11 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(4%EG) (62%DS)



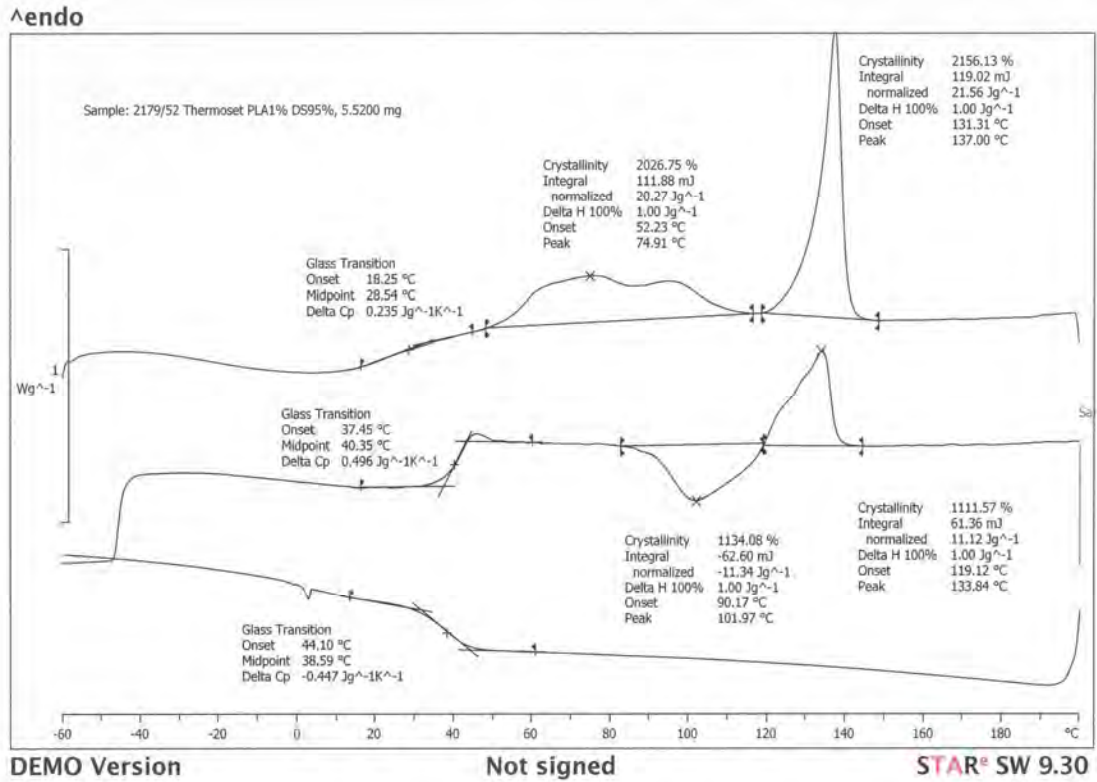
รูปที่ 12 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(5%EG) (72%DS)



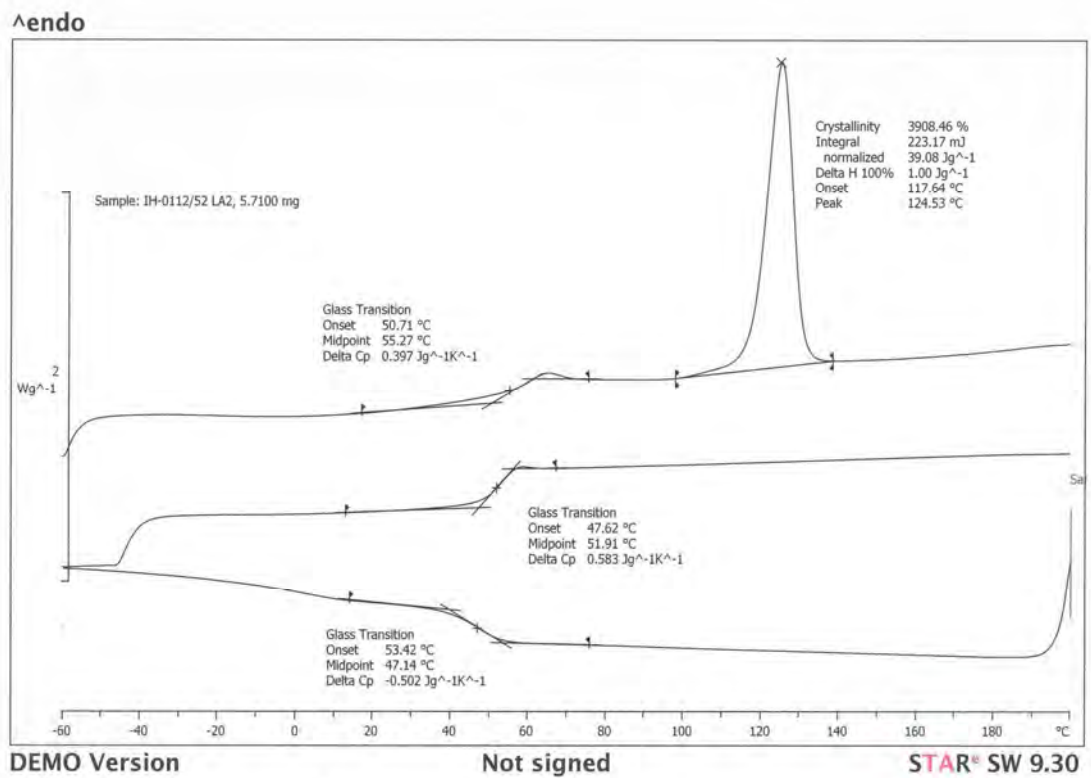
รูปที่ 13 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(6%EG) (44%DS)



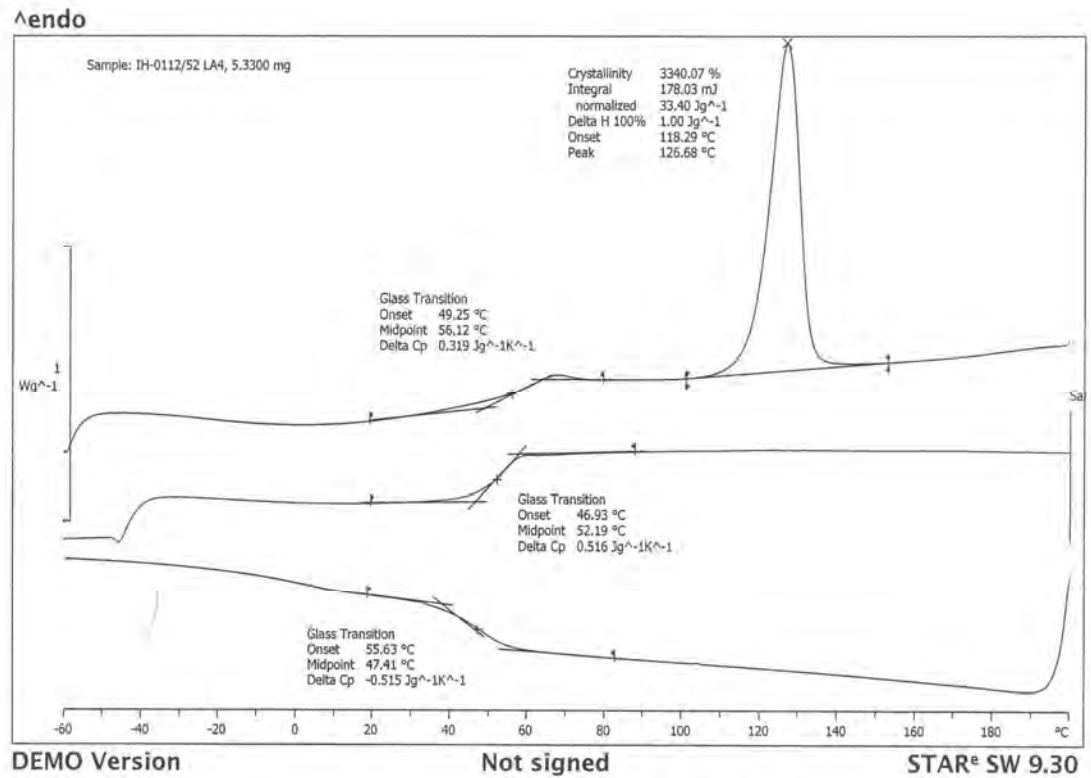
รูปที่ 14 ง. DSC thermogram ของ BHET precursor (100%DS)



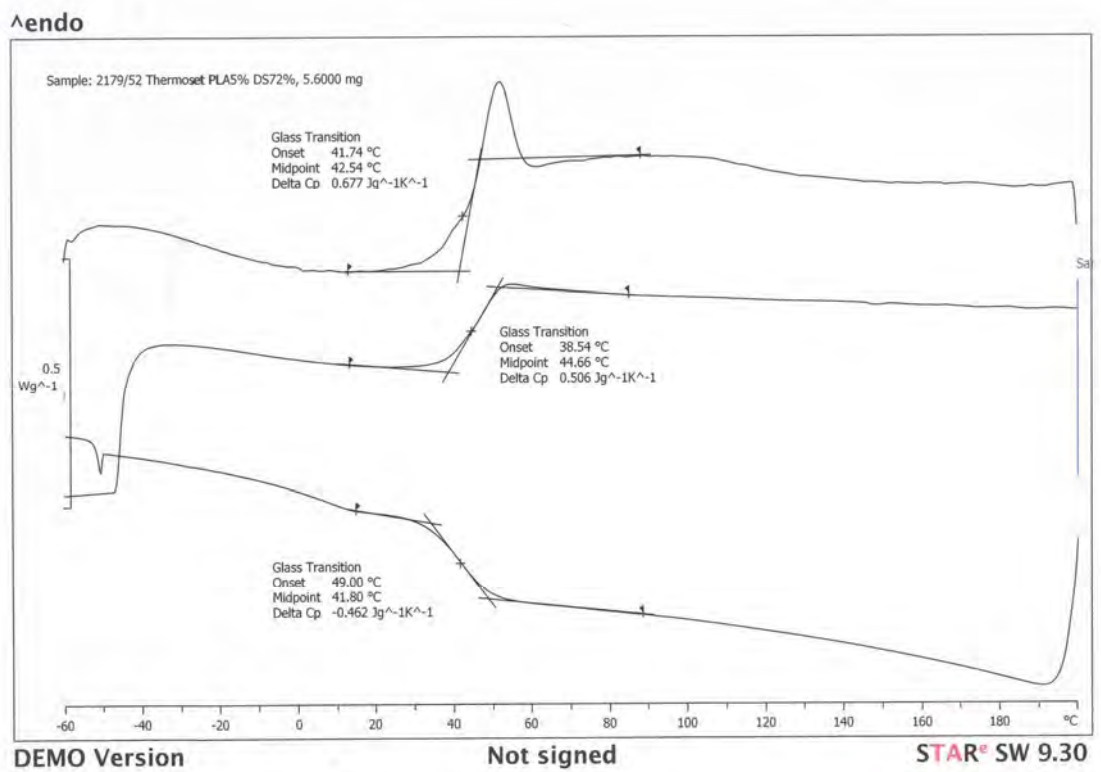
รูปที่ 15 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(1%EG) (95%DS) หลังบ่มด้วยความร้อน



รูปที่ 16 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(2%EG) (61%DS) หลังบ่มด้วยความร้อน

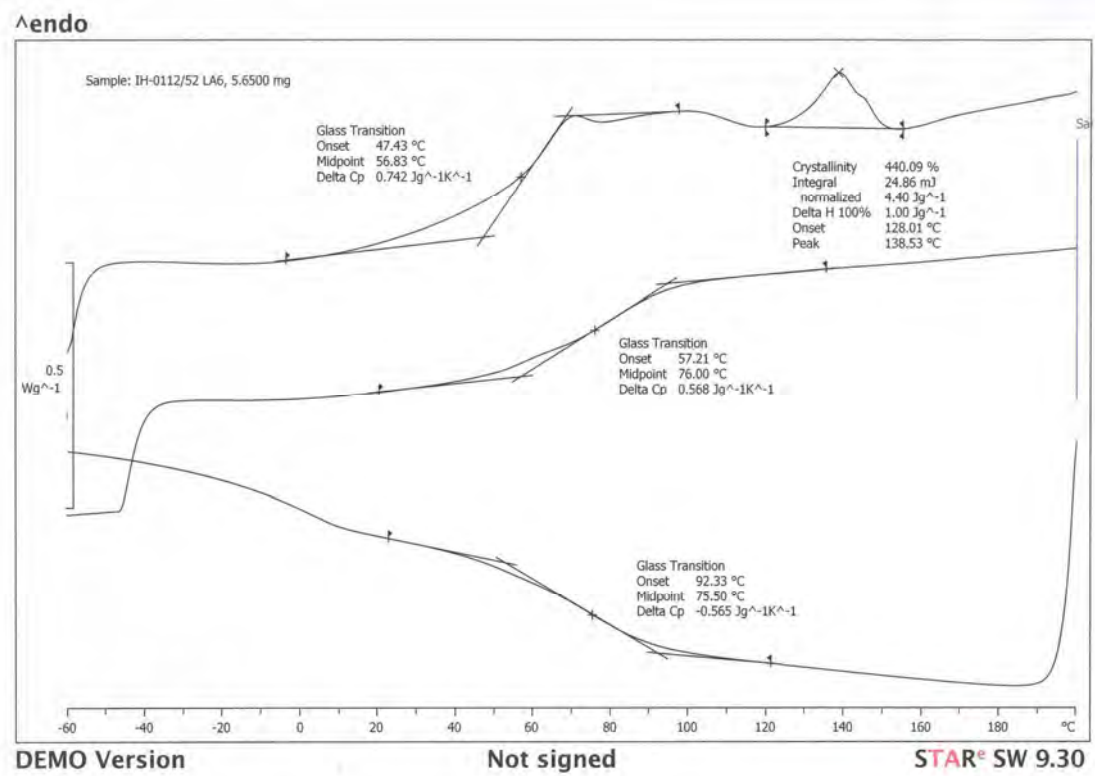


รูปที่ 17 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(4%EG) (62%DS) หลังบ่มด้วยความร้อน

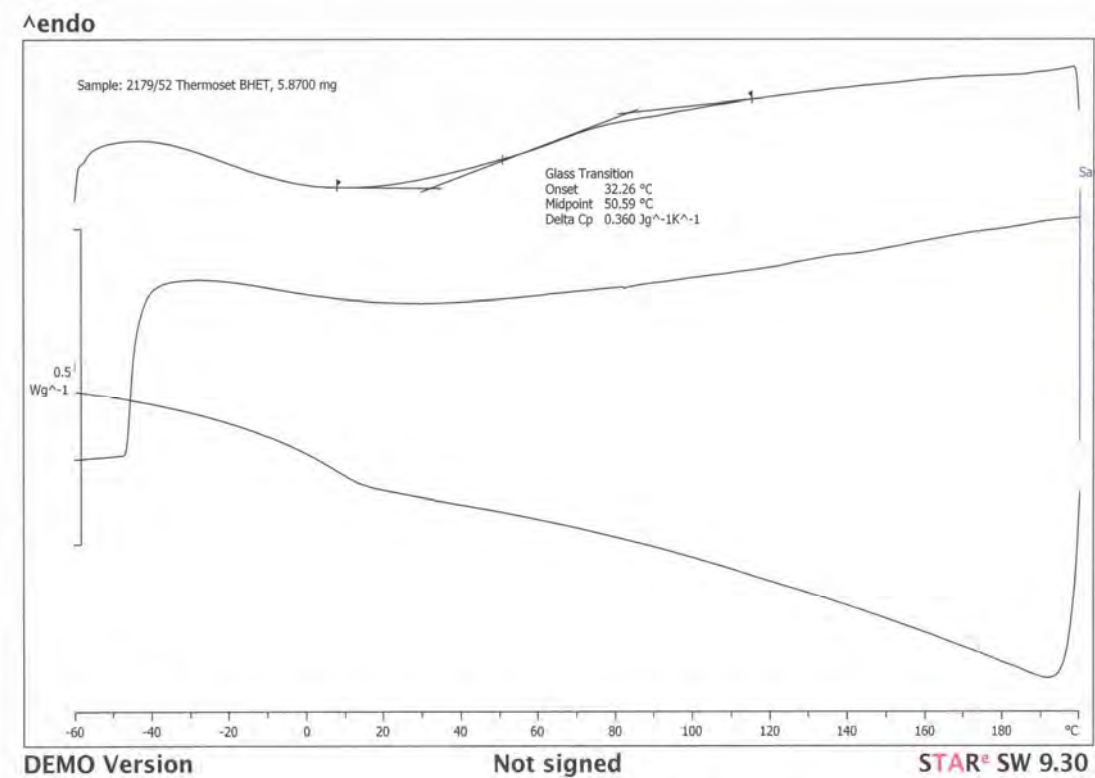


รูปที่ 18 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(5%EG) (72%DS) หลังบ่มด้วยความร้อน

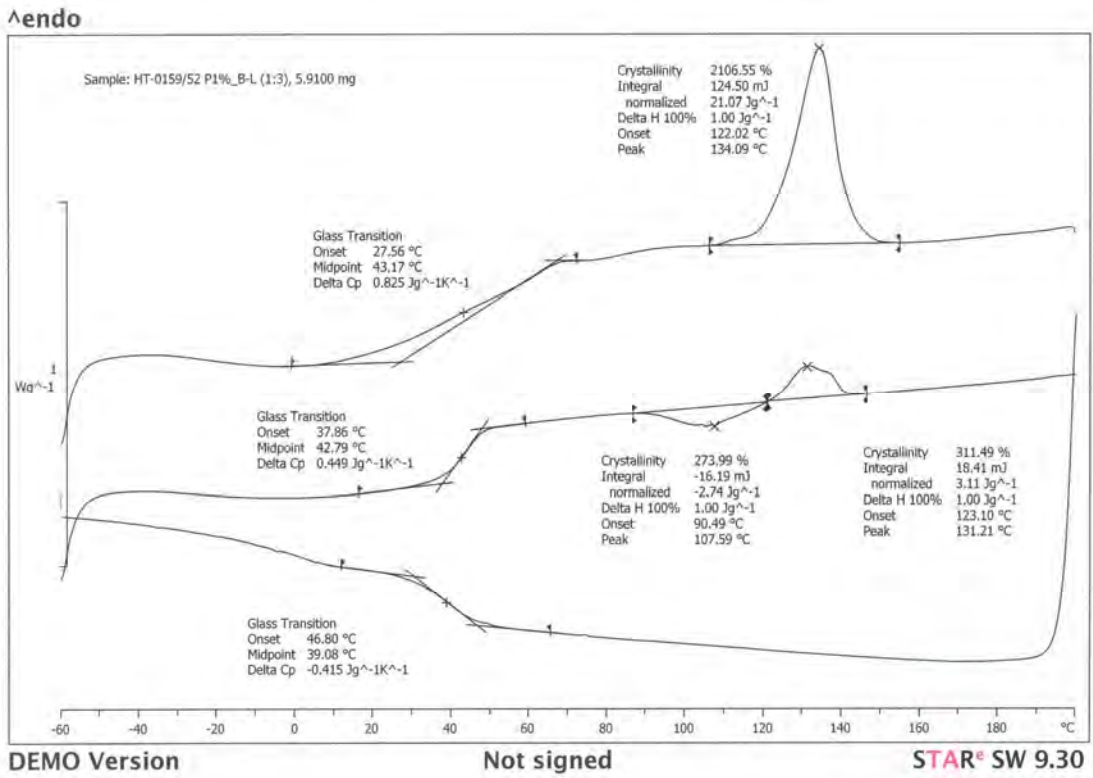




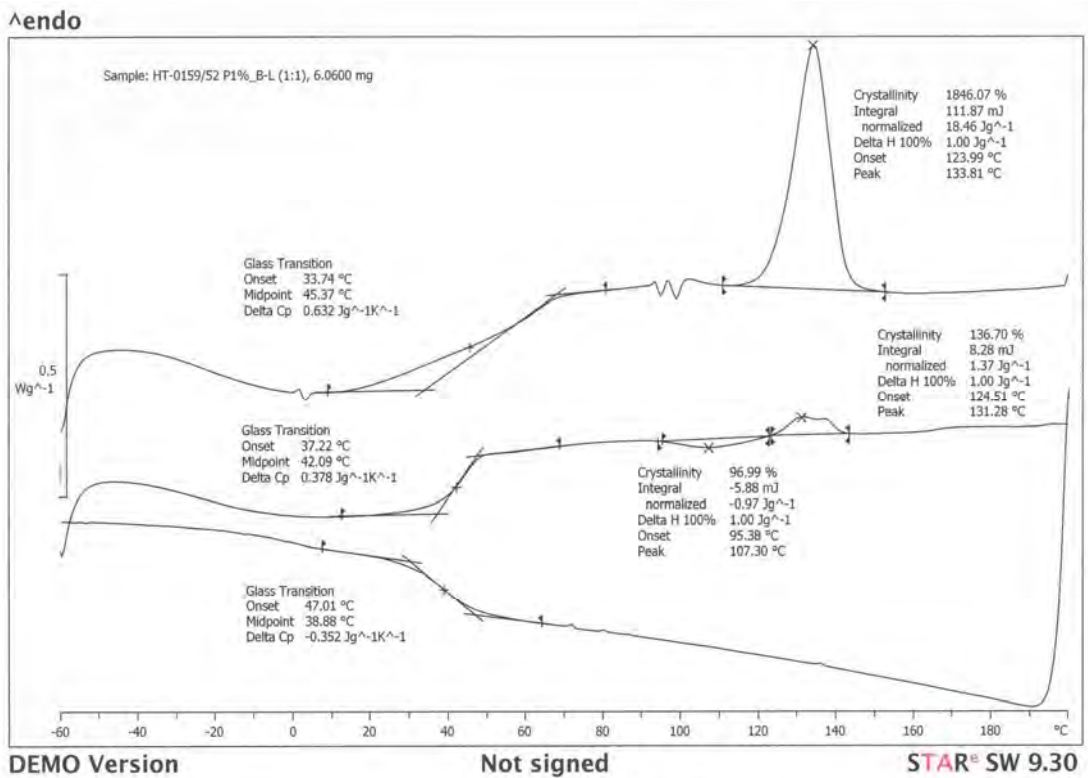
รูปที่ 19 ง. DSC thermogram ของ LA-precursor(6%EG) (44%DS) หลังป้อนด้วยความร้อน



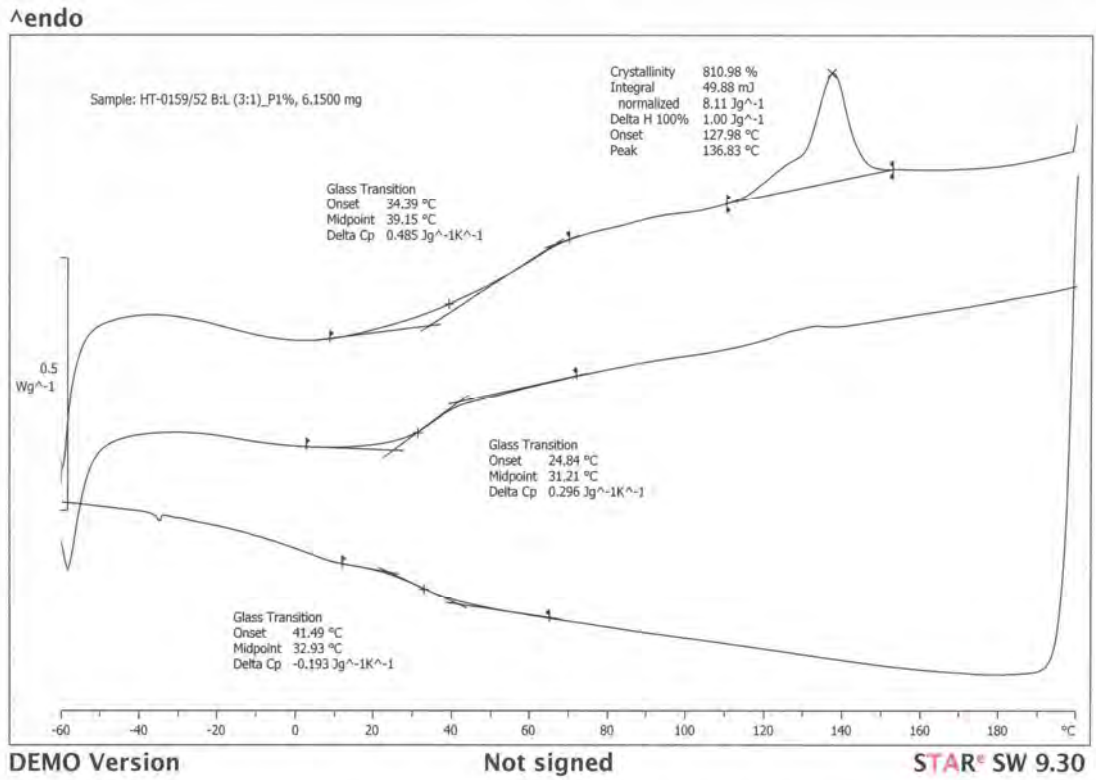
รูปที่ 20 ง. DSC thermogram ของ BHET precursor (100%DS) หลังป้อนด้วยความร้อน



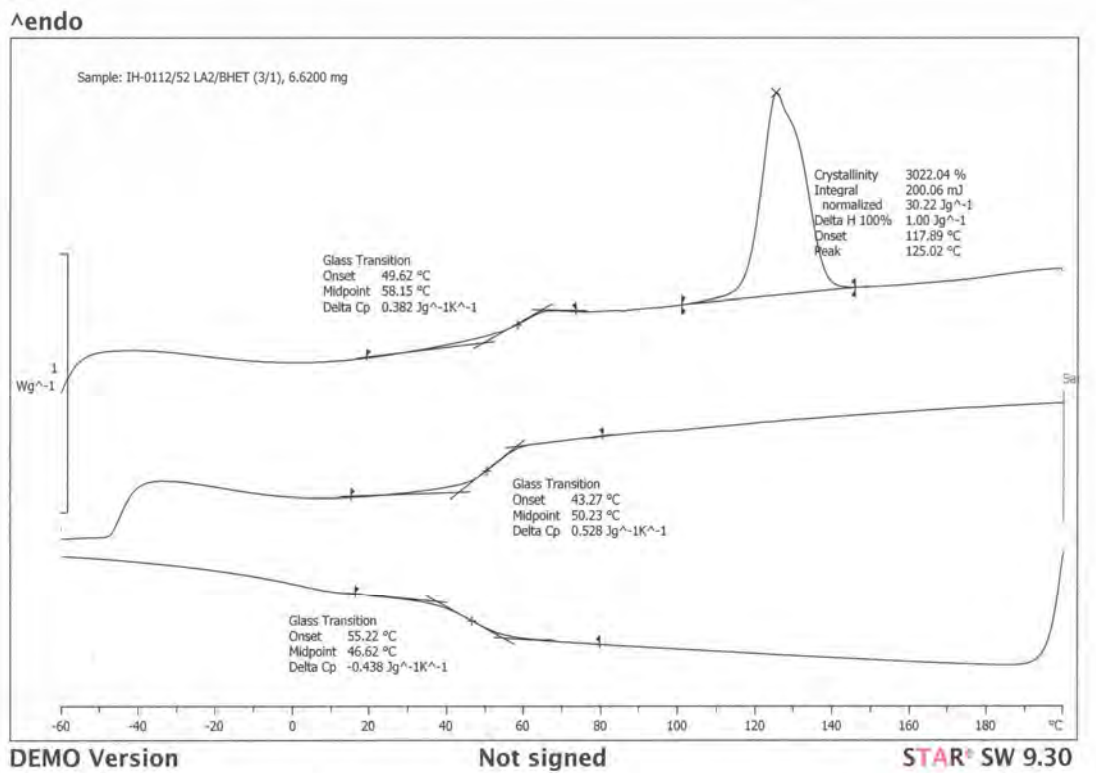
รูปที่ 21 ง. DSC thermogram ของ LA-Precursor(1%EG) และ BHET Precursor (3:1)



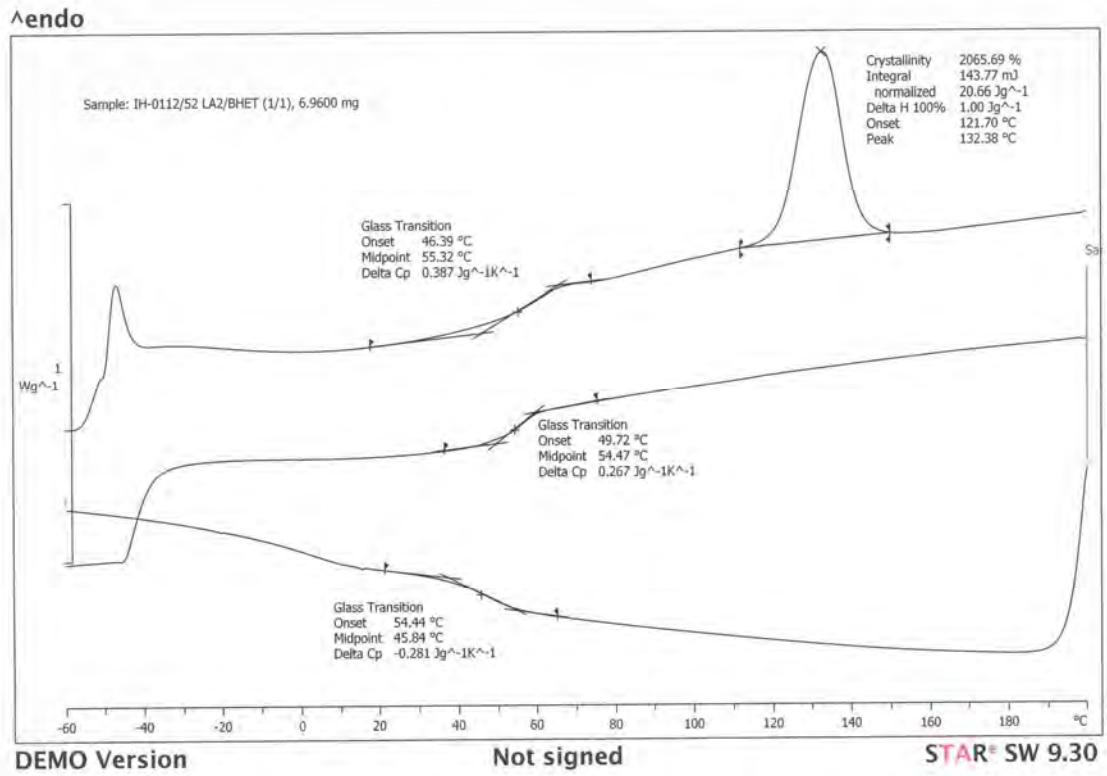
รูปที่ 22 ง. DSC thermogram ของ LA-Precursor(1%EG) และ BHET Precursor (1:1)



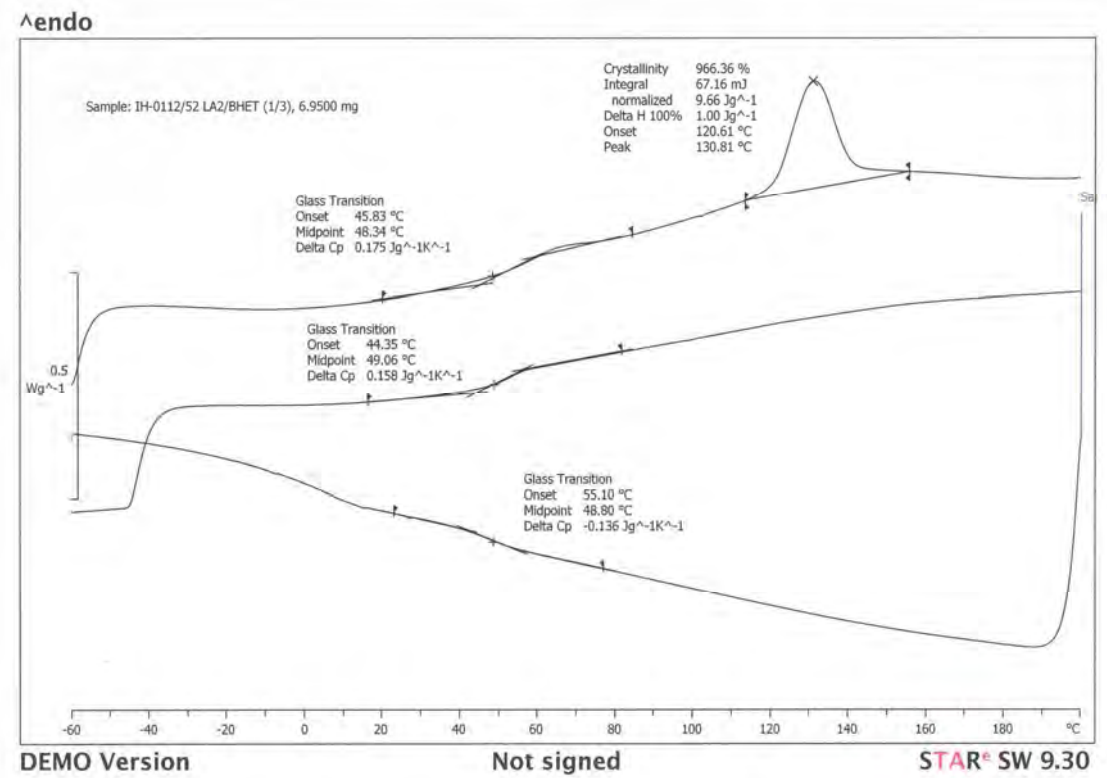
រូបភាព 23 ទ. DSC thermogram របស់ LA-Precursor(1%EG) និង BHET Precursor (1:3)



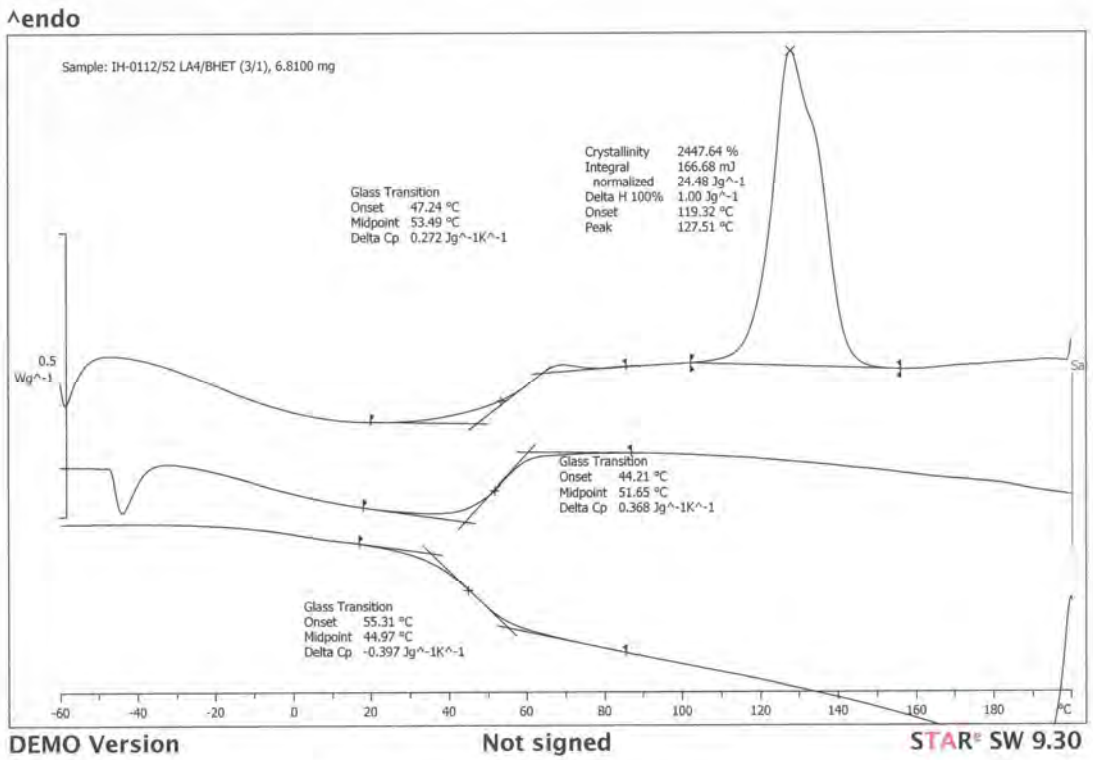
រូបភាព 24 ទ. DSC thermogram របស់ LA-Precursor(2%EG) និង BHET Precursor (3:1)



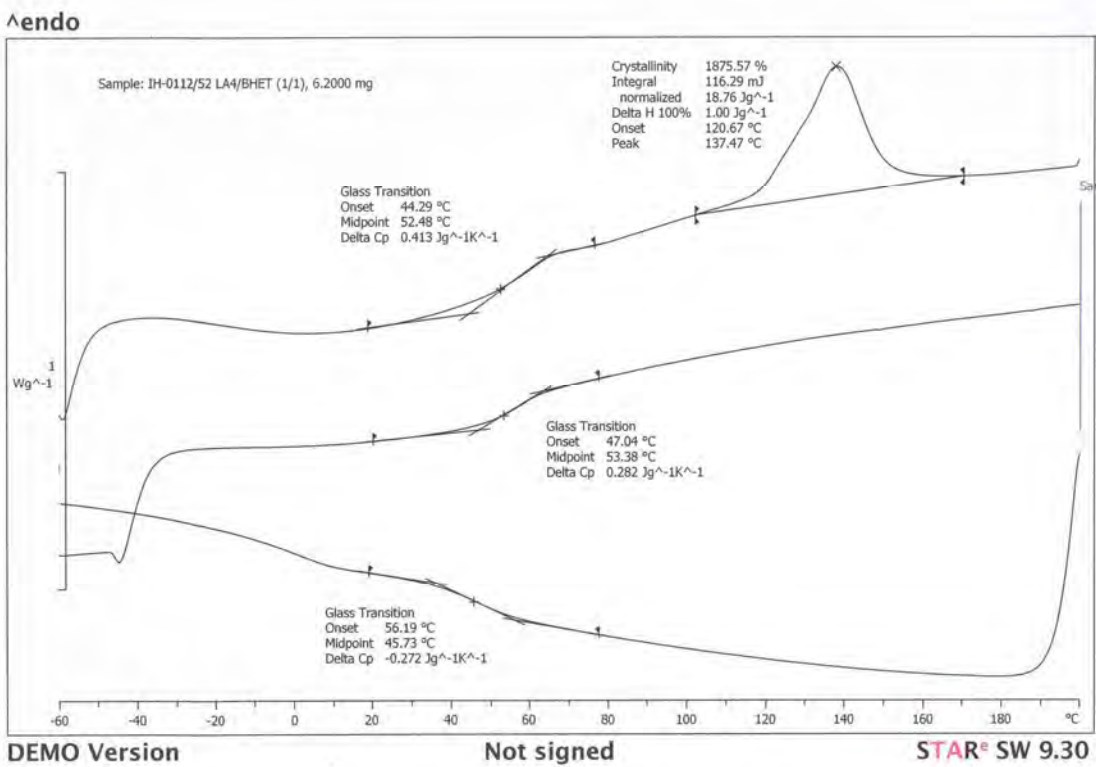
รูปที่ 25 ง. DSC thermogram ของ LA-Precursor(2%EG) และ BHET Precursor (1:1)



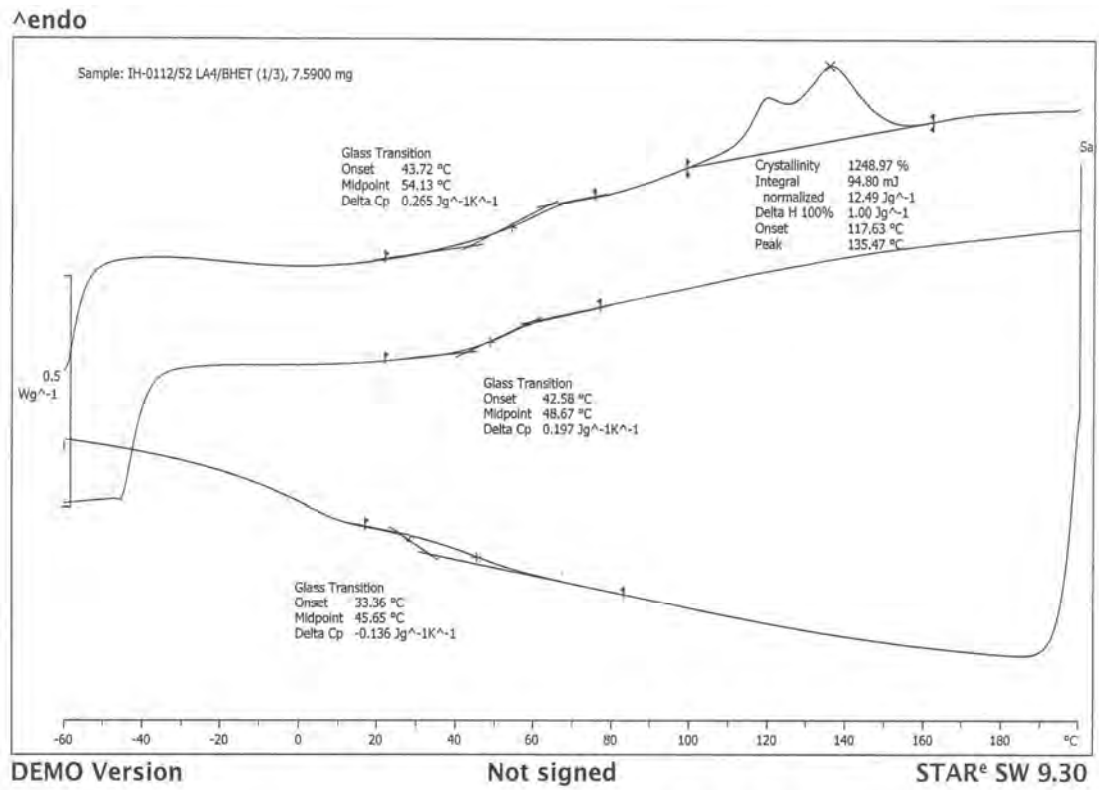
รูปที่ 26 ง. DSC thermogram ของ LA-Precursor(2%EG) และ BHET Precursor (1:3)



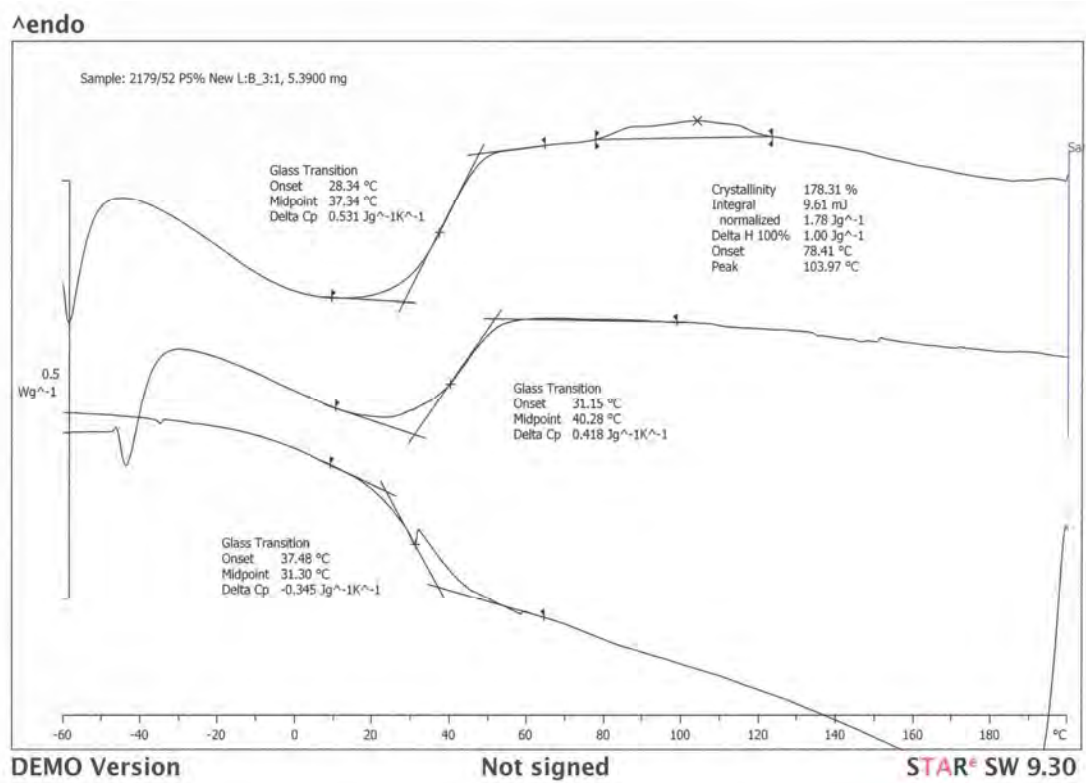
រូបភាព 27 ទ. DSC thermogram របស់ LA-Precursor(4%EG) ប្រាប់ និង BHET Precursor (3:1)



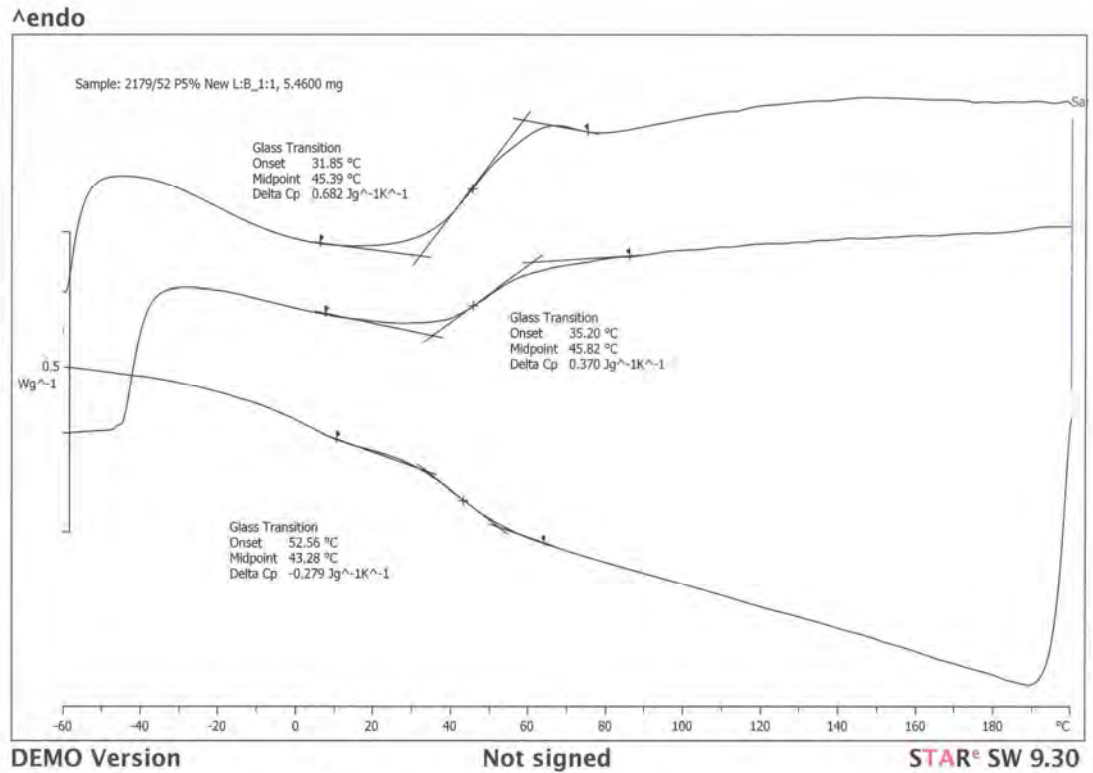
រូបភាព 28 ទ. DSC thermogram របស់ LA-Precursor(4%EG) ប្រាប់ និង BHET Precursor (1:1)



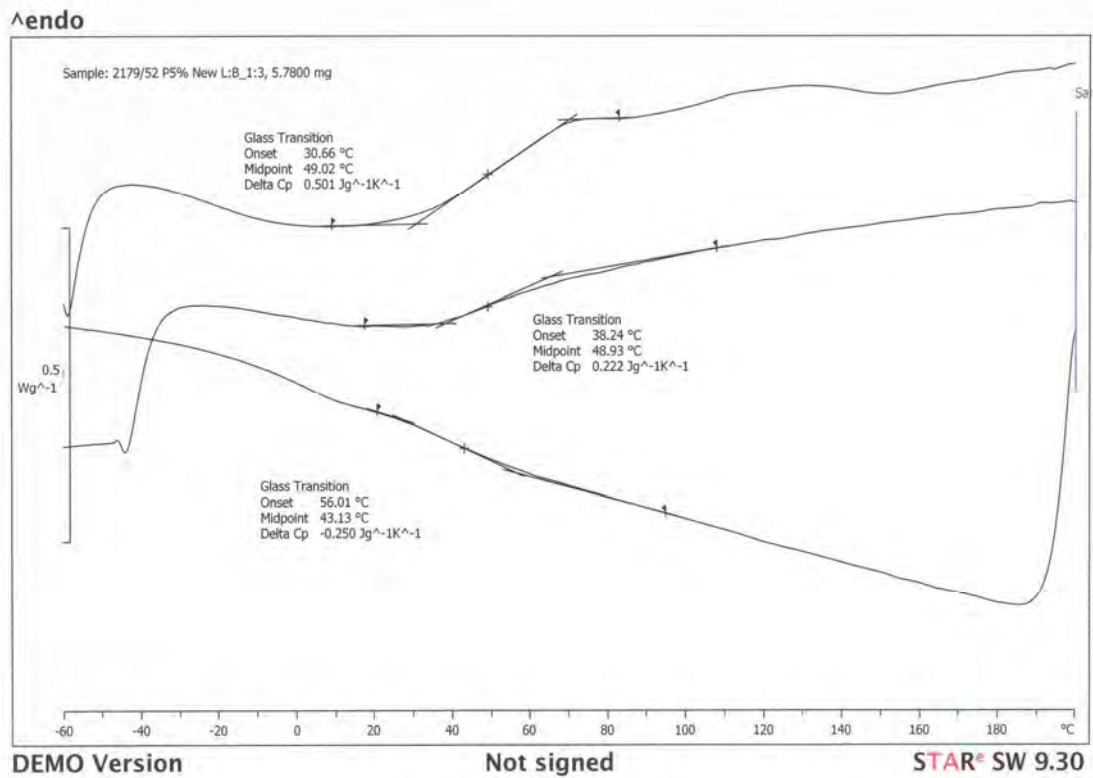
រូបទី 29 ង. DSC thermogram រវាង LA-Precursor(4%EG) រន្ទះ BHET Precursor (1:3)



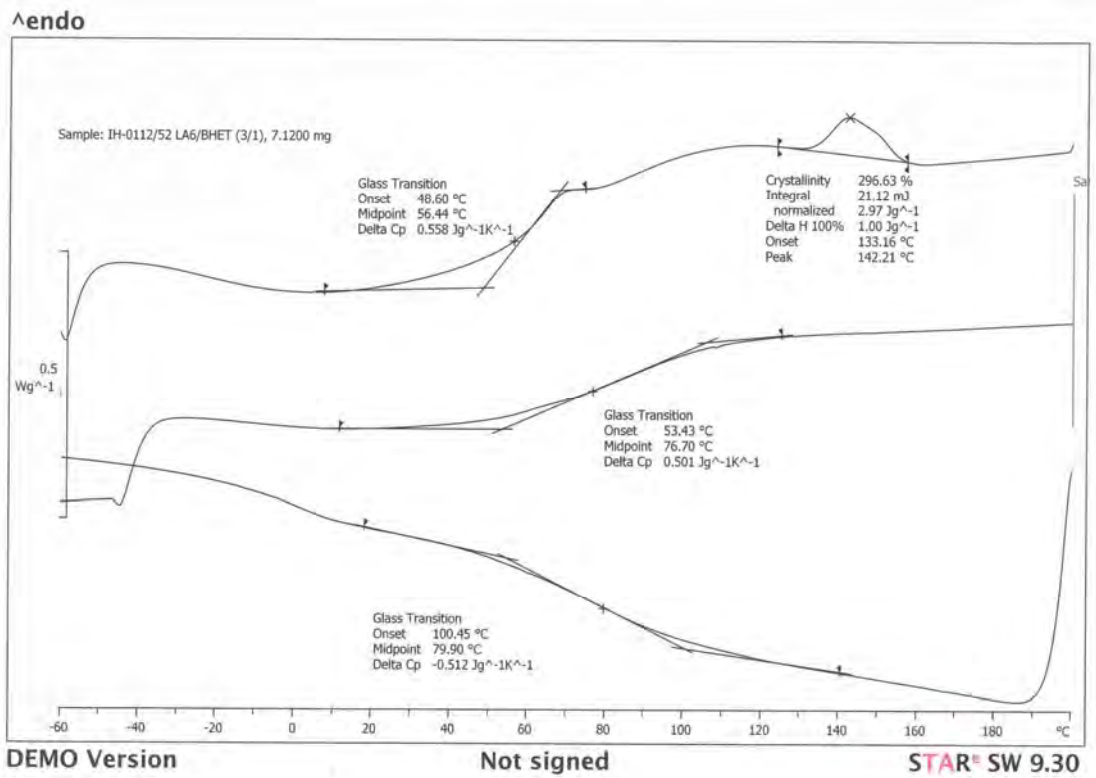
រូបទី 30 ង. DSC thermogram រវាង LA-Precursor(5%EG) រន្ទះ BHET Precursor (3:1)



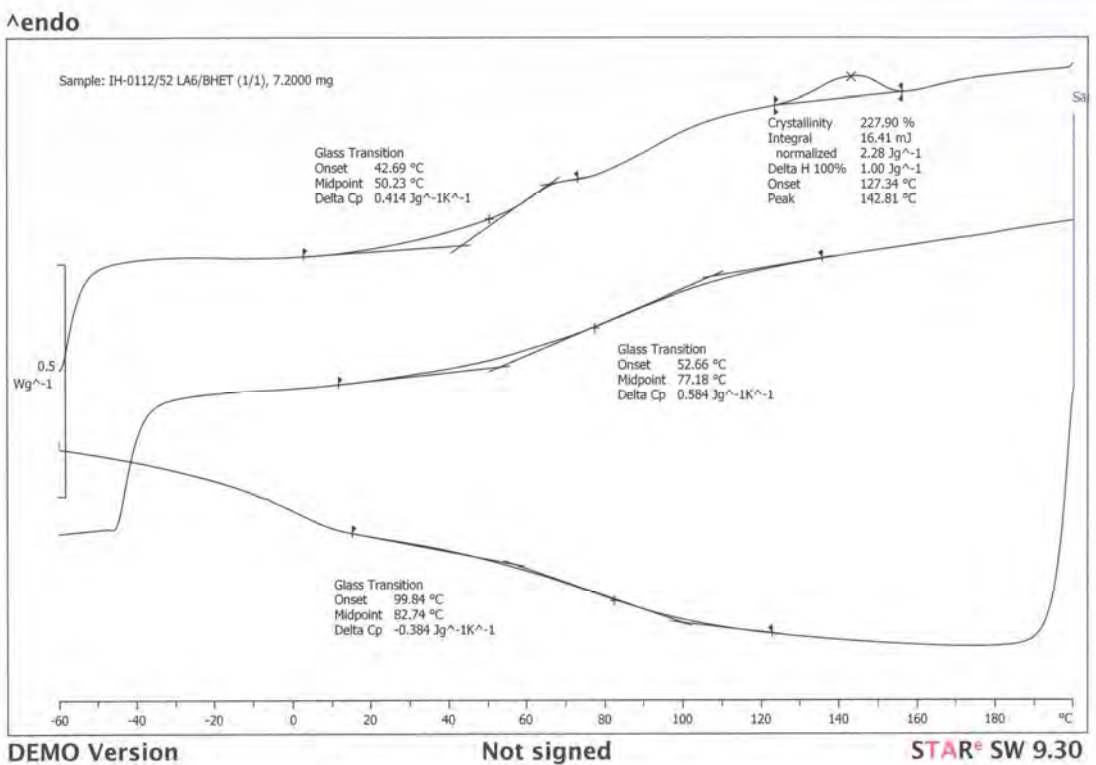
รูปที่ 31 ง. DSC thermogram ของ LA-Precursor(5%EG) และ BHET Precursor (1:1)



รูปที่ 32 ง. DSC thermogram ของ LA-Precursor(5%EG) และ BHET Precursor (1:3)

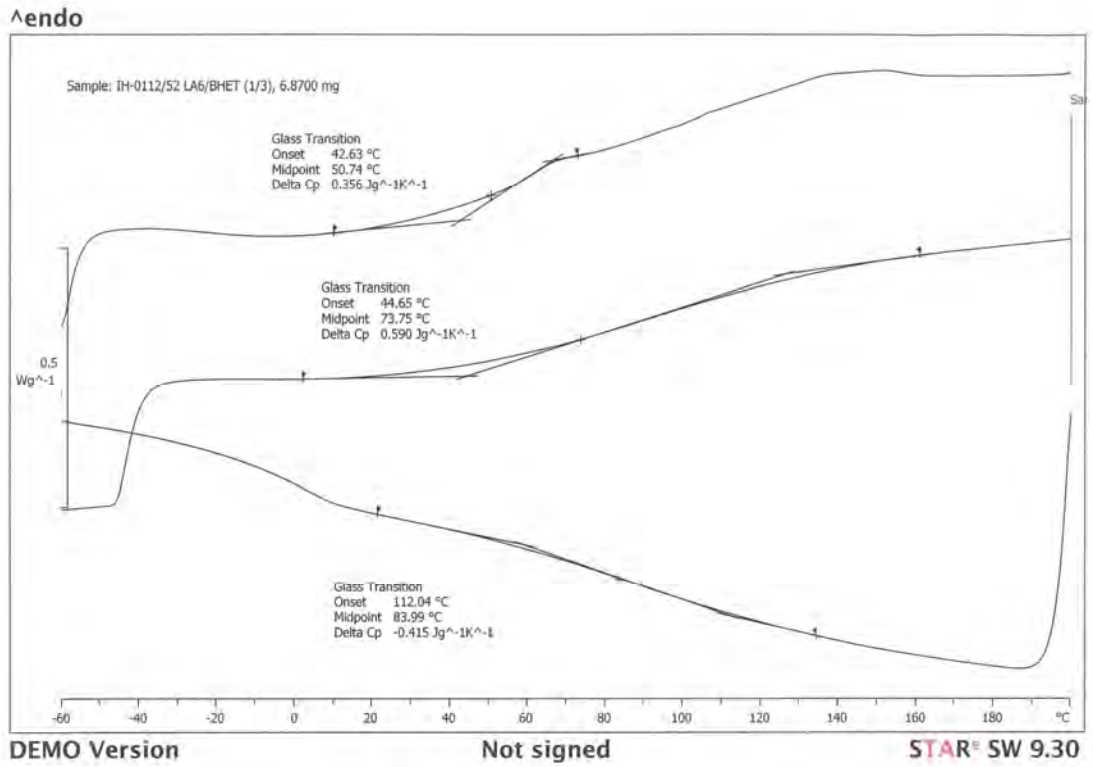


រូបភាព 33 ទ. DSC thermogram របស់ LA-Precursor(6%EG) រន្ទះ BHET Precursor (3:1)



រូបភាព 34 ទ. DSC thermogram របស់ LA-Precursor(6%EG) រន្ទះ BHET Precursor (1:1)





รูปที่ 35 ง. DSC thermogram ของ LA-Precursor(6%EG) และ BHET Precursor (1:3)

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว สุนิตย์ พรานเนื้อ เกิดวันที่ 21 กุมภาพันธ์ 2529 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาพอลิเมอร์และสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2549 หลังจากนั้นศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2552