การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมจากพอลิบิวทิลีนแอดิเพต และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต

นางสาววริฏฐา วงศาสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

SYNTHESIS OF COPOLYMERS FROM POLY(BUTYLENE ADIPATE) AND GLYCOLYZED PRODUCTS OF POLY(LACTIC ACID) AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Miss Waridta Wongsasuk

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
Chulalongkorn University
Academic Year 2012
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมจาก พอลิบิวทิลีนแอดิเพตและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ ของพอลิแล็กทิกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต
โดย	นางสาววริฏฐา วงศาสุข
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มัณทนา โอภาประกาสิต
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.อทิตย์สา เพ็ชรสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุษา แสงวัฒนาโรจน์)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มัณทนา โอภาประกาสิต)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร.อทิตย์สา เพ็ชรสุข)

....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ อรอุษา สรวารี)

....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.นพรัตน์ พฤกษ์ทวีศักดิ์)

วริฏฐา วงศาสุข : การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมจากพอลิบิวทิลีนแอดิเพตและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต (SYNTHESIS OF COPOLYMERS FROM POLY(BUTYLENE ADIPATE) AND GLYCOLYZED PRODUCTS OF POLY(LACTIC ACID) AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.มัณฑนา โอภาประกาสิต, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.อทิตย์สา เพ็ชรสุข, 104 หน้า.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาพอลิเมอร์ร่วมด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต (OH-capped PBA) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต ได้แก่ GlyPLA และ BHET ด้วย 4,4’-methylene diphenyl diisocyanate (MDI) จากการศึกษาประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 4,000 - 50,000 กรัม/โมล พบว่า GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะมีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่สูงกว่า อัตราส่วนโดยโมลของ OH:NCO ที่ 1:1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6 (Mn~4,200 กรัม/โมล) และ BHET ในขณะที่ 1:0.6 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับเชื่อมต่อ OH-capped PBA น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนสูงสุดของผลิตภัณฑ์ที่เชื่อมต่อโซ่จาก OH-capped PBA และ GlyPLA6 ที่เตรียมได้ในการศึกษานี้คือ ~57,600 และ ~15,200 กรัม/โมล น้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำอาจเป็นผลของปฏิกิริยาข้างเคียงตามที่วิเคราะห์ได้จาก NMR และ FTIR เมื่อทดลองเตรียมพอลิเมอร์ร่วมชนิดแอลิแฟติกแอโรแมติกเอสเทอร์โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลของ GlyPLA6 : BHET และ OH-capped PBA : BHET พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ร่วมของ OH-capped PBA มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่ามาก ปริมาณ BHET ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่า Tg, Tm และเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้น ผลของ DMA แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างส่วนที่เป็นแอโรแมติกของ BHET จะทำให้ความแข็งเกร็งมากขึ้น ในขณะที่โครงสร้างที่เป็นแอลิแฟติกของ PBA จะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้แก่พอลิเมอร์ร่วม ผลการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของพอลิเมอร์ร่วมแล็กทิกแอซิดถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายกว่าโครงสร้างที่มีบิวทิลีนแอดิเพตเป็นองค์ประกอบ

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2555 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5372437123 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : POLYLACTIC AID / GLYCOLYZED PRODUCT / CHAIN-LINKING POLYMERIZATION / ALIPHATIC-AROMATIC COPOLYESTER / DIISOCYANATE

WARIDTA WONGSASUK : SYNTHESIS OF COPOLYMER FROM POLY(BUTYLENE ADIPATE) AND GLYCOLYZED PRODUCTS OF POLY(LACTICACID) AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE). ADVISOR : ASST.PROF. MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D., CO-ADVISOR : ATITSA PETCHSUK, Ph.D., 104 pp.

This research is aimed to develop copolymers via a chain-linking reaction of OH-capped-PBA and glycolyzed products from polylactic acid and polyethylene terephthalare, i.e. GlyPLA and BHET, by 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI). Effect of GlyPLAs molecular weight (Mn ~4,000 - 50,000 g/mol) on chain-linking efficiency is examined, where GlyPLA with lower MW has higher linking efficiency. An OH:NCO molar ratio of 1:1 is appropriate for chain-linking GlyPLA6 (Mn~4,200 g/mol) and BHET, whereas a 1:0.6 ratio is suitable for OH-capped PBA. The largest-sized chain-linked products obtained from OH-capped PBA and GlyPLA6 possess Mn of ~57,600 and ~15,200 g/mol, respectively. The low MW values are probably a result from side reactions, as indicated from NMR and FTIR results. For aliphatic-aromatic copolyesters prepared from the same molar ratios of GlyPLA6 : BHET or OH-capped PBA : BHET, copolymers consisting of PBA in the structures show much higher MW. An increase in BHET content leads to increases in Tg, Tm, and thermal degradation temperature of copolymers. DMA results show that the aromatic constituent (BHET) increases the stiffness of copolymers, while the aliphatic structure (PBA) enhances the flexibility of copolymers. The hydrolysis degradation results reveal that GlyPLA-based copolymers are more susceptible to hydrolysis than those containing butylenes adipate units.

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

Field of Study : Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's Signature ....

Academic Year : 2012 Co-advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นั้นเป็นเพราะได้รับคำแนะนำทางด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านเครื่องมือ วัตถุดิบ และสถานที่ทำงานวิจัย อีกทั้งได้รับความช่วยเหลือ และการแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิในด้านต่างๆ เป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มัณทนา โอภาประกาสิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความรู้และคำปรึกษาในด้านวิชาการและด้านอื่นๆ รวมถึงแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์และการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

2. ดร.อทิตย์สา เพ็ชรสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความรู้และความช่วยเหลือในส่วนของการทดลอง รวมถึงคำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุษา แสงวัฒนาโรจน์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ อรอุษา สรวารี และ ดร.นพรัตน์ พฤกษ์ทวีศักดิ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำงานวิจัย รวมทั้งเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกระหว่างการทำงานวิจัย

5. ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology) ที่ให้การอนุเคราะห์ทุนการศึกษา 2 ปีการศึกษา

6. “ทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย” กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช สำหรับทุนวิจัย

7. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำหรับทุนสนับสนุนงานวิจัย (MT-B-52-POL-09-453-G) และความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำงานวิจัย

8. รองศาสตราจารย์. ดร.ปกรณ์ โอภาประกาสิต ที่ให้ความรู้และคำแนะนำทางวิชาการที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย และสถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ สำหรับความอนุเคราะห์สถานที่ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการทดสอบ

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดาและมารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า ขอบคุณพี่น้อง เพื่อนและบุคคลอันเป็นที่รักที่ให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงตามที่มุ่งหวัง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฏ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพ	5
2.2 พอลิเอสเทอร์	6
2.2.1 พอลิแล็กทิกแอซิด	8
2.2.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต	12
2.3 การรีไซเคิล	14
2.3.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ	15
2.3.2 การรีไซเคิลทางเคมี	15
2.4 การย่อยสลายของพอลิเมอร์	18
2.4.1 กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์	18
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพ	21
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	23
3 วิธีการทดลอง	27
3.1 สารเคมี	27

หน้า

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ…………………………………………………………….. 28
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์... 29
3.4 วิธีการทดลอง……………………………………………………………….. 29
3.4.1 การสังเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่…………………………. 29
3.4.1.1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด……………………….. 29
3.4.1.2 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้ว…………………………… 30
3.4.2 การเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่สังเคราะห์ได้และ
พอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า…………………………………………….. 31
3.4.2.1 การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จาก
พอลิแล็กทิกแอซิด………………………………………………... 32
3.4.2.2 การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต 33
3.4.2.3 การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต…………… 34
3.4.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่……………………….. 34
3.4.3.1 พอลิแล็กทิกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟแทเลตและ
พอลิบิวทิลีนแอดิเพตโคเอทิลีนเทเรฟแทเลต……………………….. 34
3.4.3.2 พอลิแล็กทิกแอซิด-บิวทิลีนแอดิเพต-เอทิลีนเทเรฟแทเลต
เทอร์พอลิเมอร์…………………………………………………….. 35
3.5 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้…………………………………... 36
3.5.1 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC………………………… 36
3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี การคำนวณหาร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลและ
การคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ด้วยเทคนิค NMR………… 37
3.5.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ATR-FTIR……………………… 38
3.5.4 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC………………………… 38
3.5.5 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA…………………… 39
3.5.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัติด้วยเทคนิค DMA………………………….. 40
3.5.7 การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส………... 41
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง…………………………………………..... 42
4.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นชนิดเดียว………………………………….. 42

หน้า

4.1.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า……………… 42
4.1.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด…. 43
4.1.3 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดเพ็ตใช้แล้ว…….. 51
4.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นผสมสองชนิด……………………………… 55
4.2.1 GlyPLA-*co*-BHET…………………………………………………………… 55
4.2.2 PBA-*co*-BHET……………………………………………………………….. 57
4.2.3 GlyPLA-*co*-PBA…………………………………………………………….. 57
4.3 พอลิแล็กทิกแอซิด-บิวทิลีนแอดิเพต-เอทิลีนเทเรฟแทเลตเทอร์พอลิเมอร์………….. 59
4.4 โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นชนิดเดียว…… 60
4.4.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า……………… 60
4.4.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด…. 64
4.5 อุณหภูมิทรานสิชันและพฤติกรรมการเกิดผลึกของผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่……… 79
4.5.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นชนิดเดียว…………………………... 79
4.5.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นผสมสองชนิด………………………. 82
4.5.2.1 PBA-*co*-BHET (P_x-B_y)……………………………………………... 82
4.5.2.2 GlyPLA-*co*-BHET (G_x-B_y)………………………………………… 83
4.5.2.3 GlyPLA-*co*-PBA (G_x-P_y)…………………………………………… 83
4.5.3 พอลิแล็กทิกแอซิด-บิวทิลีนแอดิเพต-เอทิลีนเทเรฟแทเลตเทอร์พอลิเมอร์…… 84
4.6 สมบัติเชิงกลพลวัติของผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ต่างๆ ที่เตรียมได้………………… 89
4.7 เสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ต่างๆ ที่เตรียมได้………… 93
4.8 ความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส…………………………… 97
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ…………………………………………………….. 99
5.1 สรุปผลการทดลอง………………………………………………………………... 99
5.2 ข้อเสนอแนะ……………………………………………………………………… 100

รายการอ้างอิง……………………………………………………………………………… 101
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์……………………………………………………………….. 104

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติของ PLA ที่ผลิตเพื่อการค้า……………………………………………	11
2.2	ความว่องไวของหมู่ไอโซไซยาเนตในแอโรแมติกและแอลิแฟติกไดไอโซไซยาเนต ต่อหมู่ไฮดรอกซิล…………………………………………………………..	25
3.1	บริษัทผู้ผลิตและเกรดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย……………………………	27
3.2	สัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด........ ………………………..	33
3.3	สัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้ว…………………………………..	33
3.4	สัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต………………………………………………………..	34
3.5	ภาวะที่ใช้และสัดส่วนระหว่างแอลิแฟติกเอสเทอร์และแอโรแมติกเอสเทอร์ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแต่ละชนิด……………………………………	35
3.6	ภาวะที่ใช้และสัดส่วนของแอลิแฟติกเอสเทอร์ระหว่าง GlyPLA : PBA โดย กำหนดสัดส่วนของแอโรแมติกเอสเทอร์ในการสังเคราะห์เทอร์พอลิเมอร์………	36
3.7	ภาวะในการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC……………………	39
4.1	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ PBA-diol ที่ผ่าน การเชื่อมต่อโซ่ โดยปรับเปลี่ยนสัดส่วน OH:NCO และภาวะในการทำปฏิกิริย...	42
4.2	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าและ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่คำนวณด้วยเทคนิค GPC และ NMR……………………	48
4.3	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ โดยกำหนดสัดส่วนของ OH:NCO เป็น 1:1 โดยโมล ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา 175 องศาเซลเซียส 10 นาที…………………………	49
4.4	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA6 ที่ผ่าน การเชื่อมต่อโซ่ (L-G6-y) โดยปรับเปลี่ยนสัดส่วน OH:NCO และภาวะในการทำปฏิกิริยา……………………………………………………	50

ตารางที่		หน้า
4.5	พอลิแล็กทิกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟแทเลตที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA : BHET โดยใช้ปริมาณ GlyPLA เริ่มต้น และภาวะในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน……………………………………………………	55
4.6	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ PBA-*co*-BHET………..	58
4.7	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA-*co*-PBA……..	58
4.8	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA-PBA-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA : PBA โดยกำหนด BHET ที่ร้อยละ35 โดยโมล………………………………………..	59
4.9	ค่าที่ได้จากการอินทิเกรตของสัญญาณโปรตอน H^n เทียบกับ H^b และ H^p………	68
4.10	Vibration mode ในช่วงความถี่ 1200 - 4000 cm^{-1} ……………………………	75
4.11	สัดส่วนร้อยละโดยโมลและโดยน้ำหนักของ GlyPLA : BHET และสัดส่วน PBA : BHET ของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่แต่ละชนิด………………..	98

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	วัฏจักรของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพ……………………………………..…	5
2.2	ประเภทและตัวอย่างของพอลิเอสเทอร์...	7
2.3	การสังเคราะห์พอลิแล็กทิกแอซิด หรือพอลิแล็กไทด์...……………………………	10
2.4	กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิด.................	11
2.5	ปฏิกิริยาเมทาโนลิซิส…………………………………………………….…………	16
2.6	ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส.......……………………………………………………………...	17
2.7	ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส…………………………………………………………………...	17
2.8	ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพซิชัน……………………………………………………..	18
2.9	การแบ่งประเภทของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส………………………………………..	19
2.10	กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิด……………	20
2.11	ชนิดของสารเชื่อมต่อไดไอโซไซยาเนตที่แตกต่างกัน……………………………..…	24
2.12	ค่าคงที่สมดุลในการทำปฏิกิริยาด้วยไอโซไซยาเนต……………………………....	25
3.1	อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของขวดเพ็ตใช้แล้ว……………………...	30
3.2	อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่…………………………………………...	32
3.3	เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC)………………………………	37
3.4	เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR)………………………………..	37
3.5	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)……………………	38
3.6	เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)……………………………	39
3.7	เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)..	40
3.8	เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA)………………………………	40
3.9	ขวดบรรจุชิ้นงานที่นำไปทดสอบการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส………..	41
4.1	^{1}H-NMR สเปกตราของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ GlyPLA3 GlyPLA5 และ GlyPLA6……..	44
4.2	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{1}H-NMR ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด……………………………..……	44
4.3	^{13}C-NMR สเปกตราของพอลิแล็กทิกแอซิดและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์………….	46

รูปที่		หน้า
4.4	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C-NMR ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด………………………..	47
4.5	ร้อยละน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นของ GlyPLA1, GlyPLA2 และ GlyPLA5 ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่จากที่เตรียมได้และที่ดำเนินการโดย ณัฐพร นาคเรืองศรี โดยใช้สัดส่วน OH:NCO ที่แตกต่างกัน……………………………………………	49
4.6	^{1}H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของเพ็ตเฉพาะส่วนที่ไม่ละลายในน้ำเย็น…………………………………………...…	52
4.7	DSC เทอร์โมแกรม ของ PET ทางการค้า, BHET ที่สังเคราะห์ได้, L-B-01, L-B-02 และ L-B-03……………………………………………………..	54
4.8	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Mw)จากเทคนิค GPC ที่สัมพันธ์กับปริมาณของ BHET (ร้อยละโดยโมล) ของ GlyPLA-*co*-BHET แต่ละชุด………………………………………………	56
4.9	^{1}H-NMR สเปกตราของ PBA-diol และ ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ L-P-07, L-P-02 และ L-P-06 ตามลำดับ…...	61
4.10	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{1}H-NMR ของ PBA-diol และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol……………………………………….……	61
4.11	^{13}C-NMR สเปกตราของ PBA-diol และ ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ L-P-07, L-P-02 และ L-P-06……………	63
4.12	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C-NMR ของ PBA-diol และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol………………………………………..	63
4.13	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C-NMR ของ PBA-diol และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol………………………………………..	65
4.14	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{1}H-NMR ของ GlyPLA, ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA และ MDI…………………………………..	65
4.15	^{1}H-NMR สเปกตราของ L-G6-03, G_{100}-B_{0}-02, L-G6-07 และ G_{100}-B_{0}-03 และส่วนขยายของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวในช่วง 3.5 - 4.5 ppm………………….….	67

รูปที่		หน้า
4.16	โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่เป็นไปได้จากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับหมู่แอมีน (ยูเรีย) และปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับ ยูเรีย (ไบยูเรต)……………………………………………………	68
4.17	^{13}C-NMR สเปกตราของ GlyPLA6 และ MDI เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ (L-Gx-y) ในช่วง 126 - 186 ppm และในช่วง 10 - 90 ppm……….	71
4.18	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C-NMR ของ GlyPLA, ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA และ MDI………………………………...	72
4.19	^{13}C-NMR สเปกตราของ L-G6-03, G_{100}-B_0-02, L-G6-07 และ G_{100}-B_0-03 ในช่วง 110 - 190 ppm และ 10 - 90 ppm…………………………..………	73
4.20	ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ โดยก่อให้เกิดโครงสร้างยูเรีย ไบยูเรต แอลโลฟาเนต และไอโซไซยานูเรต ………………..………..…	74
4.21	FTIR ในช่วง 2000 - 4000 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6…………………………………………………………	76
4.22	FTIR ในช่วง 1200 - 1900 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6…………………………………………………………	77
4.23	FTIR ในช่วง 1600 - 1900 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6 ……………………………………………………..…	77
4.24	FTIR ในช่วง 900 - 1350 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6 ……………………………………………………..…	78
4.25	FTIR ในช่วง 650 - 1000 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6…………………………………………………………	78
4.26	DSC เทอร์โมแกรมของ PBA-diol เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน …………………………………	80
4.27	DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA6 และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6…………………………………..……	81
4.28	DSC เทอร์โมแกรมของ PBA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน PBA:BHET ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที……………………………..……..	85

รูปที่		หน้า
4.29	DSC เทอร์โมแกรมของ GlyPLA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA6:BHET ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที……………………..	86
4.30	DSC เทอร์โมแกรมของ GlyPLA-*co*-PBA ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA6:PBA ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที……………………………………...	87
4.31	DSC เทอร์โมแกรมของ GlyPLA-PBA-BHET terpolymer ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA6:PBA เปรียบเทียบกับ GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ที่กำหนดปริมาณ BHET เป็นร้อยละ 35 โดยโมล……………..	88
4.32	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า tan δ และมอดูลัสสะสม (storage modulus) กับอุณหภูมิที่ทดสอบของ GlyPLA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA6:BHET โดยทดสอบที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์…………………..…………	90
4.33	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า tan δ และมอดูลัสสะสม (storage modulus) กับอุณหภูมิที่ทดสอบของ PBA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ PBA:BHET โดยทดสอบที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์…………………………….……	91
4.34	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า tan δ และมอดูลัสสะสม (storage modulus) กับอุณหภูมิที่ทดสอบของ GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET เปรียบเทียบกับ เทอร์พอลิเมอร์ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA6:PBA โดยกำหนด BHET 35 %โมล และทำการทดสอบที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์…………...	92
4.35	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA และ ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA…………………………………………………….	94
4.36	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA และ ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA………………………………………………………	95
4.37	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA และ ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA…………………………………………………….	95

รูปที่		หน้า
4.38	ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PBA-*co*-BHET และ GlyPLA-*co*-BHET เปรียบเทียบกับเทอร์พอลิเมอร์..	96
4.39	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักคงเหลือและเวลาในการทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรลิซิสของ PLA ทางการค้า และ GlyPLA6 เปรียบเทียบกับ GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ที่สัดส่วนต่างๆ..........	97

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

พลาสติกมีสมบัติหลายประการที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน ได้แก่ น้ำหนักเบา ทนทานต่อสภาพแวดล้อมและการกัดกร่อนของสารเคมีได้ดี ราคาไม่แพง รวมถึงสามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการที่หลากหลาย จึงเข้ามามีบทบาทอย่างมากในชีวิตประจำวันของมนุษย์ ส่งผลให้เกิดการพัฒนาและการเติบโตของอุตสาหกรรมพลาสติกอย่างมาก เพื่อตอบสนองได้ทันความต้องการของผู้บริโภคที่มีจำนวนมากขึ้นและการใช้งานที่หลากหลายมากขึ้นด้วย

จากปริมาณการใช้พลาสติกจำนวนมากซึ่งส่วนใหญ่ใช้เวลาหลายร้อยปีในการย่อยสลาย จึงส่งผลให้เกิดการสะสมของขยะพลาสติกจำนวนมากที่รอการกำจัดหรือนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ ต่อไป การถมหรือการฝังกลบจัดว่าเป็นการกำจัดขยะพลาสติกแบบพื้นฐาน ซึ่งมักก่อให้เกิดการปนเปื้อนที่ส่งผลกระทบทางลบต่อทรัพยากรดินและน้ำตามมา การกำจัดด้วยการเผาก็ก่อให้เกิดแก๊สที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม รวมถึงเป็นสาเหตุของการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกซึ่งเป็นที่มาของภาวะโลกร้อน ดังนั้นจึงเกิดการรณรงค์ 3R คือ การลดการใช้ (Reduce) การนำกลับมาใช้ใหม่ (Reuse) และการรีไซเคิล (Recycle) เพื่อลดการสะสมของขยะพลาสติกและเพิ่มการใช้ประโยชน์จากพลาสติกหลังการใช้งาน อย่างไรก็ตาม แนวทางการจัดการขยะเหล่านี้ยังคงไม่เพียงพอต่อปริมาณขยะที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณประชากรโลกที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในแต่ละปี

ด้วยเหตุนี้การพัฒนาพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้จึงได้รับความสนใจ ซึ่งหากจัดประเภทตามแหล่งวัตถุดิบจะแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี (petroleum-based biodegradable plastics) และพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้จากจุลชีพและชีวมวล (bio-based biodegradable plastics) แต่ด้วยข้อจำกัดของน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งมีปริมาณลดลงแลราคามีแนวโน้มสูงขึ้นในอนาคต ทำให้พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้จากจุลชีพและชีวมวลได้รับการยอมรับและเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากวัตถุดิบหรือสารตั้งต้นของการผลิตจัดเป็นทรัพยากรที่เกิดทดแทนใหม่ได้ (Renewable resource)

พอลิแล็กทิกแอซิด (Polylactic acid หรือ PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะสามารถแตกสลายทางชีวภาพได้ อีกทั้งยังสังเคราะห์ได้ด้วยวัตถุดิบจาก

ธรรมชาติจำพวก ข้าวโพด อ้อย และมันสำปะหลัง โดยนำแป้งหรือน้ำตาลจากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรดังกล่าวมาหมักบ่มด้วยจุลินทรีย์เพื่อผลิตแล็กทิกแอซิดมอนอเมอร์สำหรับสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ต่อไป พอลิแล็กทิกแอซิดจึงได้รับความสนใจสำหรับทดแทนคอมมอดิตีพลาสติกชนิดไม่แตกสลายทางชีวภาพและพลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเลียม พอลิแล็กทิกแอซิดสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น และพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง ทั้งนี้พอลิแล็กทิกแอซิดที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นจะมีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำกว่า อย่างไรก็ดีกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงมีความยุ่งยากซับซ้อนและต้นทุนสูงกว่า ดังนั้นจึงเกิดแนวคิดของปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ (chain-linking reaction) เพื่อสังเคราะห์พอลิแล็กทิกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยอาศัยหลักการเชื่อมต่อสายโซ่ของโอลิโกเมอร์ (พรีพอลิเมอร์) กับสารเชื่อมต่อ (chain extender) ด้วยภาวะที่ไม่รุนแรงและใช้เวลาไม่นาน ทั้งนี้หมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์และสารเชื่อมต่อต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีกันได้อย่างมีประสิทธิภาพจึงสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ พอลิแล็กทิกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่จัดอยู่ในกลุ่มของแอลิแฟติกเอสเทอร์ซึ่งโดยทั่วไปไม่ทนทานต่อปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส มีสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่าพอลิเมอร์ในกลุ่มแอโรแมติกเอสเทอร์ จึงมีงานวิจัยที่มุ่งเน้นสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่างแอลิแฟติกเอสเทอร์และแอโรแมติกเอสเทอร์ เช่น พอลิบิวทิลีนเทเรฟแทเลต (polybutylene terephthalate; PBT), พอลิบิวทิลีนแอดิเพตเทเรฟแทเลต (polybutyleneadipate terephthalate; PBAT), พอลิเมทิลีนแอดิเพตเทเรฟแทเลต (polymethylene adipate-terephthalate; PTMAT)

พอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลตหรือเพ็ตเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความใส น้ำหนักเบา ทนแรงกระแทก และป้องกันการซึมผ่านของแก็สได้ดี จึงนิยมนำมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์และขวดน้ำดื่ม ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้ขวดเพ็ตในปัจจุบันมีปริมาณสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว รวมถึงเพ็ตเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ จึงเกิดการพัฒนากระบวนการรีไซเคิลทางเคมีของขวดเพ็ตใช้แล้ว เพื่อผลิตเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตพอลิเมอร์และเคมีภัณฑ์อื่นๆ ต่อไป เมื่อพิจารณาความต้องการบริโภคพอลิแล็กทิกแอซิดที่กำลังเพิ่มขึ้น แม้ว่าพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถแตกสลายทางชีวภาพได้ แต่ก็ต้องใช้ระยะเวลาประมาณหนึ่ง ซึ่งในระยะยาวปัญหาการสะสมของขยะพลาสติกจากพอลิแล็กทิกแอซิดอาจเกิดขึ้นได้ ดังนั้นการเพิ่มมูลค่าแก่ขยะพลาสติกด้วยกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีย่อมได้รับความสำคัญดังเช่นที่เกิดขึ้นกับขยะขวดเพ็ตในปัจจุบัน

จากปัญหาการใช้งานพลาสติกที่ไม่สามารถแตกสลายทางชีวภาพ การเพิ่มมูลค่าของขยะพลาสติกด้วยการรีไซเคิลทางเคมี รวมถึงการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ฐานแล็กทิกแอซิดดังที่กล่าวมา งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาแอลิแฟติก-แอโรแมติกโคพอลิเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ โดยเลือกใช้สารเชื่อมต่อโซ่ไดไอโซไซยาเนต ทั้งนี้สารตั้งต้นที่เลือกใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิดและเพ็ต โดยปฏิกิริยาดังกล่าวนิยมใช้สำหรับการรีไซเคิลทางเคมีของเพ็ตเพื่อเตรียมสารตั้งต้นชนิดบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟแทเลต (BHET) ซึ่งมีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล แม้ว่าการศึกษาปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิดยังมีค่อนข้างจำกัด แต่ด้วยโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายคลึงกับเพ็ตจึงเชื่อว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิดจะมีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังสนใจศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับปรุงความยืดหยุ่นของพอลิแล็กทิกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟแทเลตที่เตรียมได้ด้วยแอลิแฟติกเอสเทอร์ชนิดบิวทิลีนแอดิเพตอีกด้วย สำหรับงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาพอลิเมอร์ร่วมของพอลิแล็กทิกแอซิด พอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลตและพอลิบิวทิลีนแอดิเพตด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ โดยมุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของภาวะที่ใช้ในการเชื่อมต่อโซ่และอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ได้จากพอลิเมอร์ทั้งสามชนิดต่อโครงสร้างทางเคมี สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 พัฒนาพอลิเมอร์ร่วมของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลตด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่

1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของสัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของพรีพอลิเมอร์แต่ละชนิด

1.2.3 ศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนผสมระหว่างพรีพอลิเมอร์แต่ละชนิดต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล รวมถึงความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 เตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด และพอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต จากขวดเพ็ตใช้แล้ว (พรีพอลิเมอร์) ด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส

1.3.2 ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของแล็กทิกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีต่อประสิทธิภาพ การเชื่อมต่อโซ่

1.3.3 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่จากพรีพอลิเมอร์แต่ละชนิด โดยปรับสัดส่วนโดยโมลระหว่าง OH:NCO รวมถึงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา

1.3.4 ศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนผสมจากพรีพอลิเมอร์แต่ละชนิด ที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติความร้อน สมบัติเชิงกล รวมถึงความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส โดยปรับสัดส่วนโดยโมลระหว่างแอลิแฟติกและแอโรแมติกเอสเทอร์ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่

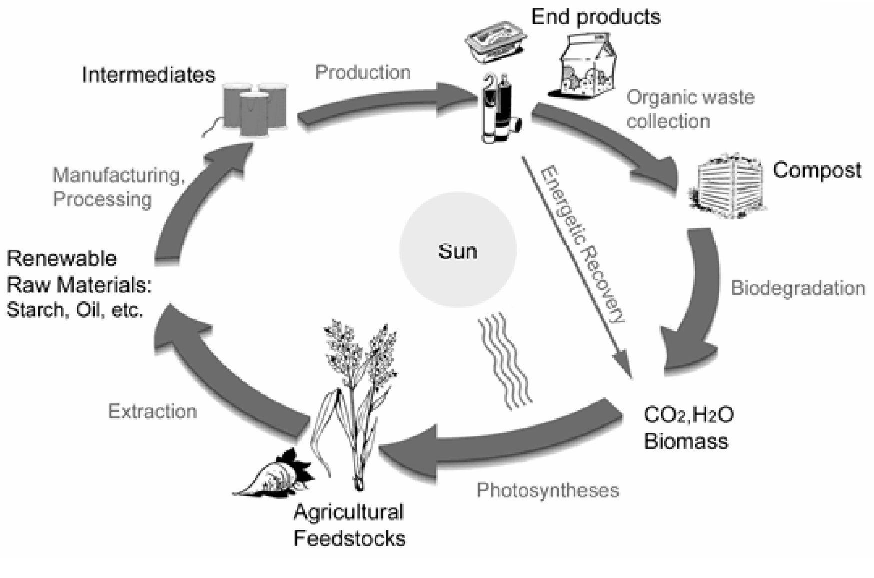
1.3.5 ศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับปรุงความยืดหยุ่นของพอลิแล็กทิกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟแทเลตด้วยบิวทิลีนแอดิเพต โดยวิเคราะห์จากสมบัติทางกายภาพ สมบัติความร้อน และสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นทั้งสามชนิด

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 **พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพ** (Biodegradable plastics) [1]

พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพเป็นทางเลือกใหม่ของพลาสติกเพื่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งมีสมบัติการใช้งานเหมือนพลาสติกทั่วไป และยังสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติด้วยจุลินทรีย์ ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำกลับคืนสู่ธรรมชาติ ซึ่งสามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์แสงของพืชต่อไป เกิดเป็นวัฏจักรของธรรมชาติอย่างครบวงจร (รูปที่ 2.1) โดยไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดขยะเข้ามาเกี่ยวข้อง จึงช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและค่าใช้จ่ายในการกำจัดขยะ ดังนั้นวัฏจักรนี้ทำให้พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการใช้ทรัพยากรที่ปลูกทดแทนได้ (renewable resources) อีกทั้งยังไม่ก่อให้เกิดมลภาวะสิ่งแวดล้อมหลังจากหมดอายุการใช้งาน



รูปที่ 2.1 วัฏจักรของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพ [2]

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพสามารถแบ่งตามแหล่งกำเนิดของวัตถุดิบได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

1. แหล่งธรรมชาติ คือวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ ซึ่งสามารถหาหรือปลูกทดแทนได้ (renewable resource) ได้แก่ พืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันฝรั่ง มันสำปะหลัง อ้อย โดยตัวอย่างพลาสติกที่ใช้วัตถุดิบจากธรรมชาติ เช่น พลาสติกที่มีแป้งเป็น

องค์ประกอบพื้นฐาน (thermoplastic starch; TPS) พอลิแล็กทิกแอซิด (polylactic acid; PLA) พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (polyhydroxyalkanoates; PHAs)

2. แหล่งปิโตรเลียม คือวัตถุดิบที่มาจากน้ำมันดิบหรือแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถหาทดแทนได้ โดยพลาสติกที่อยู่ในกลุ่มนี้ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol; PVA) พอลิคาร์โปแลคโทน (polycaprolactone; PCL)

นอกจากนี้ พลาสติกบางชนิดสามารถผลิตได้จากแหล่งกำเนิดทั้งสองประเภท ได้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate; PBS) พอลิบิวทิลีนเทเรฟแทเลต (polybutylene terephthalate; PBT) พอลิไตรเมทิลีนเทเรฟแทเลต (polytrimethylene terephthalate; PTT)

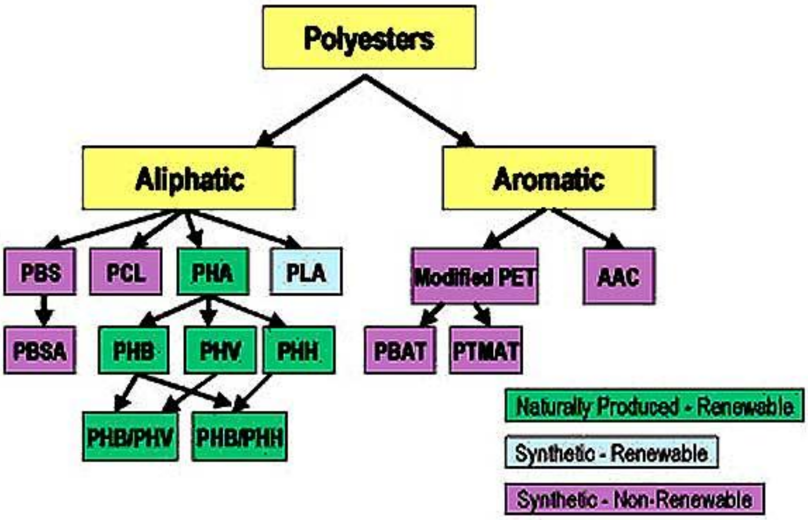
ปัจจุบันมีพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพ 2 ประเภทหลักที่มีการศึกษาวิจัยและนำมาผลิตเพื่อใช้ประโยชน์ คือ พอลิเมอร์ประเภทที่มีส่วนผสมของแป้ง (polysaccharide) และพอลิเอสเทอร์ (polyester) โดยพอลิเมอร์ประเภทแรกเกิดจากการผสมพอลิเมอร์บางชนิดเข้ากับสายโซ่พอลิเมอร์ของแป้งที่เกิดจากการเรียงตัวของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว เช่น กลูโคส โดยใช้อัตราส่วนผสมได้ตั้งแต่ร้อยละ 10 - 90 ขึ้นอยู่กับจุดประสงค์ในการใช้งาน ซึ่งหากส่วนผสมของแป้งมากกว่าร้อยละ 60 จะทำให้พลาสติกผสมสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ หากส่วนผสมของแป้งต่ำกว่าร้อยละ 60 ส่วนผสมที่เป็นแป้งจะทำหน้าที่เป็นจุดที่ทำให้เกิดการแตกตัวของชิ้นส่วนพอลิเมอร์ผสมให้มีขนาดเล็กลง ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกับแป้ง ประกอบด้วย พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิเอสเทอร์ เป็นต้น โดยก่อนกระบวนการผสมอาจมีการปรับปรุงคุณภาพของแป้งที่ใช้ด้วยกระบวนการทางเคมีก่อนเพื่อให้มีสมบัติทางเคมีที่เหมาะสม

2.2 พอลิเอสเทอร์ (Polyester)

พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิเมอร์ที่สายโซ่ประกอบด้วยพันธะเอสเทอร์ ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$) สามารถจำแนกตามส่วนประกอบของสายโซ่เป็น 2 ประเภท (รูปที่ 2.2) คือ แอลิแฟติกพอลิเอสเทอร์ (aliphatic polyester) และแอโรแมติกพอลิเอสเทอร์ (aromatic polyester) ในปัจจุบันมีการผลิตพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ในกลุ่มนี้หลายชนิด ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแอลิแฟติกพอลิเอสเทอร์เพราะสายโซ่มีความเหมาะสมต่อการสลายพันธะดีกว่า ในส่วนของแอโรแมติกพอลิเอสเทอร์จะต้องทำการปรับปรุงโครงสร้างให้เหมาะสม

แอลิแฟติกพอลิเอสเทอร์ คือ พอลิเอสเทอร์ที่มีส่วนประกอบของสายโซ่เป็นไฮโดรคาร์บอนปลายเปิด ตัวอย่างเช่น พอลิคาร์โปรแลคโทน (polycaprolactone ; PCL) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

(polybutylene succinate ; PBS) พอลิแล็กทิกแอซิด (polylactic acid ; PLA) และพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (polyhydroxyalkanoates ; PHAs) เป็นต้น ซึ่งพอลิเมอร์เหล่านี้สังเคราะห์จากวัตถุดิบที่แตกต่างกัน (ตารางที่ 2.1) ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี พืชหรือวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ รวมถึงกระบวนการสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นในแบคทีเรีย ในปัจจุบันพอลิเมอร์ตระกูลนี้ได้รับความสนใจ



รูปที่ 2.2 ประเภทและตัวอย่างของพอลิเอสเทอร์ [3]

<u>หมายเหตุ</u>

PHA - polyhydroxyalkanoates
PHB - polyhydroxybutyrate
PHH - polyhydroxyhexanoate
PHV - polyhydroxyvalerate
PLA - polylactic acid
PCL - polycaprolactone
PBS - polybutylene succinate
PBSA - polybutylene succinate adipate
AAC - aliphatic-aromatic copolyesters
PET - polyethylene terephthalate
PBAT - polybutylene adipate/terephthalate
PTMAT - polymethylene adipate-terephthalate

อย่างมากเนื่องจากสามารถแตกสลายทางชีวภาพโดยนำมาใช้ทดแทนพลาสติกประเภทบรรจุภัณฑ์ เพื่อช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้และเป็นการสร้าง

ภาพลักษณ์ที่ดีทางด้านความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์พลาสติก โดยเฉพาะพอลิแล็กทิกแอซิดที่สามารถสังเคราะห์จากพืชซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ และมีราคาถูก แต่อย่างไรก็ตามพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิฟาติก ก็ยังมีข้อจำกัดทางด้านสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลที่ด้อยกว่าพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติก

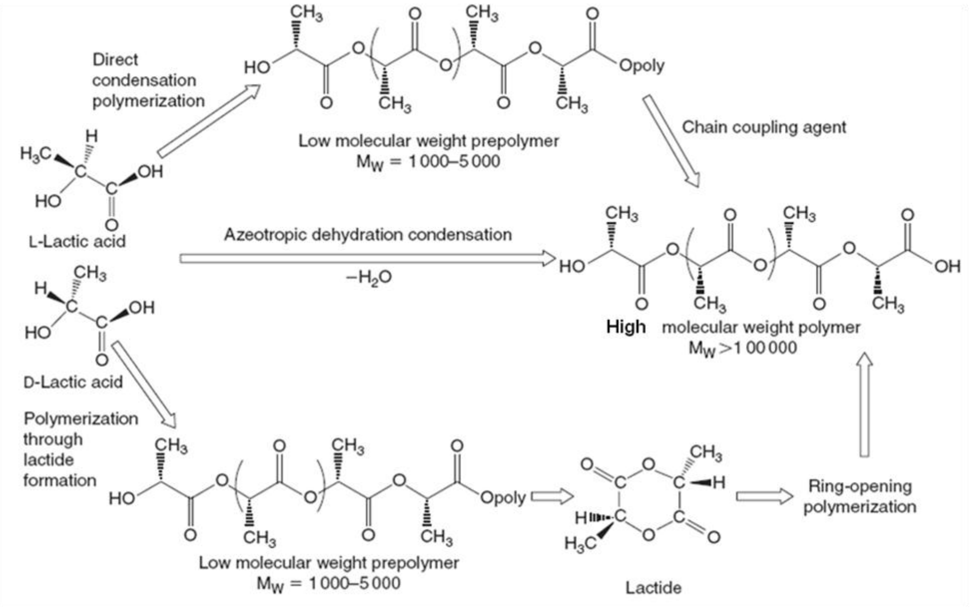
ส่วนพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติก คือ พอลิเอสเทอร์ที่มีส่วนประกอบของสายโซ่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีวงแหวนแอโรแมติกภายในสายโซ่ ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต (polyethylene terephthalate ; PET) และพอลิบิวทิลีนเทเรฟแทเลต (polybutylene terephthalate ; PBT) เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่แข็งแรงจึงทำให้มีสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิแฟติก อย่างไรก็ตามพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติก มีข้อจำกัดคือไม่สามารถย่อยสลายได้ส่งผลให้เกิดขยะพลาสติกชนิดนี้จำนวนมาก โดยเฉพาะขยะบรรจุภัณฑ์น้ำดื่มพอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลตหรือขวดเพ็ต

2.2.1 **พอลิแล็กทิกแอซิด** (Polylactic acid; PLA) [1]

เป็นพลาสติกที่ผลิตจากกระบวนการหมักพืชจำพวกแป้ง (ข้าวโพด) ซึ่งกำลังกลายเป็นทางเลือกใหม่มาแทนที่พลาสติกจากปิโตรเลียม PLA เป็นแหล่งคาร์บอนที่ได้จากวัตถุดิบที่สร้างขึ้นทดแทนได้ โดยคาร์บอนที่ดูดซับพืชเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถลดการแพร่ของปรากฏการณ์ก๊าซเรือนกระจกที่ทำให้โลกร้อนขึ้น และ PLA ยังไม่ก่อให้เกิดก๊าซพิษเมื่อถูกเผาเป็นเถ้า กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กทิกแอซิดถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกโดยนักวิจัยของบริษัท Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้แก่ W.H. Carothers ในปี 1932 โดยการให้ความร้อนแก่กรดแล็กทิกภายใต้ความดันสุญญากาศ และได้ผลิตภัณฑ์เป็น PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และได้จดสิทธิบัตรไว้ในปี 1954 หลังจากนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง แต่เนื่องจากราคาที่สูงของ PLA ทำให้การนำไปใช้งานมุ่งเน้นไปทางด้านการแพทย์และเภสัชกรรม บริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา เป็นหนึ่งในบริษัทผู้ผลิต PLA โดยในปี 1987 ได้เริ่มทำการวิจัยเพื่อผลิตกรดแล็กทิก แล็กไทด์ และ PLA ในปี 1992 ได้เริ่มการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบ จากนั้นในปี 1997 ได้ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา แล้วสร้างบริษัท Cargill Dow LLC ขึ้นมาเพื่อทำการพัฒนาเทคโนโลยีและผลิตภัณฑ์ PLA เพื่อการค้าอย่างเต็มรูปแบบ และในปี 2001 ได้ส่งผลิตภัณฑ์ที่มีชื่อทางการค้าว่า NatureWorks® ออกมาสู่ตลาด ในปี 2005 บริษัท Dow Chemical Company, Inc. ได้ถอนตัวออก จึงมีการเปลี่ยนชื่อเป็นบริษัท NatureWorks® แทน

กระบวนการผลิตพอลิแล็กทิกแอซิดเริ่มต้นจากขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ โดยการปลูกข้าวโพดซึ่งใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำเป็นวัตถุดิบ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช ได้ผลผลิตเป็นแป้ง จากนั้นจึงนำเอาแป้งข้าวโพดมาผ่านกระบวนการหมักบ่มโดยใช้จุลินทรีย์เฉพาะ เพื่อย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาลเป็นกรดแล็กทิก (lactic acid; $C_3H_6O_3$) ซึ่งใช้เป็นมอนอเมอร์ในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยสามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกัน คือ กระบวนการควบแน่น (polycondensation) และกระบวนการเปิดวง (ring-opening polymerization) เนื่องจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรงเป็นปฏิกิริยาสมดุล (equilibrium reaction) ซึ่งการกำจัดน้ำที่ได้ระหว่างการสังเคราะห์เป็นสายโซ่ยาวพอลิเมอร์ออกให้หมดจึงเป็นเรื่องยาก จึงส่งผลถึงข้อจำกัดของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ถึงแม้ว่าบริษัท Mitsui Toatsu Chemicals ได้คิดค้นและจดสิทธิบัตรกระบวนการกลั่นแบบอะซีโอโทป (azeotropic dehydration condensation) โดยอาศัยสารละลายที่มีจุดเดือดสูงช่วยผลักดันการกำจัดน้ำที่ได้ออกไปเพื่อให้ได้พอลิแล็กทิกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงแล้วก็ตาม แต่ต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูง ดังนั้นในปัจจุบันการผลิตพอลิแล็กทิกแอซิดโดยส่วนมากแล้วจะเตรียมจากกระบวนพอลิเมอไรเซชันโดยการเปิดวง ซึ่งบริษัท Cargill Dow LLC ได้พัฒนาและจดสิทธิบัตรกระบวนการผลิตพอลิแล็กทิกแอซิดที่ต่อเนื่องและต้นทุนการผลิตต่ำ โดยเริ่มจากปฏิกิริยาการควบแน่นแบบต่อเนื่องของกรดแล็กทิกเพื่อผลิตพรีพอลิแล็กทิกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low MW prepolymer) จากนั้นพรีพอลิเมอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแล็กไทด์และเข้าสู่กระบวนการพอลิเมอไรเซชันจากการเปิดวงโดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบดีบุก (ได้แก่ ทินออกโทเอต) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กทิกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนี้การควบคุมกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงสามารถผลิตพอลิแล็กทิกแอซิดชนิดแอล (PLLA) ซึ่งได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ L-แล็กไทด์บริสุทธิ์ โดย PLLA จะมีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่ดีกว่า PLA ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ D- และ L- แล็กไทด์ และเนื่องจากไม่มีการใช้สารละลายอินทรีย์ กระบวนการนี้จึงมีต้นทุนการผลิตต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนพอลิเมอไรเซชันแล้วแล็กไทด์ที่เหลือจะถูกกลั่นออกมาภายใต้สุญญากาศและนำกลับไปใช้อีก

นอกจากนี้พอลิแล็กทิกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงยังสามารถสังเคราะห์ได้จากพอลิเมอไรเซชันแบบเชื่อมต่อโซ่ (chain-linking polymerization) โดยเริ่มจากสังเคราะห์เป็นพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจากนั้นเชื่อมต่อโซ่ด้วยสารเชื่อมต่อโซ่ (chain extending agent or chain coupling agent)



รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์พอลิแล็กทิกแอซิด (polylactic acid) หรือพอลิแล็กไทด์ (polylactide) [4]

สมบัติของพอลิแล็กทิกแอซิด [5]

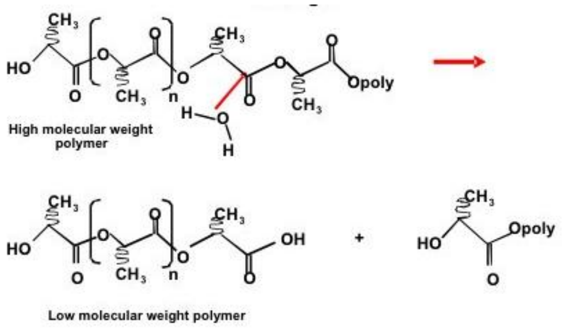
PLA มีลักษณะใสและมีความแวววาวสูง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารเติมแต่งที่ใช้ PLA มีสมบัติเชิงกลและสามารถนำไปใช้งานได้เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ฐานทั่วไปที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก PLA สามารถกักเก็บกลิ่นและรสชาติได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง ในขณะที่ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี มีความคงทนต่อการกระแทก (impact strength) ต่ำ นอกจากนี้ PLA ยังมีสมบัติใกล้เคียงกับ polystyrene (PS) และสามารถนำไปดัดแปรให้มีสมบัติใกล้เคียงกับ polyethylene (PE) หรือ polypropylene (PP) ดังนั้น PLA จึงสามารถนำไปปรับปรุงสมบัติพื้นฐานทั้งด้านการขึ้นรูปและการใช้งานได้เช่นเดียวกับพลาสติกโอลิฟินที่ผลิตจากกระบวนการทางปิโตรเคมี ซึ่งสมบัติของ PLA ที่ผลิตเพื่อการค้าได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติของ PLA ที่ผลิตเพื่อการค้า [5]

สมบัติ	NatureWork® PLA [x]	Biomer® L9000 [x]
ความหนาแน่น (กรัมต่อมิลลิลิตร)	1.24	1.25
Tg (°C)	56.7 - 56.9	N/A
Tm (°C)	140 - 152	N/A
HDT (°C)	40 - 45 (amorphous) 135 (crystalline)	N/A
Tensile strength (MPA)	53	70
Elongation (%)	6	2.4
Flexular Modulus (MPa)	350 - 450	3,600

การย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิแล็กทิกแอซิด

PLA สามารถย่อยสลายได้ดีในโรงหมักขยะอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสขึ้นไป แต่จะไม่ย่อยสลายทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเนื้อแก้ว (glass-transition temperature; Tg) ใกล้เคียง 60 องศาเซลเซียส โดยขั้นตอนแรก PLA จะถูกย่อยสลายไปเป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้และกรดแล็กทิกโดยการไฮโดรลิซิส ซึ่งจะเกิดขึ้นภายใน 2 สัปดาห์ สารประกอบและกรดแล็กทิกที่ได้จะถูกย่อยสลายต่อไปด้วยจุลินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยการ metabolisation อย่างรวดเร็วไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมวลชีวภาพ



รูปที่ 2.4 กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิด [6]

การนำไปใช้ประโยชน์ของพอลิแล็กทิกแอซิด [1]

PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติหลากหลายทำให้สามารถนำไปประยุกต์เป็นพลาสติกมูลค่าเพิ่มต่างๆ หลายด้าน ได้แก่

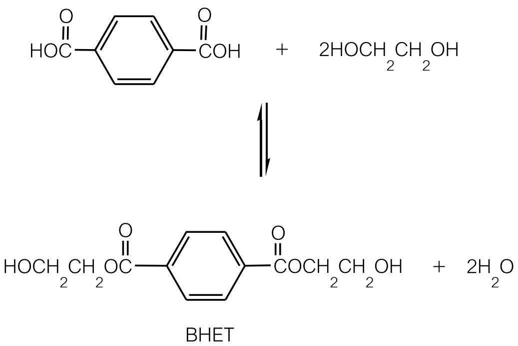
- ด้านการแพทย์ เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) จึงสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (biocompatible) และสามารถดูดซึม (bioresorbable) ได้โดยระบบชีวภาพ (biological system) ในร่างกาย จึงทำให้ PLA เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับงานทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้เป็นเครื่องมือทางการแพทย์มานาน [7] เช่น ไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- ด้านการเกษตร เช่น ภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามช่วงเวลาที่กำหนด
- ด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้ง ภาชนะบรรจุอาหาร ขวดน้ำ ถุงพลาสติก กล่องโฟม ฟิล์มสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟมกันกระแทก ตัวเคลือบภาชนะกระดาษ
- ด้านเส้นใย และแผ่นผ้าแบบ non-woven เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่ม เส้นใยสำหรับบรรจุในเครื่องนอน
- ด้านยานยนต์ เช่น อุปกรณ์ลดแรงกระแทก (bumpers) แผ่นรองพื้น (floor mats) และอุปกรณ์ตกแต่งภายใน
- ด้านอิเล็กทรอนิกส์ และการสื่อสาร เช่น ชิ้นส่วนประกอบในโทรศัพท์เคลื่อนที่ ชิ้นส่วนประกอบในคอมพิวเตอร์ แผ่นซีดี
- อื่นๆ เช่น อุปกรณ์เครื่องเขียน บัตรพลาสติก ผลิตภัณฑ์ใช้ในบ้านเรือน สารเคลือบกระดาษ สารยึดติด ท่อพลาสติกชั่วคราว

2.2.2 **พอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต** (Polyethylene terephthalate ; PET) [8]

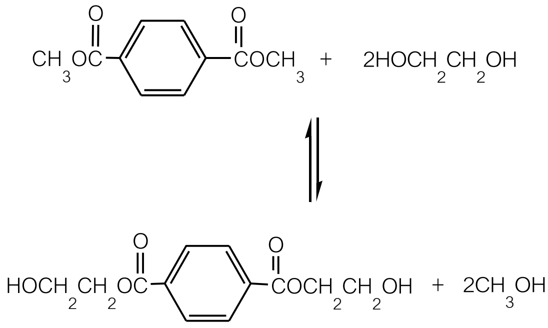
พอลิเอทิลีนเทเรฟแทเลต หรือ เพ็ต สามารถสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชั่นโดยตรง (direct esterification) ระหว่างกรดเทเรฟแทลิก (terephthalic acid ; TPA) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol ; EG) หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ระหว่างไดเมทิลเทเรฟแทเลต (dimethyl terphthalate, DMT) และเอทิลีนไกลคอล

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพ็ตประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

<u>ขั้นแรก</u> : เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนไกลคอล (EG) กับกรดเทเรฟทาลิก (TPA) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 - 200 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ คือ บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟแทเลต [bis (2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET] และมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



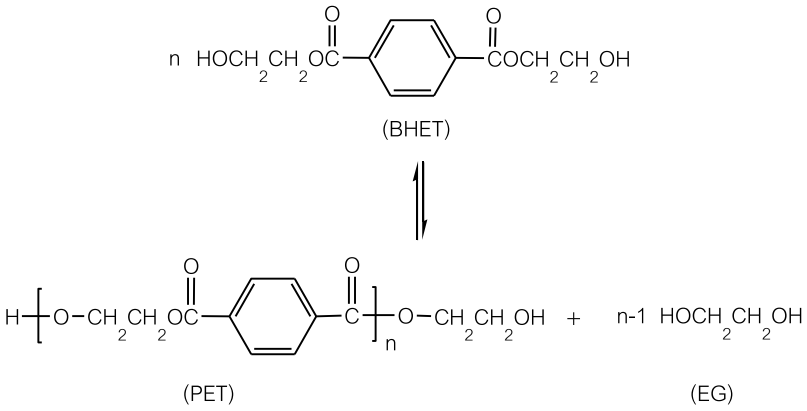
หรือไดเมทิลเทเรฟแทเลตทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล ซึ่งจะได้เมทานอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



น้ำหรือเมทานอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดออกไป เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับและใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินพอ เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด

<u>ขั้นที่สอง</u> : ให้ความร้อนกับของผสมซึ่งได้จากขั้นแรก ที่อุณหภูมิ 270 - 285 องศาเซลเซียสความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตจากปฏิกิริยาคือ เพ็ตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและเอทิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้

$$n\ \text{BHET} \rightleftharpoons [\text{PET}]_n + (n-1)\ \text{EG}$$



เนื่องจากปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้ จึงต้องกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากระบบอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพื่อนำไปใช้งานต่อไป

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

2.3 การรีไซเคิล [8]

การรีไซเคิลพลาสติกตามความหมายของ ASTM D5033-90 เป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิตหรือที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิมหรือเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ โดยอาจนำไปบดผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์หรือไม่ก็ได้ หรือทำให้เกิดการสลายตัวทางเคมีเพื่อให้ได้มอนอเมอร์หรือสารเคมีพื้นฐานต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 4 ประเภท ดังนี้

1. การรีไซเคิลระดับที่ 1(primary recycling) เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิตมาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เดิมหรือใกล้เคียง

2. การรีไซเคิลระดับที่ 2 (secondary recycling) เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการผลิตให้เป็นผลิตภัณฑ์แบบอื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่ามีพลาสติกชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก

3. การรีไซเคิลระดับที่ 3 (tertiary recycling) เป็นการนำขยะพลาสติกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป โดยมุ่งเน้นขยะพลาสติกจากแหล่งชุมชนหรือขยะพลาสติกที่ผ่านการคัดแยก ซึ่งกระบวนการที่ใช้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น กระบวนการไพโรลิซิส (pyrolysis) ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis) เป็นต้น

4. การรีไซเคิลระดับที่ 4 (quaternary recycling) เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

2.3.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ

การรีไซเคิลโดยใช้กระบวนการทางกายภาพ คือ การนำขยะพลาสติกทั้งที่เป็นขยะจากกระบวนการผลิตและจากการบริโภคมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่อีกครั้ง โดยอาจนำไปบดผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์หรือไม่ก็ได้ แล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิมหรือชนิดใหม่อีกครั้ง ซึ่งจัดเป็นการรีไซเคิลระดับที่หนึ่งและระดับที่สองตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 ทั้งนี้พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี การรีไซเคิลทางกายภาพสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี

- กระบวนการรีเคลมเมชัน (reclamation process) โดยการแยกขยะพลาสติกตามชนิดของพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบแล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หรือเป็นเม็ดพลาสติก รีไซเคิลเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตอื่นๆ ต่อไป

- กระบวนการจัดการขยะพลาสติกแบบคอมมิงเกิลด์ (commingled plastic waste processing) เป็นการนำขยะพลาสติกซึ่งอยู่ในสภาพที่เป็นขยะผสมไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ออกมาเลย

2.3.2 การรีไซเคิลทางเคมี

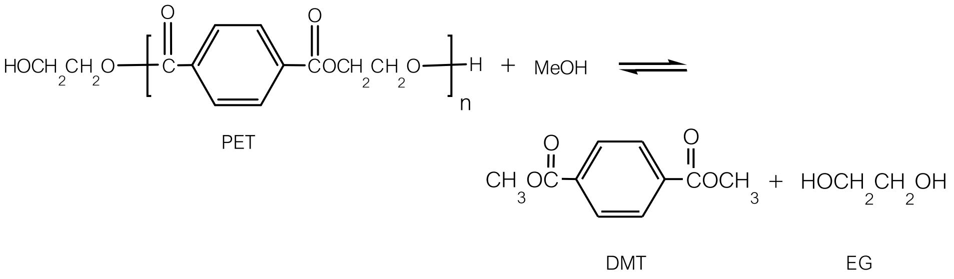
ตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 จัดเป็นการรีไซเคิลระดับที่ 3 และ 4 โดยทำให้ขยะพลาสติกเกิดการสลายตัวทางเคมีเพื่อให้ได้มอนอเมอร์หรือสารเคมีพื้นฐานต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์และสารเคมีชนิดอื่นๆต่อไป หรือนำไปใช้เป็น

เชื้อเพลิง นั่นคือพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี

ในการรีไซเคิลเพ็ตด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ในขั้นแรกต้องย่อยสลายเพ็ตด้วยกระบวนการทางเคมีก่อน จากนั้น จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารชนิดอื่นต่อไป ซึ่งการย่อยสลายเพ็ตสามารถทำได้หลายวิธีแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของสารย่อยสลายดังนี้

1. ปฏิกิริยาแอลกอฮอลิซิส (alcoholysis reaction)

การย่อยสลายเพ็ตด้วยปฏิกิริยาแอลกอฮอลิซิส (รูปที่ 2.5) เป็นการใช้แอลกอฮอล์บางชนิดเป็นสารย่อยสลายภายใต้ความร้อน และความดัน ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลจึงมักเรียกกระบวนการนี้ว่า “เมทาโนลิซิส” (methanolysis) และผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) และ เอทิลีนไกลคอล แต่เอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการสามารถละลายน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ยาก ทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย

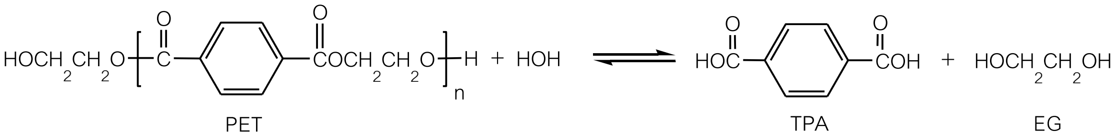


รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาเมทาโนลิซิส

2. ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis reaction)

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะใช้น้ำเป็นสารย่อยสลาย (รูปที่ 2.6) โดยใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดหรือให้เกิดปฏิกิริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ใช้อุณหภูมิและความดันสูง) ซึ่งถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า “ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิส” (acid hydrolysis) หรือถ้าใช้สารอัลคาไลน์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกว่า “ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิส” (alkaline hydrolysis) ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ กรดเทเรฟทาลิกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดเทเรฟทาลิกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่กระบวนการไฮโดรลิซิสมีข้อเสียหลายประการ เช่น ปัญหา

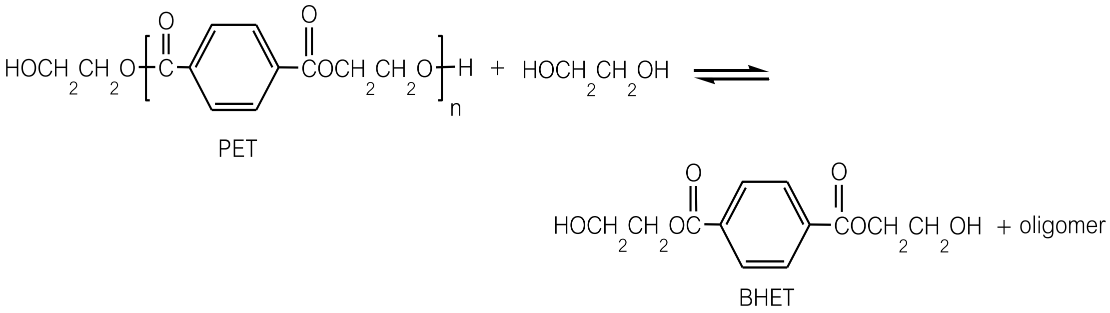
เกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

3. ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส (glycolysis reaction)

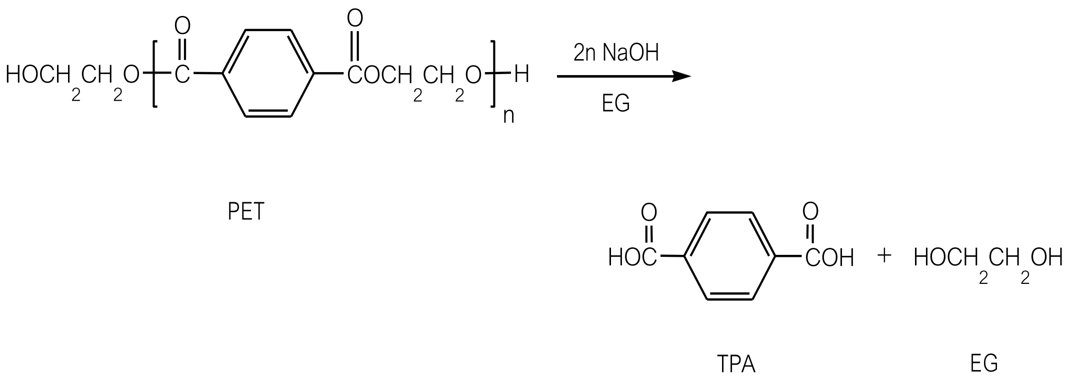
การย่อยสลายขวดเพ็ตด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส (รูปที่ 2.7) เป็นการนำไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และ โพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลายที่อุณหภูมิ 180 - 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ซิงค์แอซิเทต (zinc acitate) ผลที่ได้จากปฏิกิริยา เช่น บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET) และโอลิโกเมอร์ (2 - 10 เมอร์)



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส

4. ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพซิชัน (alkali decomposition)

ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพซิชันใช้เบสเป็นตัวย่อยสลาย (รูปที่ 2.8) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิ และความดันสูง ข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยาคือ กรดเทเรฟทาลิก และเอทิลีนไกลคอล ดังสมการต่อไปนี้



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพซิชัน

2.4 การย่อยสลายของพอลิเมอร์ [1]

2.4.1 กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์

สามารถแบ่งเป็น 5 ประเภทใหญ่ๆ ได้ดังนี้

1. การแตกสลายด้วยแสง (photodegradation)

การแตกสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพอลิเมอร์หรือสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรงแตกหักง่ายภายใต้รังสียูวี (UV) เช่น หมู่คีโตน (ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มืดหรือแม้กระทั่งชิ้นพลาสติกที่มีการพิมพ์ด้วยหมึกที่หนามากบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

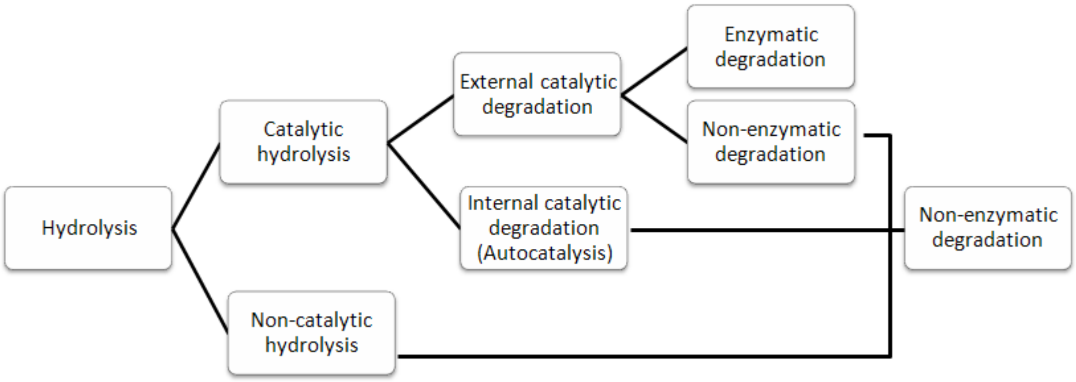
2. การแตกสลายด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative degradation)

การแตกสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจน และความร้อน แสงยูวีหรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ (peroxide ; ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (stabilizing additive) แสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ (RO• และ •OH) ที่

ไม่เสถียร และเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว

3. การแตกสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolytic degradation)

พอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์หรือเอไมด์สามารถเกิดการแตกสลายของสายโซ่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสโดยมีความชื้นจากสภาวะแวดล้อมและสารเคมีหรือเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเกิดที่ขึ้นโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท (รูปที่ 2.9) คือ ประเภทที่ไม่ใช้คะตะลิสต์ (non-catalytic hydrolysis) และประเภทที่ใช้คะตะลิสต์ (catalytic hydrolysis) ซึ่งประเภทหลังนี้ยังแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ



รูปที่ 2.9 การแบ่งประเภทของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

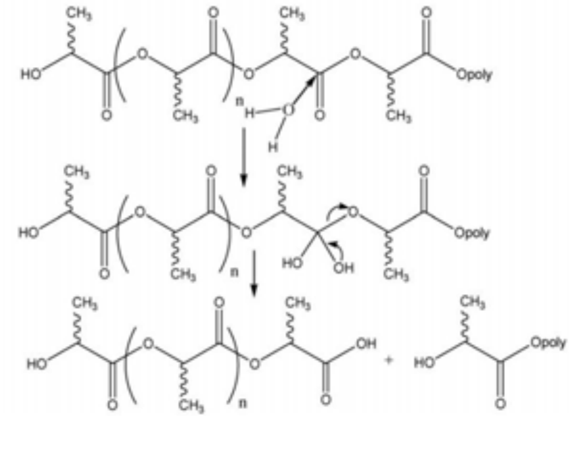
- แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (external catalytic degradation) มี 2 ชนิด คือ คะตะลิสต์ทางชีวภาพที่เป็นเอนไซม์ต่าง ๆ เช่น depolymerase lipase esterase และ glycohydrolase เป็นต้น และคะตะลิสต์ที่ไม่ใช้เอนไซม์หรือคะตะลิสต์ทางเคมี เช่น โลหะแอลคาไลด์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด (acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ

- แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (internal catalytic degradation) โดยใช้หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

4. การแตกสลายทางชีวภาพ (biodegradation)

พอลิเมอร์บางชนิดสามารถแตกสลายได้ด้วยเอนไซม์จากสิ่งมีชีวิต โดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ 2 แบบ คือแบบใช้ endo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ exo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะทีละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ก็จะเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นที่สอง ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงานและสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (minerization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass)

พอลิแล็กทิกแอซิดสามารถย่อยสลายได้ในสภาวะคอมโพสท์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยแบ่งเป็น 2 ระยะ ในระยะแรก พันธะเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ถูกไฮโดรไลส์ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดสั้นลงจนมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (รูปที่ 2.10) ในขั้นตอนนี้พลาสติกจะมีลักษณะแตกหักเป็นชิ้นเล็กๆ ส่วนในระยะที่สอง โมเลกุลที่สั้นลงนี้สามารถถูกเอนไซม์ของจุลินทรีย์ย่อยสลาย เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำและมวลชีวภาพ แต่พอลิแล็กทิกแอซิดย่อยสลายได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซสเซียส ดังนั้นวิธีการที่ดีที่สุดในการกำจัดพอลิแล็กทิกแอซิดภายหลังการใช้งานคือ ส่งไปยังโรงคอมโพสท์หรือโรงหมักปุ๋ยอินทรีย์แบบใช้ออกซิเจนพร้อมกับขยะอินทรีย์อื่นๆ



รูปที่ 2.10 กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิด [4]

2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพ

ความสามารถในการถูกย่อยสลายของพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญดังนี้

1. โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้จำเป็นต้องมีโครงสร้างโมเลกุลที่เอื้ออำนวยต่อการทำงานของเอนไซม์ทั้งภายนอกและภายในร่างกายของจุลินทรีย์ ซึ่งส่วนใหญ่มักต้องมีเฮเทโรอะตอม เช่น อะตอมของธาตุออกซิเจนหรือไนโตรเจนอยู่ในสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ หรือมีพันธะอีเทอร์ เอไมด์ หรือเอสเทอร์ ซึ่งง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดให้สั้นลง และน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงเรื่อยๆ จนละลายได้ดีในน้ำและสามารถแพร่ผ่านผนังเซลล์ของจุลินทรีย์ได้ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เป็นกิ่งก้านหากมีมากเกินไปจะทำให้อัตราการย่อยสลายช้าลงได้ เพราะเกิดการกีดขวางเนื่องจากขนาด (steric hindrance) การเข้ามาสัมผัสโดยเอนไซม์จึงเป็นเรื่องยาก ในขณะที่พอลิเมอร์แบบโซ่ตรงหรือมีกิ่งก้านเล็กน้อยจะช่วยลดการบดบังและเกิดการสัมผัสกับเอนไซม์ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้การมีหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติเข้ากันได้ดีกับน้ำ เช่น $-NH_2$ -COOH -OH และ -NCO จะทำให้เกิดการย่อยสลายได้ดีขึ้น พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ มักเกิดการย่อยสลายได้ง่ายเนื่องจากถูกส่งผ่านเข้าสู่จุลินทรีย์ได้ง่าย อย่างไรก็ตามในการเลือกใช้งานมักต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอสมควร การจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์หรือความเป็นผลึก (crystallinity) ส่งผลโดยตรงต่ออัตราการย่อยสลายด้วย เนื่องจากเอนไซม์เริ่มต้นทำงานในส่วนที่สามารถผ่านเข้าไปได้ง่ายก่อน คือบริเวณที่เป็นอสัณฐานสูงและวัสดุผิวหยาบซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าจะถูกย่อยสลายได้ดีกว่าวัสดุผิวเรียบ

2. ชนิดของจุลินทรีย์

จุลินทรีย์แต่ละชนิดสามารถสังเคราะห์เอนไซม์ที่มีความเฉพาะและเหมาะสมต่อการย่อยสลายพอลิเมอร์ประเภทใดประเภทหนึ่งโดยเฉพาะ การแตกสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์หรือพลาสติกไม่จำเป็นต้องเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์ชนิดเดียวกัน สำหรับพอลิเมอร์ในธรรมชาติ เช่นพอลิแซคคาไรด์และโปรตีนเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่ายเนื่องจากมีจุลินทรีย์จำนวนมากในธรรมชาติที่สังเคราะห์เอนไซม์ที่ย่อยสลายพอลิเมอร์เหล่านี้ได้ ในสภาวะแวดล้อมที่ไม่มีจุลินทรีย์การย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพอลิเมอร์แทบจะไม่เกิดขึ้นได้เลย

3. สภาวะแวดล้อม

กระบวนการย่อยสลายได้ทางชีวภาพมักเกิดได้ดีในสภาพแวดล้อมที่เหมาะกับการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ชนิดที่ทำให้พลาสติกเกิดการย่อยสลายได้อย่างรวดเร็วโดยมีปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ มีดังนี้

อุณหภูมิ (temperature) อุณหภูมิมีผลควบคุมทั้งกระบวนการทางเคมี ทางกายภาพ หรือกิจกรรมของจุลินทรีย์ในดินโดยตรง อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเร่งอัตราการย่อยสลายได้ทางชีวภาพมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ถึง 35 องศาเซลเซียส จัดเป็นช่วงที่เหมาะสมต่อกิจกรรมของจุลินทรีย์ที่พบอยู่ทั่วไปในธรรมชาติ การคอมโพสต์เป็นรูปแบบหนึ่งของการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของอุณหภูมิ ซึ่งสารอินทรีย์จะย่อยสลายได้รวดเร็วที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 52 ถึง 60 องศาเซลเซียส

ปริมาณแก๊สออกซิเจน แก๊สออกซิเจนช่วยในการเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันและเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยจุลินทรีย์ ถึงแม้ว่าในธรรมชาติจะมีจุลินทรีย์ชนิดที่ไม่ใช้ออกซิเจนอยู่มาก แต่มีจุลินทรีย์ชนิดที่ใช้ออกซิเจนในปริมาณที่มากกว่า การย่อยสลายของจุลินทรีย์เป็นแบบไม่ใช้ออกซิเจนจะเป็นกระบวนการย่อยสลายที่ช้ากว่าและทำให้เกิดกลิ่นเหม็น (CH_4) ได้แก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

ความชื้น (moisture) น้ำและความชื้น ช่วยในการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส และเป็นปัจจัยที่สำคัญของการย่อยสลายทางชีวภาพ เนื่องจากน้ำและความชื้นมีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของจุลินทรีย์ โดยช่วยละลายสารประกอบของธาตุอาหารต่างๆ เป็นที่อยู่อาศัยและช่วยในการเคลื่อนที่ของจุลินทรีย์ ปริมาณความชื้นในดินมีความสัมพันธ์กับอัตราการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ หากดินมีความชื้นสูงเกินไป อัตราการย่อยสลายจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากขาดแก๊สออกซิเจน แต่หากความชื้นของดินต่ำกว่าระดับที่เหมาะสม อัตราการย่อยสลายจะค่อยๆ ลดลงทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการทนความแห้งแล้งของจุลินทรีย์ด้วย

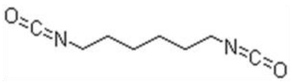
ขนาด (particle size) ขนาดของวัตถุอินทรีย์ยิ่งเล็กจะทำให้กระบวนการย่อยสลายได้เร็วขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ให้จุลินทรีย์เข้าทำการย่อยสลายได้มากขึ้น แต่ไม่ควรให้เกิดการอัดแน่นเกินไป

ความเป็นกรด-ด่าง (pH) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ในดิน โดยทั่วไปแล้วเมื่อ pH เป็นกลาง การสลายตัวจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าในช่วงเป็นกรดหรือด่างมากเกินไป

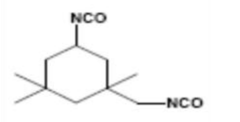
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hiltunen และคณะ [9] ได้ทำการสังเคราะห์แล็กทิกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Mn < 7,000 กรัม/โมล) ด้วยกระบวนการ condensation polymerization ของ L-lactic acid และมีการเติม 1,4-butanediol โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตั้งแต่ 0.05 - 0.3 โมล พบว่าพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงเมื่อปริมาณของ 1,4-butanediol สูงขึ้น โดยทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้รวมถึงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR นอกจากนี้พบว่าน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้จากเทคนิคดังกล่าวมีค่าน้อยกว่าน้ำหนักโมเลกุลที่วิเคราะห์จากเทคนิค GPC Hiltunen และคณะ [10] ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่เพื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กทิกแอซิด โดยสังเคราะห์แล็กทิกแอซิดพรีพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นกับบิวเทนไดออล (1,4-butanediol) จากนั้นจึงเชื่อมต่อโซ่ของพรีพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยสารเชื่อมต่อชนิดไดไอโซไซยาเนต จากการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของหมู่ ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนต (OH:NCO) และเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีน้ำหนักสูงที่สุดเมื่อใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1 โดยเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาคือ 100 นาที ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และหากใช้ไดไอโซไซยาเนตที่มากเกินพอพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างเป็นกิ่งจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น ต่อมา Hiltunen และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่เพิ่มเติม โดยใช้แล็กทิกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 5,500 11,900 และ 26,000 กรัมต่อโมล ด้วยไดไอโซไซยาเนตที่ต่างกัน 3 ชนิด (รูปที่ 2.11) เมื่อทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วน OH:NCO และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา พบว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยสารเชื่อมต่อชนิด HMDI มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด เนื่องจาก HMDI มีโครงสร้างเป็นแอลิแฟติกที่สามารถยืดหยุ่นได้ ในขณะที่สารเชื่อมต่อชนิด VEST และ DES มีความแข็งตึงในโครงสร้างมากกว่า ทั้งนี้พรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 11,900 กรัมต่อโมล สามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดโดยไม่เกิดเป็นโครงสร้างร่างแหเมื่อทำปฏิกิริยากับ HMDI โดยใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 5,500 กรัมต่อโมล เกิดโครงสร้างแบบร่างแหเมื่อใช้ภาวะดังกล่าว Kylma และคณะ [12] ศึกษาประสิทธิภาพของการใช้สารตั้งต้นชนิดแล็กทิกแอซิด

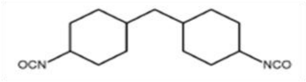
โอลิโกเมอร์ที่หมู่ปลายข้างหนึ่งเป็นไฮดรอกซิลและอีกข้างเป็นคาร์บอกซิล กับแล็กทิกแอซิด โอลิโกเมอร์ที่หมู่ปลายทั้งสองเป็นไฮดรอกซิล จากการเชื่อมต่อโซ่ด้วย HMDI พบว่าสามารถเชื่อมต่อโซ่พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลทั้งสองข้างได้ดีกว่า จากการปรับเปลี่ยนภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ด้วยอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 ถึง 200 นาที และใช้อัตราส่วนระหว่าง OH:NCO เป็น 1:1 1:1.1 และ 1:1.2 พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเมื่ออัตราส่วนดังกล่าวมีค่าระหว่าง 1:1.1 และ 1:1.2 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 80 ถึง 100 นาที นอกจากนี้ การพัฒนาพอลิแล็กทิกแอซิดด้วยปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่แล้ว ยังพบการศึกษากับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น พอลิบิวทิลีนแอดิเพตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเช่นเดียวกับพอลิแล็กทิกแอซิด [13] โดยพอลิบิวทิลีนแอดิเพตสังเคราะห์มาจากบิวเทนไดออลและแอดิพิกแอซิด ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแอลิแฟติกสายโซ่ยาว จึงมีสมบัติให้ความยืดหยุ่น



1,6-hexamethylenediisocyanate (HMDI)



isophorone diisocyanate (VEST)

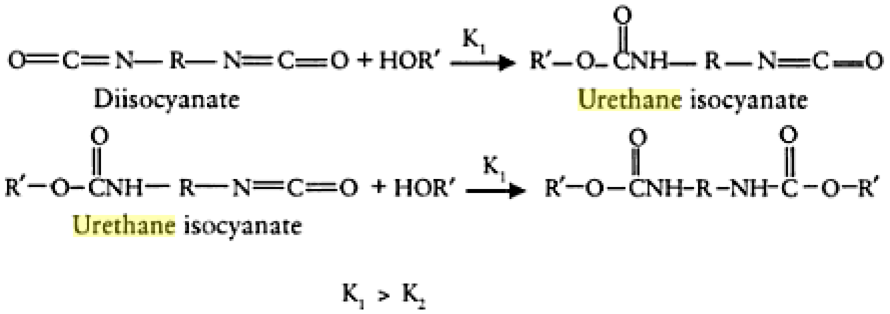


4,4’-dicyclohexylmethane diisocyanate (DES)

รูปที่ 2.11 ชนิดของสารเชื่อมต่อไดไอโซไซยาเนตที่แตกต่างกัน [11]

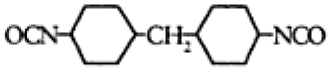
จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นพบว่า HMDI เป็นสารเชื่อมต่อโซ่ที่มีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ PLA ที่ได้จากกระบวนการควบแน่นของ L-lactic acid โดยตรง และ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล (พรีพอลิเมอร์) อย่างไรก็ตามพบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีความแข็งตึงลดลงที่อุณหภูมิสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส [14] ดังนั้น Seppala และคณะ [15] จึงได้ทำการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ของแล็กทิกแอซิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นด้วยแอโรแมติกโคมอนอเมอร์ เช่น DL-mandelic ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ด้วยสารเชื่อมต่อโซ่ HDI เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการต้านทานความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจสารเชื่อมต่อโซ่ MDI (4,4’-methylene diphenyl diisocyanate) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแอโรแมติก โดยในแง่ของการผลิตพบว่า MDI เป็นไดไอโซไซยาเนตที่ถูกผลิตขึ้นมากที่สุดในตลาดโลกสูงถึง 61.3% ใน พ.ศ.2543 [16] นอกจากนี้พบว่าแอลิแฟติกไดไอโซไซยาเนตมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาต่ำกว่าแอโรแมติกไดไอโซไซยาเนต

จากรูปที่ 2.12 พบว่าค่าคงที่สมดุลในการทำปฏิกิริยาของไดไอโซไซยาเนตกับแอลกอฮอล์ (K_1) จะมีค่ามากกว่าค่าคงที่สมดุลในการทำปฏิกิริยาของยูรีเทนไอโซไซยาเนตกับแอลกอฮอล์ (K_2) เนื่องจากหมู่ยูรีเทนจะช่วยลดความว่องไวของปฏิกิริยาดังกล่าว และเมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่สมดุล K_1 ของ MDI และ HDI (ตารางที่ 2.2) พบว่า MDI ที่มีโครงสร้างเป็นแอโรแมติกจะมีค่า K_1 มากกว่า HDI ที่มีโครงสร้างเป็นแอลิแฟติกมาก ซึ่งกล่าวได้ว่า MDI มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่า HDI [17]



รูปที่ 2.12 ค่าคงที่สมดุลในการทำปฏิกิริยาด้วยไอโซไซยาเนต [17]

ตารางที่ 2.2 ความว่องไวของหมู่ไอโซไซยาเนตในแอโรแมติกและแอลิแฟติกไดไอโซไซยาเนตต่อหมู่ไฮดรอกซิล [17]

Diisocyanate	R	K_1	K_1 / K_2
2,4 TDI		400	12.121
Pure MDI		320	2.909
HDI		1	2.000
HMDI		0.57	1.425

จากงานวิจัยเกี่ยวกับปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่โมเลกุล โดยใช้สารเชื่อมต่อในกลุ่มไดไอโซไซยาเนต พบว่าจำเป็นต้องทำให้หมู่ปลายของพรีพอลิเมอร์เป็นหมู่ไฮดรอกซิลก่อนทำปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ จึงเชื่อว่ามีความเป็นไปได้ที่ใช้ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส ซึ่งนิยมใช้ในการรีไซเคิลขวดพีอีที [18] ในการเตรียมแล็กทิกแอซิดให้มีหมู่ปลายทั้งสองข้างเป็นไฮดรอกซิล ด้วยสมมติฐานที่ว่า หากมีการใช้พอลิแล็กทิกแอซิดกันอย่างแพร่หลาย ขยะพลาสติกของพอลิแล็กทิกแอซิดที่รอการกำจัดด้วยการย่อยสลายทางชีวภาพย่อมมีในปริมาณมาก ดังนั้นการเพิ่มมูลค่าแก่

ขยะพลาสติกด้วยกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีย่อมเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ ณัฐพร นาคเรืองศรี [19] ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิแล็กทิกแอซิดมารีไซเคิลทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส กับเอทีลีนไกลคอล ผลการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้ มีโครงสร้างเป็นแล็กทิกแอซิด พรีพอลิเมอร์ที่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล ทั้งนี้น้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ดังกล่าว สามารถควบคุมได้โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไกลโคลิซิส โดยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอล รวมถึงเมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นและเวลาที่มากขึ้น

พอลิแล็กทิกแอซิดมีข้อจำกัดในด้านความเปราะ ความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส มีสมบัติเชิงกล และเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำ เมื่อเทียบกับพอลิเอสเทอร์ในกลุ่มแอโรแมติก จึงมีงานวิจัยที่ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างกลุ่มแอลิแฟติกเอสเทอร์กับกลุ่มแอโรแมติกเอสเทอร์ Marten และคณะ [20] ได้สังเคราะห์แอลิแฟติก-แอโรเมติกโคพอลิเอสเทอร์จาก 1,4-butanediol dimethyl terephthalate และ adipic acid ส่วน Grzebieniak และคณะ [21] สังเคราะห์จาก ethylene glycol terephthalic acid และ lactic acid โดยศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่ได้กับอัตราการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส พบว่า เมื่อปริมาณแอโรแมติกในสายโซ่โคพอลิเมอร์ มากขึ้นอัตราการย่อยสลายจะช้าลง และถ้าปริมาณแอโรแมติกมากกว่า 60% จะไม่สามารถย่อยสลายได้ นอกจากนี้ ความยาวหน่วยซ้ำ (sequence length) ของส่วนที่เป็นแอโรแมติกที่มากขึ้นยังมีผลให้พอลิเมอร์ร่วมมีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงขึ้นและสามารถเกิดผลึกที่ดีขึ้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ก็ส่งผลต่ออัตราการย่อยสลายด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ Li และคณะ [22] ได้ทำการสังเคราะห์แอลิแฟติก-แอโรแมติกโคพอลิเอสเทอร์จาก poly(L-lactic acid) และ poly(ethylene-co-1,6-hexene terephthalate) ด้วยกระบวนการเชื่อมต่อโซ่โดยสารเชื่อมต่อไดไอโซไซยาเนต พบว่าน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นและเสถียรภาพความร้อนของพอลิเมอร์ร่วมแปรผันตามปริมาณแอโรแมติกเอสเทอร์ (PEHT) ที่เพิ่มขึ้น

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

บริษัทผู้ผลิตและเกรดของสารเคมีที่ใช้เพื่อสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ ทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์และวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 บริษัทผู้ผลิตและเกรดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	เกรด	ผู้ผลิต
1. พอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า (Commercial Polylactic acid; PLA)	4042D	NatureWorks
2. ขวดเพ็ตที่ใช้แล้ว		
3. พอลิบิวทิลีนแอดิเพต (Polybutylene adipate diol end-capped; PBA)	AR grade	Sigma Aldrich
4. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)	AR grade	Carlo Erba
5. ซิงค์แอซิเทต (Zinc acetate)	AR grade	Ajax
6. เมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (4,4’-methylenediphenyl diisocyanate; MDI)	AR grade	Finechem Sigma Aldrich
7. คลอโรฟอร์ม (Chloroform; $CHCl_3$)	AR grade	
8. คลอโรฟอร์ม-ดี (Chloroform-d; $CDCl_3$)	AR grade	Lab Scan
9. เมทานอล (Methanol)	Commercial grade	Sigma Aldrich
10. เอทานอล (Ethanol)	Commercial grade	Lab Scan
11. เตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran; THF)	HPLC grade	Lab Scan
12. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide pellets; NaOH)	AR grade	Lab Scan
13. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium dihydrogen phosphate; KH_2PO_4)	AR grade	Carlo Erba

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องให้ความร้อนที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบในการหมุนแท่งแม่เหล็ก
2. เครื่องกวนสาร ยี่ห้อ Heidolph รุ่น RZR 2051 control
3. ปั๊มสุญญากาศ ยี่ห้อ Welch
4. ชุดเครื่องแก้วสำหรับการสังเคราะห์ ได้แก่
   4.1 ขวดก้นกลม 4 คอ
   4.2 ชุดควบแน่น
   4.3 ข้อต่อกับชุดควบแน่น
   4.4 ขวดก้นกลม
5. อ่างน้ำมัน
6. เทอร์โมมิเตอร์
7. แท่งกวนแม่เหล็ก
8. เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น PB 3002
9. ตู้อบสุญญากาศ ยี่ห้อ Binder รุ่น VD23
10. ตู้อบให้ความร้อน ยี่ห้อ Memmert เบอร์ 40
11. กระบอกตวง
12. บีกเกอร์
13. กรวยกรอง
14. ขวดสุญญากาศ
15. กระดาษกรอง ยี่ห้อ Whatman
16. หลอดหยด
17. ช้อนตักสาร
18. ขวดบรรจุชิ้นงานสำหรับการทดสอบไฮโดรลิซิส
19. เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-เบส
20. เครื่องอัดไฮดรอลิก

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Gel Permeation Chromatography (GPC) รุ่น Waters e2695
2. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ยี่ห้อ Bruker Biospin รุ่น DPX-300
3. Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) ยี่ห้อ Bruker Optics รุ่น ALPHA
4. Differential Scanning Calorimeter (DSC) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 822^{e}
5. Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TG/SDTA 851^{e}
6. Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DMA/SDTA 861^{e}

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การสังเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่

สารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมจากพอลิแล็กทิกแอซิดและขวดเพ็ตใช้แล้ว พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดจะถูกตัดสายโซ่โมเลกุลด้วยเอทิลีนไกลคอลผ่านปฏิกิริยาไกลโคลิซิส โดยมีรายละเอียดในการทำปฏิกิริยาของพอลิเมอร์แต่ละชนิดดังนี้

3.4.1.1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด

นำเม็ดเรซินพอลิแล็กทิกแอซิด (NatureWorks 4042D) ปริมาณ 1.2 กิโลกรัม และเอทิลีนไกลคอลบรรจุลงในขวดก้นกลม 4 คอ ขนาด 1,000 มิลลิลิตร ที่ต่อกับชุดควบแน่นและข้อต่อนำแก๊สไนโตรเจน โดยใช้อัตราส่วนของพอลิแล็กทิกแอซิดต่อเอทิลีนไกลคอลเป็น 1 ต่อ 0.4 โดยน้ำหนัก ก่อนเริ่มปฏิกิริยาเปิดปั๊มสุญญากาศเพื่อดูดอากาศภายในระบบออกประมาณ 15 - 20 นาที หลังจากนั้นปิดปั๊มสุญญากาศ แล้วเปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบ ให้ความร้อนแก่ของผสมด้วยเครื่องให้ความร้อน จนถึงอุณหภูมิที่ 170 องศาเซลเซียส และกวนของผสมตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนสารที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เมื่อดำเนินปฏิกิริยาไกลโคลิซิสเป็นเวลา 15 นาที (เริ่มนับเวลาเมื่อพอลิเมอร์หลอมอย่างสมบูรณ์) จึงหยุดปฏิกิริยาโดยปิดเครื่องให้ความร้อน แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศเพื่อควบแน่นเอทิลีนไกลคอลที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกให้ได้มากที่สุด จากนั้นละลายผลิตภัณฑ์ที่เย็นตัวด้วยคลอโรฟอร์ม แล้วจึงนำไปตกตะกอนในตัวกลางชนิดเอทานอล นำตะกอนที่ได้มาตั้งทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติเพื่อไล่สารระเหยที่มีอยู่ในตะกอนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบในตู้อบสุญญากาศเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงได้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด (Glycolyzed PLA; GlyPLA) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ต่อไป

3.4.1.2 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้ว

นำขวดน้ำเพ็ตใช้แล้วมาตัดให้มีขนาดประมาณ 3 มิลลิเมตร x 3 มิลลิเมตร จากนั้นนำขวดเพ็ตที่ตัดแล้วปริมาณ 200 กรัม เอทิลีนไกลคอล และซิงค์แอซิเทต (ตัวเร่งปฏิกิริยา) บรรจุลงในขวดก้นกลม 4 คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร ที่ต่อกับชุดควบแน่นและข้อต่อนำแก๊สไนโตรเจน (รูปที่ 3.1) การศึกษานี้ใช้อัตราส่วนของเพ็ตต่อเอทิลีนไกลคอลเป็น 1 ต่อ 2 โดยน้ำหนัก และซิงค์แอซิเทต ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของเพ็ต ก่อนเริ่มปฏิกิริยาเปิดปั๊มสุญญากาศเพื่อดูดอากาศภายในระบบออกประมาณ 15 - 20 นาที หลังจากนั้นปิดปั๊มสุญญากาศ แล้วเปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบ ให้ความร้อนแก่ของผสมด้วยอุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส และกวนของผสมตลอดเวลาที่ 345 รอบต่อนาที ดำเนินปฏิกิริยาไกลโคลิซิสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (เริ่มนับเวลาเมื่อเพ็ตหลอมอย่างสมบูรณ์) จึงหยุดปฏิกิริยาโดยปิดเครื่องให้ความร้อน แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศเพื่อควบแน่นเอทิลีนไกลคอลที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ให้ได้มากที่สุด

รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของขวดเพ็ตใช้แล้ว

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้เทลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำกลั่นร้อนปริมาณ 1,000 มิลลิลิตร จากนั้นกรองตะกอนด้วยกรวยกรอง พร้อมทั้งล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นร้อนอีก 3 ครั้ง นำสารละลายที่เหลือจากการกรองไปแช่ตู้เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงกรองผลึกที่เกิดขึ้นในสารละลายที่ผ่านการแช่เย็นด้วยกรวยกรอง และล้างผลึกด้วยน้ำเย็น 3 ครั้ง (ผลึกที่กรองได้คาดว่าเป็นส่วนของ BHET มอนอเมอร์) จากนั้นให้นำตะกอนที่ไม่ละลายในน้ำร้อนและผลึกที่ไม่ละลายในน้ำเย็นมาตั้งทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติ เพื่อไล่สารระเหยที่ตกค้างเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลการศึกษาของ ภฤศดี สุขพ่วง [18] พบว่าตะกอนดังกล่าวมีโครงสร้างเป็นโอลิโกเมอร์หรือไดเมอร์ของ BHET และผลึกมี

โครงสร้างเป็น BHET มอนอเมอร์ ในการศึกษานี้สนใจใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดเพ็ตใช้แล้ว (Glycolyzed PET) เฉพาะส่วนที่เป็นผลึกที่ไม่ละลายในน้ำเย็น เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ต่อไป

3.4.2 การเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่สังเคราะห์ได้และพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า

สารตั้งต้นของปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ในการศึกษานี้คือ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดเพ็ตเฉพาะส่วนที่เป็นผลึกที่ไม่ละลายในน้ำเย็น และพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า (Mn ที่ระบุโดยผู้ผลิต ~1,000 กรัม/โมล) ขั้นตอนของปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของสารตั้งต้นมีความคล้ายคลึงกัน แตกต่างกันเฉพาะส่วนของการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของสารตั้งต้น (OH:NCO) อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยมีรายละเอียดการทดลองดังนี้

บรรจุสารตั้งต้นและสารเชื่อมต่อโซ่ชนิดเมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (methylene diphenyl diisocyanate; MDI) ด้วยสัดส่วน OH:NCO ตามที่กำหนดลงในขวดก้นกลม ใส่แท่งกวนแม่เหล็กและติดตั้งเครื่องแก้วสำหรับทำปฏิกิริยาภายใต้ระบบสุญญากาศ ก่อนเริ่มปฏิกิริยาเปิดปั๊มสุญญากาศเพื่อดูดอากาศภายในระบบออก แล้วจึงตั้งอุณหภูมิที่จะทำปฏิกิริยาให้แก่อ่างน้ำมันด้วยเครื่องให้ความร้อน โดยที่ขวดก้นกลมยังไม่จุ่มลงในอ่างน้ำมันเพื่อป้องกันของผสมหลอมก่อนที่จะถึงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการให้ปิดปั๊มสุญญากาศ และนำขวดก้นกลมลงไปจุ่มในอ่างน้ำมัน (รูปที่ 3.2) เมื่อของผสมทั้งหมดหลอมอย่างสมบูรณ์ให้ดำเนินปฏิกิริยาต่อไปตามระยะเวลาที่กำหนด จึงหยุดปฏิกิริยาโดยปิดเครื่องให้ความร้อนและนำขวดก้นกลมขึ้นจากอ่างน้ำมัน ปล่อยให้ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่เย็น จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วตกตะกอนในตัวกลางเอทานอล นำตะกอนที่ได้มาตั้งทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติเพื่อไล่สารระเหยที่มีอยู่ในตะกอนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบในตู้อบสุญญากาศเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ต่อไป

รูปที่ 3.2 อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่

3.4.2.1 การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด

ดำเนินการทดลองเป็นสี่ส่วน (ตารางที่ 3.2) ส่วนแรก (I) นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันซึ่งเตรียมโดย ณัฐพร นาคเรืองศรี [14] มาทดลองเชื่อมต่อโซ่เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมตามข้อ 3.4.1 โดยใช้สารเชื่อมต่อชนิด MDI สัดส่วนของ OH:NCO เท่ากับ 1:1 โดยโมล และภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ส่วนที่สอง (II) นำเอาผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดที่ได้ศึกษาจากส่วนที่หนึ่งมาทดลองเชื่อมต่อโซ่ โดยใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที และปรับเปลี่ยนสัดส่วน OH:NCO ตั้งแต่ 1:0.8 ถึง 1:1.4 โดยโมล เพื่อศึกษาหาสัดส่วนของ OH:NCO ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ส่วนที่สาม (III) เป็นการทดลองเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ด้วยสัดส่วน OH:NCO ที่ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยศึกษาภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มเติมที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โดยนำไปเปรียบเทียบกับภาวะที่ใช้อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา สำหรับส่วนที่สี่ (IV) เป็นการทดลองเชื่อมต่อโซ่ด้วยภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที โดยปรับเปลี่ยนสัดส่วน OH:NCO ให้ครอบคลุมตั้งแต่ 1:0.6 ถึง 1:1.2 โดยโมล เพื่อเป็นการยืนยันสัดส่วนที่เหมาะสมเมื่อเปลี่ยนแปลงภาวะในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.2 สัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด

การทดลองส่วนที่	ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์	สัดส่วน OH:NCO* (โดยโมล)	ภาวะที่ใช้
I	GlyPLA1 - GlyPLA6	1:1	175 องศาเซลเซียส 10 นาที
II	GlyPLA6	1:0.8 1:1 1:1.2 1:1.4	
III	GlyPLA6	1:1	175 องศาเซลเซียส 30 นาที
			185 องศาเซลเซียส 30 นาที
IV	GlyPLA6	1:0.6 1:1 1:1.2	185 องศาเซลเซียส 30 นาที

<u>หมายเหตุ</u> *ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ (OH end group) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด คำนวณจากเทคนิค ^{13}C-NMR

3.4.2.2 การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต

นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้วเฉพาะส่วนที่เป็นผลึกที่ไม่ละลายในน้ำเย็นมาทดลองเชื่อมต่อโซ่ด้วยสารเชื่อมต่อชนิด MDI โดยกำหนดสัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้ว

สัดส่วน OH:NCO* (โดยโมล)	ภาวะที่ใช้
1:1	175 องศาเซลเซียส / 30 นาที
	185 องศาเซลเซียส / 30 นาที
	210 องศาเซลเซียส / 30 นาที

<u>หมายเหตุ</u> *ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ (OH end group) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้ว คำนวณจากเทคนิค ^{13}C-NMR

3.4.2.3 การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต

ดำเนินการทดลองเป็นสองส่วน (ตารางที่ 3.4) ส่วนแรก (I) นำพอลิบิวทิลีนแอดิเพตมาทดลองเชื่อมต่อโซ่ด้วยสารเชื่อมต่อชนิด MDI ที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที โดยปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ OH:NCO เพื่อศึกษาหาสัดส่วนที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ส่วนที่สอง (II) เป็นการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา โดยกำหนดสัดส่วนของ OH:NCO เป็น 1:0.6 โดยโมล และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเปรียบเทียบภาวะในการทำปฏิกิริยากับส่วนแรก

ตารางที่ 3.4 สัดส่วน OH:NCO และภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต

การทดลองส่วนที่	สัดส่วน OH:NCO* (โดยโมล)	ภาวะที่ใช้
I	1:0.4 1:0.6 1:0.8 1:1 1:1.2 1:1.4	175 องศาเซลเซียส 10 นาที
II	1:0.6	185 องศาเซลเซียส 30 นาที

<u>**หมายเหตุ**</u> *ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ (OH end group) ของพอลิบิวทีลีนแอดิเพต คำนวณจาก OH-value (110 mg•KOH/g) ที่ระบุโดยผู้ผลิต

3.4.3 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่

3.4.3.1 พอลิแล็กทิกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟแทเลต (GlyPLA-*co*-BHET) และพอลิบิวทิลีนแอดิเพตโคเอทิลีนเทเรฟแทเลต (PBA-*co*-BHET)

สารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมจะแบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนของแอลิแฟติกเอสเทอร์ (ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด และพอลิบิวทิลีนแอดิเพต) และส่วนของแอโรแมติกเอสเทอร์ (ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้ว) การศึกษาผลของสัดส่วนระหว่างแอลิแฟติกเอสเทอร์และแอโรแมติกเอสเทอร์ต่อสมบัติต่างๆ ดำเนินการโดยเตรียมพอลิเมอร์ร่วม GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET จากการทดลองเชื่อมต่อโซ่ด้วยสาร

เชื่อมต่อชนิด MDI ทั้งนี้ปริมาณ MDI ที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมจะกำหนดจากสัดส่วน OH:NCO ที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดแก่สารตั้งต้นแต่ละชนิด ซึ่งผลจากการศึกษาของข้อ 3.4.2.1 - 3.4.2.3 คือค่า 1:1 ในกรณีของ GlyPLA และ BHET และมีค่าเป็น 1:0.6 ในกรณีของ PBA สำหรับสัดส่วนของสารตั้งต้นและภาวะที่ใช้ในการเชื่อมต่อโซ่ระหว่างแอลิแฟติกเอสเทอร์และแอโรแมติกเอสเทอร์แสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ภาวะที่ใช้และสัดส่วนระหว่างแอลิแฟติกเอสเทอร์และแอโรแมติกเอสเทอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแต่ละชนิด

<table>
<tr><th>พอลิเมอร์ร่วม</th><th>ภาวะที่ใช้</th><th>สัดส่วน
แอลิแฟติก : แอโรแมติก
(ร้อยละโดยโมล)</th></tr>
<tr><td rowspan="2">GlyPLA-co-BHET</td><td>175 องศาเซลเซียส
10 นาที</td><td rowspan="3">100 : 0
80 : 20
65 : 35
50 : 50
35 : 65
20 : 80
0 : 100</td></tr>
<tr><td>185 องศาเซลเซียส
30 นาที</td></tr>
<tr><td>PBA-co-BHET</td><td>185 องศาเซลเซียส
30 นาที</td></tr>
</table>

3.4.3.2 พอลิแล็กทิกแอซิด-บิวทิลีนแอดิเพต-เอทิลีนเทเรฟแทเลตเทอร์พอลิเมอร์ (GlyPLA-PBA-BHET)

เตรียมพอลิเมอร์ร่วมจากสารตั้งต้นทั้งสามชนิดด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ กำหนดปริมาณ MDI ที่ใช้ จากสัดส่วน OH:NCO ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดของสารตั้งต้นแต่ละชนิด สัดส่วนของสารตั้งต้นและภาวะที่ใช้ตามที่ระบุในตารางที่ 3.6 ทั้งนี้กำหนดร้อยละโดยโมลของแอลิแฟติกเอสเทอร์ต่อแอโรแมติกเอสเทอร์เป็น 65:35 แล้วปรับเปลี่ยนสัดส่วนระหว่าง GlyPLA และ PBA เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนทั้งสองที่มีต่อสมบัติต่างๆ

ตารางที่ 3.6 ภาวะที่ใช้และสัดส่วนของแอลิแฟติกเอสเทอร์ระหว่าง GlyPLA : PBA โดยกำหนดสัดส่วนของแอโรแมติกเอสเทอร์ในการสังเคราะห์เทอร์พอลิเมอร์

สัดส่วนของแอลิแฟติก GlyPLA : PBA (ร้อยละโดยโมล)	สัดส่วนของแอโรแมติก BHET (ร้อยละโดยโมล)	ภาวะที่ใช้
75 : 25 50 : 50 } 65 25 : 75	35	185 องศาเซลเซียส 30 นาที

3.5 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

3.5.1 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโทกราฟฟี (GPC)

วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Mw) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ ที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran; THF) ด้วยเครื่อง GPC ยี่ห้อ Waters รุ่น Waters e2695 (รูปที่ 3.3) โดยใช้ตัวตรวจวัด (detector) วัดค่าดัชนีหักเห (refractive index) และใช้พอลิสไตรีนมาตรฐานที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 4,490 ถึง 1,112,000 เป็นตัวอ้างอิงสารสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน (reference chromatogram)

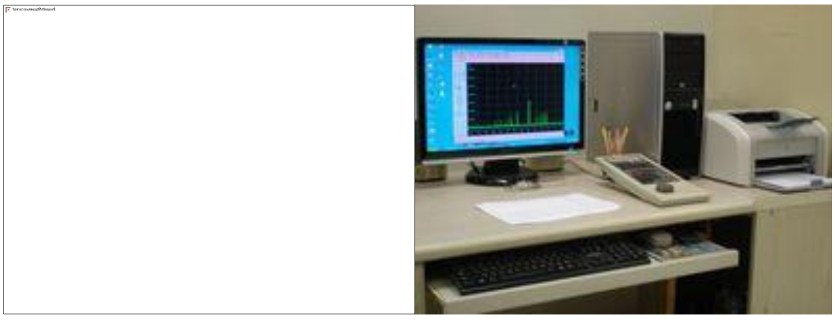
เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์โดยละลายสารตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิกรัม ใน THF ปริมาณ 5 มิลลิลิตร จากนั้นกรองเพื่อเอาฝุ่นออกด้วยเยื่อไนลอน 66 ที่มีความละเอียด 45 ไมครอน แล้วฉีดสารตัวอย่างปริมาณ 50 ไมโครลิตร เข้าเครื่อง GPC และใช้ THF เป็นเฟสเคลื่อนที่ ที่มีอัตราเร็วในการไหล (flow rate) 1 มิลลิลิตรต่อนาที ประมวลผลด้วยโปรแกรม Empower ใช้เวลาทดสอบ 40 นาที

รูปที่ 3.3 เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC) (Waters e2695)

3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี การคำนวณหาร้อยละหมู่ไฮดรอกซิล (%OH end group) และการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)

นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิดมาตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี และคำนวณหาร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ (%OH end group) รวมถึงคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ด้วยเทคนิค (^{13}C-NMR) นอกจากนี้นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้วมาตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค (^{1}H-NMR) ด้วยเครื่อง NMR ยี่ห้อ Bruker Biospin รุ่น DPX-300 NMR spectrometer (รูปที่ 3.4)

เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์โดยละลายสารตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิกรัม สำหรับ ^{1}H-NMR และ 50 มิลลิกรัม สำหรับ ^{13}C-NMR ในคลอโรฟอร์ม-ดี (chloroform-d) ปริมาณ 0.5 มิลลิลิตร แล้วทำการวิเคราะห์ที่ 300 เมกกะเฮิรตซ์ ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.4 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR) (DPX-300 NMR spectrometer)

3.5.3 **การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคแอทเทนนูเอทโททอลรีเฟลคแทนซ์ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี** (ATR-FTIR)

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิดที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.4.1.1 และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.4.2.1 และข้อ 3.4.3.1 ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (รูปที่ 3.5) และบันทึกการดูดกลืนแสงในช่วง wave number 4000 ถึง 500 cm^{-1}

รูปที่ 3.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) (ALPHA)

3.5.4 **การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลลอริเมทรี** (DSC)

วิเคราะห์อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature; Tg) และ อุณหภูมิหลอมผลึก (melting temperature; Tm) ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเครื่อง DSC ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 822^{e} (รูปที่ 3.6)

เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์โดยบรรจุสารตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิกรัม ใน aluminium pan ขนาด 40 ไมโครลิตร แล้วทดสอบโดยใช้ภาวะดังระบุในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 ภาวะในการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC

ตัวอย่าง	ภาวะที่ใช้ทดสอบ
- ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์และผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ของพอลิแล็กทิกแอซิด - พอลิบิวทิลีนแอดิเพตและพอลิบิวทีลีนแอดิเพตที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ - ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้ว	1) -60°C ถึง 200°C 2) heat + cool + heat scan 3) rate 20°C/min 4) N_2 atmosphere
- ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ของ BHET - พอลิเมอร์ร่วมทุกชนิด	1) -60°C ถึง 280°C 2) heat + cool + heat scan 3) rate 20°C/min 4) N_2 atmosphere

รูปที่ 3.6 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) (DSC 822^e)

3.5.5 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริกแอนาลิซิส (TGA)

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิในการทดสอบ ด้วยเครื่อง TGA ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TG/SDTA 851^e (รูปที่ 3.7)

เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์โดยบรรจุสารตัวอย่างใน alumina crucible ให้มีน้ำหนัก 10 มิลลิกรัม โดยประมาณ แล้วกำหนดให้เพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 50 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

รูปที่ 3.7 เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) (TG/SDTA 851^{e})

3.5.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิคไดนามิกแมคคานิคอลแอนาไลเซอร์ (DMA)

วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้ด้วยค่าโมดูลัส (storage modulus) ด้วยเครื่อง DMA ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DMA 861^{e} (รูปที่ 3.8)

เตรียมชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์ให้มีขนาด 5 มิลลิเมตร x 5 มิลลิเมตร และมีความหนาไม่เกิน 3 มิลลิเมตร สำหรับ GlyPLA-*co*-BHET และเทอร์พอลิเมอร์เตรียมชิ้นงานโดยนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มาอัดที่ความดัน 10 บาร์ ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก สำหรับ PBA-*co*-BHET เตรียมชิ้นงานโดยนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มาขึ้นรูปด้วยเครื่อง compression molding ให้ความร้อนที่อุณหภูมิหลอมผลึก (Tm) ของแต่ละตัวอย่าง โดยให้ความดัน 50 บาร์ นำชิ้นงานที่เตรียมได้ไปทดสอบด้วยการให้แรงแบบเฉือน ด้วยความถี่ 1 เฮิรตซ์ ระหว่างอุณหภูมิ 0 ถึง 120 องศาเซลเซียส สำหรับ GlyPLA-*co*-BHET และอุณหภูมิ -30 ถึง 120 องศาเซลเซียส สำหรับ PBA-*co*-BHET และเทอร์พอลิเมอร์ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

รูปที่ 3.8 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) (DMA 861^{e})

3.5.7 การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

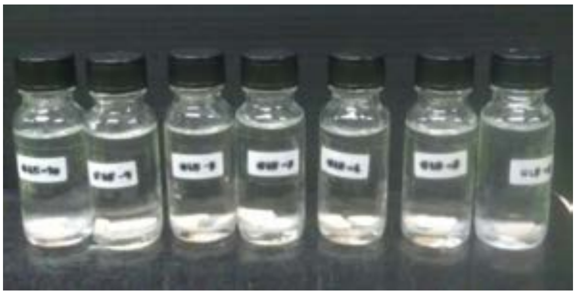
เตรียมชิ้นงานตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.25 กรัม มาอัดที่ความดัน 10 บาร์ ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก บรรจุชิ้นตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักแน่นอนลงในขวดแก้ว ซึ่งมีสารละลายบัฟเฟอร์ (pH = 7.4) อยู่ 15 มิลลิลิตร (รูปที่ 3.9) แล้วจึงนำขวดตัวอย่างทั้งหมดไปไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ทำการเปลี่ยนสารละลายบัฟเฟอร์ทุกสัปดาห์

เมื่อครบสัปดาห์ที่กำหนด ดูดสารละลายบัฟเฟอร์ออกจากขวดแก้ว จากนั้นเติมน้ำกลั่นลงในขวดแก้วเพื่อล้างสารละลายบัฟเฟอร์ ปล่อยให้ตะกอนของชิ้นทดสอบนอนก้น แล้วจึงดูดน้ำกลั่นส่วนบนออก เทชิ้นงานทดสอบและน้ำกลั่นที่ยังดูดออกไม่หมดลงในกระดาษฟอยล์ ปล่อยให้น้ำกลั่นระเหยจนแห้ง จากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น รอจนน้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่างคงที่ จึงนำน้ำหนักที่ชั่งได้ไปคำนวณหาร้อยละของน้ำหนักที่หายไป ทำการบันทึกค่าร้อยละของน้ำหนักที่คงเหลือเทียบกับเวลา เป็นเวลาทั้งหมด 10 สัปดาห์

$$\text{ร้อยละของน้ำหนักที่หายไป} = \frac{(\text{น้ำหนักสารก่อนแช่} - \text{น้ำหนักสารหลังแช่}) \times 100}{\text{น้ำหนักสารก่อนแช่}}$$

$$\text{ร้อยละของน้ำหนักคงเหลือ} = 100 - \text{ร้อยละของน้ำหนักที่หายไป}$$

สารละลายบัฟเฟอร์ (pH = 7.4) เตรียมจากผสมสารละลาย potassium dihydrogen phosphate ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 500 มิลลิลิตร กับสารละลาย sodium hydroxide ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 350 มิลลิลิตร โดยค่อยๆ เติมสารละลาย sodium hydroxide (0.1 M) ลงไปในสารละลายผสม เพื่อปรับ pH ให้เท่ากับ 7.4



รูปที่ 3.9 ขวดบรรจุชิ้นงานที่นำไปทดสอบการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นชนิดเดียว

4.1.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า

พอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้าชนิดที่หมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลทั้งสองข้าง (OH-capped PBA) ที่นำมาศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่มี OH-value และ Mn ตามที่ระบุโดยผู้ผลิตเป็น 110 mg•KOH/g และ ~1,000 กรัม/โมล ตามลำดับ แต่จากการวิเคราะห์ด้วย GPC พบว่า Mn และ Mw มีค่า ~2,300 และ ~4,100 กรัม/โมล ตามลำดับ เมื่อทดลองเชื่อมต่อโซ่ที่ 175 องศาเซลเซียส 10 นาที ด้วยสัดส่วนโดยโมลของ OH:NCO ระหว่าง 1:0.4 ถึง 1:1.4 น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ L-P-01 ถึง L-P-06 (ตารางที่ 4.1) แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนที่เหมาะสมคือ 1:0.6 น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มีค่าเพิ่มขึ้นกว่า 4 - 5 เท่า และเมื่อปรับภาวะปฏิกิริยาเป็น 185 องศาเซลเซียส 30 นาที พบว่า L-P-07 ที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเป็น 25 เท่าของ OH-capped PBA

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ PBA-diol ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ โดยปรับเปลี่ยนสัดส่วน OH:NCO และภาวะในการทำปฏิกิริยา

ชื่อ*	อุณหภูมิ (°C) / เวลา (นาที)	สัดส่วน** OH : NCO (โดยโมล)	GPC		ร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น	
			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mn	Mw
Commercial PBA	-	-	2,300	4,100	-	-
L-P-01	175 / 10	1:0.4	10,300	20,000	348	388
L-P-02	175 / 10	1:0.6	12,700	26,500	452	546
L-P-03	175 / 10	1:0.8	10,500	24,600	356	500
L-P-04	175 / 10	1:1	7,900	16,200	243	295
L-P-05	175 / 10	1:1.2	5,900	11,200	156	173
L-P-06	175 / 10	1:1.4	5,500	10,300	139	151
L-P-07	185 / 30	1:0.6	57,600	181,300	2,404	4,322

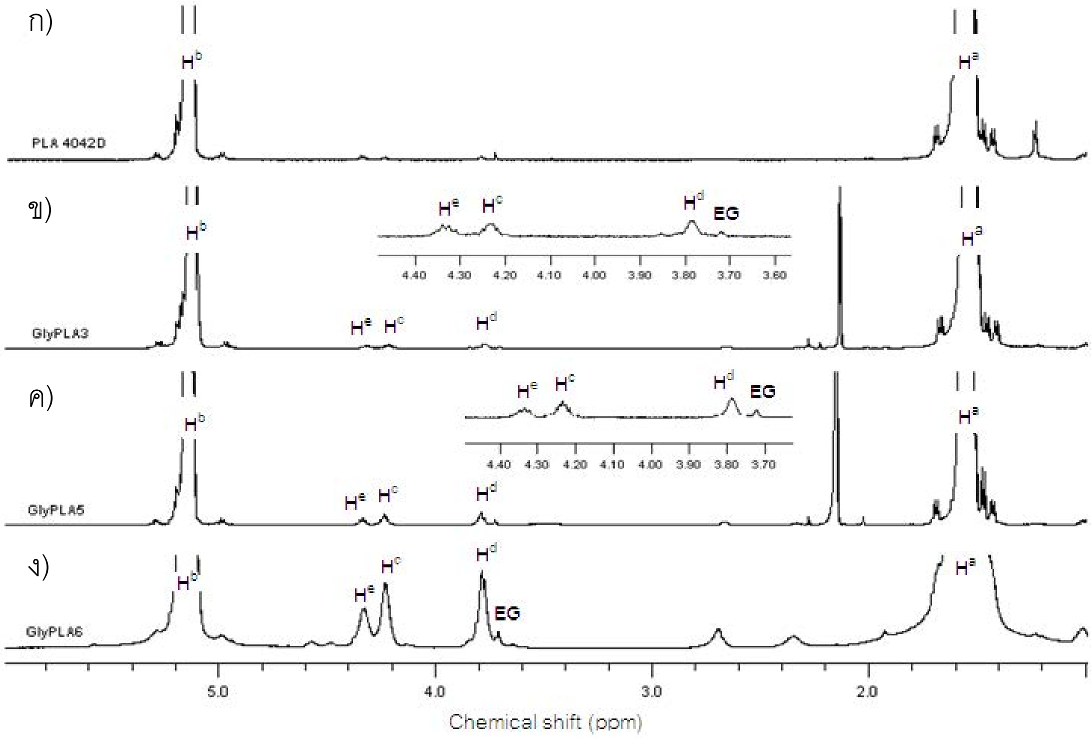
หมายเหตุ * ชื่อของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวกำหนดเป็น L-P-x โดยหมายถึง Linked-PBA-x เมื่อ x คือ หมายเลขของ batch ซึ่งเรียงลำดับจาก 01 เป็นต้นไป

** ปริมาณ PBA ที่ใช้ คำนวณจาก OH-value ที่ระบุโดยผู้ผลิต

4.1.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด

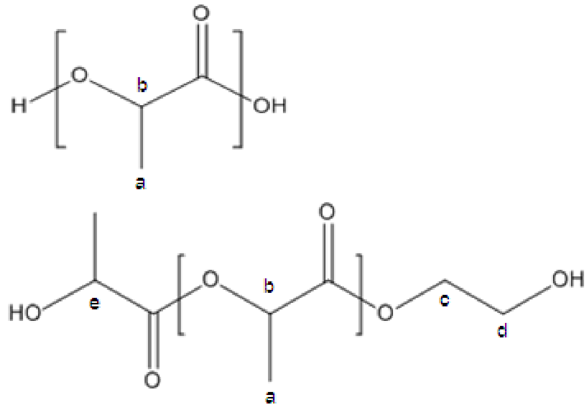
ณัฐพร นาคเรืองศรี [14] ศึกษาประสิทธิภาพของการเชื่อมต่อโซ่ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด (GlyPLA) จากการทดลองใช้ GlyPLA1 - GlyPLA5 ที่มีน้ำหนักโมลเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) ระหว่าง 15,000 ถึง 50,000 กรัม/โมล เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ที่อุณหภูมิ 175 - 200 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 10 - 30 นาที และใช้สัดส่วน OH:NCO เป็น 1:5.52 โดยโมล (ข้อมูลจาก GPC) พบว่า GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่ามีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ดีกว่า โดยให้ผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นมากกว่า อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ทั้งหมดนั้นมีค่าไม่ถึงร้อยละ 50 อาจเป็นเพราะสัดส่วน OH:NCO ที่ใช้ไม่เหมะสม หรือ GlyPLA ที่เลือกใช้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลไม่ต่ำพอ ดังนั้นในการศึกษานี้จึงได้ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิดดังกล่าวด้วย NMR เพื่อนำข้อมูลร้อยละของหมู่ไฮดรอกซิลในผลิตภัณฑ์ดังกล่าวประกอบการปรับสัดส่วน OH:NCO ที่เหมาะสมต่อไป อีกทั้งยังเตรียม GlyPLA6 ด้วยวิธีการดัง 3.4.1.1 เพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าที่เคยศึกษาโดย ณัฐพร นาคเรืองศรี เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่ได้กับการศึกษาดังกล่าว

จาก ^{1}H-NMR สเปกตราของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน (พรีพอลิเมอร์) (รูปที่ 4.1) สัญญาณเมทิลโปรตอนที่บริเวณ 1.4 - 1.6 ppm (-OCHC$\boldsymbol{H}_3$C=O-; H^a) และมีทายน์โปรตอนที่ตำแหน่ง ~5.14 ppm (-OC$\boldsymbol{H}$CH$_3$C=O-; H^b) ปรากฏอยู่ทั้งในสเปกตรัมของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า (รูปที่ 4.1ก) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (รูปที่ 4.1ข-ง) อย่างไรก็ดีเมทิลีนโปรตอนที่ตำแหน่ง ~4.23 ppm (-COOC$\boldsymbol{H}_2$CH$_2$OH; H^c) และ ~3.78 ppm (-COOCH$_2$C$\boldsymbol{H}_2$OH; H^d) ซึ่งเป็นหมู่ปลายของพรีพอลิเมอร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาไกลโคลิซิสด้วยเอทิลีนไกลคอล รวมถึงสัญญาณที่ตำแหน่ง ~4.34 ppm (HOC$\boldsymbol{H}$CH$_3$C=O-; H^e) ซึ่งเป็นของมีทายน์โปรตอนในหมู่ปลายอีกด้านของพรีพอลิเมอร์ ปรากฏเฉพาะในสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (รูปที่ 4.1ข - ง) เท่านั้น สังเกตได้ว่าความเข้มของสัญญาณโปรตอน H^c H^d และ H^e จะสูงขึ้นในพรีพอลิเมอร์ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง ผลของ ^{1}H-NMR ทำให้สรุปได้ว่าโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีลักษณะดังรูปที่ 4.2ข



รูปที่ 4.1 ^{1}H-NMR สเปกตราของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า (ก) และ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ GlyPLA3 GlyPLA5 และ GlyPLA6 (ข - ง)

ก)

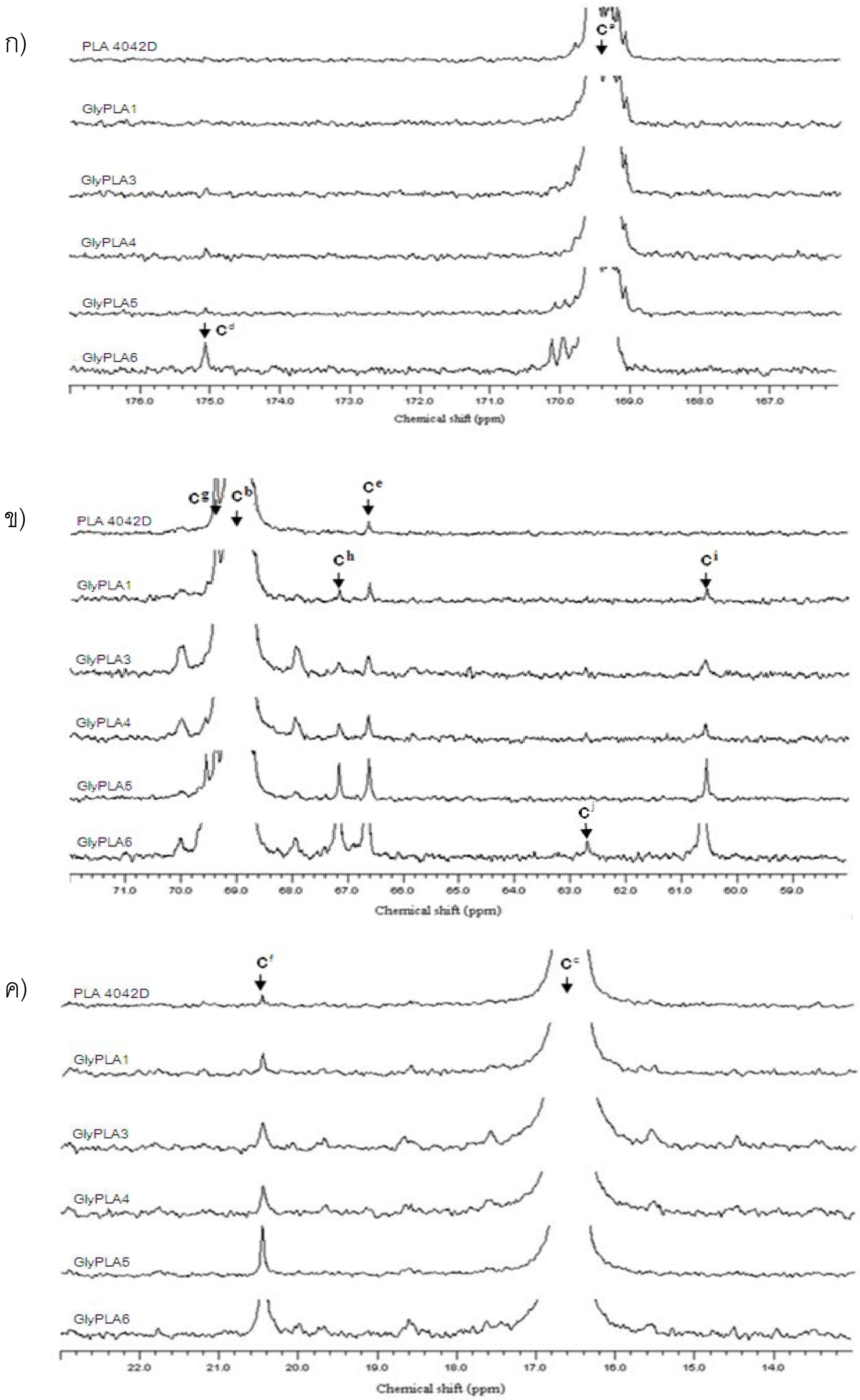


ข)

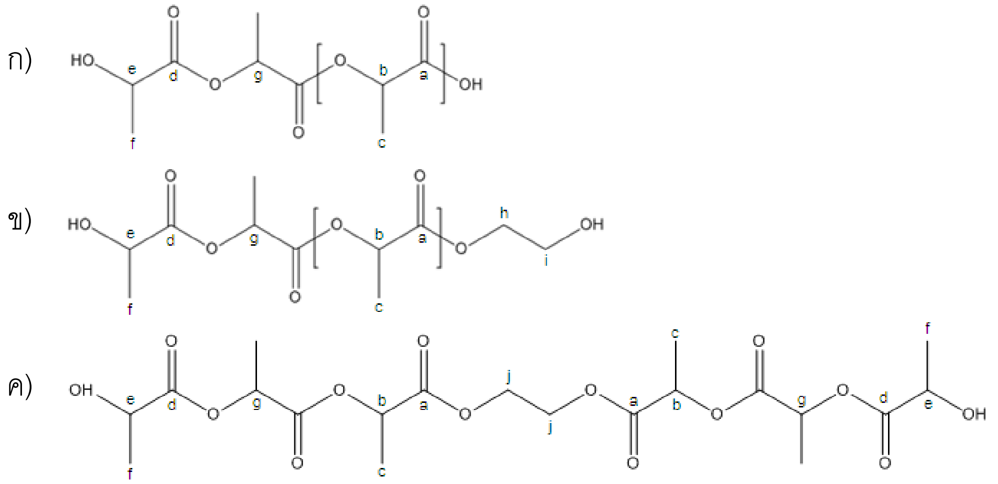
รูปที่ 4.2 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก^{1}H-NMR ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า (ก) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด (ข)

จาก ^{13}C-NMR สเปกตราในช่วง 166 - 177 ppm (รูปที่ 4.3ก) สัญญาณคาร์บอนิลในหน่วยซ้ำของพรีพอลิเมอร์ (-OCHCH$_3$***C***=O-; C^a) ที่ ~169.56 ppm พบทั้งในพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ อย่างไรก็ตามสัญญาณคาร์บอนิลของหมู่ปลาย (HOCHCH$_3$***C***=O-; C^d) ที่ ~175.05 ppm จะสังเกตได้ชัดเฉพาะใน GlyPLA6 ที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด ^{13}C-NMR สเปกตราในช่วง 58 - 72 ppm (รูปที่ 4.3ข) เกิดจากสัญญาณของมีทายน์และเมทิลีนคาร์บอน สัญญาณมีทายน์คาร์บอน -O***C***HCH$_3$C=O- (C^b), HO***C***HCH$_3$C=O- (C^e) และ HOCHCH$_3$COO***C***HCH$_3$C=O- (C^g) ซึ่งเป็นแล็กทิกแอซิดที่อยู่ในหน่วยซ้ำ ตำแหน่งปลายสายโซ่และตำแหน่งก่อนปลายสายโซ่ปรากฏที่ ~68.95 ~66.64 และ ~69.38 ppm ตามลำดับ สัญญาณเมทิลีนคาร์บอน -COO***C***H$_2$CH$_2$OH (C^h) และ -COOCH$_2$***C***H$_2$OH (C^i) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิดด้วยเอทิลีนไกลคอลปรากฏที่ ~67.16 และ ~60.65 ppm ตามลำดับ สำหรับสัญญาณคาร์บอนที่ตำแหน่ง ~62.69 ppm ที่พบเฉพาะในสเปกตรัมของ GlyPLA6 แสดงถึงเมทิลีนคาร์บอนของเอทิลีนไกลคอลที่เชื่อมระหว่างหน่วยซ้ำของแล็กทิกแอซิด (-COO***C***H$_2$***C***H$_2$OOC-; C^j) ^{13}C-NMR สเปกตราในช่วง 13-23 ppm (รูปที่ 4.3ค) ปรากฏสัญญาณเมทิลคาร์บอน -OCH***C***H$_3$C=O- (C^c) และ HOCH***C***H$_3$C=O- (C^f) ที่เกิดจากหน่วยซ้ำและหมู่ปลายชนิดแล็กทิกแอซิดที่ ~16.59 และ ~20.45 ppm ตามลำดับ สังเกตได้ว่าความเข้มของสัญญาณคาร์บอน C^e, C^f, C^h และ C^i ที่เกิดจากโครงสร้างหมู่ปลายของพรีพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้นสอดคล้องกับน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ต่ำลง (ตารางที่ 4.2)

ผลจาก ^{13}C-NMR แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ส่วนใหญ่มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำชนิดแล็กทิกแอซิด โดยหมู่ปลายข้างหนึ่งเป็นแล็กทิกแอซิดและอีกข้างหนึ่งเป็นเอทิลีนไกลคอล (outer-ethylene glycol) (รูปที่ 4.4ข) สำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมากอย่าง GlyPLA6 นอกจากโมเลกุลจะมีโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 4.4ข ยังพบโมเลกุลที่มีหมู่ปลายทั้งสองเป็นแล็กทิกแอซิด (inner-ethylene glycol) ดังรูปที่ 4.4ค อีกด้วย



รูปที่ 4.3 ^{13}C-NMR สเปกตราของพอลิแล็กทิกแอซิดและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ในช่วงคาร์บอนิล (ก) ช่วงมีทายน์และเมทิลีนคาร์บอน (ข) และช่วงเมทิลคาร์บอน (ค)



รูปที่ 4.4 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C-NMR ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า (ก) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด (ข-ค)

งานที่ผ่านมา [9-11] ได้แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนที่เหมาะสมของ OH:NCO มีความสำคัญอย่างมากต่อปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่โครงสร้างทางเคมีที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ด้วยสารชนิดไดไอโซไซยาเนต การตรวจสอบปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลด้วยวิธีไทรเทรชันเช่นที่ใช้กับสารในกลุ่มพอลิออล (ASTM D4274-05) [19] ไม่สามารถใช้ได้กับ GlyPLA ที่เตรียมได้ เนื่องจากในระหว่างขั้นตอนทดสอบเกิดลักษณะตะกอนขาว ซึ่งรบกวนการมองเห็นจุดยุติและส่งผลต่อความถูกต้องที่ได้ ดังนั้นในการศึกษานี้จึงทดลองใช้ข้อมูลของ ^{1}H-NMR เพื่อวิเคราะห์ค่าร้อยละของหมู่ไฮดรอกซิล (%OH end group) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) ของ GlyPLA ด้วยสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังทดลองใช้ข้อมูลจาก ^{13}C-NMR ในการคำนวณค่าดังกล่าวด้วยสมการที่ 3 และ 4 ตามลำดับ โดยเลือกใช้สัญญาณของเมทิลคาร์บอน เนื่องจากสัญญาณของทั้งหน่วยซ้ำ (C^c) และหมู่ปลาย (C^f) แยกจากกันค่อนข้างชัดเจน

กรณี ^{1}H-NMR

$$\%\ \text{OH end group} = \frac{(H^c + H^d)/4}{[H^b + (H^c + H^d)/4]} \bullet 100 \qquad \text{สมการที่ 1}$$

$$\text{Mn (g/mol)} = \frac{H^b}{(H^c + H^d)/4} \bullet 72 \qquad \text{สมการที่ 2}$$

กรณี ^{13}C-NMR

$$\%\ \text{OH end group} = C^f / (C^f + C^c) \bullet 100 \qquad \text{สมการที่ 3}$$

$$\text{Mn (g/mol)} = (C^f + C^c) / C^f \bullet 72 \qquad \text{สมการที่ 4}$$

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) ที่คำนวณด้วยเทคนิค NMR เปรียบเทียบกับผลที่วิเคราะห์จากเทคนิค GPC (ตารางที่ 4.2) แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้จากเทคนิค GPC มีแนวโน้มสูงกว่าประมาณ 1.1 - 2.2 เท่า และ %OH end group ที่คำนวณได้มีแนวโน้มมากขึ้นสอดคล้องกับน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ลดลง ซึ่งค่าที่คำนวณได้จาก ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR มีความแตกต่างกันโดยเฉพาะใน GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ในการศึกษาขั้นต่อไปตัดสินใจใช้ค่าร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลจาก ^{13}C-NMR สำหรับคำนวณปริมาณที่เหมาะสมของสารเชื่อมต่อ MDI เพื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่คำนวณด้วยเทคนิค GPC และ NMR

PLA ทางการค้า และ ผลิตภัณฑ์ไกโคไลซ์*	GPC		^{1}H-NMR		^{13}C-NMR	
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	เมทิลีน/มีทายน์โปรตอน		เมทิลคาร์บอน	
			%OH end group	Mn (g/mol)	%OH end group	Mn (g/mol)
PLA 4042D	92,600	162,200	N/A	N/A	0.142	51,000
GlyPLA1	49,200	84,100	0.162	44,400	0.332	22,000
GlyPLA2	40,800	75,200	N/A	N/A	0.252	28,000
GlyPLA3	37,600	68,400	0.239	30,100	0.420	17,000
GlyPLA4	26,700	55,500	0.349	20,600	0.451	16,000
GlyPLA5	15,000	27,800	0.678	10,600	0.764	9,400
GlyPLA6	4,200	6,000	2.344	3,100	2.493	2,800

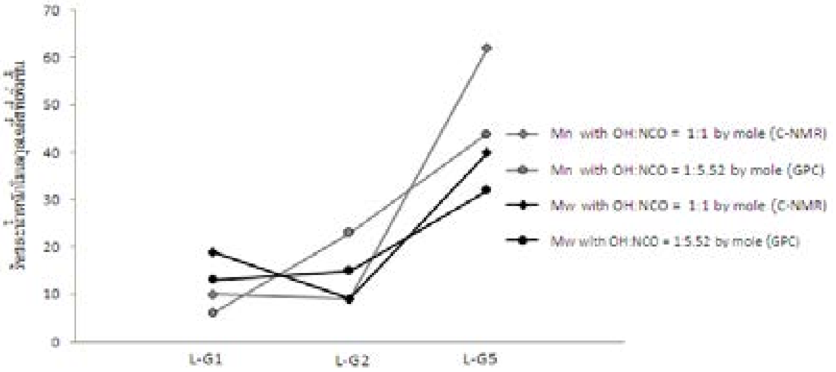
หมายเหตุ * GlyPLA1 - GlyPLA5 เป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมโดย ณัฐพร นาคเรืองศรี [14] และGlyPLA6 เป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.4.1.1

การเรียกชื่อผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ที่เตรียมได้จาก GlyPLA จะใช้ L-Gx-y หมายถึง Linked-GlyPLAx-y เมื่อ x คือ หมายเลขของ GlyPLA และ y คือ หมายเลขของ batch ซึ่งเรียงลำดับจาก 01 เป็นต้นไป น้ำหนักโมเลกุลของ L-Gx-y ในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า เมื่อนำ GlyPLA1 ถึง GlyPLA6 มาทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ด้วย MDI โดยใช้สัดส่วน OH:NCO เป็น 1:1 โดยโมล ที่ 175 องศาเซลเซียส 10 นาที ร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นของ L-G1-01 ถึง L-G6-01 มีแนวโน้มที่สูงขึ้น ทั้งนี้ L-G6-01 ที่เตรียมจาก GlyPLA6 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสุด มีร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นสูงกว่าที่เตรียมจาก GlyPLA อื่น ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ตั้งต้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่ามีประสิทธิภาพในการใช้เป็นสารตั้งต้นใน

ปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่มากกว่า นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของ L-G1-01, L-G2-01 และ L-G5-01 ที่เตรียมโดยใช้สัดส่วน OH:NCO เป็น 1:1 โดยโมล (ตารางที่ 4.3) เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จาก GlyPLA1, GlyPLA2 และ GlyPLA5 ที่ดำเนินการโดย ณัฐพร นาคเรืองศรี ด้วยสัดส่วน OH:NCO เป็น 1:5.52 โดยโมล (ข้อมูลจาก GPC ซึ่งหากคำนวณใหม่ตามข้อมูลของ ^{13}C-NMR จะมีค่า OH:NCO ระหว่าง 1:6 และ 1:9) พบว่ากรณีของ GlyPLA1 และ GlyPLA2 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูงและไม่แตกต่างกันมาก ไม่สามารถระบุผลจากการปรับ OH:NCO ได้อย่างแน่ชัด แต่สำหรับ GlyPLA5 ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ได้ดีนั้น แนวโน้มที่เห็นจากรูปที่ 4.5 ทำให้เชื่อว่าการใช้สัดส่วน OH:NCO เป็น 1:1 ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ โดยกำหนดสัดส่วนของ OH:NCO เป็น 1:1 โดยโมล ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา 175 องศาเซลเซียส 10 นาที

ชื่อ	ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ใช้	GPC		ร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น	
		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mn	Mw
L-G1-01	GlyPLA1	54,000	100,400	10	19
L-G2-01	GlyPLA2	44,500	82,300	9	9
L-G3-01	GlyPLA3	43,100	82,800	15	21
L-G4-01	GlyPLA4	37,000	73,400	39	32
L-G5-01	GlyPLA5	24,300	38,800	62	40
L-G6-01	GlyPLA6	13,000	22,400	209	273



รูปที่ 4.5 ร้อยละน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นของ GlyPLA1, GlyPLA2 และ GlyPLA5 ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่จากที่เตรียมได้และที่ดำเนินการโดย ณัฐพร นาคเรืองศรี โดยใช้สัดส่วน OH:NCO ที่แตกต่างกัน

การศึกษาในขั้นตอนต่อมาจึงมุ่งเน้นการเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6 โดยทำการทดลองในชุดที่ 1 ด้วยการปรับเปลี่ยนสัดส่วน OH:NCO ระหว่าง 1:0.8 ถึง 1:1.4 โดยโมล ด้วยภาวะที่ใช้คือ 175 องศาเซลเซียส 10 นาที ผลการทดลองในตารางที่ 4.4 ของ L-G6-02 ถึง L-G6-05 แสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าสูงสุดเมื่อใช้ OH:NCO อยู่ในช่วง 1:1 - 1:1.2 โดยโมล โดยมีร้อยละน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นจาก GlyPLA6 ประมาณ 3 เท่า เมื่อทดลองปรับเพิ่มเวลาที่ใช้เพิ่มอีก 20 นาที ผลของ L-G6-05 และ L-G6-06 แสดงให้เห็นว่าภาวะดังกล่าวไม่ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลมีค่าแตกต่างกัน เพื่อเป็นการยืนยันอีกครั้งจึงทำการทดลองในชุดที่ 2 โดยปรับเปลี่ยนภาวะการเชื่อมต่อโซ่ที่รุนแรงขึ้น ผลของ L-G6-06, L-G6-07 และ L-G6-08 ยืนยันได้ว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับเชื่อมต่อโซ่ GlyPLA6 ด้วย OH:NCO เป็น 1:1 คือที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส 10 นาที จากการสังเกตผลของ L-P-07 ในตารางที่ 4.1 ที่ใช้สัดส่วน OH:NCO ที่ 1:0.6 โดยโมล พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของ L-P-07 มีค่าสูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลของ L-P-02 อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเป็นผลจากการปรับเปลี่ยนภาวะในการทำปฏิกิริยาเป็น 185 องศาเซลเซียส 30 นาที จากเดิมที่ใช้เพียง 175 องศาเซลเซียส 10 นาที ดังนั้นจึงทดลองเชื่อมต่อโซ่ GlyPLA

ตารางที่ 4.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA6 ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ (L-G6-y) โดยปรับเปลี่ยนสัดส่วน OH:NCO และภาวะในการทำปฏิกิริยา

ชุด	ชื่อ	อุณหภูมิ (°C) / เวลา (นาที)	สัดส่วน OH : NCO (โดยโมล)	GPC		ร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น	
				Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mn	Mw
	GlyPLA6	-	-	4,200	6,000	-	-
I	L-G6-02	175 / 10	1:0.8	9,600	15,400	128	157
	L-G6-03	175 / 10	1:1	14,200	26,200	238	337
	L-G6-04	175 / 10	1:1.2	15,200	29,800	261	397
	L-G6-05	175 / 10	1:1.4	12,400	21,800	195	263
	L-G6-06	175 / 30	1:1	14,100	26,500	236	342
II	L-G6-07	185 / 30	1:1	14,600	26,800	248	347
	L-G6-08*	175 / 10	1:1	14,500	25,600	245	326
	L-G6-09	185 / 30	1:0.6	6,600	10,000	57	67
	L-G6-10	185 / 30	1:1	6,900	10,300	64	72
	L-G6-11	185 / 30	1:1.2	8,000	14,200	90	137

หมายเหตุ * ปริมาณสารตั้งต้นของ GlyPLA6 เป็น 20 กรัม

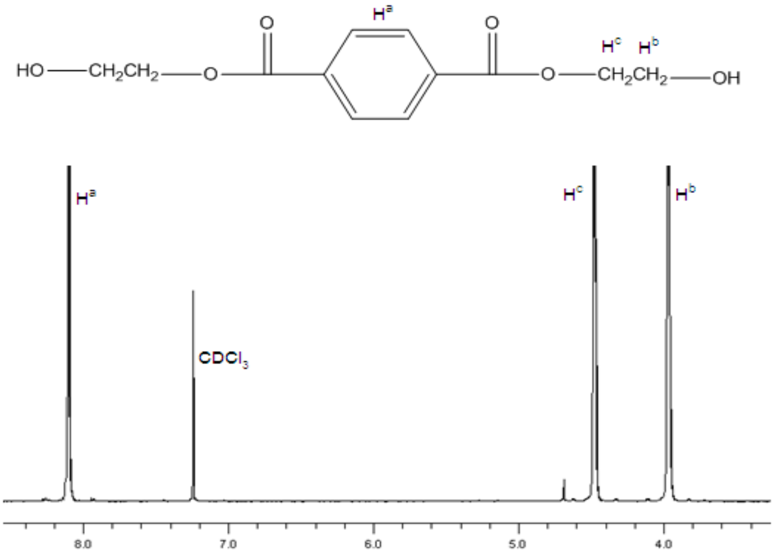
ด้วยสัดส่วน OH:NCO ให้ครอบคลุมตั้งแต่ 1:0.6 - 1:1.2 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที ผลการศึกษาของ L-G6-09 ถึง L-G6-11 แสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลไม่ได้เพิ่มขึ้นมากเหมือนที่พบในการเชื่อมต่อโซ่ของ PBA และสังเกตได้ชัดว่า L-G6-10 มีน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นไม่สูงเท่า L-G6-07 ซึ่งใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาเดียวกัน การทดลองทั้งสองชุดของGlyPLA6 แสดงให้เห็นว่า GlyPLA6 ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ด้วยไอโซไซยาเนตต่ำกว่า OH-capped PBA อย่างมาก ทั้งในแง่ของการเพิ่มความยาวของสายโซ่และความสามารถในการควบคุมปฏิกิริยา ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าใน GlyPLA6 อาจประกอบด้วยสารโมเลกุลเล็กที่ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ง่าย จึงทำการวิเคราะห์โครงสร้างของ L-Gx-y ด้วย NMR และ FTIR เพื่อศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น โดยรายละเอียดของการวิเคราะห์จะกล่าวในหัวข้อ 4.4 ต่อไป

4.1.3 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดเพ็ตใช้แล้ว

รูปที่ 4.6 แสดง ^{1}H-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ต (ส่วนที่ไม่ละลายในน้ำเย็น) สัญญาณโปรตอน H^a, H^b และ H^c ปรากฏที่ตำแหน่ง 8.10 3.98 และ 4.49 ppm ตามลำดับ H^a เป็นสัญญาณของมีทายน์โปรตอนที่อยู่ในวงแอโรแมติก ส่วน H^b (-C=O-CH$_2$C$\boldsymbol{H}_2$-OH) และ H^c (-C=O-C$\boldsymbol{H}_2$CH$_2$-OH) เป็นเมทิลีนโปรตอนของเอทิลีนไกลคอลที่เกิดปฏิกิริยาไกลโคลิซิสกับสายโซ่ของ PET จากพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณโปรตอนภายในสายโซ่ (มีทายน์โปรตอนในวงแหวนเบนซีน; H^a) และโปรตอนที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ (เมทิลีนโปรตอนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล; H^b หรือที่ต่อกับหมู่คาร์บอนิล; H^c) ความยาวหน่วยซ้ำ (Degree of Polymerization; DP) และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์สามารถคำนวณได้ด้วยสมการที่ 5 และ 6 ตามลำดับ ผลจากการคำนวณพบว่า DP มีค่า ~1 และ Mn ~254 กรัม/โมล จึงสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้จากส่วนดังกล่าวคือ BHET มอนอเมอร์ สอดคล้องกับที่เคยศึกษาโดย ภฤศดี สุขพ่วง [18]

$$DP = H^a/H^b \text{ หรือ } H^a/H^c \quad \text{สมการที่ 5}$$

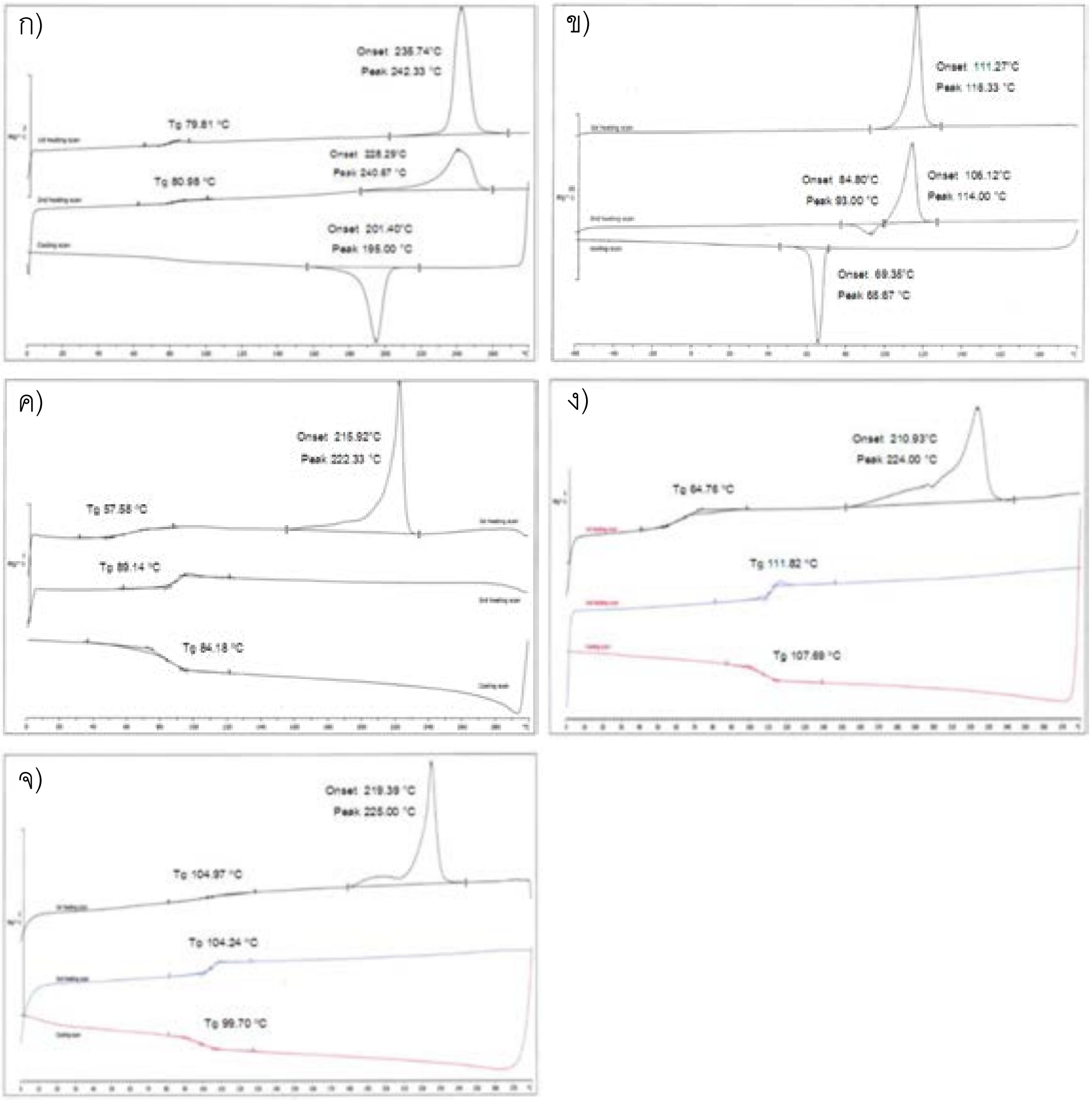
$$Mn\ (g/mol) = 192(DP) + 62 \quad \text{สมการที่ 6}$$



รูปที่ 4.6 ^{1}H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของเพ็ตเฉพาะส่วนที่ไม่ละลายในน้ำเย็น

เมื่อทดลองเชื่อมต่อโซ่ BHET กับ MDI ด้วยสัดส่วน OH:NCO เป็น 1:1 โดยโมล ที่ภาวะต่างๆ ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC และ NMR เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่ละลายใน $CHCl_3$, $CDCl_3$ และ THF ดังนั้นจึงวิเคราะห์จากอุณหภูมิทรานสิชันที่แตกต่างกันของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ซึ่งเรียกชื่อโดยใช้ L-B-x เมื่อ x คือ หมายเลขของ batch ซึ่งเรียงลำดับจาก 01 เป็นต้นไป รูปที่ 4.7 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของ PET ทางการค้า (ก) และ BHET ที่เตรียมได้ (ข) เปรียบเทียบกับ L-B-01 (ค), L-B-02 (ง) และ L-B-03 (จ) ซึ่งเตรียมที่ 175 องศาเซลเซียส/10 นาที, 185 องศาเซลเซียส/30 นาที และ 210 องศาเซลเซียส/30 นาที ตามลำดับ เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมของ L-B-01 และ L-B-02 สังเกตเห็นว่า Tg ของช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และการให้ความร้อนครั้งที่ 2 แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด แต่ Tg ของช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าใกล้เคียงกับช่วงการลดอุณหภูมิ ซึ่งกรณีดังกล่าวไม่พบใน L-B-03 แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ดังกล่าวมี thermal history ที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาค่า Tg และ Tm โดยรวม (รูปที่4.7 ค-จ) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ทั้งหมดมีค่า Tg และ Tm สูงกว่าในของ BHET ซึ่งมี Tg ต่ำกว่า - 60 องศาเซลเซียส และ Tm ~116 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.7ข) จึงเป็นการยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ L-B-x ดังกล่าว คือสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า BHET ที่เป็นผลจาก BHET ถูกเชื่อมต่อโซ่ด้วย MDI และเนื่องจากไม่พบ Tm ของ BHET ใน DSC เทอร์โมแกรมของ L-B-x จึงเชื่อว่าไม่มี BHET หลงเหลืออยู่ เมื่อพิจารณาอุณหภูมิทรานสิชันจากเทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ L-B-x (รูปที่ 4.7ค-จ) เปรียบเทียบกับ PET

ทางการค้า ซึ่งมี Tg ~80 องศาเซลเซียส และ Tm ~242 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.7ก) พบว่า ผลิตภัณฑ์ L-B-x ทั้งหมดมีค่า Tg สูงกว่า PET ทางการค้า และค่า Tg ของ L-B-x มีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเชื่อมต่อโซ่ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นและเวลาที่นานขึ้น จากค่า Tg ที่สูงขึ้นของ L-B-x ซึ่งสัมพันธ์กับประสิทธิภาพการเชื่อมต่อโซ่ที่เพิ่มขึ้น จึงกล่าวได้ว่าภาวะการเชื่อมต่อโซ่ที่ 185 และ 210 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 30 นาที มีประสิทธิภาพที่แตกต่างกันไม่มากนัก เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการหลอมผลึกของ L-B-x พบว่าปรากฏเฉพาะในเทอร์โมแกรมของช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 โดย Tm ของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกันคือที่ ~220 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าของ PET ทางการค้าเล็กน้อย สำหรับกรณี PET นั้น สังเกตพบ Tm จากเทอร์โมแกรมทั้งในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และ 2 อีกทั้งยังพบช่วงการเกิดผลึกในช่วงการลดอุณหภูมิ จึงกล่าวได้ว่า L-B-x นั้นมีอัตราการเกิดผลึกได้ช้ากว่า PET ทางการค้า



รูปที่ 4.7 DSC เทอร์โมแกรมที่ประกอบด้วยขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1, การให้ความร้อนครั้งที่ 2 และการลดอุณหภูมิ ตามลำดับ ของ PET ทางการค้า (ก), BHET ที่สังเคราะห์ได้ (ข), L-B-01 (ค) L-B-02 (ง) และ L-B-03 (จ)

4.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นผสมสองชนิด

4.2.1 GlyPLA-*co*-BHET

เมื่อทดลองเชื่อมต่อโซ่ GlyPLA6 และ BHET ที่สัดส่วนต่างๆ ด้วย MDI โดยใช้สัดส่วน OH:NCO ที่เหมาะสมของ GlyPLA6 และ BHET คือ 1:1 โดยโมล การศึกษาแบ่งเป็น 3 ชุด ซึ่งเลือกใช้ปริมาณสารตั้งต้นและภาวะในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 พอลิแล็กทิกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟแทเลตที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA : BHET โดยใช้ปริมาณ GlyPLA เริ่มต้น และภาวะในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

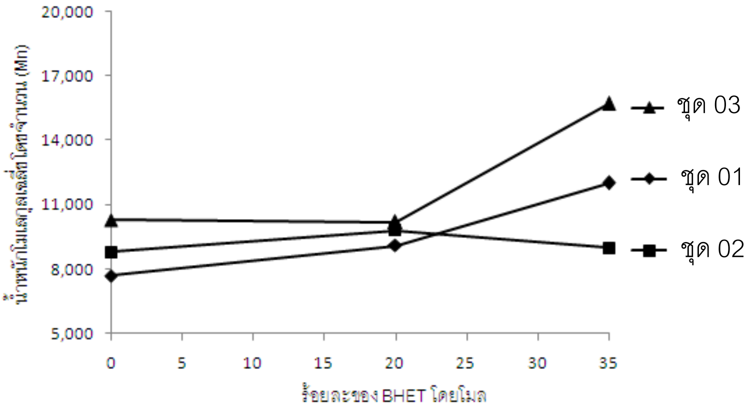
ชุด	ชื่อ*	ปริมาณ GlyPLA6 เริ่มต้น (กรัม)	อุณหภูมิ (°C) / เวลา (นาที)	สัดส่วน GlyPLA6 : BHET** (ร้อยละโดยโมล)
01	G_{100}-B_{0}-01	5	175 / 10	100 : 0
	G_{80}-B_{20}-01			80 : 20
	G_{65}-B_{35}-01			65 : 35
	G_{50}-B_{50}-01			50 : 50
	G_{35}-B_{65}-01			35 : 65
	G_{20}-B_{80}-01			20 : 80
02	G_{100}-B_{0}-02	20	175 / 10	100 : 0
	G_{80}-B_{20}-02			80 : 20
	G_{65}-B_{35}-02			65 : 35
	G_{50}-B_{50}-02			50 : 50
	G_{35}-B_{65}-02			35 : 65
	G_{20}-B_{80}-02			20 : 80
03	G_{100}-B_{0}-03	10	185 / 30	100 : 0
	G_{80}-B_{20}-03			80 : 20
	G_{65}-B_{35}-03			65 : 35
	G_{50}-B_{50}-03			50 : 50
	G_{35}-B_{65}-03			35 : 65
	G_{20}-B_{80}-03			20 : 80

<u>หมายเหตุ</u> * การเรียกชื่อ G_x-B_y-Z เมื่อ x คือ ร้อยละโดยโมลของ GlyPLA6, y คือ ร้อยละโดยโมลของ BHET และ Z คือ หมายเลขของ batch ซึ่งเรียงลำดับจาก 01 เป็นต้นไป

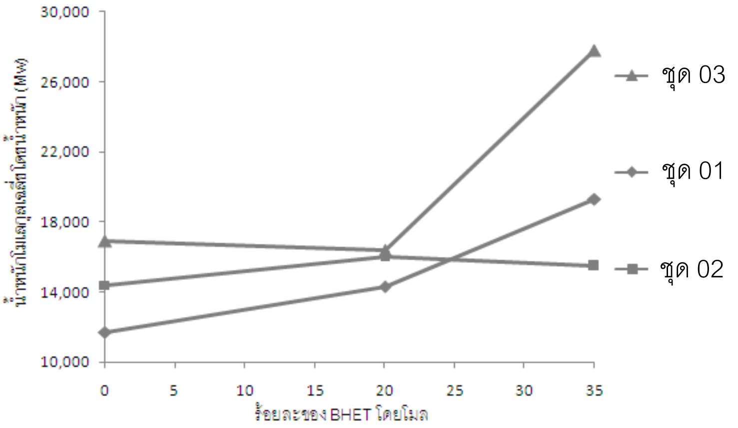
** ปริมาณ BHET ตั้งแต่ร้อยละ 50 โดยโมลขึ้นไป ไม่สามารถคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC เนื่องจากไม่สามารถละลายใน THF ได้สมบูรณ์

รูปที่ 4.8 แสดงน้ำหนักโมเลกุลที่วิเคราะห์จาก GPC ของ GlyPLA-*co*-BHET แต่ละชุดที่มีการผสม BHET ในปริมาณ 0 - 35% โดยโมล ผลที่วิเคราะห์ได้ของชุดการทดลองที่ 1 และ 3 แสดงให้เห็นว่าการใส่ BHET เข้าไปส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่ได้สูงขึ้น นอกจากนี้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที เหมาะสมต่อการเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6 และ BHET มากกว่าที่ 175 องศาเซลเซียส 10 นาที สำหรับการทดลองในชุดที่ 2 ซึ่งใช้สารตั้งต้นในปริมาณสูงถึง 20 กรัม จะพบว่า BHET ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6 และ BHET

ก)



ข)



รูปที่ 4.8 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) (ก) และ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Mw) (ข) จากเทคนิค GPC ที่สัมพันธ์กับปริมาณของ BHET (ร้อยละโดยโมล) ของ GlyPLA-*co*-BHET แต่ละชุด (ตารางที่ 4.5)

4.2.2 PBA-*co*-BHET

เมื่อทดลองเชื่อมต่อโซ่ PBA และ BHET ที่สัดส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที ด้วย MDI โดยใช้สัดส่วน OH:NCO ที่เหมาะสมของแต่ละสารตั้งต้น คือ PBA ใช้ OH:NCO = 1:0.6 และ BHET ใช้ OH:NCO = 1:1 จากตารางที่ 4.6 ซึ่งแสดงน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ P_x-B_y (x คือ ร้อยละโดยโมลของ PBA-diol และ y คือ ร้อยละโดยโมลของ BHET) พอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่ากรณีของ 100% PBA (P_{100}-B_0) จากการทดลองเตรียม GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ทำให้สรุปได้ว่า BHET ซึ่งเตรียมได้จากการรีไซเคิลทางเคมีของ PET มีความบริสุทธิ์มากพอและสามารถช่วยเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของสารเชื่อมต่อโซ่ที่เตรียมได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับ PBA-diol ทางการค้า

4.2.3 GlyPLA-*co*-PBA

เมื่อทดลองเชื่อมต่อโซ่ GlyPLA6 และ PBA ที่สัดส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที ด้วย MDI โดยใช้สัดส่วน OH:NCO ที่เหมาะสมของแต่ละสารตั้งต้น คือ GlyPLA6 ใช้ OH:NCO = 1:1 และ PBA ใช้ OH:NCO = 1:0.6 ผลิตภัณฑ์ G_x-P_y (x คือ ร้อยละโดยโมลของ GlyPLA6 และ y คือ ร้อยละโดยโมลของ PBA-diol) ที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลดังแสดงในตารางที่ 4.7 ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเติม GlyPLA ไม่สามารถเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลให้แก่ PBA ซึ่งตรงข้ามกับกรณีที่เติม BHET นอกจากนี้หากพิจารณาน้ำหนักโมเลกุลของ G_0-P_{100} (ตารางที่ 4.7) เปรียบเทียบ P_{100}-B_0 (ตารางที่ 4.6) และ L-P-07 (ตารางที่ 4.1) ซึ่งเตรียมด้วยภาวะที่เหมือนกันทุกประการด้วย 100% PBA ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่กลับมีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันค่อนข้างมาก ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าการควบคุมปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ระหว่างไดออลและไดไอโซไซยาเนตนั้นค่อนข้างยาก ทั้งนี้เป็นผลจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายนั่นเอง อย่างไรก็ดีหากเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ GlyPLA จะพบว่า PBA-diol ทางการค้ายังมีประสิทธิภาพของการเชื่อมต่อโซ่ด้วย MDI ที่สูงกว่าอย่างมาก ทั้งนี้เชื่อว่าอาจเป็นผลเนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลที่ต่างกันของ GlyPLA6 และ PBA-diol รวมถึงอาจเป็นผลจากความบริสุทธิ์ของสารที่เตรียมได้จากการไกลโคลิซิส PLA อีกด้วย

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ PBA-*co*-BHET

ชื่อ	สัดส่วน* PBA : BHET (ร้อยละโดยโมล)	GPC	
		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
P_{100}-B_{0}	100 : 0	48,000	110,500
P_{80}-B_{20}	80 : 20	67,300	328,200
P_{65}-B_{35}	65 : 35	69,500	203,700
P_{50}-B_{50}	50 : 50	N/A	N/A
P_{35}-B_{65}	35 : 65	N/A	N/A
P_{20}-B_{80}	20 : 80	N/A	N/A

<u>หมายเหตุ</u> * ปริมาณ BHET ตั้งแต่ร้อยละ 50 โดยโมลขึ้นไป ไม่สามารถคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC เนื่องจากไม่สามารถละลายใน THF ได้สมบูรณ์

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA-*co*-PBA

ชื่อ*	อัตราส่วน GlyPLA6 : PBA (ร้อยละโดยโมล)	GPC	
		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
G_{100}-P_{0}	100 : 0	15,000	26,800
G_{80}-P_{20}	80 : 20	11,000	18,500
G_{65}-P_{35}	65 : 35	11,700	20,200
G_{50}-P_{50}	50 : 50	14,700	29,300
G_{35}-P_{65}	35 : 65	16,100	30,600
G_{20}-P_{80}	20 : 80	22,600	47,800
G_{0}-P_{100}	0 : 100	26,100	78,300

4.3 พอลิแล็กทิกแอซิด-บิวทิลีนแอดิเพต-เอทิลีนเทเรฟแทเลตเทอร์พอลิเมอร์ (GlyPLA-PBA-BHET terpolymer)

จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างแอลิแฟติกและแอโรแมติกโคพอลิเอสเทอร์ (GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET) ที่ผ่านมา พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ร่วมสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของ BHET เพิ่มขึ้น แต่ทั้งนี้สามารถวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลได้เมื่อสัดส่วนของ BHET ไม่เกินร้อยละ 35 โดยโมล ดังนั้นในการสังเคราะห์เทอร์พอลิเมอร์จากสารตั้งต้นทั้งสามชนิด คือ GlyPLA6, PBA-diol, และ BHET ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที จึงกำหนดปริมาณของ BHET ที่ร้อยละ 35 โดยโมล และปรับเปลี่ยนสัดส่วนระหว่าง GlyPLA6 และ PBA-diol รวมถึงคำนวณปริมาณ MDI ที่ใช้จากสัดส่วนร้อยละโดยโมลของ OH:NCO ที่เหมาะสมแต่ละชนิด เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์พอลิเมอร์ G_x-P_y-B_z (x, y และ z คือ ร้อยละโดยโมลของ GlyPLA6, PBA-diol และ BHET ตามลำดับ) กับ GlyPLA-*co*-BHET (G_{65}-B_{35}-03) และ PBA-*co*-BHET (P_{65}-B_{35}) ที่แสดงในตารางที่ 4.8 พบว่าเทอร์พอลิเมอร์ทั้งหมดจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิเมอร์ร่วมของทั้งสองชนิดอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเป็นไปได้ว่าถึงแม้เราจะคำนวณสัดส่วนของ OH:NCO ที่เหมาะสมของแต่ละสารตั้งต้น แต่ในการเกิดปฏิกิริยาจริงสารตั้งต้นแต่ละชนิดมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับ MDI ไม่เท่ากัน หมู่ไฮดรอกซิลของสารตั้งต้นที่มีความว่องไวมากกว่าอาจไปทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตทั้งสองข้างอย่างรวดเร็ว ทำให้หมู่ปลายทั้งสองข้างเป็นหมู่ไอโซไซยาเนต จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพของการเชื่อมต่อโซ่ด้อยลง

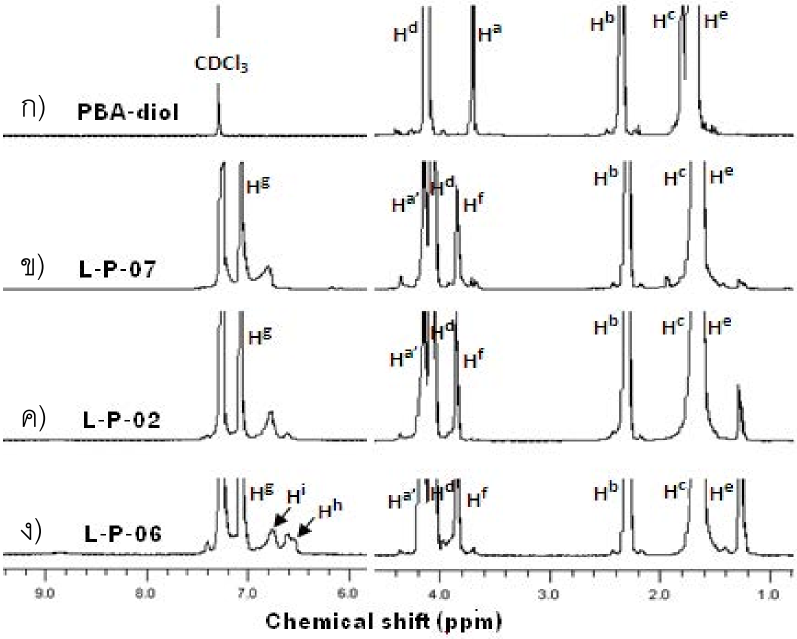
ตารางที่ 4.8 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ GlyPLA-PBA-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA : PBA โดยกำหนด BHET ที่ร้อยละ35 โดยโมล

ชื่อ*	สัดส่วน GlyPLA6 : PBA (ร้อยละโดยโมล)	GPC	
		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
G_{65}-B_{35}-03	-	15,700	27,800
G_{75}-P_{25}-B_{35}	75 : 25	8,300	14,500
G_{50}-P_{50}-B_{35}	50 : 50	8,100	14,800
G_{25}-P_{75}-B_{35}	25 : 75	9,600	18,200
P_{65}-B_{35}	-	69,500	203,700

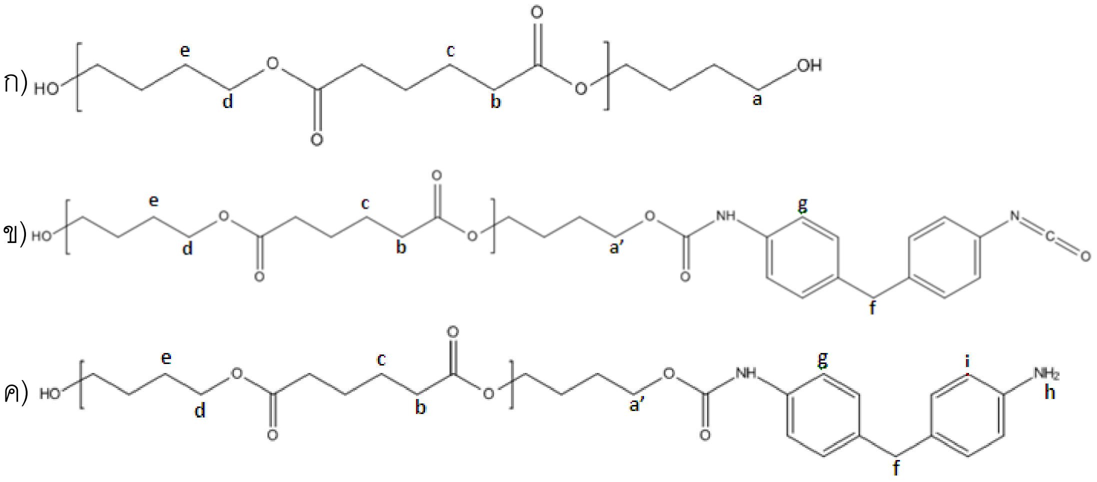
4.4 โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นชนิดเดียว

4.4.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า

รูปที่ 4.9 แสดง ^{1}H-NMR สเปกตราของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า (PBA-diol) เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ L-P-02, L-P-06 และ L-P-07 ซึ่งมีค่า Mn เป็น 12,000 5,500 และ 57,600 กรัม/โมล ตามลำดับ ผลของ ^{1}H-NMR ทำให้เชื่อว่าโครงสร้างทางเคมีของ PBA-diol และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol จะมีโครงสร้างเคมีที่แตกต่างกันดังรูปที่ 4.10 เมื่อพิจารณา ^{1}H-NMR สเปกตรัมของ PBA-diol สัญญาณเมทิลีนโปรตอนในหน่วยซ้ำที่เกิดจากบิวเทนไดออลจะปรากฏที่ ~4.07 ppm (-$CH_2C\boldsymbol{H_2}$-O-C=O-; H^d) และ ~1.63 ppm (-$C\boldsymbol{H_2}CH_2$-O-C=O-; H^e) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณเมทิลีนโปรตอน H^a ที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ที่ ~3.65 ppm (-$CH_2C\boldsymbol{H_2}$-OH) สำหรับสัญญาณเมทิลีนโปรตอนในหน่วยซ้ำที่เกิดจากแอดิเพตจะปรากฏที่ตำแหน่ง ~2.30 ppm (-$CH_2C\boldsymbol{H_2}$-C=O-O; H^b) และ ~1.67 ppm (-$C\boldsymbol{H_2}CH_2$-C=O-O; H^c) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ L-P-x (รูปที่ 4.9ข-ง) จะพบสิ่งที่แตกต่างจากกรณี PBA-diol คือไม่พบสัญญาณ H^a แต่พบสัญญาณโปรตอน $H^{a'}$ เพิ่มเติมที่ตำแหน่ง ~4.15 ppm ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ PBA-diol กับ MDI จากการพิจารณาพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณเมทิลีนโปรตอน $H^{a'}$ พบว่า L-P-07 มีปริมาณน้อยกว่า ซึ่งขัดแย้งกับน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ อย่างไรก็ดีเมื่อพิจารณาสเปกตราของ L-P-02 และ L-P-06 อย่างละเอียด พบว่าผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะปรากฏสัญญาณโปรตอน H^h และ H^i เพิ่มเติมที่ตำแหน่ง ~6.61 ppm และ ~6.75 ppm ตามลำดับ จากการทำนายด้วยโปรแกรม ChemBioDraw Ultra 12.0 คาดว่าเป็นสัญญาณของหมู่แอมีน (-NH_2) และมีทายน์โปรตอนในวงแอโรแมติกที่ต่อกับหมู่แอมีน ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลจากหมู่ไอโซไซยาเนตที่ทำปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นในบรรยากาศ โดยเห็นได้ชัดใน L-P-06 ที่สังเคราะห์ด้วยสัดส่วน OH:NCO เป็น 1:1.4 สำหรับสัญญาณโปรตอน H^f และ H^g ที่ตำแหน่ง ~3.85 ppm และ ~7.01 ppm นั้นเป็นผลจากเมทิลีนโปรตอนและมีทายน์โปรตอนในวงแอโรแมติกของ MDI ทั้งนี้โปรตอน H^f และ H^g ของ MDI ที่ไม่ทำปฏิกิริยาจะไม่แตกต่างจาก MDI ที่เชื่อมต่อกับ PBA-diol ด้วยพันธะยูรีเทนนัก อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่นี้ไม่ปรากฏสัญญาณโปรตอนของพันธะยูรีเทน (-N*H*COO-) ซึ่งควรปรากฏที่ตำแหน่ง ~9.15 ppm และเป็นที่น่าสังเกตว่า L-P-x ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำยังปรากฏสัญญาณโปรตอนเพิ่มที่ ~1.2 ppm โดยพบว่าเป็นสัญญาณเมทิลโปรตอนของเอทานอลที่ตกค้างจากขั้นตอนการตกตะกอนของผลิตภัณฑ์

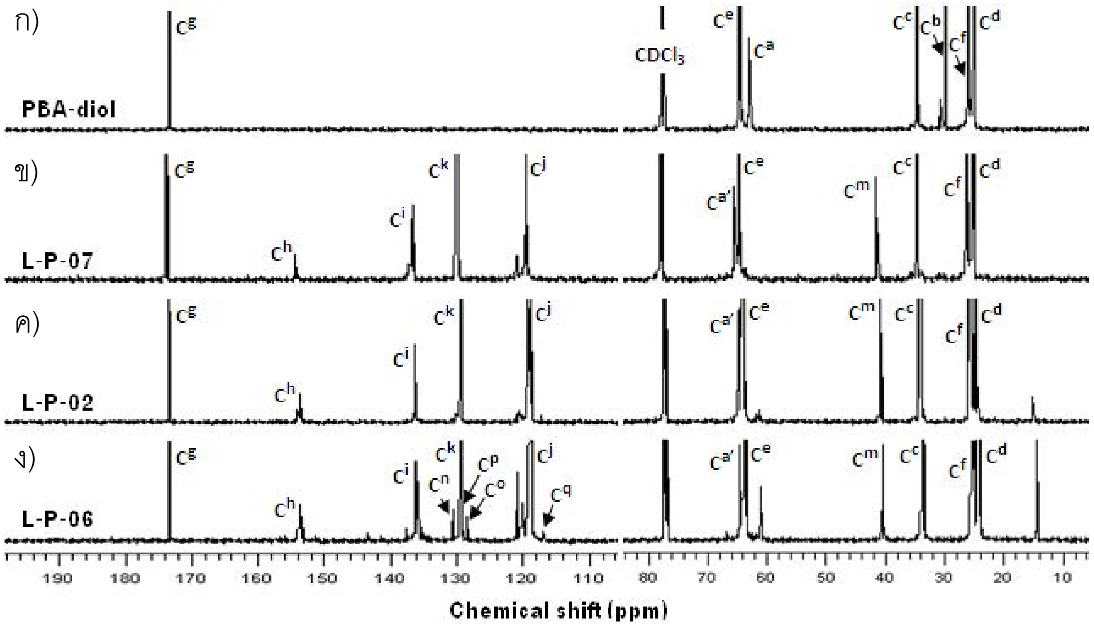


รูปที่ 4.9 ^{1}H-NMR สเปกตราของ PBA-diol (ก) และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ L-P-07 (ข), L-P-02 (ค) และ L-P-06 (ง)

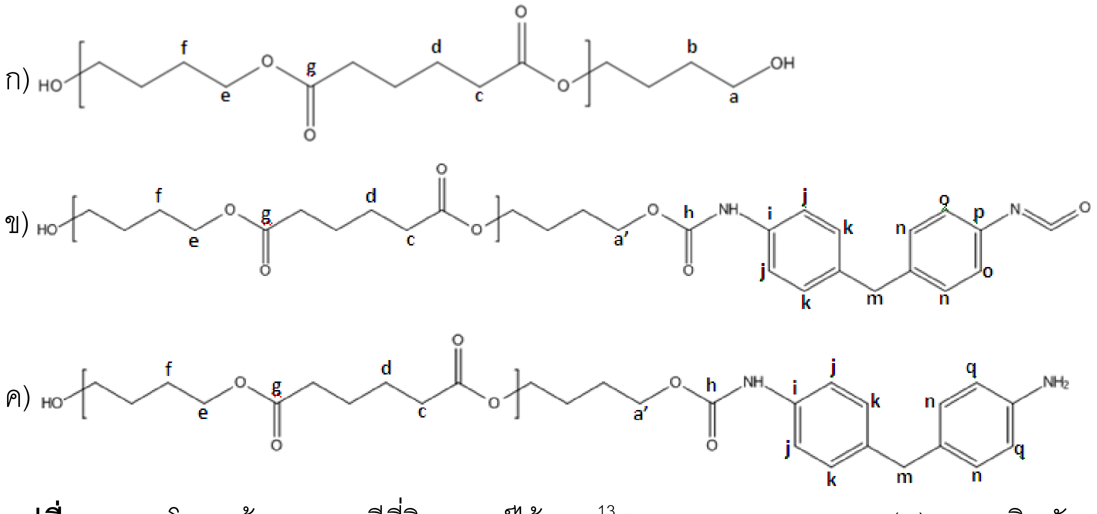


รูปที่ 4.10 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{1}H-NMR ของ PBA-diol (ก) และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol (ข-ค)

รูปที่ 4.11 แสดง ^{13}C-NMR สเปกตราของ PBA-diol เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ใน ^{13}C-NMR สเปกตรัมของ PBA-diol (รูปที่ 4.11ก) ปรากฏสัญญาณคาร์บอนิล C^g ที่ตำแหน่ง~173.32 ppm (-CH_2-***C***=O-O-) สัญญาณเมทิลีนคาร์บอนในหน่วยซ้ำ (C^e และ C^f) และที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ (C^a และ C^b) ซึ่งเกิดจากบิวเทนไดออลที่ตำแหน่ง ~64.14 ppm (-CH_2***C***H_2-O-C=O-) ~25.03 ppm (-***C***H_2CH_2-O-C=O-) ~62.16 ppm (-CH_2***C***H_2-OH) และ ~29.03 ppm (-***C***H_2CH_2-OH) ตามลำดับ ในขณะที่สัญญาณเมทิลีนคาร์บอนในหน่วยซ้ำที่เกิดจากแอดิเพตพบที่ตำแหน่ง ~33.76 ppm (-CH_2***C***H_2-C=O-O-; C^c) และ ~24.27 ppm (-***C***H_2CH_2-C=O-O-; C^d) เมื่อพิจารณาสเปกตราของผลิตภัณฑ์ L-P-x (รูปที่ 4.11 ข-ง) จะพบความแตกต่างจากของ PBA-diol (รูปที่ 4.11ก) ทั้งในช่วงคาร์บอนิลคาร์บอนและเมทิลีนคาร์บอน เมื่อพิจารณาสัญญาณในช่วงเมทิลีนคาร์บอนพบความแตกต่างดังนี้ ใน L-P-x ไม่ปรากฏ C^a และ C^b แต่พบ $C^{a'}$ ที่ตำแหน่ง ~64.56 ppm ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ PBA-diol กับ MDI รวมถึงพบ C^m ที่ตำแหน่ง ~40.41 ppm ซึ่งเกิดจากเมทิลีนคาร์บอนใน MDI โดยในช่วงของคาร์บอนิลนั้นนอกจาก C^g แล้ว ยังปรากฏสัญญาณของ -NH***C***OO- (C^h) ~153.61 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณสำคัญที่แสดงถึงพันธะยูรีเทนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ นอกจากนี้ยังพบสัญญาณคาร์บอนที่ตำแหน่งต่างๆ ได้แก่ ~135.97 ppm (C^i), ~118.80 ppm (C^j) และ ~129.32 ppm (C^k) ซึ่งเป็นสัญญาณของมีทายน์คาร์บอนในวงแอโรแมติกของ MDI (รูปที่ 4.12ข-ค) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ สำหรับ L-P-06 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ด้วยสัดส่วน OH:NCO เป็น 1:1.4 จะพบสัญญาณคาร์บอนเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง ~129.73 ppm (C^n), ~128.48 ppm (C^o) และ ~129.29 ppm (C^p) (รูปที่ 4.11ง) โดยเชื่อว่าสัญญาณดังกล่าวเป็นสัญญาณมีทายน์คาร์บอนในวงแอโรแมติกของ MDI ด้านที่มีหมู่ปลายเป็นไอโซไซยาเนต นอกจากนี้ยังพบสัญญาณมีทายน์คาร์บอน (C^q) ที่ตำแหน่ง ~117.00 ppm ซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างของ MDI ที่ทำปฏิกิริยากับน้ำ (ความชื้น) ผลของ ^{13}C-NMR สอดคล้องกับ ^{1}H-NMR และยืนยันได้ว่าน้ำหรือความชื้นก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งเห็นได้ชัดเมื่อเลือกใช้สัดส่วนของ MDI ที่มากเกินไป ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของ L-P-x มีค่าไม่สูง



รูปที่ 4.11 ^{13}C-NMR สเปกตราของ PBA-diol (ก) และ ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ L-P-07 (ข), L-P-02 (ค) และ L-P-06 (ง)

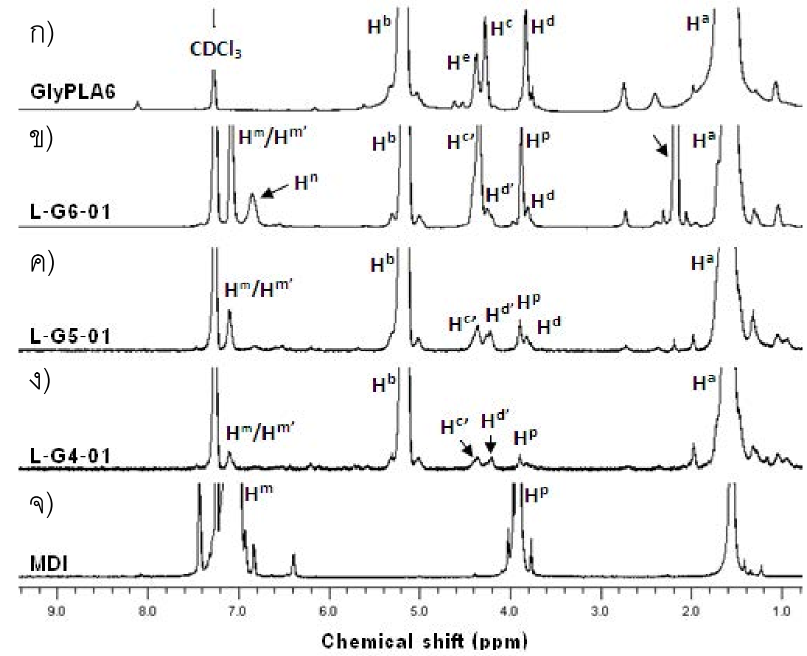


รูปที่ 4.12 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C-NMR ของ PBA-diol (ก) และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol (ข-ค)

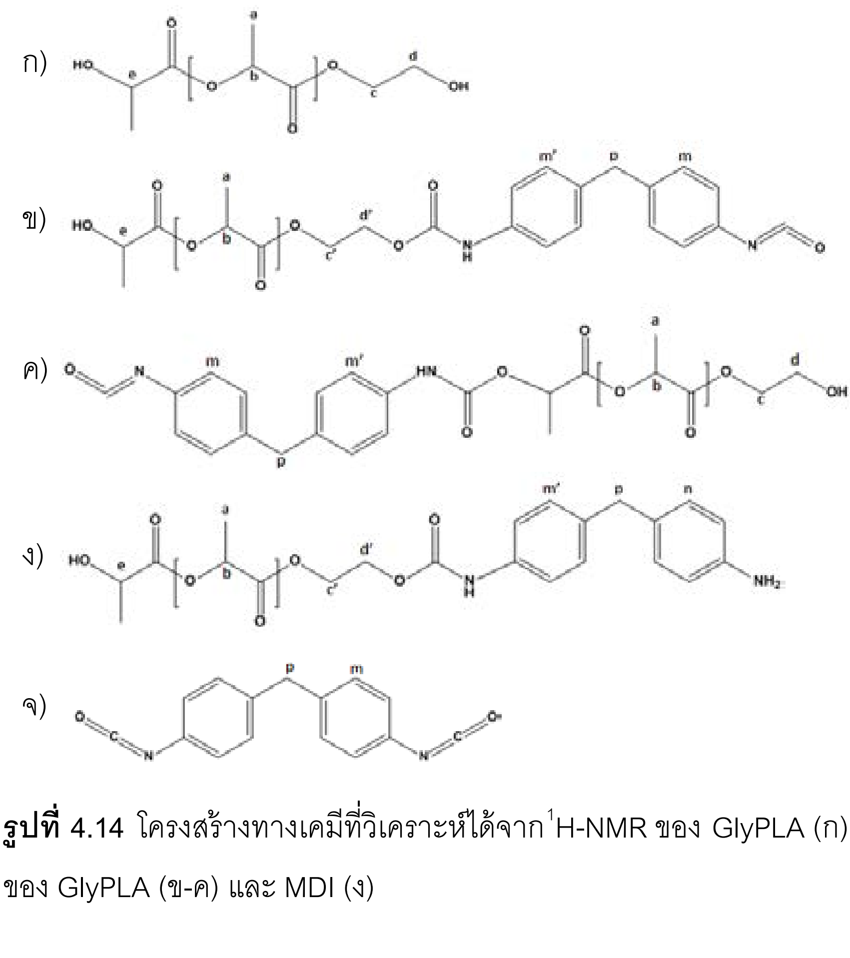
4.4.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด

จาก ^{1}H-NMR สเปกตราของ GlyPLA6 เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ L-G6-01, L-G5-01 และ L-G4-01 (รูปที่ 4.13) สัญญาณเมทิลโปรตอนที่ ~1.54 ppm (H^a) และมีทายน์โปรตอนที่ ~5.14 ppm (H^b) ซึ่งเกิดจากหน่วยซ้ำของแล็กทิกแอซิดปรากฏทั้งในสเปกตรัมของ GlyPLA6 และผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA ในขณะที่สัญญาณเมทิลีนโปรตอนที่ ~4.23 ppm (H^c), ~3.78 ppm (H^d) และสัญญาณมีทายน์โปรตอนที่ ~4.34 (H^e) ปรากฏชัดเจนเฉพาะสเปกตรัมของ GlyPLA6 (รูปที่ 4.13ก) เนื่องจากเป็นส่วนของเอทิลีนไกลคอลและแล็กทิกแอซิดที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ของ GlyPLA (รูปที่ 4.14ก) ดังนั้นผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ L-Gx-y (รูปที่ 4.14ข-ค) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ GlyPLA กับหมู่ไอโซไซยาเนตของ MDI (รูปที่ 4.14จ) จึงมีความเข้มของสัญญาณโปรตอน H^c, H^d และ H^e ลดลง แต่ปรากฏสัญญาณเมทิลีนโปรตอนที่ ~4.32 ppm (-C$\boldsymbol{H_2}$CH_2-O-C=O-NH-; $H^{c'}$) และ ~4.21 ppm (-CH_2C$\boldsymbol{H_2}$-O-C=O-NH-; $H^{d'}$) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณเมทิลีน (H^p) และมีทายน์ (H^m และ $H^{m'}$) โปรตอนของส่วนที่เกิดจาก MDI ที่ ~3.86 ppm และ~7.1-7.3 ppm ตามลำดับ สำหรับ L-G6-01 พบสัญญาณโปรตอนเพิ่มเติมที่ ~6.82 ppm (H^n) โดยคาดว่าเป็นสัญญาณของมีทายน์โปรตอนในวงแอโรแมติกที่เปลี่ยนแปลงของ MDI เมื่อหมู่ไอโซไซยาเนตทำปฏิกิริยากับความชื้น (รูปที่ 4.14ง)เช่นเดียวกับที่พบในกรณีของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol (รูปที่ 4.9 ง) และสัญญาณโปรตอนที่ ~2.13 ppm นั้นยังไม่สามารถระบุชนิดของสัญญาณได้

เมื่อทำการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้พีคที่ได้จากการอินทิเกรตสัญญาณโปรตอนของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ (รูปที่ 4.13ข-ง) พบว่าสัญญาณโปรตอน $H^{c'}$, $H^{d'}$, $H^{m'}$ และ H^p ของ L-G6-01 จะมีปริมาณมากกว่า L-G5-01 และ L-G4-01 ตามลำดับ ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4.3) ที่ระบุว่า L-G6-01 มีร้อยละน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นสูงที่สุด แม้ว่าผลดังกล่าวจะสอดคล้องกับประสิทธิภาพการเชื่อมต่อโซ่ที่แตกต่างกันของ GlyPLA ต่างๆ แต่ด้วยน้ำหนักโมเลกุลของ GlyPLA6 < GlyPLA5 < GlyPLA4 ดังนั้นการสังเกตพบปริมาณ $H^{c'}$, $H^{d'}$, $H^{m'}$ และ H^p ที่สูงกว่าใน L-G6-01 จึงอาจสัมพันธ์กับปัจจัยดังกล่าวด้วย จึงอาจไม่สรุปได้อย่างแน่ชัดว่าเป็นผลของประสิทธิภาพการเชื่อมต่อโซ่



รูปที่ 4.13 ^{1}H-NMR สเปกตราของ ของ GlyPLA6 (ก), L-G6-01 (ข), L-G5-01 (ค), L-G4-01 (ง) และ MDI (จ)

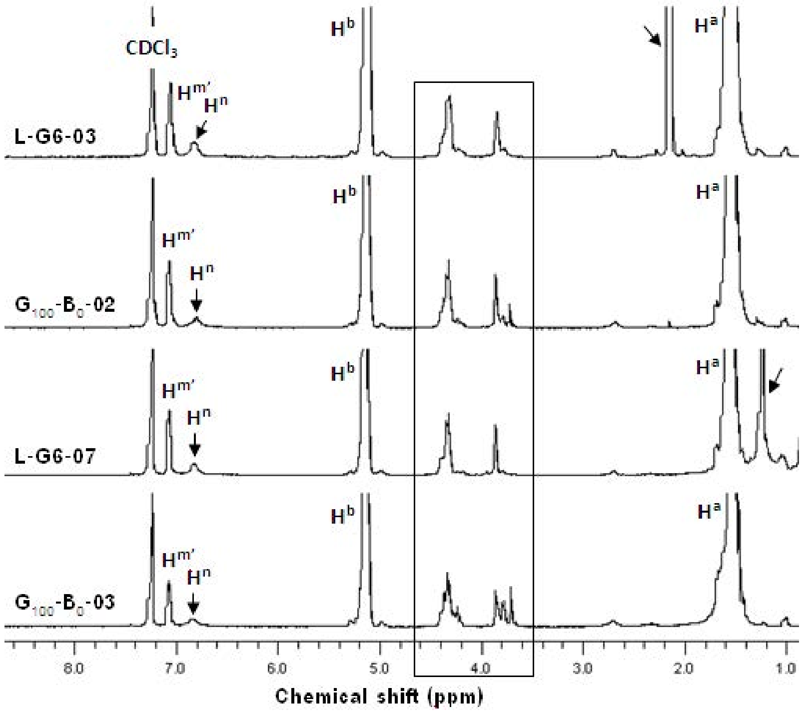


รูปที่ 4.14 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก^{1}H-NMR ของ GlyPLA (ก), ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA (ข-ค) และ MDI (ง)

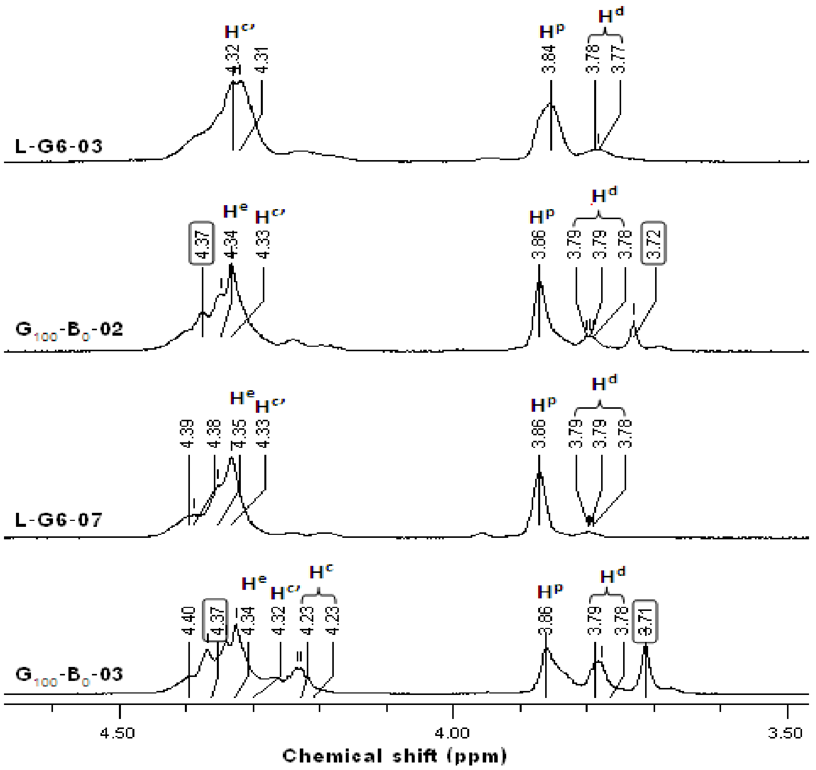
เนื่องด้วยประสิทธิภาพการเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA ด้อยกว่า PBA-diol มาก ดังนั้นหากสามารถวิเคราะห์ปฏิกิริยาข้างเคียงที่ขัดขวางการเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA ได้ ย่อมเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนา GlyPLA ให้มีคุณภาพที่เหมาะสมต่อไปได้ ดังนั้นจึงทำการวิเคราะห์โครงสร้างของ L-G6-03 (Mn~14,200 กรัม/โมล) เปรียบเทียบกับ G_{100}-B_0-02 (Mn~8,800 กรัม/โมล) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6 ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส 10 นาที รวมถึงเปรียบเทียบระหว่าง L-G6-07 (Mn~14,600 กรัม/โมล) และ G_{100}-B_0-03 (Mn~10,300 กรัม/โมล) ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที เช่นเดียวกัน

สัญญาณโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของการเชื่อมต่อโซ่ได้แก่ H^c, H^d, H^e, $H^{c'}$ และ $H^{d'}$ ซึ่งอยู่ระหว่าง 3.5 - 4.5 ppm แต่ด้วยความเข้มสัญญาณที่ค่อนข้างต่ำเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.15ก ที่แสดง ^{1}H-NMR สเปกตราของ L-G6-03 และ L-G6-07 เปรียบเทียบกับ G_{100}-B_0-02 และ G_{100}-B_0-03 จึงขยายภาพในช่วงดังกล่าว จากรูปที่ 4.15ข พบสัญญาณโปรตอน H^c, H^d และ H^e ที่แสดงถึงหมู่ปลายที่ไม่ทำปฏิกิริยาปรากฏในทุกผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ดีผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าอย่าง G_{100}-B_0-02 และ G_{100}-B_0-03 มีแนวโน้มว่าความเข้มของสัญญาณ H^c และ H^d มากกว่าซึ่งแสดงถึงปลายด้านที่เป็นเอทิลีนไกลคอลของ GlyPLA ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ดีเมื่อพิจารณาความเข้มของ H^e พบว่า G_{100}-B_0-02 มีความเข้มมากกว่าของ L-G6-03 แต่ในกรณีของ G_{100}-B_0-03 กลับมีความเข้มน้อยกว่า L-G6-07 ทั้งนี้อาจเป็นผลของสัญญาณที่ซ้อนกัน จึงส่งผลต่อความแม่นยำในการหาพื้นที่ของพีคที่ปรากฏในช่วงดังกล่าว เนื่องจากเชื่อว่า H^n แสดงถึงปฏิกิริยาข้างเคียงที่ขัดขวางต่อการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ ดังนั้นจึงพิจารณา H^n/H^b และ H^n/H^p (ตารางที่ 4.9) แต่พบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงก็มีค่า H^n มากขึ้นด้วย ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า มี MDI ในโครงสร้างมากกว่า ดังนั้นจึงเหลือไอโซไซยาเนตที่ไม่ทำปฏิกิริยาที่สามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (รูปที่ 4.16) ได้น้อยกว่า ดังนั้นเมื่อไอโซไซยาเนตที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาถูกเปลี่ยนเป็นแอมีนถึงสามารถเกิดเป็นโครงสร้างยูเรียและไบยูเรต [20-21] ได้น้อยกว่า ส่งผลให้พบ H^n ถูกเปลี่ยนกลับไปเป็น $H^{m'}$ ได้น้อยกว่านั่นเอง

ก)



ข)



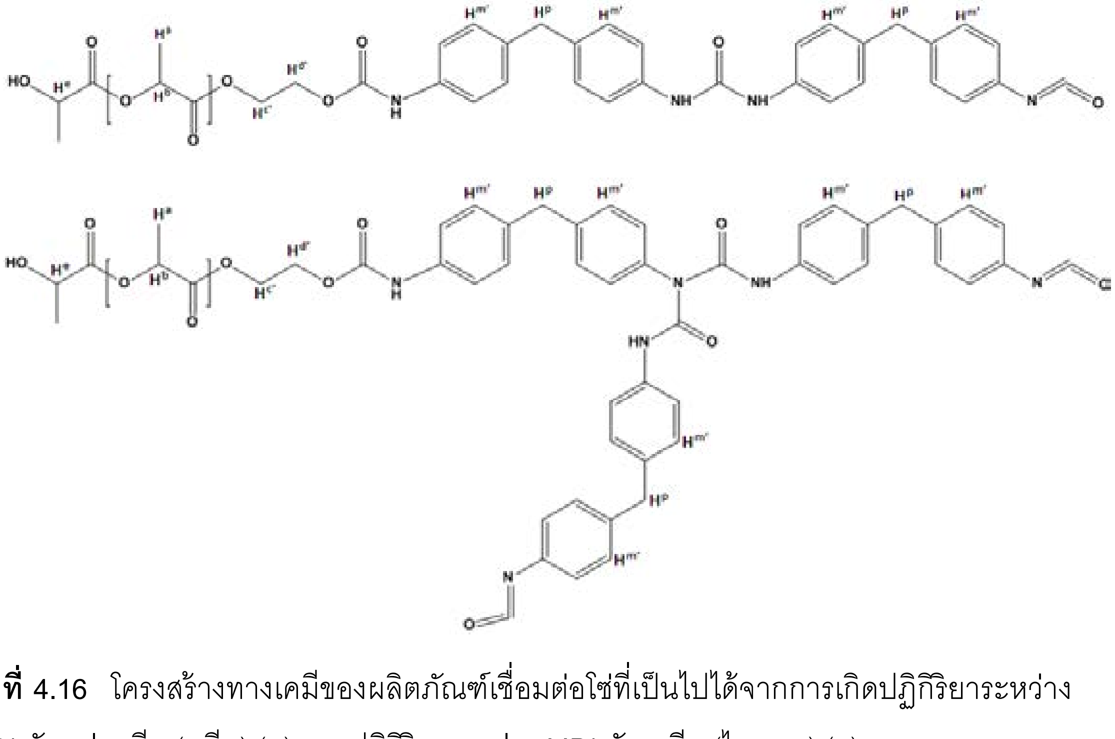
รูปที่ 4.15 [1]H-NMR สเปกตราของ L-G6-03, G_{100}-B_0-02, L-G6-07 และ G_{100}-B_0-03 (ก) และส่วนขยายของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวในช่วง 3.5 - 4.5 ppm (ข)

ตารางที่ 4.9 ค่าที่ได้จากการอินทิเกรตของสัญญาณโปรตอน H^n เทียบกับ H^b และ H^p

ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่	เทียบจาก H^b เป็น 1	เทียบจาก H^p เป็น 1
	H^n	H^n
L-G6-03	0.0380	0.732
G_{100}-B_0-02	0.0348	0.5758
L-G6-07	0.0399	0.7226
G_{100}-B_0-03	0.0257	0.5242

ก)

ข)



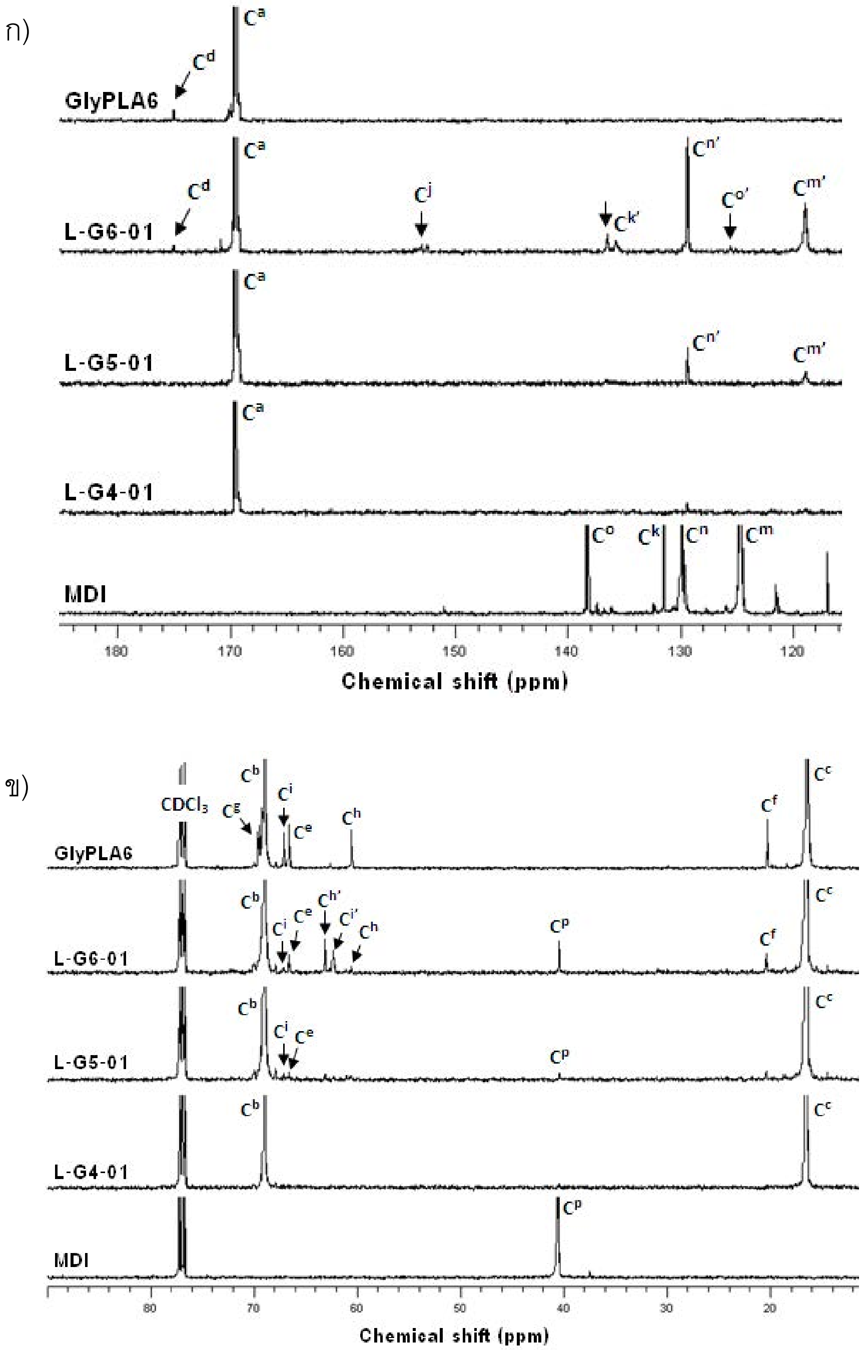
รูปที่ 4.16 โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่เป็นไปได้จากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับหมู่แอมีน (ยูเรีย) (ก) และปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับ ยูเรีย (ไบยูเรต) (ข)

รูปที่ 4.17 แสดง ^{13}C-NMR สเปกตราของ GlyPLA6, ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ (L-Gx-y) และ MDI เมื่อพิจารณาในช่วง 110 - 190 ppm (รูปที่ 4.17ก) พบว่าใน GlyPLA มีสัญญาณคาร์บอนปรากฏที่ ~169.56 (C^a) และ ~175.05 ppm (C^d) ซึ่งเชื่อว่าเป็นคาร์บอนิลในหน่วยซ้ำแล็กทิกแอซิดและที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ (รูปที่ 4.18ก) ตามลำดับ ในขณะที่คาร์บอนิลของไอโซไซยาเนตปรากฏที่ ~124.77 (C^m) และสัญญาณมีทายน์คาร์บอนในวงแอโรแมติกของ MDI (รูปที่ 4.18ง) จะปรากฏที่ ~131.44 (C^k) ~124.77 (C^m) ~129.87 (C^n) และ ~138.30 ppm (C^o) สำหรับผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไฮรอกซิลของ GlyPLA และ MDI อาจมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.18ข-ค ซึ่งจะส่งผลให้เกิดพันธะยูรีเทนในโครงสร้างของ L-Gx-y และเป็นผลให้มีทายน์คาร์บอน ($C^{k'}$, $C^{m'}$, $C^{n'}$ และ $C^{o'}$) ในวงแอโรแมติกของส่วน MDI ที่เกิดปฏิกิริยาปรากฏที่ตำแหน่งเปลี่ยนไป นอกจากนี้ยังควรพบ C^j ซึ่งเป็นผลจาก -NH*C*OO- ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.17ก จะเห็นได้ว่ามีเพียง L-G6-01 ที่ให้ผลสอดคล้องกับสมมติฐานข้างต้น โดยพบทั้งที่ ~135.70 ($C^{k'}$) ~118.88 ($C^{m'}$) ~129.36 ($C^{n'}$) ~127.78 ($C^{o'}$)และ ~153.04 ppm (C^j)

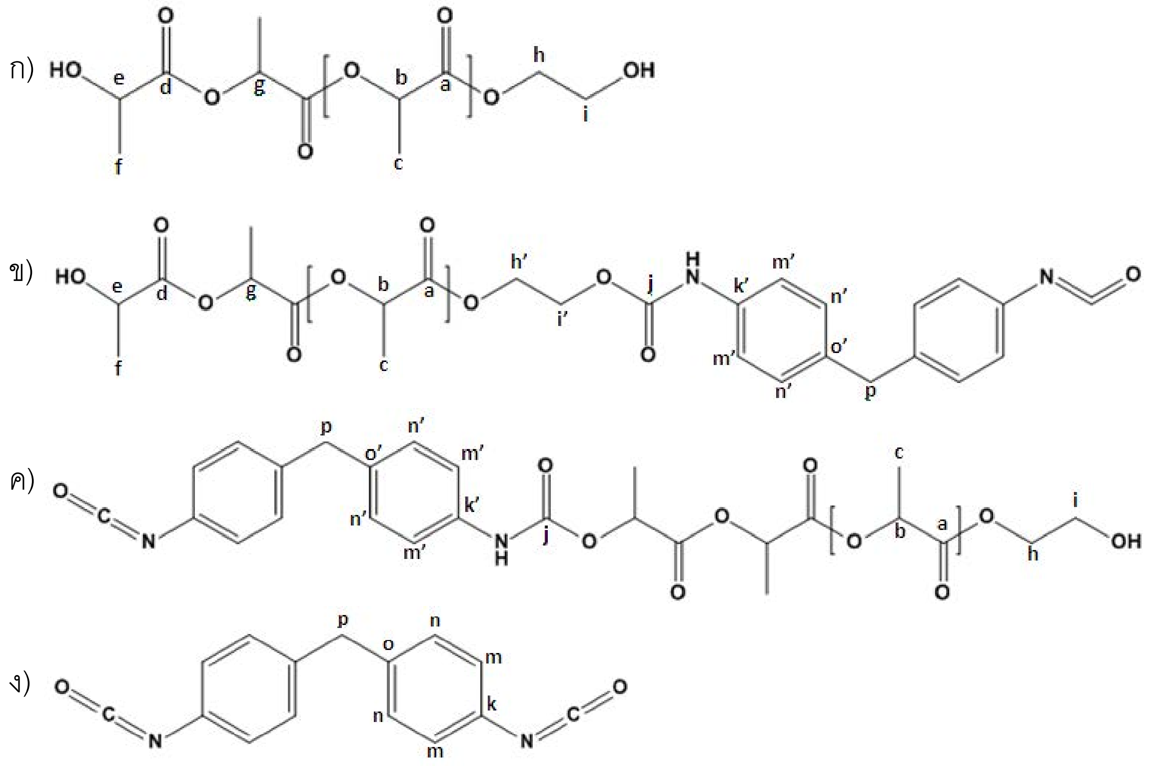
^{13}C-NMR สเปกตราในช่วง 10 - 90 ppm (รูปที่ 4.17ข) แสดงให้เห็นว่าใน GlyPLA6 จะปรากฏสัญญาณมีทายน์คาร์บอนของแล็กทิกแอซิดในหน่วยซ้ำ (C^b) ตำแหน่งปลายสายโซ่ (C^e) และก่อนปลายสายโซ่ (C^g) ที่ ~68.95 ~66.64 และ ~69.38 ppm ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบเมทิลคาร์บอนของแล็กทิกแอซิดในหน่วยซ้ำ (C^c) และปลายสายโซ่ (C^f) ที่ ~16.59 และ ~20.45 ppm ตามลำดับ จากโครงสร้างของ GlyPLA6 ที่แสดงพร้อมระบุตำแหน่งคาร์บอนต่างๆ ในรูปที่ 4.18ก นั้น สัญญาณเมทิลีนคาร์บอนที่เกิดจากเอทิลีนไกลคอลซึ่งปรากฏที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ด้านหนึ่งของ GlyPLA ปรากฏที่ ~60.65 ppm (C^h) และ~67.16 ppm (C^i) เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับ NMR สเปกตราของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ พบว่าใน L-Gx-y นั้นยังปรากฏสัญญาณเพิ่มเติมของเมทิลีนคาร์บอนที่ตำแหน่ง ~63.14 ppm ($C^{h'}$) และ ~62.35 ($C^{i'}$) ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลจากเอทิลีนไกลคอลที่ปลายสายโซ่ทำปฏิกิริยากับ MDI อีกทั้งยังพบสัญญาณเมทิลีนคาร์บอนที่อยู่ระหว่างวงแอโรแมติกของ MDI ที่ตำแหน่ง ~40.49 ppm (C^p)

แม้ว่าสัญญาณคาร์บอน C^j, $C^{k'}$, $C^{m'}$, $C^{n'}$, $C^{o'}$, $C^{h'}$ และ $C^{i'}$ ที่แสดงถึงการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ GlyPLA กับหมู่ไอโซไซยาเนตของ MDI จะปรากฏชัดเจนใน L-G6-01 ที่มีประสิทธิภาพการเชื่อมต่อโซ่มากที่สุด อีกทั้งเมื่อพิจารณารูปที่ 4.19 ซึ่งแสดง ^{13}C-NMR สเปกตราของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ L-G6-03 และ L-G6-07 เปรียบเทียบกับ G_{100}-B_0-02 และ G_{100}-B_0-03 ก็ยังพบความเข้มที่สูงกว่าของสัญญาณคาร์บอนเหล่านั้นในผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ

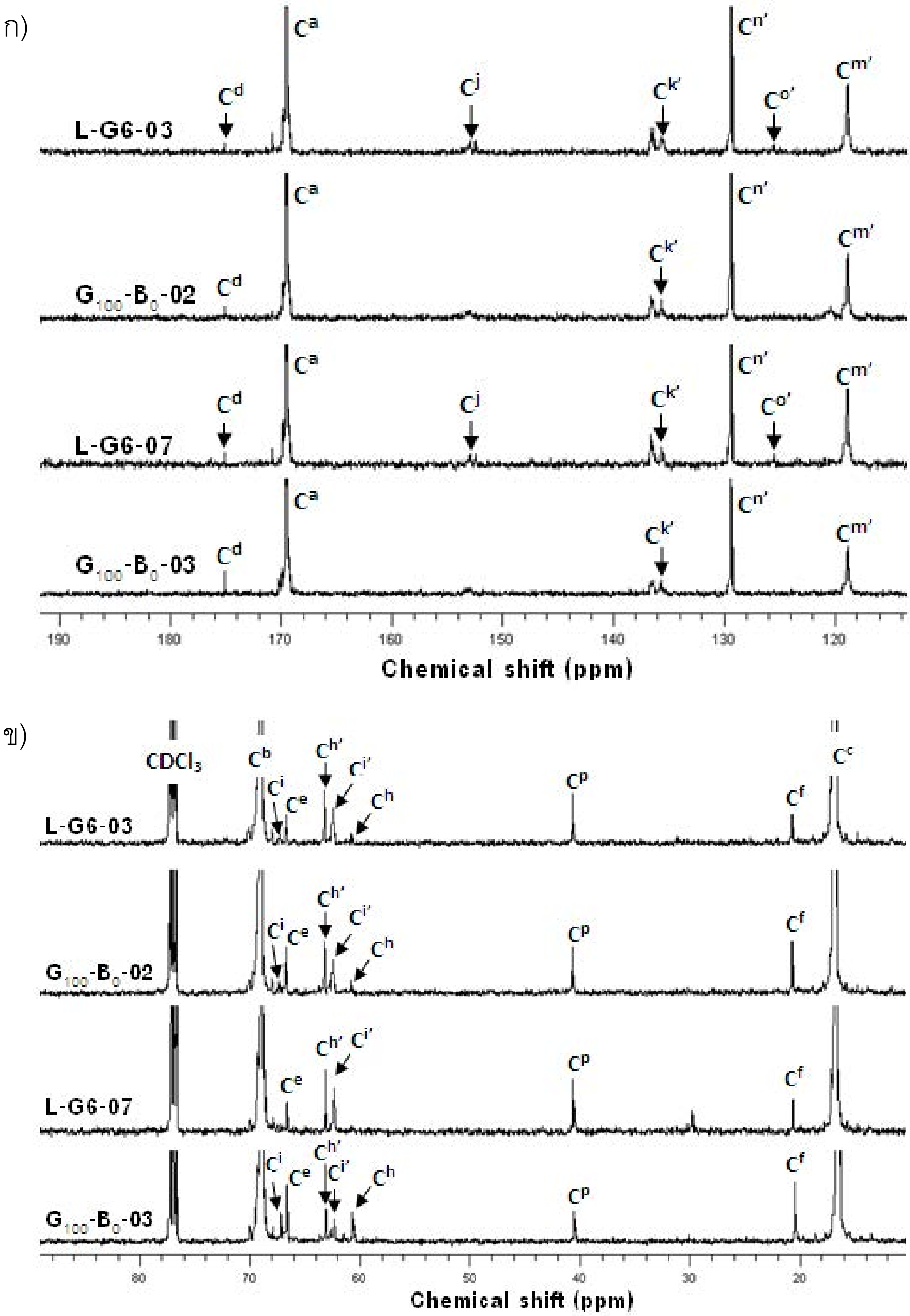
GlyPLA6 ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า แต่เมื่อพิจารณาความเข้มของ $C^{k'}$, $C^{m'}$, $C^{n'}$ และ $C^{o'}$ กลับพบว่า $C^{m'}$ และ $C^{n'}$ มีค่ามากกว่า $C^{k'}$ และ $C^{o'}$ ประกอบกับข้อมูลที่รายงานใน [22] จึงสรุปได้ว่า $C^{m'}$ และ $C^{n'}$ เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ก่อให้เกิดโครงสร้างของยูเรีย ไบยูเรต แอลโลฟาเนต และไอโซไซยานูเรต (รูปที่ 4.20) อีกด้วย เป็นที่น่าสังเกตว่าสัญญาณคาร์บอน C^{d}, C^{e}, C^{f}, C^{h} และ C^{i} ที่แสดงถึงหมู่ปลายสายโซ่ของ GlyPLA6 ที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยากับ MDI ก็ยังคงเหลืออยู่ในทุกผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ แต่จากการทดลองใช้ปริมาณ MDI ที่สูงขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของ L-Gx-y ต่างๆ ที่แสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 ก็ยังไม่เพิ่มขึ้นมากนัก จากผลของ ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR จึงเชื่อว่าความชื้นเป็นสาเหตุหลักที่ขัดขวางการเพิ่มประสิทธิภาพของการเชื่อมต่อโซ่ โดยเฉพาะในกรณีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ PLA



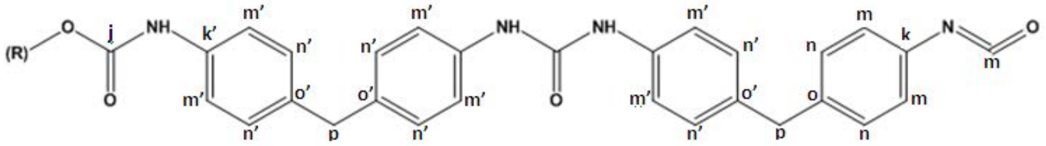
รูปที่ 4.17 ^{13}C-NMR สเปกตราของ GlyPLA6 และ MDI เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ (L-Gx-y) ในช่วง 110 - 190 ppm (ก) และในช่วง 10 - 90 ppm (ข)

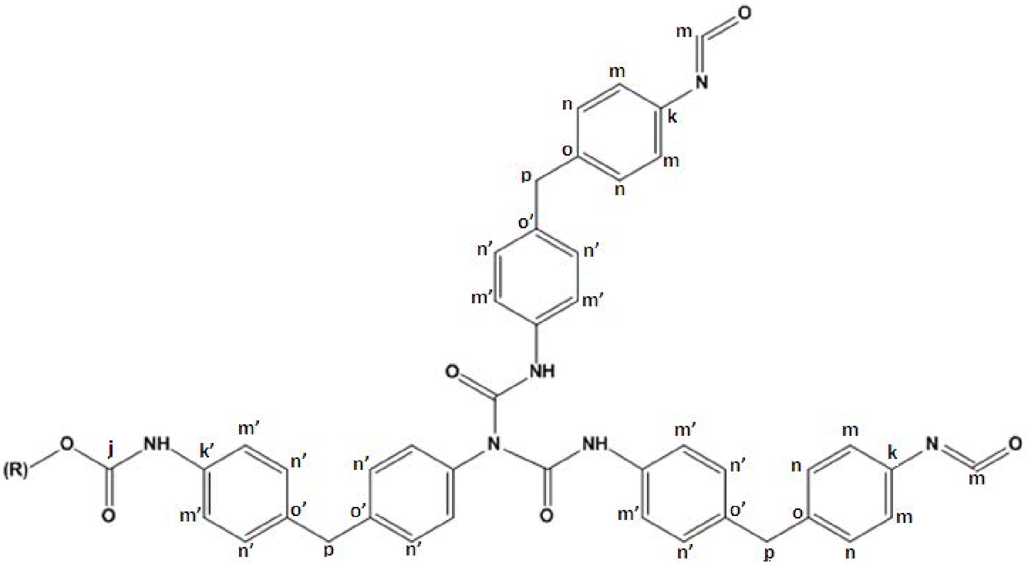


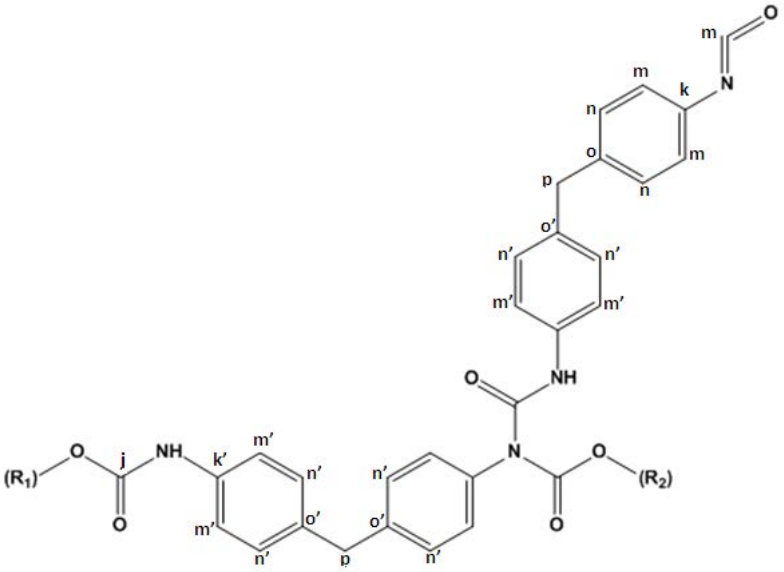
รูปที่ 4.18 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C-NMR ของ GlyPLA (ก), ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA (ข-ค) และ MDI (ง)

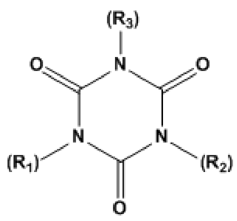


รูปที่ 4.19 ^{13}C-NMR สเปกตราของ L-G6-03, G_{100}-B_0-02, L-G6-07 และ G_{100}-B_0-03 ในช่วง 110 - 190 ppm (ก) และ 10 - 90 ppm (ข)

ก) 

ข) 

ค) 

ง) 

รูปที่ 4.20 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ โดยก่อให้เกิดโครงสร้างยูเรีย (ก) ไบยูเรต (ข) แอลโลฟาเนต (ค) และไอโซไซยานูเรต (ง)

FTIR ในรูปที่ 4.21 - 4.25 เป็นผลของ GlyPLA6 เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ได้แก่ L-G6-03, G_{100}-B_0-02, L-G6-07 และ G_{100}-B_0-03 ตารางที่ 4.10 ให้ข้อมูลของ vibration mode ที่สัมพันธ์กับแถบสัญญาณในช่วงความถี่ 1200 - 4000 cm^{-1} (รูปที่ 4.21 - 4.23) ซึ่งสังเกตพบความแตกต่างระหว่างผลิตภัณฑ์ก่อนและหลังเชื่อมต่อโซ่ดังนี้ ในผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่จะพบสัญญาณของ NH ได้อย่างชัดเจน แต่พบสัญญาณของ OH stretching ที่ต่ำกว่าของ GlyPLA6 ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลจาก OH end group ของ GlyPLA6 ทำปฏิกิริยากับ MDI นอกจากนี้หากพิจารณาบริเวณ C-H stretching เปรียบเทียบกับ GlyPLA6 จะพบว่าในผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ยังปรากฏ shoulder ระหว่าง 3050 - 3100 cm^{-1} ที่เกิดจาก CH aromatic อีกด้วย เนื่องจากแถบสัญญาณในช่วง 2250 - 2400 cm^{-1} เป็นผลจากการสั่นทั้งของ N=C=O และ CO_2 จึงไม่สามารถตัดสินได้แน่ชัดว่ามีไอโซไซยาเนตของ MDI ที่ยังเหลืออยู่หรือไม่

ตารางที่ 4.10 Vibration mode ในช่วงความถี่ 1200 - 4000 cm^{-1} (รูปที่ 4.21-4.23)

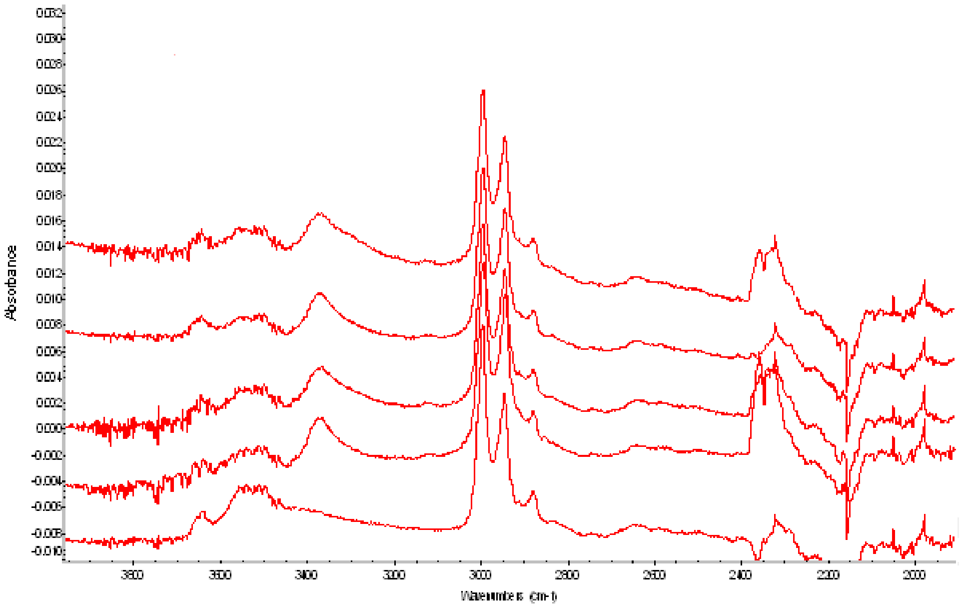
Vibration mode	Wavenumber (cm^{-1})
OH	3450 - 3700
N-H stretching	3300 - 3450
C-H stretching	2800 - 3050
N=C=O, CO_2	2250 - 2400
C=O stretching	1700 - 1800
Amide I	1600 - 1620
Amide II	1500 - 1520
Amide III	1400 - 1420
C-N amide III	1300 - 1320

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.22 ซึ่งแสดง FTIR สเปกตราของช่วง 1200 - 1900 cm^{-1} ประกอบกับข้อมูลในตารางที่ 4.10 พบว่าสัญญาณของ amide I, II, III และ C-N amide III จะปรากฏเฉพาะในผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ ในขณะที่สัญญาณของ C=O จะปรากฏในตัวอย่างทั้งหมด จากรูปที่ 4.23 ซึ่งแสดงภาพขยายในช่วง C=O stretching พบว่าบริเวณ shoulder 1770 - 1780 cm^{-1} เป็นผลของ C=O และบริเวณ 1740 - 1760 cm^{-1} เป็นผลของ H-bonded C=O ซึ่งพบในทุกตัวอย่าง ในขณะที่ shoulder 1700 - 1740 cm^{-1} ซึ่งเป็นผลของ C=O amide ปรากฏเฉพาะในผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ เมื่อพิจารณาบริเวณ H-bonded C=O ซึ่งปรากฏเป็น 2 พีคอย่างละเอียด จะสังเกตว่าสัดส่วนของพีคทั้งสองจะแตกต่างกันในแต่ละผลิตภัณฑ์ โดยพบว่า GlyPLA6 และผลิตภัณฑ์

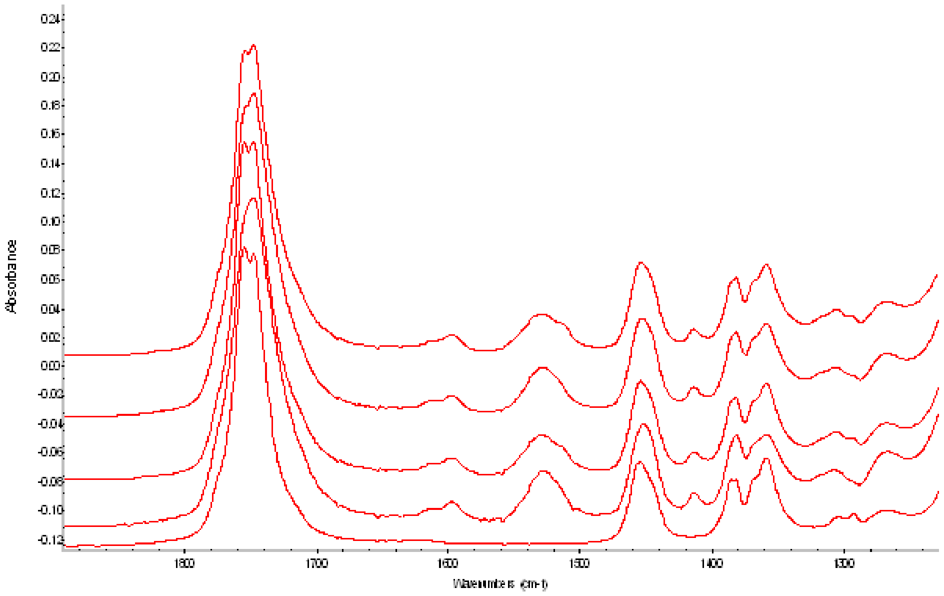
เชื่อมต่อโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยอย่าง G_{100}-B_0-02 และ G_{100}-B_0-03 มีสัดส่วนของ 1755 cm^{-1}/1745 cm^{-1} สูงกว่า L-G6-03 และ L-G6-07

เมื่อพิจารณาสัญญาณ C-O ในช่วงที่ 1150 -1230 cm^{-1} (รูปที่ 4.24) ซึ่งปรากฏที่ 1210 และ 1185 cm^{-1} พบว่าสัดส่วนของ 1185 cm^{-1}/1210 cm^{-1} จะสูงกว่าในผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่เนื่องด้วยมีพันธะเอไมด์เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย จาก FTIR สปกตราในช่วงที่ 650 - 1000 cm^{-1} (รูปที่ 4.25) พบว่าแถบสัญญาณบริเวณ 910-930, 850-880 และ 725-775 cm^{-1} เป็นผลจาก CH ในส่วนที่เป็นผลึก ซึ่งหากสัญญาณมีลักษณะเป็นพีคแคบและชัดเจนจะบ่งบอกว่ามีผลึกมากกว่า ดังนั้นสังเกตได้ว่าผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่มีปริมาณผลึกต่ำกว่าซึ่งสอดคล้องกับผลจาก DSC นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าสัญญาณของ p-disubstituted aromatic ยังปรากฏที่ 825 และ 780 cm^{-1} เฉพาะในผลิตภัณฑ์ต่อโซ่

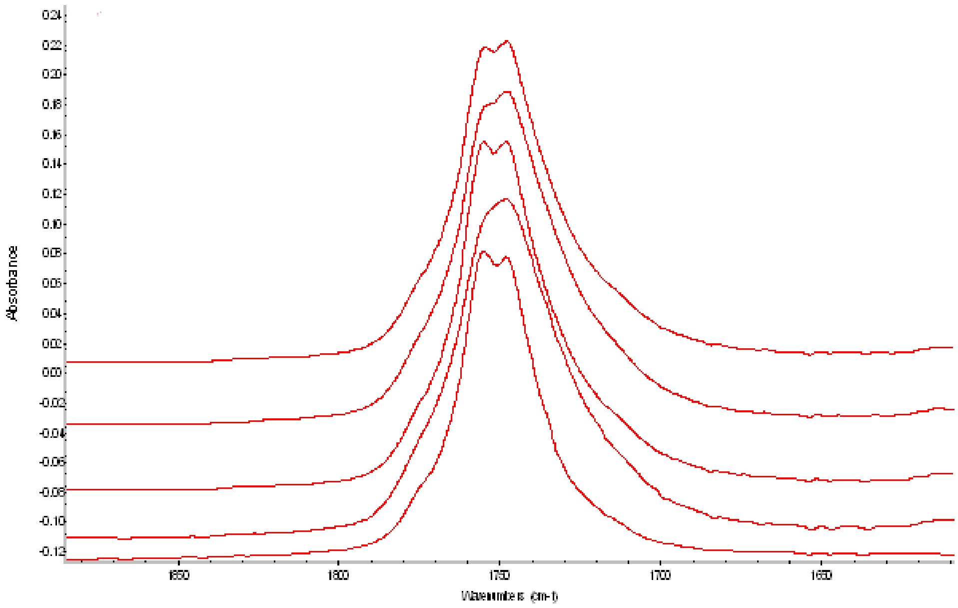
แม้ว่าผลของ FTIR แสดงให้เห็นความแตกต่างระหว่าง GlyPLA6 และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน แต่ก็ไม่สามารถวิเคราะห์ปฏิกิริยาข้างเคียงจากตัวอย่างดังกล่าวได้



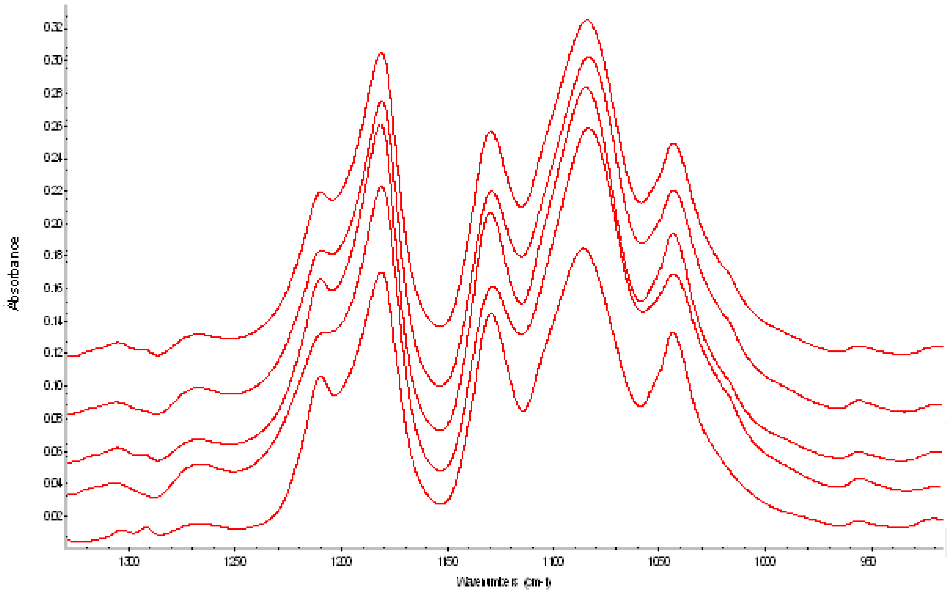
รูปที่ 4.21 FTIR ในช่วง 2000 - 4000 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



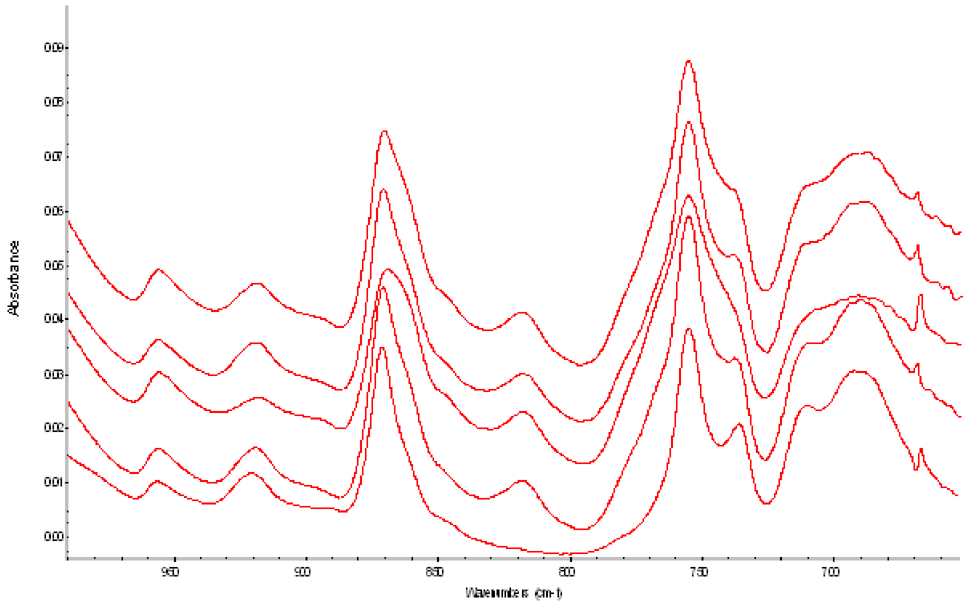
รูปที่ 4.22 FTIR ในช่วง 1200 - 1900 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



รูปที่ 4.23 FTIR ในช่วง 1600 - 1900 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



รูปที่ 4.24 FTIR ในช่วง 900 - 1350 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



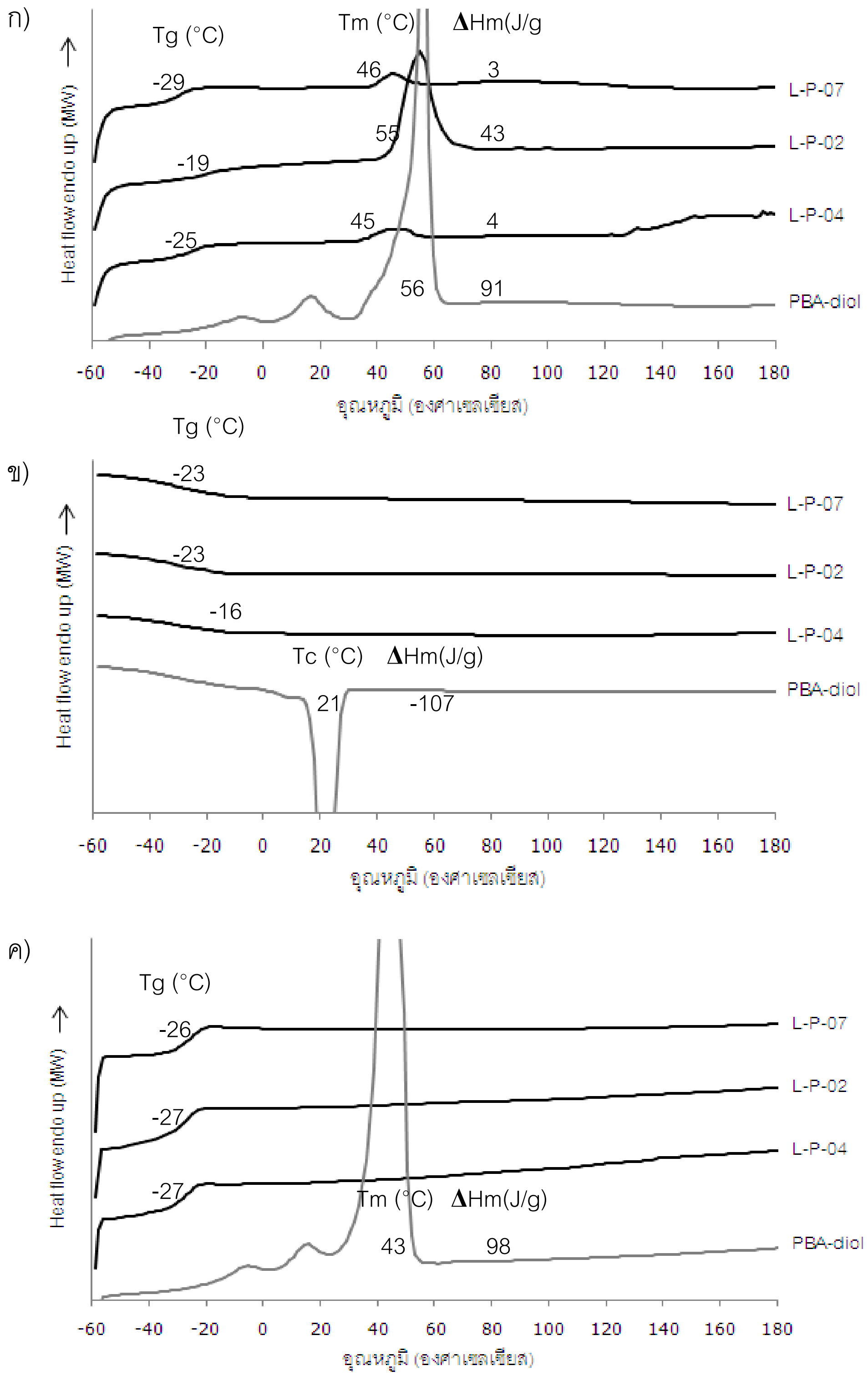
รูปที่ 4.25 FTIR ในช่วง 650 - 1000 cm^{-1} ของ G_{100}-B_0-03, L-G6-07, G_{100}-B_0-02, L-G6-03 และ GlyPLA6 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)

4.5 อุณหภูมิทรานสิชันและพฤติกรรมการเกิดผลึกของผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่

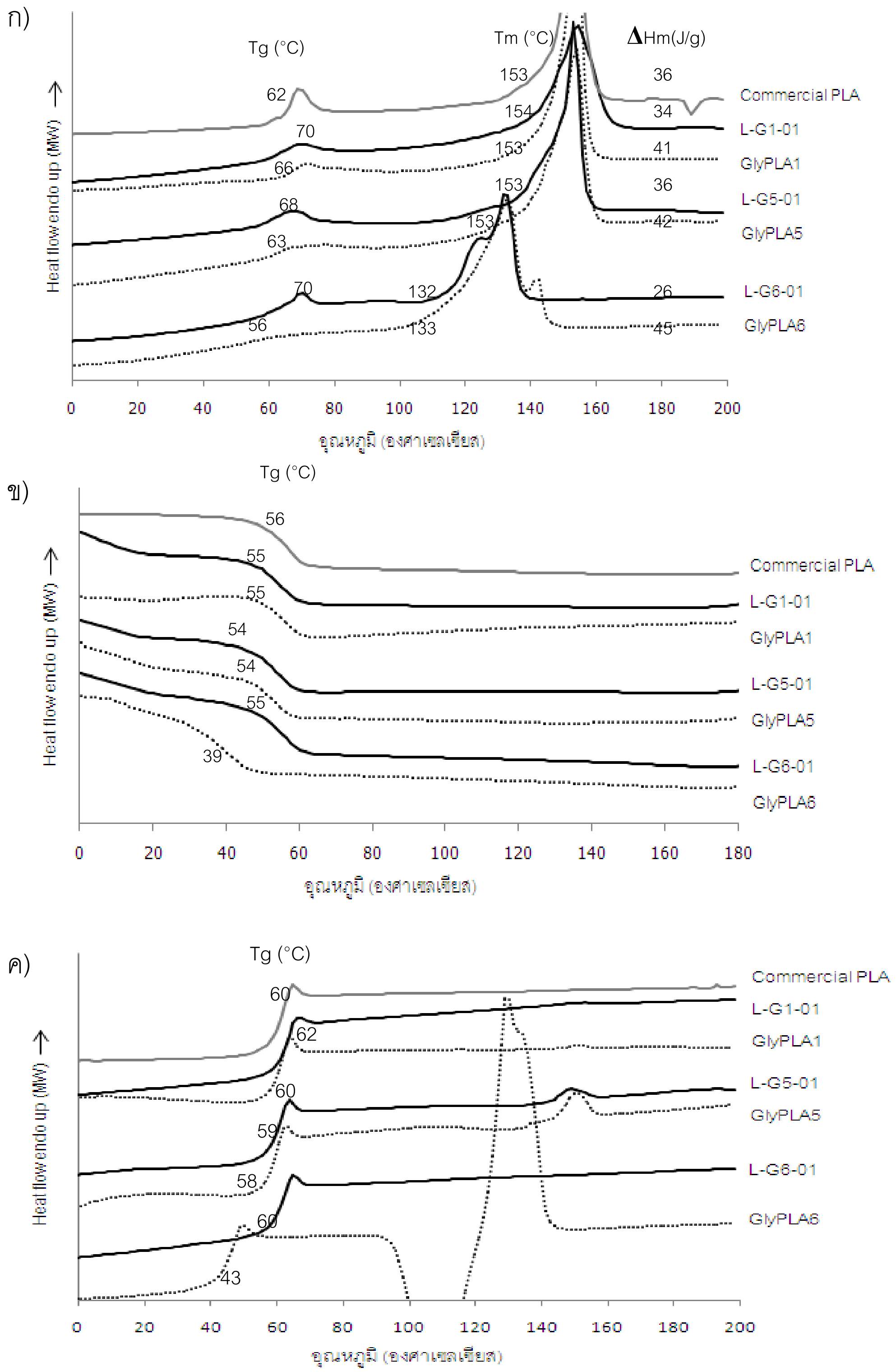
4.5.1 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นชนิดเดียว

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของ PBA-diol เปรียบเทียบกับ L-P-02, L-P-04 และ L-P-07 แสดงในรูปที่ 4.26 เมื่อพิจารณาค่า Tg จากเทอร์โมแกรมทั้งสามขั้นตอน พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่จาก PBA ดังกล่าวมีค่า Tg ระหว่าง -29 ถึง -16 องศาเซลเซียส ในขณะที่ไม่สังเกตเห็น Tg ของ PBA-diol จึงเชื่อว่า Tg ของ PBA-diol มีค่าต่ำกว่า -60 องศาเซลเซียส จึงสรุปได้ว่าการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลส่งผลให้ L-P-x มีค่า Tg สูงกว่า PBA-diol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเพียง 2,300 กรัม/โมล อย่างไรก็ตามค่า Tg ของ L-P-04, L-P-02 และ L-P-07 มีค่าใกล้เคียงกันแม้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของ L-P-04 และ L-P-02 จะแตกต่างจาก L-P-07 ค่อนข้างมากก็ตาม (ตารางที่ 4.1) เมื่อพิจารณาช่วงการหลอมผลึกของ 1st heating พบว่า PBA-diol ปรากฏพีคการหลอมผลึกที่ชัดเจนระหว่างอุณหภูมิ 35 ถึง 60 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นลักษณะของพีคการดูดความร้อนระหว่าง -35 ถึง 35 องศาเซลเซียส และอีกช่วงระหว่าง 60 ถึง 140 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA สังเกตได้ว่าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีช่วงอุณหภูมิการหลอมผลึกระหว่าง 35 ถึง 140 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่แตกต่างจาก PBA-diol แต่มีค่า ΔHm ต่ำกว่ามาก นอกจากนี้ยังพบว่ากรณีของ PBA-diol สังเกตพบ Tm จากเทอร์โมแกรมทั้งในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และ 2 อีกทั้งยังพบพีคการคายความร้อนซึ่งเป็นผลของการเกิดผลึกในช่วงการลดอุณหภูมิ จึงกล่าวได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ของ PBA มีแนวโน้มเกิดผลึกที่ช้าและน้อยกว่า PBA-diol

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน และผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่จาก GlyPLA แต่ละชนิดนั้นแสดงในรูปที่ 4.27 เมื่อพิจารณาค่า Tg และ Tm ของ GlyPLA เปรียบเทียบกับพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า พบว่ามีเพียง GlyPLA6 ที่มี Tg และ Tm ต่ำกว่าพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลจากน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าค่าวิกฤติของการเกิด chain entanglement นอกจากนี้ DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ GlyPLA6 ยังปรากฏพีคการเกิดผลึกและ Tm อีกด้วย เมื่อพิจารณาอุณหภูมิทรานสิชันของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ L-G1-01, L-G5-01 และ L-G6-01 พบว่าในขณะที่ L-G1-01 และ L-G5-01 มีค่า Tg และ Tm ใกล้เคียงกัน และไม่แตกต่างไปจาก GlyPLA1 และ GlyPLA5 แต่ L-G6-01 จะมีค่า Tg สูงกว่า GlyPLA6 อย่างเห็นได้ชัด โดยมีค่า Tg ใกล้เคียงกับของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า



รูปที่ 4.26 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอน การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของ PBA-diol เปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน (ตารางที่ 4.1)



รูปที่ 4.27 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอน การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA6 และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของ BHET และ L-B-x ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.1.3 โดยพบว่า Tg และ Tm ของ L-B-x มีค่าประมาณ 100 และ 220 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่า BHET อย่างมาก

4.5.2 ผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่จากสารตั้งต้นผสมสองชนิด

4.5.2.1 PBA-*co*-BHET (P_x-B_y)

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของ PBA-*co*-BHET แสดงในรูปที่ 4.28 เมื่อพิจารณา Tg จากทั้งช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 - 2 และช่วงการลดอุณหภูมิของ P_{100}-B_0 (รูปที่ 4.28) เปรียบเทียบกับ L-P-07 (รูปที่ 4.26) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol ด้วยภาวะเดียวกัน ในกรณีของ P_{100}-B_0 พบว่า Tg มีค่าระหว่าง -32 ถึง -23 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่แตกต่างจากกรณีของ L-P-07 (-29 ถึง -23 องศาเซลเซียส)

เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมด้วย BHET 35 - 65 %โมล ช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วที่สังเกตได้จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (-24 ถึง -8 องศาเซลเซียส) แตกต่างจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 และการลดอุณหภูมิ (-4 ถึง 26 องศาเซลเซียส) อย่างไรก็ตาม Tg ของ P_x-B_y ดังกล่าวที่วิเคราะห์จาก 1st heating เทอร์โมแกรมที่เชื่อว่าเป็นผลจากโครงสร้าง PBA นั้นไม่แตกต่างจาก L-P-x และ P_{100}-B_0 และยังพบลักษณะคล้ายการเปลี่ยนสภาพแก้วเพิ่มเติมอีกหนึ่งช่วงจาก 1st heating เทอร์โมแกรมของ P_{65}-B_{35} และ P_{50}-B_{50} (ระหว่าง 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส) จึงเชื่อว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ประกอบด้วยบล็อคของ PBA และ BHET โดยความยาวเฉลี่ยของบล็อคจะขึ้นกับสัดส่วน PBA-diol และ BHET ที่ใช้ จึงสังเกตว่าอุณหภูมิหลอมผลึกที่พบจาก 1st heating เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ร่วมดังกล่าวมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับสัดส่วน PBA-diol และ BHET โดยพบว่า Tm มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ BHET ซึ่งเกิดจากความยาวของ BHET ที่สามารถเกิดผลึกได้มากขึ้นนั่นเอง เมื่อหลอมผลึกของพอลิเมอร์ร่วมดังกล่าวด้วยการให้ความร้อน โครงสร้างอสัณฐานของพอลิเมอร์ร่วมจึงแสดงลักษณะของสารเนื้อเดียวโดยมี Tg เดียวและมีค่าสูงขึ้นใน P_x-B_y ที่ปริมาณ BHET สูง เมื่อพิจารณาจาก cooling และ 2nd heating เทอร์โมแกรม เนื่องจาก L-P-x ที่อยู่ในรูปที่ 4.17 มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยระหว่าง 7,900 ถึง 57,000 กรัม/โมล แต่มีค่า Tg ใกล้เคียงกันที่ ~27 องศาเซลเซียส (จาก 2nd heating เทอร์โมแกรม) ดังนั้น Tg ของ P_x-B_y ที่เปลี่ยนแปลงไปจึงเชื่อว่าเป็นผลจากโครงสร้างของ BHET มากกว่าเป็นผลจากน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้น (ตารางที่ 4.6) เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบว่ามีเพียงของ P_{35}-B_{65} ที่เกิดพีคของการเกิดผลึกและหลอมผลึก แสดง

ว่าสัดส่วน PBA-diol และ BHET ที่ 35:65 โดยโมล ส่งผลให้เกิดโครงสร้างของพอลิเมอร์ร่วมที่เหมาะสมต่อการเกิดผลึกได้ดีกว่าสัดส่วนอื่น

สำหรับ P_x-B_y ที่เตรียมด้วย BHET 20 และ 80%โดยโมล มีอุณหภูมิทรานสิชันที่สอดคล้องกับ P_{100}-B_0 และ P_0-B_{100} ตามลำดับ แต่มีลักษณะที่ต่างกันคือ Tg ของ P_{80}-B_{20} มีค่าสูงกว่า P_{100}-B_0 ในขณะที่ Tg และ Tm ของ P_{20}-B_{80} มีค่าต่ำกว่า P_0-B_{100}

4.5.2.2 GlyPLA-*co*-BHET (G_x-B_y)

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของ GlyPLA-*co*-BHET ที่เตรียมด้วยอุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.29 พอลิเมอร์ร่วมส่วนใหญ่ที่มี BHET เป็นส่วนประกอบมีค่า Tg ใกล้เคียงกัน แต่สูงกว่า G_{100}-B_0-03 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีการใส่ BHET ยกเว้น G_{50}-B_{50}-03 ที่มีค่า Tg ไม่แตกต่างจาก G_{100}-B_0-03 DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ร่วมที่มีการใส่ BHET น้อยกว่า 65% (โดยโมล) มีช่วงการหลอมผลึกเพียงช่วงเดียว โดยมีค่า Tm ใกล้เคียงกับ G_{100}-B_0-03 แต่พอลิเมอร์ร่วมที่มีการใส่ BHET ตั้งแต่ 65% (โดยโมล) ขึ้นไป จะปรากฏช่วงการหลอมผลึกสองช่วง โดยช่วงแรกใกล้เคียงกับที่พบใน G_{100}-B_0-03 แต่มีแนวโน้มสูงกว่าเล็กน้อย และช่วงการหลอมผลึกที่สองระหว่าง 180 - 200 องศาเซลเซียส ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลจากผลึกของโครงสร้างที่มี BHET เป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้สังเกตได้ว่าช่วงการหลอมเหลวดังกล่าวใกล้เคียงกับ L-B-x (รูปที่ 4.7)

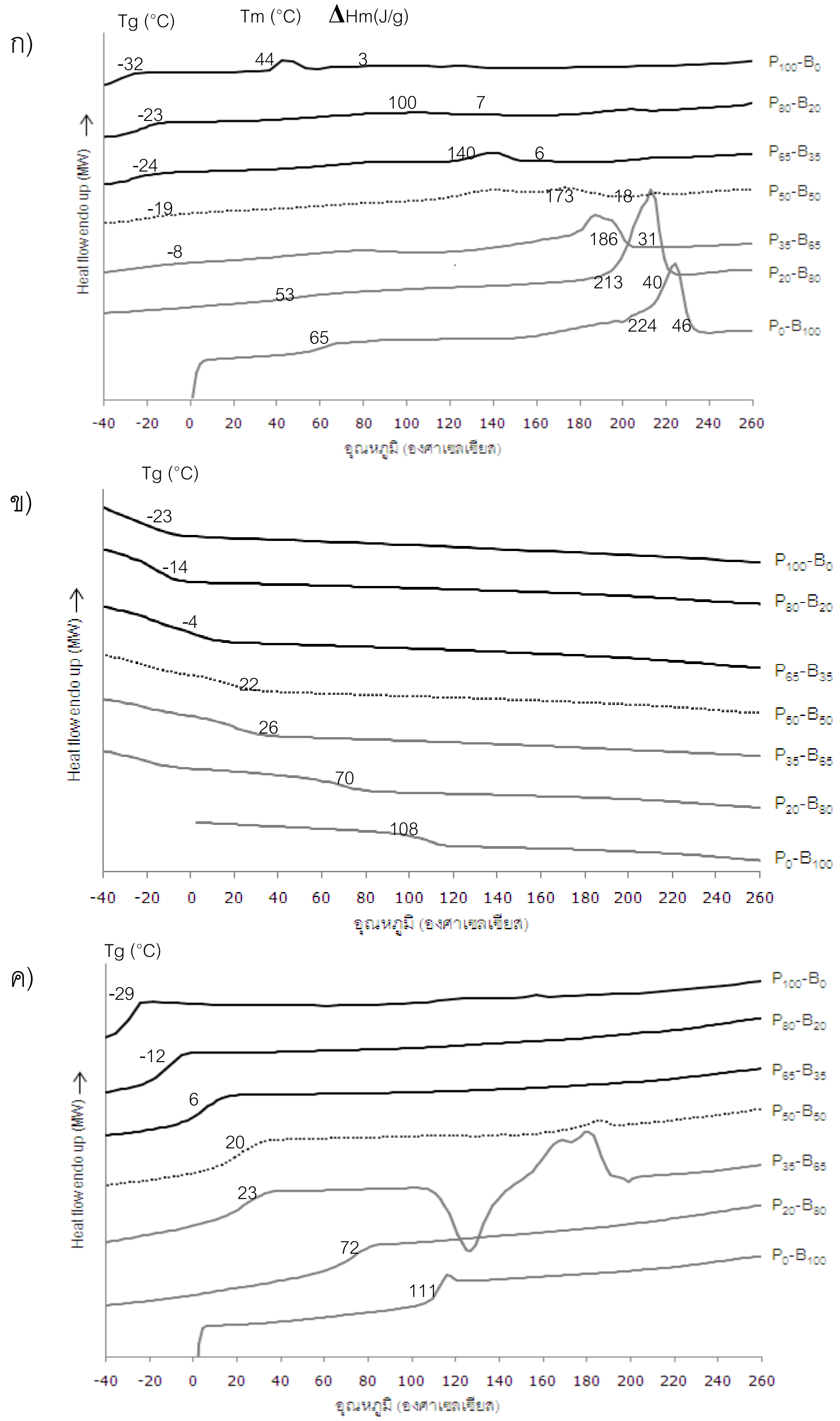
4.5.2.3 GlyPLA-*co*-PBA (G_x-P_y)

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของ GlyPLA-*co*-PBA แสดงในรูปที่ 4.30 เมื่อพิจารณาเทอร์โมแกรมของช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 - 2 พบว่า Tg ของ G_x-P_y ที่มีปริมาณ PBA ระหว่าง 0 - 65 %โมล อยู่ระหว่าง 49 ถึง 62 องศาเซลเซียส โดย Tg ของพอลิเมอร์ร่วมดังกล่าวมีเพียงค่าเดียวและมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ PBA สูงขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณ PBA เป็น 80 %โมล พบว่า G_{20}-P_{80} มี Tg 2 ตำแหน่ง ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง Tg ของ G_{100}-P_0 และ P_{100}-G_0 อย่างไรก็ดีจะเห็นได้ว่า Tg ตำแหน่งแรกของ G_{20}-P_{80} มีค่าสูงกว่า G_0-P_{100} และตำแหน่งที่สองมีค่าต่ำกว่า G_{100}-P_0 ซึ่งเชื่อว่าพอลิเมอร์ร่วม G_{20}-P_{80} ประกอบด้วยบล็อกของแล็กทิกแอซิดและบล็อกของบิวทิลีนแอดิเพต เมื่อพิจารณา Tm ของพอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับของ G_{100}-P_0 ซึ่งอาจเกิดจากความไม่เข้ากันของ GlyPLA และ PBA เมื่อพิจารณา Tm โดยรวมพบว่า

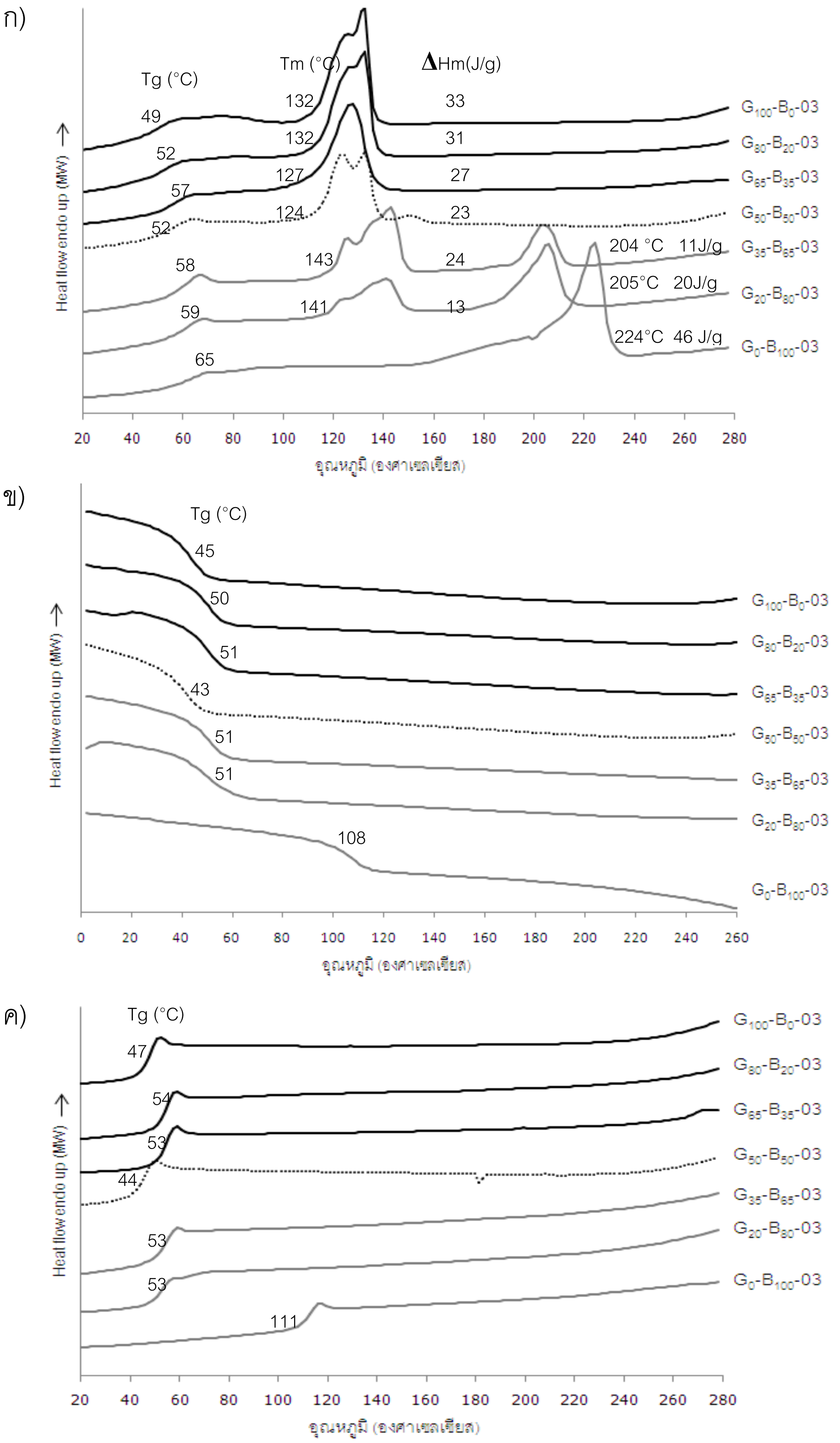
พอลิเมอร์ร่วมที่สังเคราะห์ได้ทุกชนิดมีค่าใกล้เคียงกับ G_{100}-P_{0} และมีค่าสูงกว่า P_{100}-G_{0} อย่างเห็นได้ชัด

4.5.3 พอลิแล็กทิกแอซิด-บิวทิลีนแอดิเพต-เอทิลีนเทเรฟแทเลตเทอร์พอลิเมอร์

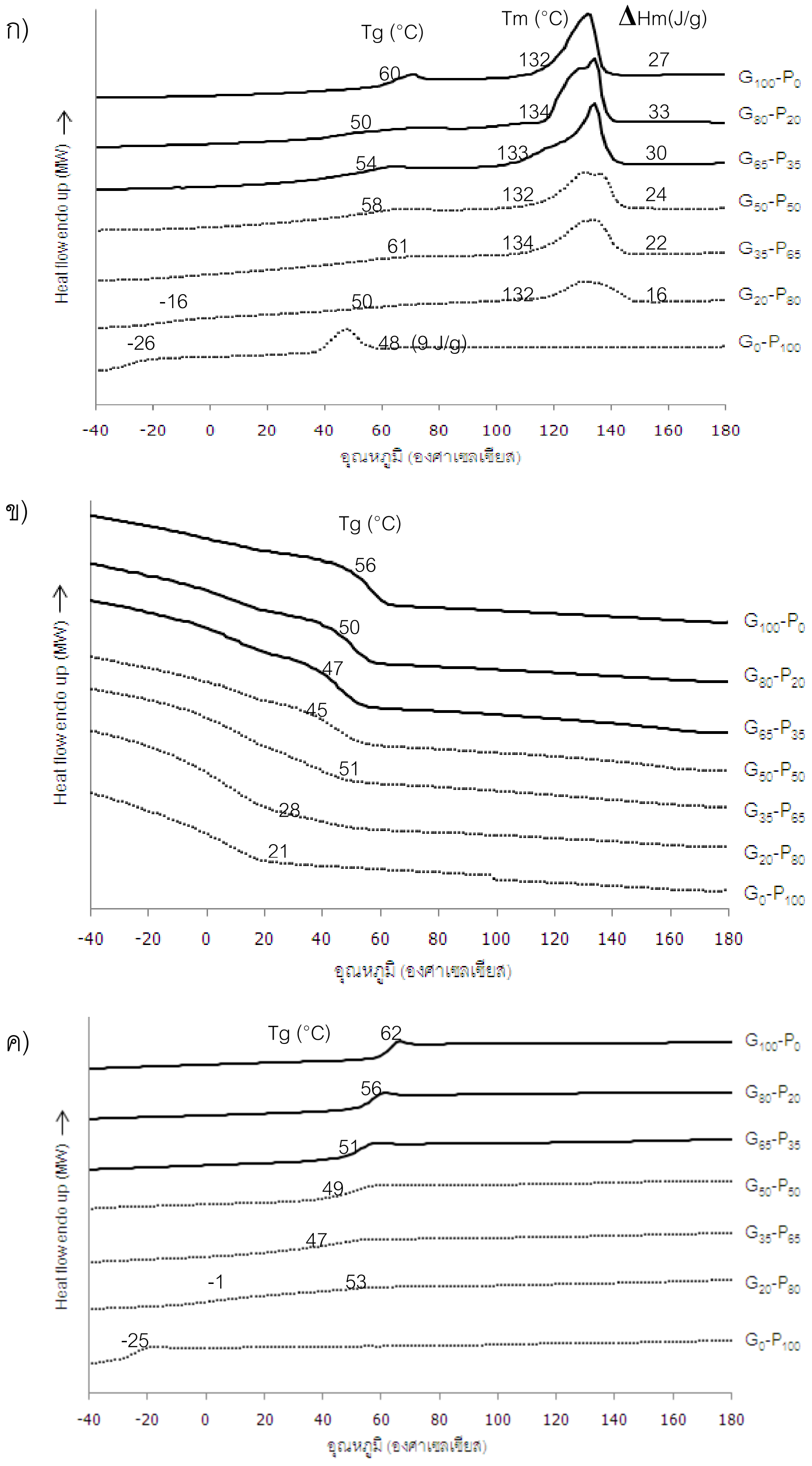
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเทอร์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงในรูปที่ 4.31 เปรียบเทียบกับ G_{65}-B_{35} และ P_{65}-B_{35} ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ร่วม GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ที่มีปริมาณ BHET เป็น 35% โดยโมล ตามลำดับ เมื่อพิจารณา Tg ของเทอร์พอลิเมอร์เปรียบเทียบกับ G_{65}-B_{35} พบว่าการปรับสัดส่วนของแอลิแฟติกเอสเทอร์ด้วยโครงสร้างที่เป็นแล็กทิกแอซิดและบิวทิลีนแอดิเพต โดยคงปริมาณแอโรแมติกซึ่งเป็นโครงสร้างของ BHET ไว้ที่ 35%โมลนั้น ส่งผลต่ออุณหภูมิทรานสิชันอย่างชัดเจน โดยเมื่อปรับสัดส่วนของ GlyPLA และ PBA-diol เป็น 1:1 และ 1:3 จะปรากฏช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วเป็นสองช่วง โดย Tg1 (ระหว่าง -30 ถึง 10 องศาเซลเซียส) และ Tg2 (ระหว่าง 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส) มีแนวโน้มลดลง เมื่อพิจารณา Tm พบว่าเทอร์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่า ~141 - 142 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้กันไม่ว่าจะเตรียมจากสัดส่วนของ GlyPLA : PBA-diol ที่ต่างกัน อย่างไรก็ดี Tm ของเทอร์พอลิเมอร์มีค่าสูงกว่าของ G_{65}-B_{35} และ P_{65}-B_{35} พลังงานในการหลอมเหลวผลึก (ΔHm) ลดลงเมื่อปริมาณของ PBA สูงขึ้น



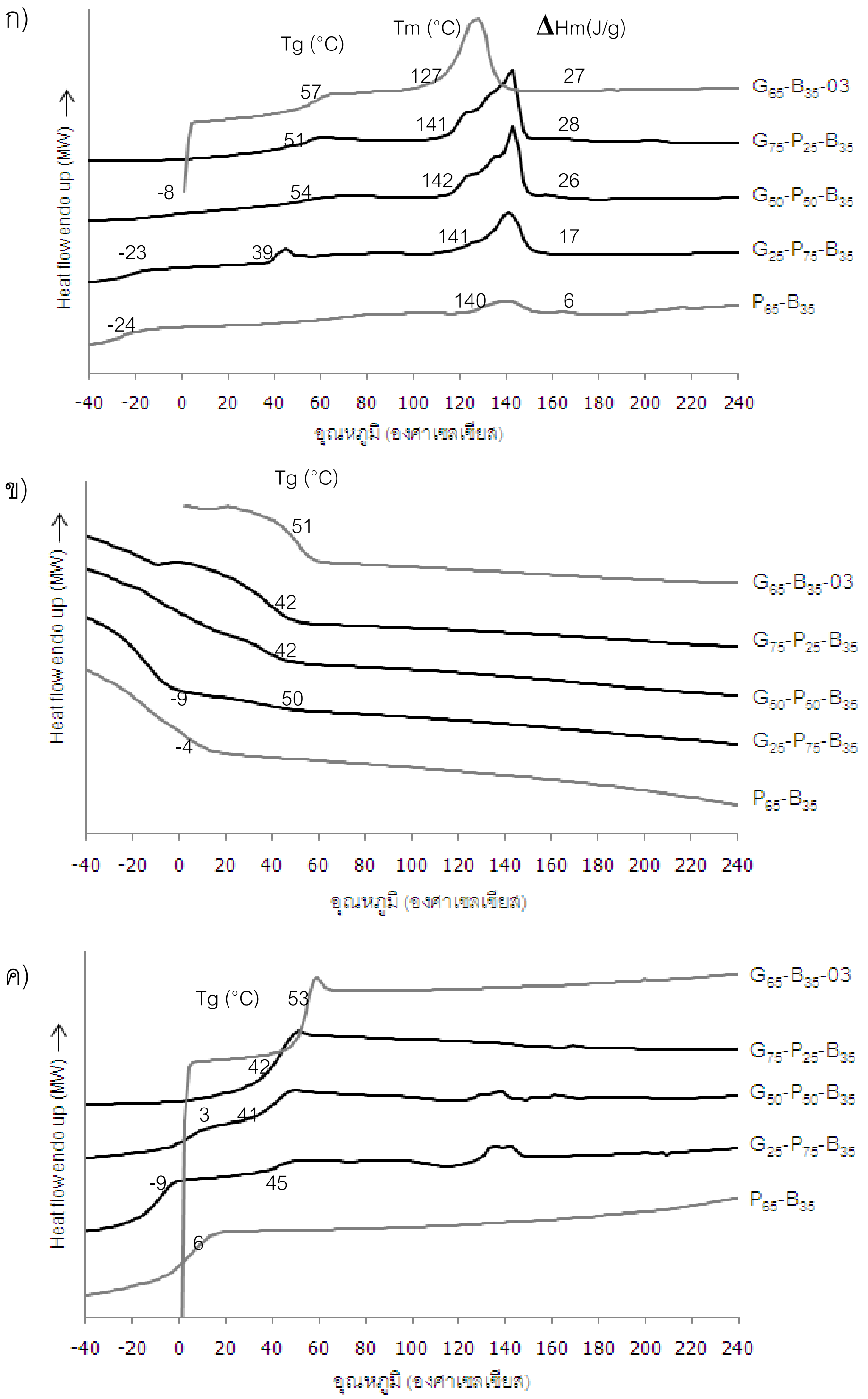
รูปที่ 4.28 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอน การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของ PBA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน PBA:BHET ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที



รูปที่ 4.29 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอน การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของ GlyPLA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA6:BHET ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที



รูปที่ 4.30 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอน การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของ GlyPLA-*co*-PBA ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA6:PBAที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที



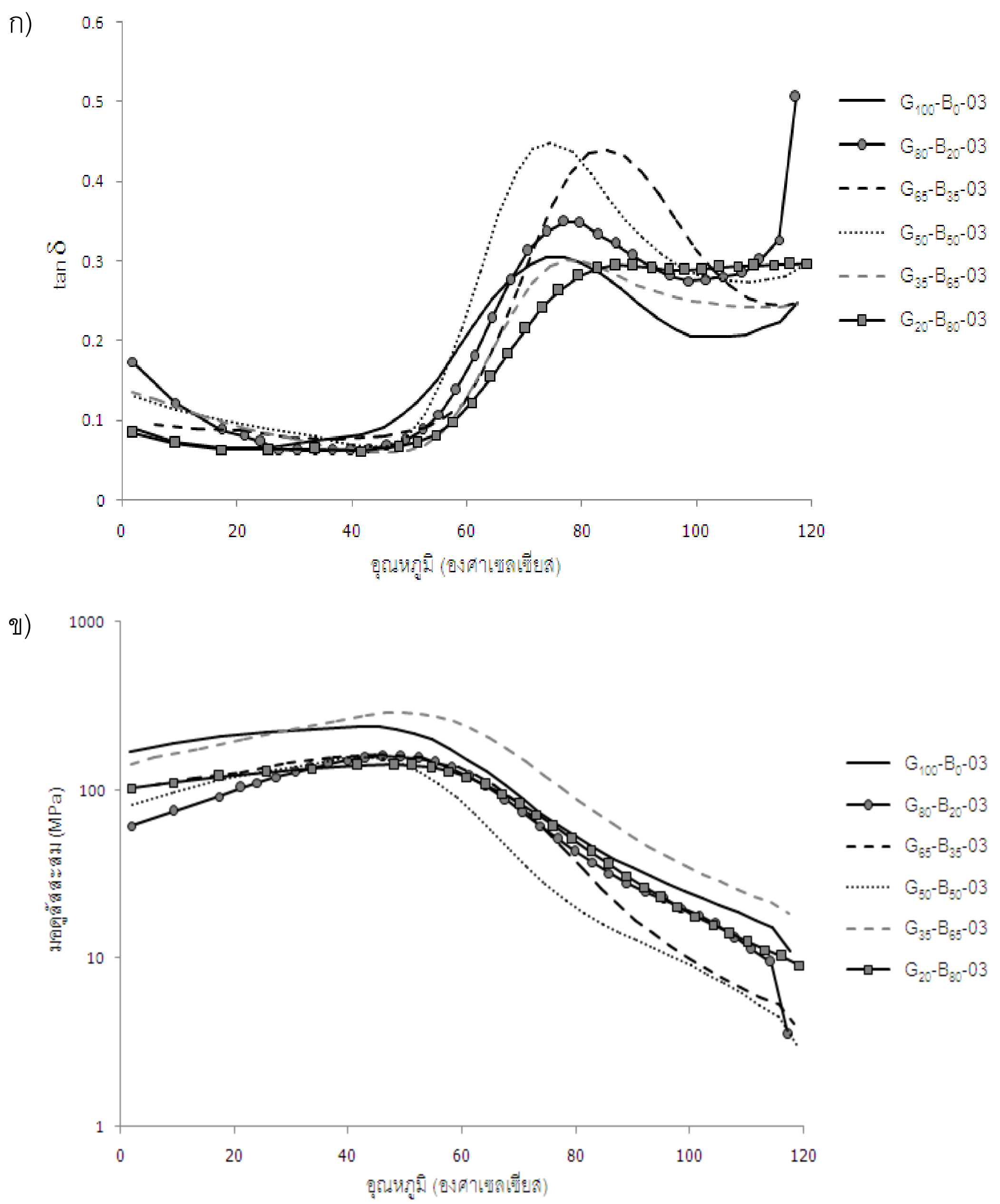
รูปที่ 4.31 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอน การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของ GlyPLA-PBA-BHET terpolymer ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน GlyPLA6:PBA เปรียบเทียบกับ GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ที่กำหนดปริมาณ BHET เป็นร้อยละ 35 โดยโมล

4.6 สมบัติเชิงกลพลวัติของผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ต่าง ๆ ที่เตรียมได้

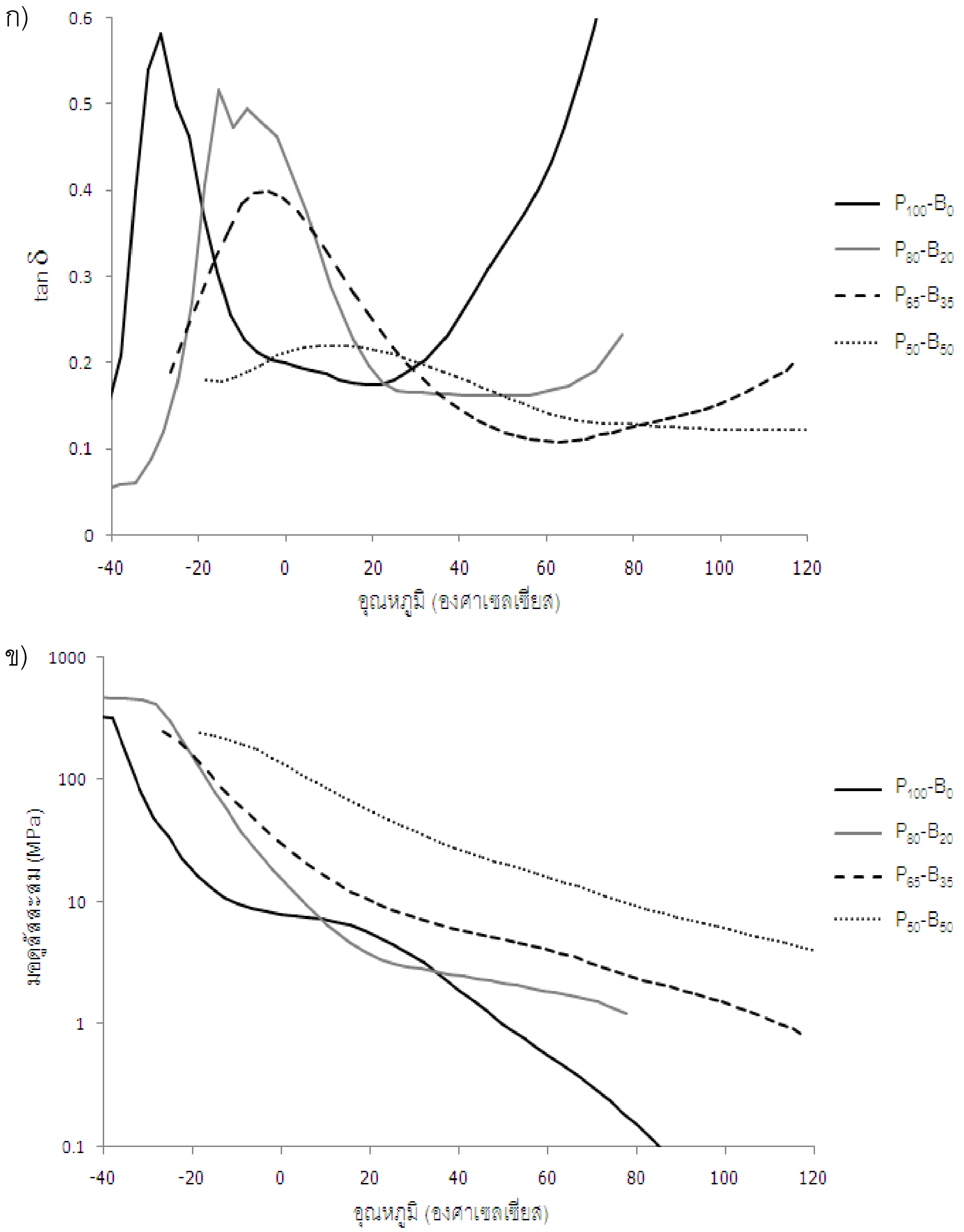
สมบัติเชิงกลพลวัติที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA ของพอลิเมอร์ร่วม GlyPLA-*co*-BHET, PBA-*co*-BHET และเทอร์พอลิเมอร์ แสดงในรูปที่ 4.32 ถึง 4.34 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่า tan δ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ GlyPLA-*co*-BHET (รูปที่ 4.32ก) พบว่าสัดส่วนของ BHET ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ Tg ของพอลิเมอร์มีแนวโน้มสูงขึ้น ยกเว้นสัดส่วน GlyPLA:BHET เป็น 50:50 โดยโมล นอกจากนี้พอลิเมอร์ร่วมที่สัดส่วน BHET มากกว่าร้อยละ 50% โดยโมล ยังมีค่า tan δ ต่ำกว่าอีกด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลของ storage modulus (รูปที่ 4.32ข) ที่พบว่า G_{35}-B_{65}-03 ที่เตรียมด้วยสัดส่วน BHET ร้อยละ 65 มีค่าสูงกว่า G_{100}-B_{0}-03 และพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนของ BHET ต่ำกว่า 50% ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของ GlyPLA:BHET ส่งผลต่อโครงสร้างเคมีและสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้ โดยเมื่อพิจารณาประกอบกับผลจาก DSC (รูปที่ 4.29) ทำให้เชื่อได้ว่าพอลิเมอร์ร่วมใดที่มีค่า Tm และ ΔHm สูงกว่า มีแนวโน้มให้ค่า storage modulus สูง แสดงถึงสมบัติที่แข็งเกร็ง (stiff) จึงให้ค่า tan δ ที่ต่ำนั่นเอง

เนื่องด้วยไม่สามารถเตรียมชิ้นทดสอบจากเครื่องอัดไฮดรอลิกดังเช่น GlyPLA-*co*-BHET ดังนั้นกรณีของ PBA-*co*-BHET จึงเตรียมชิ้นทดสอบด้วยเครื่อง compression molding อย่างไรก็ตาม PBA-*co*-BHET ที่มีสัดส่วนของ BHET สูงกว่า 50% ยังไม่สามารถเตรียมชิ้นทดสอบให้มีพื้นผิวที่เรียบได้ จากการทดลองเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการ compress ให้สูงขึ้นไปที่ 210 องศาเซลเซียส พบว่าชิ้นทดสอบที่เตรียมได้เกิดรอยไหม้บางส่วน อีกทั้งพื้นผิวที่ได้ไม่เรียบ ดังนั้นจึงไม่มีผล DMA ของพอลิเมอร์ร่วมดังกล่าว เมื่อพิจารณาค่า tan δ และ storage modulus ของ PBA-*co*-BHET ที่มีสัดส่วน BHET ระหว่าง 0 - 50 %โมล (รูปที่ 4.33) สังเกตได้ชัดว่า BHET ส่งผลให้พอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้มีสมบัติที่แข็งเกร็งมากขึ้น โดยมีค่า tan δ ลดลง แต่มีค่า storage modulus และอุณหภูมิ Tg สูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของ BHET เพิ่มขึ้น

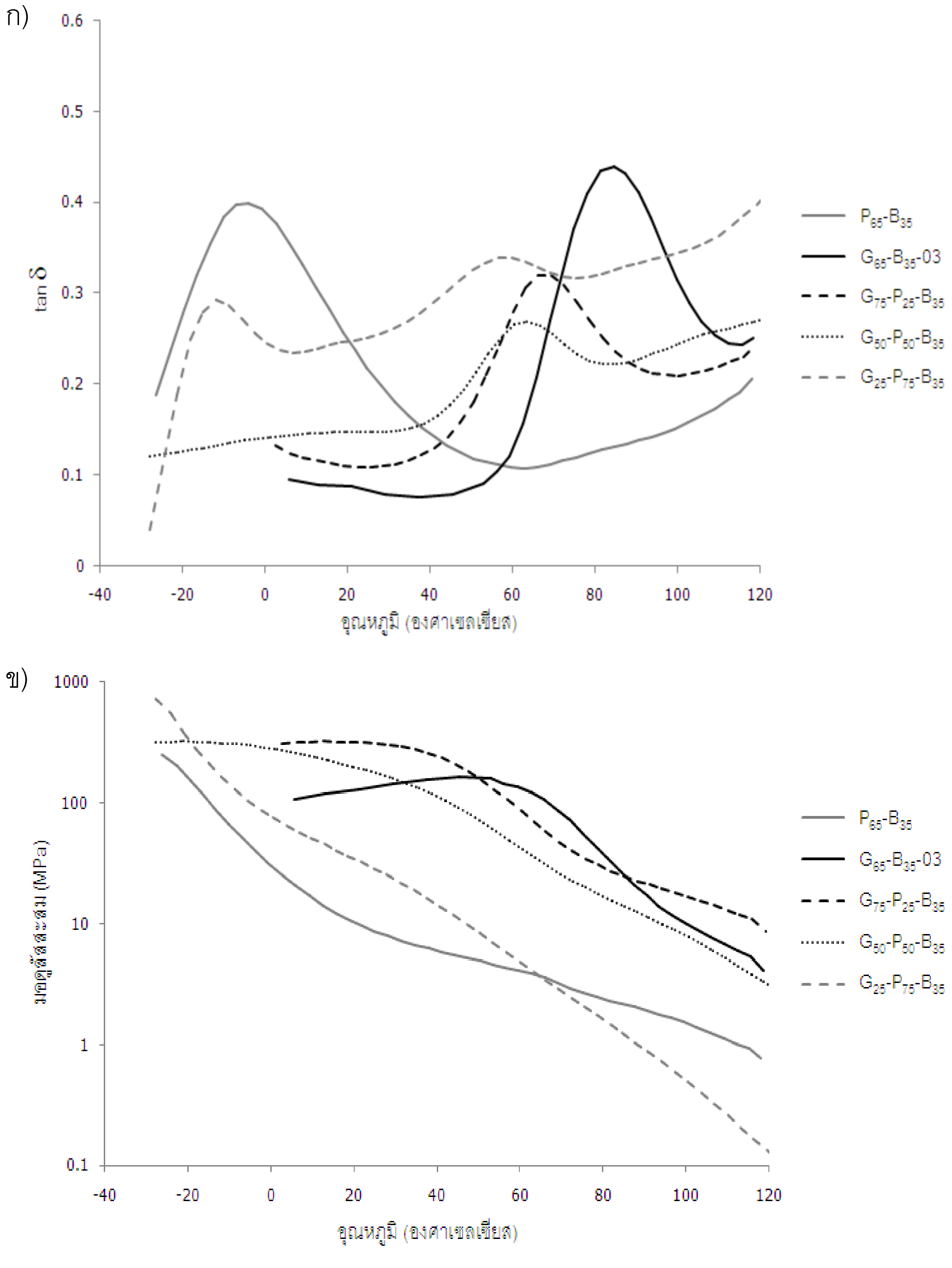
จากการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลพลวัติของ GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ที่มีสัดส่วน BHET เป็น 35% โมล (รูปที่ 4.34) พบว่า G_{65}-B_{35}-03 มีสมบัติที่แข็งเกร็งกว่า P_{65}-B_{35} อย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นสมบัติของเทอร์พอลิเมอร์ที่เตรียมจากโครงสร้างที่เป็นแอโรแมติกของ BHET 35 %โมล และปรับเปลี่ยนอีก 65 %โมล ด้วยการเลือกใช้สัดส่วนของ GlyPLA6 และ PBA เป็น 25:75, 50:50 และ 75:25 จึงมีแนวโน้มที่จะแข็งเกร็งลดลงเมื่อปรับเพิ่มปริมาณของ PBA ในส่วนที่เป็นแอลิแฟติกเอสเทอร์ให้เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า tan δ (ก) และมอดูลัสสะสม (storage modulus) (ข) กับอุณหภูมิที่ทดสอบของ GlyPLA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA6:BHET โดยทดสอบที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์



รูปที่ 4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า tan δ (ก) และมอดูลัสสะสม (storage modulus) (ข) กับอุณหภูมิที่ทดสอบของ PBA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ PBA:BHET โดยทดสอบที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์



รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า tan δ (ก) และมอดูลัสสะสม (storage modulus) (ข) กับอุณหภูมิที่ทดสอบของ GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET เปรียบเทียบกับ เทอร์พอลิเมอร์ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA6:PBA โดยกำหนด BHET 35 %โมล และทำการทดสอบที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์

4.7 เสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์การเชื่อมต่อโซ่ต่าง ๆ ที่เตรียมได้

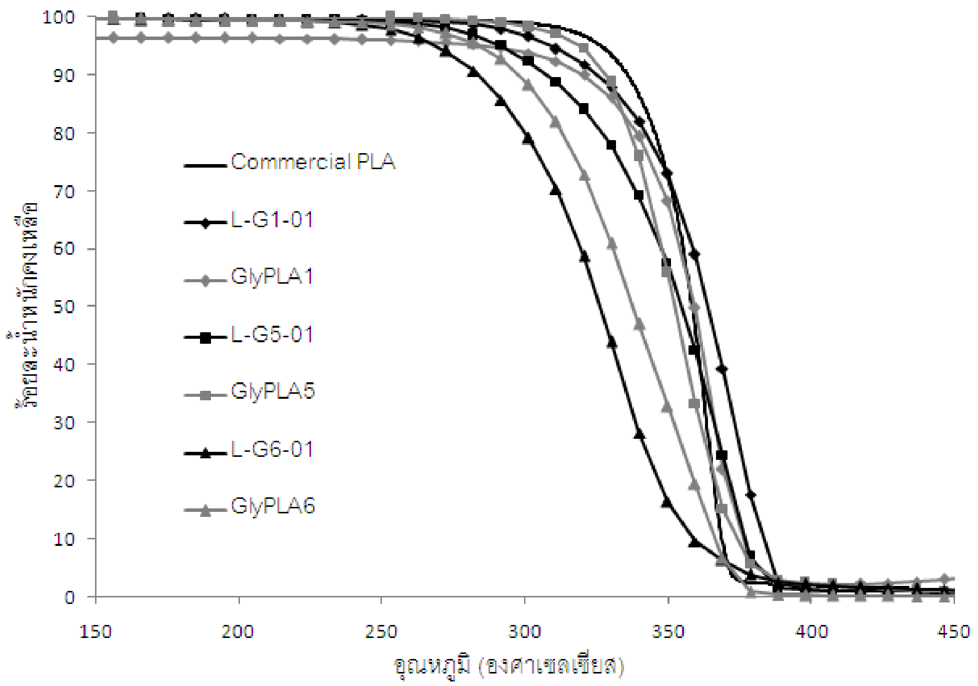
TGA เทอร์โมแกรมที่แสดงในรูปที่ 4.35 แสดงถึงเสถียรภาพทางความร้อนเปรียบเทียบระหว่างผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด (GlyPLA) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเชื่อมต่อโซ่ (L-Gx-y) ทั้งนี้สังเกตพบว่า L-Gx-y ที่เตรียมจาก GlyPLA1 และ GlyPLA5 มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าสารตั้งต้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ อีกทั้งพบว่าเมื่อการสลายตัวทางความร้อนดำเนินไประยะหนึ่ง L-Gx-y มีแนวโน้มที่จะสลายได้ยากกว่า PLA ทางการค้า จึงเชื่อว่าเป็นผลจากพันธะยูรีเทนในโครงสร้าง อย่างไรก็ตาม L-Gx-y ที่เตรียมจาก GlyPLA6 นั้นมีแนวโน้มที่แตกต่างไป

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ GlyPLA6 เปรียบเทียบกับ GlyPLA-*co*-BHET ที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA6 และ BHET โดยใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.36 สังเกตได้ว่า GlyPLA6 มีอุณหภูมิเริ่มต้นสลายตัวทางความร้อนและเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า G_{100}-B_0 แม้ว่าจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าก็ตาม ทั้งนี้อาจเป็นผลของพันธะไฮโดรเจนที่ลดลงในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ นอกจากนี้ GlyPLA6 ยังเริ่มต้นสลายพันธะด้วยความร้อนได้ยากกว่าผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ BHET (G_0-B_{100}) แต่เมื่อปฏิกิริยาการสลายพันธะดำเนินไปช่วงหนึ่ง (~20% โดยน้ำหนัก) กลับพบว่ากลไกการสลายพันธะของโครงสร้างที่มีแอโรแมติกเป็นองค์ประกอบจะเกิดได้ยากกว่า ดังนั้นพอลิเมอร์ร่วมที่มี BHET เป็นองค์ประกอบมากกว่าจึงมีแนวโน้มจะเกิดการสลายพันธะที่อุณหภูมิเริ่มต้นที่ต่ำกว่า แต่กลไกการสลายตัวในช่วงหลังจากนั้นจะเกิดได้ยากขึ้นตามสัดส่วนของ BHET ที่เพิ่มขึ้น สังเกตได้ว่าพอลิเมอร์ร่วมที่มีสัดส่วนของ BHET น้อยกว่า 50% และตั้งแต่ 50% ขึ้นไป จะมีพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกัน โดยพอลิเมอร์ร่วมที่มี BHET ตั้งแต่ 50% ขึ้นไปจะมีการสลายตัวทางความร้อน 2 ช่วง ซึ่งเห็นได้ชัดใน G_{35}-B_{65}-03 และ G_{20}-B_{80}-03 ผลจากการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับสมบัติทางความร้อนของ G_{35}-B_{65}-03 และ G_{20}-B_{80}-03 ที่พบ Tm 2 ช่วง ผลของ TGA ระหว่างพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้กับ PLA ทางการค้าแสดงให้เห็นว่าส่วนที่เป็นแอโรแมติกของ BHET สามารถหน่วงกลไกการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ร่วมอย่างมีประสิทธิภาพ

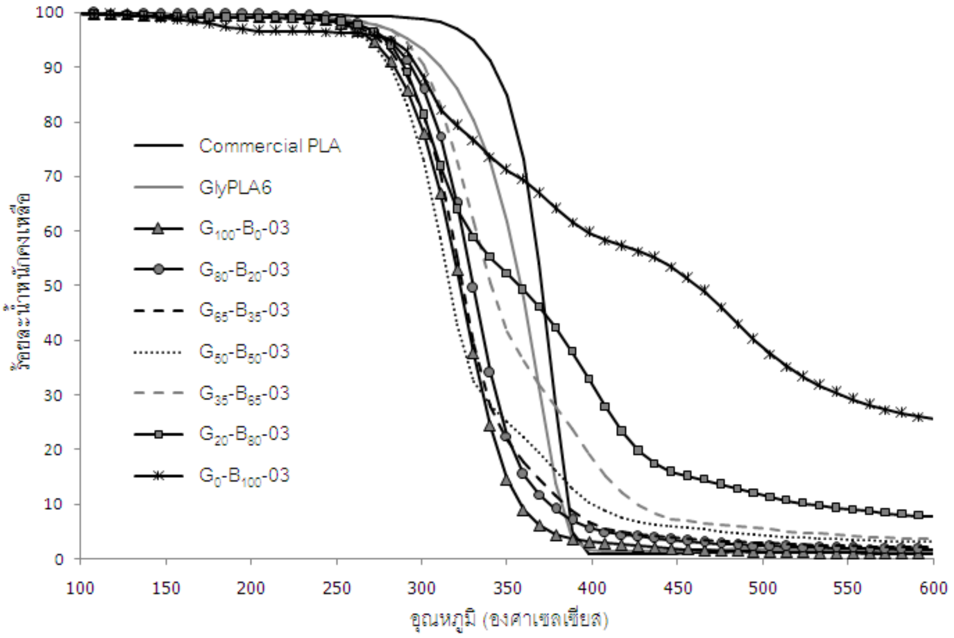
TGA เทอร์โมแกรมของ PBA-diol ในรูปที่ 4.37 แสดงให้เห็นว่ามีอุณหภูมิสลายตัวทางความร้อนและเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ PBA-diol (P_{100}-B_0) ซึ่งแนวโน้มดังกล่าวแตกต่างจากกรณีของ GlyPLA6 และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6 ทั้งนี้

อาจเป็นผลจากน้ำหนักโมเลกุลของ P_{100}-B_0 แตกต่างจาก PBA-diol อย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบผลของ PBA-*co*-BHET ที่มีสัดส่วนของ BHET แตกต่างกัน พบว่ามีลักษณะคล้ายกับกรณีของ GlyPLA-*co*-BHET โดยพอลิเมอร์ร่วมที่มีสัดส่วนของ BHET สูงกว่า ในช่วงแรกจะเกิดการสลายพันธะที่อุณหภูมิเริ่มต้นต่ำกว่า แต่โครงสร้างที่เป็นแอโรแมติกจะช่วยหน่วงกลไกการสลายพันธะในช่วงหลัง นอกจากนี้ปริมาณเถ้ายังมีปริมาณสูงขึ้นในพอลิเมอร์ร่วมที่มี BHET เป็นองค์ประกอบสูงขึ้นด้วย

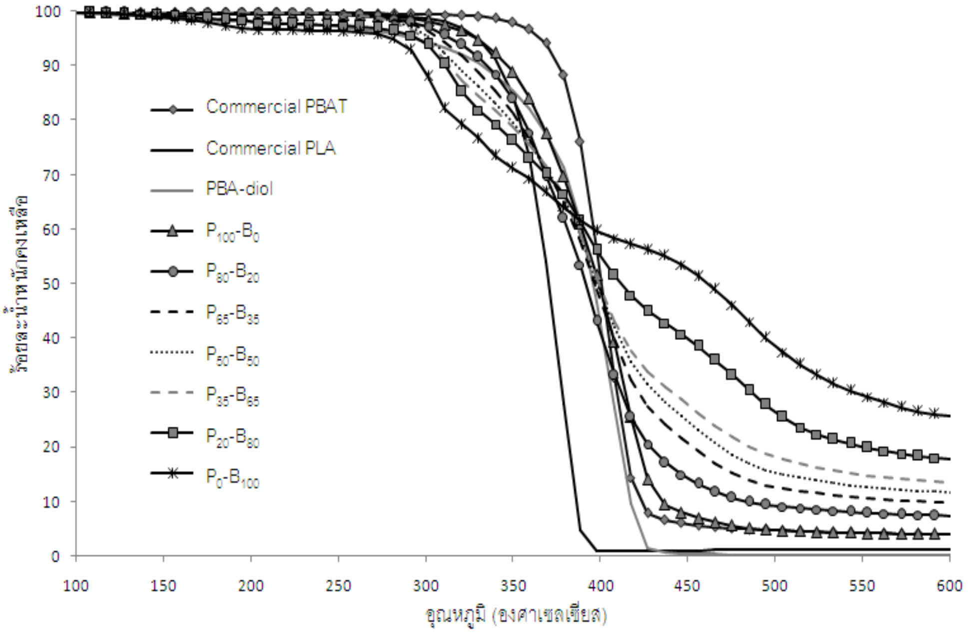
จากอุณหภูมิการสลายตัวเมื่อพอลิเมอร์ร่วม GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET มีน้ำหนักคงเหลือ 50% ($T_{50\%}$) พบว่า PBA-*co*-BHET จะมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่า GlyPLA-*co*-BHET โดย $T_{50\%}$ ของ PBA-*co*-BHET อยู่ที่ ~400 องศาเซลเซียส และ $T_{50\%}$ ของ GlyPLA-*co*-BHET อยู่ที่ ~330 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.36-4.37) จึงเชื่อได้ว่าโครงสร้างที่เป็นแอลิแฟติกเอสเทอร์ของบิวทิลีนแอดิเพตจะสลายตัวได้ยากกว่าโครงสร้างของแล็กทิกแอซิด ข้อสรุปดังกล่าวยังยืนยันได้จากผลของเทอร์พอลิเมอร์ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่า GlyPLA-*co*-BHET แต่ต่ำกว่า PBA-*co*-BHET และเทอร์พอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนของบิวทิลีนแอดิเพตสูงกว่ายังคงมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าอย่างเห็นได้ชัด (รูปที่ 4.38)



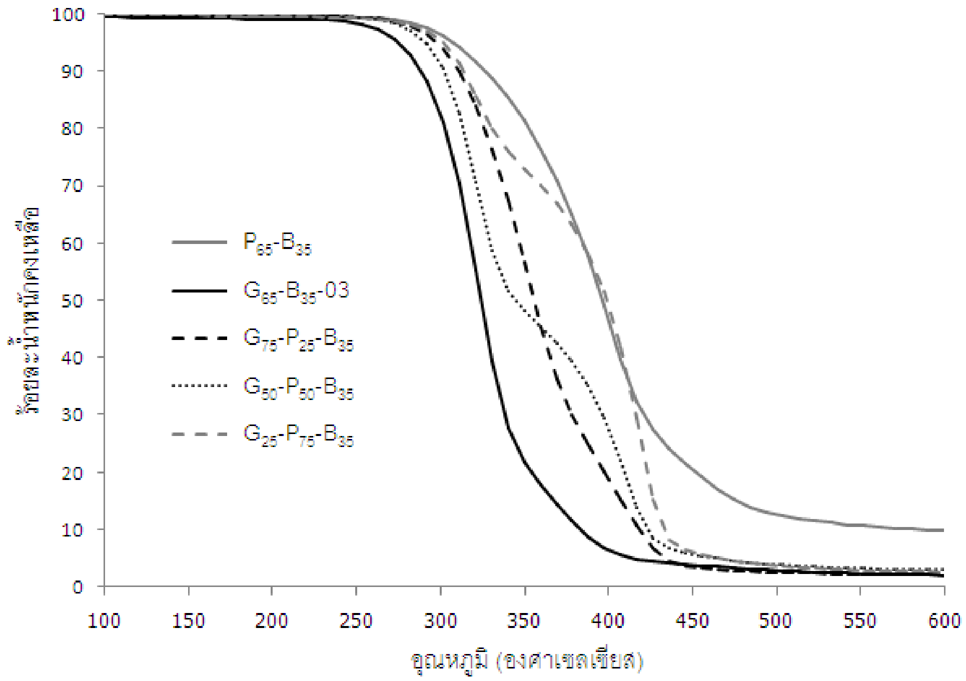
รูปที่ 4.35 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA และ ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA



รูปที่ 4.36 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA6 และ GlyPLA-*co*-BHET



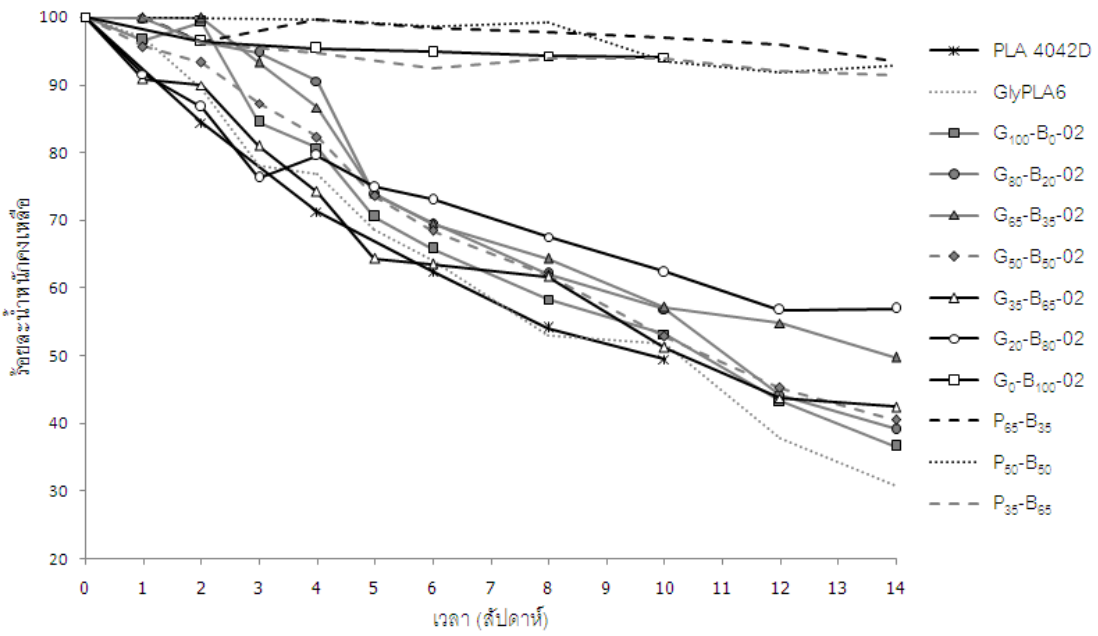
รูปที่ 4.37 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PBAT และ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ PBA-diol และ PBA-*co*-BHET



รูปที่ 4.38 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PBA-*co*-BHET และ GlyPLA-*co*-BHET เปรียบเทียบกับเทอร์พอลิเมอร์

4.8 ความสามารถในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

รูปที่ 4.39 แสดงความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ของ PLA 4042D เปรียบเทียบกับ GlyPLA6 และพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้จากการเชื่อมต่อโซ่ ผลการทดสอบแสดงว่าโครงสร้างที่มีแล็กทิกแอซิดเป็นองค์ประกอบสามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายกว่าพอลิเมอร์ที่มี PBA และ BHET เป็นองค์ประกอบ โดยความสามารถในการถูกไฮโดรไลซ์ของ GlyPLA6 และผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างใกล้เคียงกับ PLA 4042D และเมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ร่วมระหว่าง GlyPLA และ BHET ที่เตรียมด้วยสัดส่วนโดยโมลของ BHET ระหว่าง 0 - 100% พบว่า GlyPLA-*co*-BHET ที่มีสัดส่วนของ BHET ระหว่าง 0 - 80% โดยโมล มีร้อยละน้ำหนักคงเหลือแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นเพราะปริมาณ BHET ในพอลิเมอร์ร่วมยังค่อนข้างน้อย โดยจะเห็นได้จากตารางที่ 4.11 ว่าพอลิเมอร์ร่วมดังกล่าวมีสัดส่วนของ BHET น้อยกว่า 15% โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบผลของ G_{20}-B_{80}-02 มีสัดส่วน %โดยน้ำหนักของ BHET ใกล้เคียงกับ P_{65}-B_{35} พบว่าน้ำหนักชิ้นตัวอย่างของ P_{65}-B_{35} ยังคงเหลือเกือบ 100% เมื่อเวลาทดสอบผ่านไปเป็นเวลา 14 สัปดาห์ ซึ่งแตกต่างจากของ G_{20}-B_{80}-02 มาก ซึ่งอาจเป็นผลของทั้งน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าและโครงสร้างที่ถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายกว่าของแล็กทิกแอซิดใน G_{20}-B_{80}-02



รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักคงเหลือและเวลาในการทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรลิซิสของ PLA ทางการค้า และ GlyPLA6 เปรียบเทียบกับ GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ที่สัดส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.11 สัดส่วนร้อยละโดยโมลและโดยน้ำหนักของ GlyPLA : BHET และสัดส่วน PBA : BHET ของผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่แต่ละชนิด

GlyPLA-*co*-BHET		PBA-*co*-BHET	
สัดส่วน GlyPLA : BHET		สัดส่วน PBA : BHET	
% โดยโมล	% โดยน้ำหนัก	% โดยโมล	% โดยน้ำหนัก
100 : 0	100 : 0	100 : 0	100 : 0
80 : 20	99 : 1	80 : 20	94 : 6
65 : 35	98 : 2	65 : 35	88 : 12
50 : 50	95 : 5	50 : 50	80 : 20
35 : 65	92 : 8	35 : 65	68 : 32
20 : 80	85 : 15	20 : 80	50 : 50
0 : 100	0 : 100	0 : 100	0 : 100

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่จาก OH-capped PBA และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของ PLA (GlyPLA)

- กรณี OH-capped PBA ภาวะที่เหมาะสมคือ สัดส่วน OH : NCO เป็น 1:0.6 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โดยผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนสูงสุดคือ 57,600 กรัม/โมล

- กรณี GlyPLA เมื่อพิจารณาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ด้วย GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 4,000 - 50,000 กรัม/โมล พบว่า GlyPLA6 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุดมีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ได้ดีที่สุด ทั้งนี้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเชื่อมต่อโซ่ GlyPLA6 คือ สัดส่วน OH : NCO เป็น 1:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โดยผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนสูงสุดคือ 15,200 กรัม/โมล

5.1.2 สัดส่วนของ BHET ที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมแอลิแฟติกแอโรแมติกเอสเทอร์ชนิด GlyPLA-*co*-BHET และ PBA-*co*-BHET ส่งผลต่อทั้งน้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้ โดยน้ำหนักโมเลกุล อุณหภูมิทรานสิชันและอุณหภูมิหลอมผลึกของพอลิเมอร์ร่วมมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ BHET นอกจากนี้พอลิเมอร์ร่วมที่มี BHET เป็นองค์ประกอบจะแข็งเกร็งกว่า สามารถช่วยหน่วงกลไกการสลายพันธะทางความร้อนได้ดีกว่า

5.1.3 จากการปรับสัดส่วนของแอลิแฟติกเอสเทอร์ GlyPLA:PBA ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ร่วม GlyPLA-*co*-PBA และเทอร์พอลิเมอร์ GlyPLA-PBA-BHET พบว่าปริมาณ PBA ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้พอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น มีความแข็งเกร็งลดลง และมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้น ทั้งนี้อิทธิพลของปริมาณ PBA ต่ออุณหภูมิทรานสิชันของพอลิเมอร์ร่วมแต่ละชนิดมีลักษณะคล้ายกัน คือ Tg มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ PBA สูงขึ้น ส่วน Tm มีค่าใกล้เคียงกันทุกสัดส่วน

5.1.4 พอลิเมอร์ร่วม GlyPLA-*co*-BHET จะมีแนวโน้มในการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ดีเมื่อเวลาผ่านไป และมีแนวโน้มใกล้เคียงกันเนื่องจากมีปริมาณ %BHET โดย

น้ำหนักที่ไม่แตกต่างกันมากนัก อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ PBA-*co*-BHET ที่มี %BHET โดยน้ำหนักใกล้เคียงกันพบว่า PBA-*co*-BHET จะมีความสามารถในการย่อยสลายได้ช้ากว่ามาก

5.1.5 ผลจากการวิเคราะห์ด้วย ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR และ FTIR แสดงให้เห็นว่าความชื้นเป็นปัจจัยสำคัญในการทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างความชื้นกับหมู่ไอโซไซยาเนต

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 จากการทดลองต่างๆ พบว่าผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA6 จะมีประสิทธิภาพด้อยกว่าผลิตภัณฑ์เชื่อมต่อโซ่ OH-capped PBA จึงเชื่อว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่สังเคราะห์ได้อาจยังไม่มีความบริสุทธิ์เพียงพอโดยอาจประกอบไปด้วยสารโมเลกุลเล็กชนิดอื่นๆ จึงควรมีแนวทางในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ให้มีความบริสุทธิ์มากที่สุด รวมถึงตรวจสอบผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่สังเคราะห์ได้อย่างละเอียดว่ามีสารประกอบอื่นๆ อีกหรือไม่

5.2.2 จากการศึกษาที่พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะมีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ที่มากกว่า เพื่อสนับสนุนข้อสรุปนี้จึงควรมีการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของ PLA ทางการค้าที่ครอบคลุมน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 10,000 - 1,000 กรัมต่อโมล

5.2.3 ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่พบว่าความชื้นเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงเท่าที่ควร จึงควรหาวิธีการหรือเทคนิคที่เหมาะสมในการกำจัดความชื้นนี้ออกไปจากปฏิกิริยา

รายการอ้างอิง

[1] กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, กรมวิทยาศาสตร์บริการ. ใน ประมวลสารสนเทศพร้อมใช้ พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastics), หน้า 1-34. สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2553.

[2] กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. แผนที่นำทางแห่งชาติ การพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: http://www.european-bioplastics.org [9 มกราคม 2556]

[3] ปกรณ์ โอภาประกาสิต และมัณทนา โอภาประกาสิต. พอลิเมอร์กับปัญหาสิ่งแวดล้อม [ออนไลน์]. 2551. แหล่งที่มา: http://www.vchakarn.com/varticle/18774/#P6 [5 กุมภาพันธ์ 2556]

[4] Averous, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications [ออนไลน์]. 2550. แหล่งที่มา: http://www.biodeg.net/fichiers/Polylactic%20Acid%20Synthesis% 20Properties %20and%20 Applica tions.pdf [8 พฤษภาคม 2555]

[5] กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, กรมวิทยาศาสตร์บริการ. เทคโนโลยีของประเทศผู้นำด้านพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [ออนไลน์]. 2551 แหล่งที่มา: http://www.nia.or.th/download/document/chapter3.pdf [19 กรกฎาคม 2555]

[6] Simonovsky, F. Biomaterials Tutorial [ออนไลน์]. 2551 แหล่งที่มา: http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/plagla.html [5 พฤษภาคม 2555]

[7] Kolybaba, M., Tabil, LG., Panigrahi, S. and Crerar, WJ. Biodegrable polymers: past, present, and future. North Dakota: ASASE Quality Inn & Suites (2003) : 15.

[8] วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์. เอกสารประกอบการสอนวิชา การรีไซเคิลพลาสติก. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

[9] Hiltunen, K., Harkonen, M., Seppala, J. and Vaananen, T. Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Telechelic Prepolymers. Macromolecules 29 (1996) : 8677-8682.

[10] Hiltunen, K., Seppala, J. and Harkonen, M. Lactic Acid Based Poly(ester-urethanes) : Use of Hydroxyl terminated Prepolymer in Urethane Synthesis. Journal of Applied Polymer Science 63 (1996) : 1091-1100.

[11] Hiltunen, K., Seppala, J. and Harkonen, M. Lactic Acid Based Poly(ester-urethane)s: The Effects of Different Polymerization Conditions on the Polymer Structure and Properties. Journal of Applied Polymer Science 64 (1996) : 865-873.

[12] Kylma, J., Tuominen, J. and Seppala, J. Chain Extending of Lactic Acid Oligomers. Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1,6-Hexamethylene Diisocyanate Linking Reaction. Polymer 42 (2000) : 3333-3343.

[13] Zhao, J., Li, K. and Yang, W. Chain Extension of Polybutylene Adipate and Polybutylene Succinate with Adipoyl- and Terephthaloyl-Biscaprolactamate. Journal or Applied Polymer Science 106 (2007) : 590-598.

[14] Zhong, W., Ge, J., Gu, Z., Li, W., Chen, X., Zang, Y. and Yang, Y. Study on Biodegradable Polymer Materials Based on Poly(lactic acid). I. Chain Extending of Low Molecular Weight Poly(lactic acid) with Methylenediphenyl Diisocyanate. Journal of Applied Polymer Science 74 (1999) : 2546-255.

[15] Kylma, J., Harkonen, M. and Seppala, J. The Modification of Lactic Acid Based Poly(ester-urethane) by Copolymerization. Journal of Applied Polymer Science 63 (1997) : 1865-1872.

[16] Randall, D. and Lee, S. The Polyurethanes Book. New York, USA : Wiley, 2002.

[17] Lonescu, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shropshire, UK : Rapra Technology Limited, 2005.

[18] Xi, G., Lu, M. and Sun, C. Study on Depolymerization of Waste Polyethylene Terephthalate into Monomer of Bis(2-hydroxyethyl terephthalate). Polymer Degradation and Stability 87 (2005) : 17-120.

[19] ณัฐพร นาคเรืองศรี. การรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กทิกแอซิดด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.

[20] Marten, E., Muller, R. J. and Deckwer, W. D. Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Polyesters.II. Aliphatic-Aromatic Copolyesters. Polymer Degradation and Stability 88 (2005) : 371-381.

[21] Grzebieniak, K., Ratajska, M. and Strobin, G. Estimation of Hydrolysis and Biodegradation Processes in Ethylene Terephthalate and Lactic Acid Copolymers. Fibres & Textiles in Eastern Europe (2001) : 61-65.

[22] Li, W., Zeng, J., Li, Y., Wang, X. and Wang, Y. Synthesis of High-Molecular-Weight Aliphatic-Aromatic Copolyesters from Poly(ethylene-co-1,6-hexene terephthalate) and Poly(L-lactic acid) by Chain Extension. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 47 (2009) : 5898-5907.

[23] ภฤศดี สุขพ่วง. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแล็กทิกแอซิด-เอทิลีนเทเรฟแทเลต จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์โดยการเชื่อมต่อโซ่. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.

[24] ASTM-D4274-05. Standard Test Methods for testing Polyurethane raw Materials - Determination of Hydroxil Numbers of Polyols. (อัดสำเนา)

[25] Dusek, K., Spirkova, M. and Havlicek, I. Network Formation of Polyurethanes Due to Side Reaction. Macromolecules 23 (1990) : 1774-1781.

[26] Lapprand, A., Boisson, F., Dulolme, F., Mechin, F. and Pascault, J.P. Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation. Polymer Degradation and Stability 90 (2005) : 363-373.

[27] Dufft, D.W. and Maciel, G.E. Monitoring the Thermal Degradation of an Isocyanurate-Rich MDI-Based Resin by 15 N and 13C CP/MAS NMR. Macromolecules 24 (1991) : 651-658.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววิริฎฐา วงศาสุข เกิดเมื่อวันที่ 1 มิถุนายน 2531 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาพอลิเมอร์และสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 หลังจากนั้นได้ศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคต้นปีการศึกษา 2553 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายของปีการศึกษา 2555 รวมระยะเวลาในการศึกษา 3 ปี