

การสังเคราะห์และการตรวจสอบลักษณะสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดการเชื่อมขวางได้
จากไกลโคไลซ์พอลิอิเล็กทรอนิกส์

นางสาวจิรัชญา ทวนทัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

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 AND CHARACTERIZATION OF CROSSLINKABLE LACTIC ACID
PRECURSOR FROM GLYCOLYZED POLY(LACTIC ACID)

Miss Jiratchaya Tounthai

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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการตรวจสอบลักษณะสมบัติ แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ที่เกิดการเชื่อมขวางได้จาก ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด
โดย	นางสาวจิรัชญา ทวนทัย
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มณฑนา โอภาประภาสิต
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริฉันทน์ เจริญศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มณฑนา โอภาประภาสิต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ อรุณา สรวารี)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. ปกรณ์ โอภาประภาสิต)

จิริชญา ทวนทัย : การสังเคราะห์และการตรวจสอบลักษณะสมบัติแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่เกิดการเชื่อมขวางได้จากไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด. (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CROSSLINKABLE LACTIC ACID PRECURSOR FROM GLYCOLYZED POLY(LACTIC ACID)) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ((ผศ.ดร.มณฑนา โสภาประกาศิต, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร. อติตย์สา เพ็ชรสุข, 67 หน้า.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาพอลิแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์จากพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA และ ConPLA ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสและกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น ตามลำดับ ปฏิกิริยาปัดหมู่ไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์ด้วยเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) ดำเนินการโดยใช้ GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 4000 และ 17000 กรัม/โมล และ ConPLA ($M_n \sim 4000$ กรัม/โมล) ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ (%DS) และปริมาณพันธะคู่ (DB) ที่วิเคราะห์ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ แสดงให้เห็นว่า GlyPLA มีความเหมาะสมที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการพัฒนาเป็นพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า ConPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน สำหรับการเตรียมพรีเคอร์เซอร์จาก GlyPLA โดยเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของ GlyPLA:MAAH เป็น 1 : 2 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาสามารถช่วยปรับปรุง %DS และค่า DB ของพรีเคอร์เซอร์ได้ นอกจากนี้ภาวะที่เหมาะสมยิ่งขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ กล่าวคือ GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงและเวลาที่นานขึ้น เมื่อเปลี่ยนสัดส่วนของ GlyPLA : MAAH เป็น 1 : 4 %DS และค่า DB ของพรีเคอร์เซอร์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการบ่มพรีเคอร์เซอร์วิเคราะห์ได้จากการวัดค่า T_g ที่เพิ่มขึ้นและปริมาณของพันธะคู่ที่ลดลงซึ่งสัมพันธ์กับระยะเวลาของการบ่ม ผลการทดลองทำให้เชื่อว่า เวลา 2 ชั่วโมงนั้นเพียงพอสำหรับการบ่มพรีเคอร์เซอร์แบบคงอุณหภูมิที่ 140 องศาเซลเซียส ผลของค่าสัดส่วนเจดของขึ้นตัวอย่างที่ผ่านการบ่มอย่างสมบูรณ์ แสดงให้เห็นว่าพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB สูงกว่าจะมีปริมาณโครงสร้างร่างแหที่สูงกว่าด้วย นอกจากนี้ยังพิสูจน์ได้ว่า GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุล ~ 4000 กรัม/โมล มีความเหมาะสมที่สุดในการนำมาพัฒนาแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้

ภาควิชา วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา 2554..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5272252223 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : POLY(LACTIC ACID) / GLYCOLYSED PRODUCT / LACTIC ACID PRECURSOR/
METHACRYLATION/ THERMOSET

JIRATCHAYA TOUNTHAI : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CROSSLINKABLE
LACTIC ACID PRECURSOR FROM GLYCOLYZED POLY(LACTIC ACID). ADVISOR:
ASST.PROF. MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D., CO-ADVISOR: ATITSA PETCHSUK, Ph.D.,
67 pp.

This research is aimed to develop lactic acid precursors from prepolymers prepared by glycolysis reaction (GlyPLA) and condensation polymerization (ConPLA). End-capping reactions, in which hydroxyl groups of the pre-polymers are reacted with methacrylic anhydride (MAAH), were carried out by using GlyPLA with molecular weight in the range of 4000 and 17000 g/mol and ConPLA with $M_n \sim 4000$ g/mol. Results on degree of substitution (%DS) and double bond content (DB) characterized from $^1\text{H-NMR}$ spectra indicated that GlyPLA is more suitable for use as a starting material in the preparation of curable lactic acid precursors than ConPLA with comparable molecular weight. With a 1:2 molar ratio of GlyPLA:MAAH, it was observed that an increase in reaction temperature and time possibly improves the %DS and DB contents of the precursors. Optimum preparation conditions also depend strongly on the molecular weight of GlyPLA, i.e. GlyPLA with higher molecular weight requires higher reaction temperature and longer reaction time. When the GlyPLA:MAAH molar ratio was changed to 1:4, the %DS and DB of precursors are obviously enhanced. Optimum conditions for curing of the precursors were investigated by measuring the increase in T_g and a reduction in double bond content as a function of curing time. The results imply that 2 hr is sufficient for isothermal curing of precursors at 140 °C. Results on gel fraction of the fully cured samples reflect that the precursors with higher DB possess a higher content of cross-linked structure. In addition, it is proven that GlyPLA with molecular weight ~ 4000 g/mol is the most suitable for use in the preparation of curable lactic acid precursors.

Department : Materials Science Student's Signature

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

Academic Year : 2011 Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นอกจากจะได้รับการสนับสนุนและกำลังใจที่ดีจากบิดามารดาแล้ว ยังเป็นเพราะได้รับคำแนะนำและความช่วยเหลือในด้านต่างๆจากผู้ทรงคุณวุฒิและหน่วยงานต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. ผศ. ดร. มัณฑนา โอภาประกาศิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาและรับฟังความคิดเห็นทั้งทางด้านวิชาการและด้านอื่นๆ ด้วยความเต็มใจ อีกทั้งยังช่วยปลูกฝังความคิดที่ดั่งงามเสมอมา รวมถึงแนะแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์และการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

2. ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความรู้ความเข้าใจและช่วยเหลือในทุกๆส่วนของการทดลอง พร้อมทั้งให้คำปรึกษา แนะนำแนวคิดที่เป็นประโยชน์และช่วยไขข้อข้องใจทางด้านวิชาการที่เกิดขึ้น อีกทั้งยังพร้อมรับฟังความคิดเห็นในด้านต่างๆด้วยความเต็มใจ รวมถึงแนะแนวทางและตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. ผศ. ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ. อรรอุษา สรวารี และรศ. ดร. ปกรณ์ โอภาประกาศิต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รวมถึงบุคลากรทุกท่านในภาควิชา ที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย

5. คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับความอนุเคราะห์ด้านทุนการศึกษา 1 ปี และค่าใช้จ่ายในการนำเสนอผลงานวิจัย

6. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำหรับความอนุเคราะห์สถานที่ในการสังเคราะห์ และทุนสนับสนุนในการทดสอบ

7. สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ สำหรับความอนุเคราะห์สถานที่ในการทดสอบและเครื่องมือทดสอบ FT-IR

8. โครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ (AM1029A) งบประมาณประจำปี 2554 สำหรับความอนุเคราะห์ด้านทุนการศึกษา 1 ภาคการศึกษา ค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานวิจัยและการนำเสนอผลงานวิจัย

9. ศูนย์ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง (Center for Petroleum, Petrochemical and Advanced Materials) สำหรับความอนุเคราะห์ด้านการศึกษา งานวิจัย และค่าใช้จ่ายในการนำเสนอผลงานวิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 พลาสติก.....	4
2.1.1 เทอร์โมพลาสติก.....	4
2.1.2 เทอร์โมเซต.....	5
2.2 พลาสติกชีวภาพ.....	6
2.3 พอลิแล็กติกแอซิด.....	8
2.4 การรีไซเคิล.....	10
2.4.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ.....	11
2.4.2 การรีไซเคิลทางเคมี.....	11
2.5 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	19
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	19
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	19
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	20

บทที่	หน้า
3.4 วิธีการทดลอง.....	20
3.4.1 การเตรียมพรีพอลิเมอร์ของแล็กติกแอซิด.....	20
3.4.1.1 ปฏิกริยาไกลโคไลซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด.....	20
3.4.1.2 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดกับ เอทิลีนไกลคอล	22
3.4.2 การสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์.....	23
3.4.3 การเชื่อมขวางแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ด้วยความร้อน.....	24
3.4.4 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้.....	24
3.4.4.1 ค่าของกรดด้วยวิธีไทเทชัน.....	24
3.4.4.2 โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์.	25
3.4.4.3 โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี.....	25
3.4.4.4 สัดส่วนเจลและระดับการบวมตัว.....	25
3.4.4.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโท กราฟี.....	26
3.4.4.6 สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริเมทรี.....	26
3.4.4.7 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก แอนาไลซิส.....	27
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	28
4.1 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่ได้.....	28
4.2 โครงสร้างทางเคมีและความสามารถในการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลใน พรีพอลิเมอร์ด้วยหมู่เมทาคริเลตของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้.....	35
4.3 พรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน.....	44
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	55
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	55
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	56
รายการอ้างอิง.....	57

บทที่	หน้า
ภาคผนวก.....	59
ภาคผนวก ก : DSC เทอร์โมแกรมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้.....	60
ภาคผนวก ข : DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ (ยังไม่ผสมกับ BPO) ก่อนบ่มด้วยความร้อน.....	63
ภาคผนวก ค. : ข้อมูลดิบสำหรับการหาค่าสัดส่วนเจล และระดับการบวมตัว.....	64
ภาคผนวก ง. : DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์ชนิด upGlyPLA (DB เท่ากับ 1.44) เปรียบเทียบกับชนิด GlyPLA5 (DB เท่ากับ 1.49) ก่อนและหลังบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	65
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	67

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต.....	6
ตารางที่ 2.2 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าเกรดต่างๆ.....	10
ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิด.....	21
ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิด และเอทิลีนไกลคอล.....	23
ตารางที่ 4.1 สมบัติทางความร้อน ค่าของกรด และน้ำหนักโมลกุลเฉลี่ยของพีพีเอเอ็มเอ..	35
ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งเมทิลีนโปรตอนที่พบในเมทาคริเลตแล็กติกแอซิดพีพีเอเอ็มเอและที่ อยู่ในสารต่างชนิดกัน.....	39
ตารางที่ 4.3 ร้อยละของการถูกแทนที่ (%DS) และปริมาณของพันธะคู่ (DB) ที่พบใน โครงสร้างของพีพีเอเอ็มเอที่เตรียมได้.....	42
ตารางที่ 4.4 ค่าสัดส่วนเจล ระดับการบวมตัว และลักษณะหลังบ่มของพีพีเอเอ็มเอชนิด ต่างๆ.....	49
ตารางที่ 4.5 เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าเปรียบเทียบกับ พีพีเอเอ็มเอและพีพีเอเอ็มเอชนิดต่างๆหลังบ่มด้วยความร้อน.....	54

สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 2.1	ลักษณะของเทอร์โมพลาสติกเมื่อได้รับความร้อน และถูกทำให้เย็นลง.....	4
ภาพที่ 2.2	การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดหรือพอลิแล็กไทด์.....	9
ภาพที่ 2.3	ปฏิกิริยาเมทาโนลิซิส.....	13
ภาพที่ 2.4	ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส.....	13
ภาพที่ 2.5	ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส.....	14
ภาพที่ 2.6	ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน.....	14
ภาพที่ 2.7	โครงสร้างทางเคมีของ TAIC และภาพจำลองการเชื่อมขวางของพอลิแล็กติก-แอซิดด้วย TAIC.....	15
ภาพที่ 2.8	ปฏิกิริยาของการเตรียมพีเคเอเซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้และปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง; (A) IPTS และ (B) MAAH.....	18
ภาพที่ 3.1	อุปกรณ์ที่ติดตั้งสำหรับปฏิกิริยาไกลโคลิซิส.....	21
ภาพที่ 3.2	อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น.....	22
ภาพที่ 3.3	อุปกรณ์ในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพีเคเอเซอร์.....	23
ภาพที่ 4.1	¹ H-NMR สเปกตรัมของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (Commercial PLA; (ก)) และ แล็กติกแอซิดพีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไกลโคลิซิสด้วยเวลาต่างๆ คือ 2.5 ชั่วโมง (GlyPLA 2.5; (ข)) 3.5 ชั่วโมง (GlyPLA 3.5; (ค)) และ 5 ชั่วโมง (GlyPLA 5; (ง)) เปรียบเทียบกับแล็กติกแอซิดพีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (ConPLA; (จ)).....	29
ภาพที่ 4.2	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ¹ H-NMR ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (ก) และพีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ชนิด GlyPLA (ข) และ ConPLA (ค).....	30
ภาพที่ 4.3	¹³ C-NMR สเปกตรัมในช่วง chemical shift ระหว่าง 167 – 180 ppm (ก) 59 – 74 ppm (ข) และ 15 – 35 ppm (ค)ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า และพีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้	32
ภาพที่ 4.4	โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ¹³ C-NMR ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (ก) และพีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ (ข,ค,ง,จ).....	33
ภาพที่ 4.5	¹ H-NMR สเปกตรัมของพีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 5 ก่อน (ก) และหลัง (ข) การนำมาเตรียมเป็นพีเคเอเซอร์	37

ภาพที่ 4.6	โครงสร้างและปฏิกิริยาทางเคมีของพีเคเอเซอร์ที่เตรียมได้จากพรีพอลิเมอร์ชนิดที่เป็นผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์.....	37
ภาพที่ 4.7	¹ H-NMR สเปกตรัมในช่วง 4.8 ถึง 6.8 ppm ของพีเคเอเซอร์ที่เตรียมได้จาก GlyPLA 5 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง โดยการเตรียมสารตัวอย่างต่างกันคือ เติม MA (ก) เติม MAAH (ข) ของ MAAH อีสระ (ค) และของพีเคเอเซอร์ที่เตรียมสารตัวอย่างโดยละลายด้วย Chloroform-d เท่านั้น (ง).....	38
ภาพที่ 4.8	¹ H-NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ชนิด ConPLA ก่อน (รูปบน) และหลัง (รูปล่าง) การนำมาเตรียมเป็นพีเคเอเซอร์ (ก) และสเปกตรัมในช่วง 5.5 ถึง 6.3 ppm ของพีเคเอเซอร์ที่เตรียมได้จาก ConPLA โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันเป็น 130 140 และ 150 องศาเซลเซียส (ข).....	40
ภาพที่ 4.9	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพีเคเอเซอร์ก่อนบ่มด้วยความร้อนชนิด GlyPLA5 (DB เท่ากับ 1.49) GlyPLA 3.5 (DB เท่ากับ 1.29) และ GlyPLA 2.5 (DB เท่ากับ 0.47) ที่ผสมด้วย DBPO 2% โดยน้ำหนัก.....	44
ภาพที่ 4.10	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพีเคเอเซอร์ชนิด GlyPLA5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 0.83(ก) 1.26(ข) และ 1.49(ค) หลังบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆกัน.....	46
ภาพที่ 4.11	ค่า Tg ของพีเคเอเซอร์ที่เปลี่ยนไปตามเวลาที่ใช้ในการบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆกัน.....	47
ภาพที่ 4.12	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพีเคเอเซอร์ชนิด GlyPLA2.5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 0.47(ก) และ GlyPLA3.5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.29 (ข) หลังบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆกัน.....	47

<p>ภาพที่ 4.13 FT-IR สเปกตรอบริเวณ 2800 – 3050 (ก(ซ้าย)) 650 – 950 cm^{-1} (ก(ขวา)) 1800 – 1700 cm^{-1} (ข(ขวา)) และ 1150 – 1300 cm^{-1} (ข(ซ้าย)) ของพรีเคอเซอร์ชนิด GlyPLA 5 (DB = 1.49) ก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆ.....</p>	<p>48</p>
<p>ภาพที่ 4.14 (แกนซ้าย) ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือ และ (แกนขวา) อนุพันธ์ของน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า เปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 2.5 และพรีเคอเซอร์ [ค่า DB เท่ากับ 0.47] หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก GlyPLA 2.5.....</p>	<p>51</p>
<p>ภาพที่ 4.15 (แกนซ้าย) ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือ และ (แกนขวา) อนุพันธ์ของน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า เปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 3.5 และพรีเคอเซอร์ [ค่า DB เท่ากับ 0.56 และ 1.29] หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก GlyPLA 3.5.....</p>	<p>52</p>
<p>ภาพที่ 4.16 (แกนซ้าย) ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือ และ (แกนขวา) อนุพันธ์ของน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า เปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์ชนิด upGlyPLA และพรีเคอเซอร์ [ค่า DB เท่ากับ 1.44] หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก upGlyPLA.....</p>	<p>53</p>

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันพอลิเมอร์มีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันของคนทุกเพศทุกวัย เนื่องจากสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และยังคงราคาถูก แต่เนื่องจากพอลิเมอร์ส่วนใหญ่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเลียมซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าปริมาณปิโตรเลียมสำรองที่สำรวจพบมีแนวโน้มลดน้อยลงเรื่อยๆ นอกจากนี้พอลิเมอร์ทางการค้าที่ใช้กันอยู่ยังมีความคงทนต่อสภาวะแวดล้อมและถูกย่อยสลายหลังการใช้งานได้ยาก จึงส่งผลให้หลายประเทศกำลังประสบปัญหาขยะจากผลิตภัณฑ์พลาสติก ปัจจุบันเหล่านี้เป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้อุตสาหกรรมพอลิเมอร์เริ่มสนใจหาแหล่งวัตถุดิบอื่นมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เพื่อทดแทนการใช้ปิโตรเลียม รวมถึงการใช้พอลิเมอร์ชนิดที่สามารถถูกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ทดแทนหรือใช้ร่วมกันกับการใช้พอลิเมอร์แบบดั้งเดิมที่ย่อยสลายได้ยากในบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติในการย่อยสลาย

พอลิแล็กติกแอซิดนับเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ที่กำลังได้รับความสนใจ เนื่องจากสามารถสังเคราะห์จากแล็กติกแอซิดซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เตรียมได้จากการหมักบ่มผลผลิตทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่นข้าวโพด และมันสำปะหลัง ด้วยแบคทีเรีย ซึ่งจัดได้ว่าเป็นวัตถุดิบที่ไม่มีวันหมดไป อีกทั้งยังสามารถเข้ากันได้ดีกับร่างกายมนุษย์ จึงนิยมใช้พอลิเมอร์ดังกล่าวในงานบรรจุภัณฑ์ รวมถึงวัสดุทางการแพทย์ แม้ว่าจะมีข้อจำกัดสำหรับการใช้งานในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติทางความร้อนสูง ที่ต้องสามารถทนการกระแทกได้ดี อย่างไรก็ตามจากจุดเด่นดังกล่าวมาทำให้คาดการณ์ได้ว่าในอนาคตอันใกล้ปริมาณผลิตภัณฑ์หลังการใช้งานของพลาสติกชนิดนี้จะมีเป็นปริมาณมาก ซึ่งหากสามารถนำขยะเหล่านี้มาใช้ประโยชน์แทนการรอให้ถูกย่อยสลายทางชีวภาพไปยอมเป็นการใช้วัสดุให้เกิดประโยชน์สูงสุด

การนำขยะพอลิแล็กติกแอซิดไปรีไซเคิลทางกายภาพน่าจะมีข้อจำกัดเนื่องจากสมบัติทางความร้อนที่ต่ำของพอลิแล็กติกแอซิด ดังนั้นการนำกลับมาใช้ซ้ำหลายๆ ครั้งย่อมทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติที่ด้อยลงอย่างเห็นได้ชัดและจำเป็นที่จะต้องใส่สารเติมแต่งมากมาย เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีพบว่าพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตต่างก็เป็นพอลิเอสเทอร์ จึงมีความเป็นไปได้ในการนำความรู้ในเรื่องกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมาประยุกต์ใช้กับพอลิแล็กติกแอซิด ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะแตกต่างกันขึ้นกับปฏิกิริยาที่เลือกใช้ สำหรับงานวิจัยนี้

สนใจการใช้ประโยชน์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส เนื่องจากการศึกษากับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็นพรีพอลิเมอร์ที่โครงสร้างทางเคมีประกอบด้วยหน่วยซ้ำของบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลตที่หมุนุ่ปลายทั้งสองข้างเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งหากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้จากพอลิแล็กติกแอซิดประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลทั้งสองด้าน ก็ย่อมสามารถตัดแปรรูปโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ให้มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ได้ต่อไป ซึ่งสามารถนำไปใช้งานสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลที่สูงขึ้นได้ อีกทั้งยังเป็นการพัฒนาพลาสติกประเภทเทอร์โมเซตที่สามารถสลายตัวได้หลังใช้งานซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมด้านบรรจุภัณฑ์ อุตสาหกรรมเคลือบผิว และสารยึดต่างๆ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาอิทธิพลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสต่อโครงสร้างเคมีและสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้ รวมถึงทดลองใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ โดยนำไปทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ซึ่งมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่ได้จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันวิเคราะห์จากระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลเมื่อปรับเปลี่ยนตัวแปรที่ใช้ในปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ เวลา และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังทดลองใช้พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่างแล็กติกแอซิดกับเอทิลีนไกลคอลมาเป็นสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาเมทาคริเลชันเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับกรณีที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้
2. ศึกษาอิทธิพลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมได้ด้วยการปรับเปลี่ยนเวลาต่อโครงสร้างเคมีและสมบัติทางความร้อนของแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้
3. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดกับพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่างแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์กับเอทิลีนไกลคอล สำหรับเป็นสารตั้งต้นในการพัฒนาพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้

4. ศึกษาความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของพีรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด ต่อ น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิดต่อเอทิลีนไกลคอล เป็น 1 ต่อ 1 (โดยน้ำหนัก) ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส และปรับเปลี่ยนเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
2. ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีต่อความยากง่ายในการเตรียมพีรีเคอเซอร์ให้มีระดับการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณสูง และเปรียบเทียบผลที่ได้กับการใช้พีรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นอีกด้วย
3. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพีรีเคอเซอร์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างพีรีพอลิเมอร์ต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1 : 2 ถึง 1 : 4 และปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
4. ศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดการเชื่อมขวางของพีรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ โดยวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน และโครงสร้างทางเคมีของพีรีเคอเซอร์หลังการบ่มเปรียบเทียบกับพีรีพอลิเมอร์ และพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริกแอนาไลซิส (TGA) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ตามลำดับ

บทที่ 2

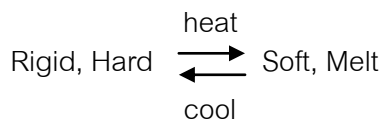
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลาสติก [1-2]

พลาสติกหมายถึงสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อทดแทนวัสดุธรรมชาติ โดยพลาสติกบางชนิดอ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน (เทอร์โมพลาสติก) และบางชนิดแข็งตัวถาวร (เทอร์โมเซต)

2.1.1 เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic)

พลาสติกประเภทนี้จะมีโครงสร้างทางเคมีที่เป็นเส้นหรือเป็นกิ่งสั้นๆ และสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายบางชนิด โดยเมื่อให้ความร้อนแก่พลาสติกชนิดนี้พบว่าจะอ่อนตัวและหลอมเหลวเป็นของไหลหนืดได้ ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากการให้ความร้อนส่งผลให้พันธะทุติยภูมิที่เชื่อมระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ถูกทำลายทำให้สามารถไหลเคลื่อนที่ผ่านกันไปได้ง่ายขึ้น และยังให้อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้การไหลเกิดได้มากขึ้น ในทางกลับกันหากทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้เย็นลงก็จะสามารถไหลได้น้อยลงจนเกิดการแข็งตัวขึ้นได้อีกครั้ง (ดังภาพที่ 2.1) ซึ่งการหลอมเหลวและเย็นตัวนี้ สามารถเกิดกลับไปกลับมาได้โดยไม่ทำให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพ หรือโครงสร้างของพอลิเมอร์เปลี่ยนไปมากนัก



ภาพที่ 2.1 ลักษณะของเทอร์โมพลาสติกเมื่อได้รับความร้อน และถูกทำให้เย็นลง

สำหรับการขึ้นรูปพลาสติกประเภทนี้ส่วนใหญ่จะเป็นการให้ความร้อนแก่พลาสติกจนอ่อนตัว แล้วตามด้วยการให้ความดันจนพลาสติกหลอมเหลวและเกิดการไหลหนืด และสามารถทำให้เกิดเป็นรูปร่างตามต้องการโดยใช้แม่พิมพ์ และหลังจากที่พลาสติกไหลเข้าจนเต็มแม่พิมพ์ก็จะถูกทำให้เย็นตัวและถอดออกจากแม่พิมพ์ โดยกระบวนการที่ใช้ในการขึ้นรูปสามารถทำได้หลายแบบ เช่น การฉีดแบบ การอัดรีด และการเป่าแบบ เป็นต้น

เนื่องจากพลาสติกประเภทนี้สามารถนำมาหลอมเหลวด้วยความร้อนได้อีกโดยไม่มีการแตกสลายของสายโซ่ ดังนั้นเมื่อใช้งานผลิตภัณฑ์เสร็จแล้วจึงสามารถนำกลับมารีไซเคิลได้โดยการบดและหลอมด้วยความร้อนเพื่อขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ได้อีก แต่พลาสติกประเภทนี้

มีขีดจำกัดของการใช้งาน คือ ไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้เพราะอาจเกิดการบิดเบี้ยวหรือเสียรูปทรงไป ตัวอย่างเช่น ช้อนพลาสติกไม่เหมาะสมที่จะใช้กับกาแฟร้อนๆ หรือขวดน้ำดื่มไม่เหมาะสมสำหรับใช้บรรจุน้ำร้อนจัด เป็นต้น ตัวอย่างของพลาสติกชนิดนี้ได้แก่ พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน และพอลิสไตรีน เป็นต้น

2.1.2 เทอร์โมเซต (Thermoset)

พลาสติกประเภทนี้จะมีโครงสร้างเป็นแบบเชื่อมขวางหรือแบบร่างแหที่หนาแน่น โดยจัดว่าเป็นโครงสร้างที่มีเสถียรภาพมาก ส่งผลให้พลาสติกประเภทนี้ไม่เกิดการหลอมเหลวหรืออ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน แต่หากได้รับความร้อนสูงมากจนเกินไปจะทำให้พันธะระหว่างอะตอมภายในโมเลกุลแตกออกส่งผลให้พอลิเมอร์เกิดการแตกสลายตัวหรือไหม้ และไม่มีสมบัติเป็นพอลิเมอร์อีกต่อไป

การผลิตพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตจะแตกต่างจากพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติก คือ ในขั้นตอนแรกจะเป็นการเตรียมเทอร์โมเซตพรีพอลิเมอร์โดยจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพียงบางส่วนเท่านั้น ซึ่งโมเลกุลที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้จะมีขนาดเล็ก มีการเชื่อมขวางโมเลกุลเกิดขึ้นเล็กน้อย และยังสามารถอ่อนตัวและหลอมเหลวได้เมื่อได้รับความร้อน ทำให้สามารถนำไปขึ้นรูปภายใต้ความดันและอุณหภูมิสูงได้ ต่อมาเมื่อได้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างตามต้องการแล้วจึงให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 200 – 300 องศาเซลเซียสเป็นช่วงเวลาหนึ่งเพื่อให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นต่อไปอย่างสมบูรณ์ ได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแหที่เสถียรและแข็งแรงเกิดขึ้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะแข็งตัวอยู่ในแม่พิมพ์และสามารถนำออกจากแบบโดยไม่ต้องรอให้เย็น พลาสติกชนิดเทอร์โมเซตจะมีความคงขนาด ความทนความร้อน ความต้านทานสารเคมี และสมบัติทางไฟฟ้าที่เหนือกว่าเทอร์โมพลาสติก และมีสมบัติเชิงกลเปลี่ยนไปเล็กน้อยเมื่อได้รับความร้อนจึงสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าเทอร์โมพลาสติก

เนื่องจากพลาสติกชนิดนี้ไม่สามารถนำมาหลอมเหลวได้อีก ดังนั้นจึงไม่สามารถนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่หรือรีไซเคิลได้ โดยความแตกต่างระหว่างเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซตแสดงได้ดังตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของพลาสติกชนิดเทอร์โมเซต เช่น ฟีนอลฟอर्मัลดีไฮด์เรซิน เมลามีนฟอर्मัลดีไฮด์เรซิน และอีพอกซีเรซิน เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต

เทอร์โมพลาสติก	เทอร์โมเซต
1. เป็นพอลิเมอร์แบบเส้นหรือแบบกิ่งสั้นๆ	1. เป็นพอลิเมอร์แบบเชื่อมขวางหรือแบบร่างแห
2. สามารถอ่อนตัวหรือหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน	2. จะแข็งตัวเมื่อได้รับความร้อน
3. ต้องทำให้เย็นก่อนเอาออกจากแม่แบบเพื่อให้พลาสติกไม่เสียรูปทรง	3. ไม่ต้องรอให้เย็นก่อนเอาออกจากแม่แบบ
4. ไม่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในแม่พิมพ์	4. เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในแม่พิมพ์
5. ใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า	5. ใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าโดยไม่เกิดการเปลี่ยนรูปทรง
6. สามารถนำกลับมารีไซเคิลโดยการหลอมและขึ้นรูปใหม่ได้	6. ไม่สามารถนำกลับมารีไซเคิลด้วยการหลอมเหลวได้

2.2 พลาสติกชีวภาพ (Bioplastic) [2]

ปัจจุบันปัญหาพลาสติกถือเป็นปัญหาทั่วโลกอย่างมาก เนื่องจากพลาสติกส่วนใหญ่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเลียมซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าปริมาณปิโตรเลียมสำรองที่สำรวจพบมีแนวโน้มลดน้อยลงเรื่อยๆ นอกจากนี้พอลิเมอร์ทางการค้าที่ใช้กันอยู่ยังมีความคงทนต่อสภาวะแวดล้อม และใช้เวลาในการย่อยสลายหลังการใช้งานนาน ทำให้ดินเสื่อมคุณภาพและการเผาทำลายยังทำให้เกิดมลพิษทางอากาศ เหล่านี้ทำให้หลายองค์กรสนใจหาแหล่งวัตถุดิบอื่นเพื่อทดแทนการใช้ปิโตรเลียม และยังคงพยายามหาพอลิเมอร์ที่ถูกลงย่อยสลายได้ทางชีวภาพมาใช้ในการใช้พลาสติกที่ย่อยสลายยาก

พลาสติกชีวภาพ หมายถึงพลาสติกที่ผลิตขึ้นจากวัสดุธรรมชาติ เช่นแป้ง โปรตีนจากถั่ว และข้าวโพด เป็นต้น โดยแป้งนับเป็นวัตถุดิบที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีจำนวนมากและราคาถูก แต่พลาสติกชีวภาพที่ผลิตจากแป้งนั้นมีข้อจำกัดที่จะเกิดการพองตัวและเสียรูปร่างเมื่อได้รับความชื้น ดังนั้นจึงมีการพัฒนาโดยใช้จุลินทรีย์ย่อยสลายแป้งเพื่อให้ได้มอนอเมอร์ที่เรียกว่ากรดแล็กติก จากนั้นนำมอนอเมอร์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันได้เป็นพอลิเมอร์ต่อไป

สำหรับการย่อยสลายพลาสติกชีวภาพ สามารถแบ่งได้เป็น 5 ประเภทใหญ่ๆดังนี้

1. การย่อยสลายโดยแสง (photodegradation) มักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพลาสติก หรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะทางเคมีที่ไม่แข็งแรง ทำให้เมื่อได้รับรังสียูวีจะแตกสลายเกิดอนุมูลอิสระและเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะเคมีที่ตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ขึ้น

2. การย่อยสลายทางกล (mechanical degradation) เป็นการให้แรงกระทำแก่พลาสติกจนชิ้นส่วนของพลาสติกเกิดการแตกหักเป็นชิ้นเล็กๆ

3. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative degradation) เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ เกิดเป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ไม่เสถียรและแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะเคมีที่ตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว โดยมีออกซิเจน ความร้อน แสงยูวี หรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ

4. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolytic degradation) เป็นการย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ และพอลิยูรีเทน เป็นต้น โดยมีความชื้นจากสภาวะแวดล้อม และการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งให้เกิดการย่อยสลาย

5. การย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation) เกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์ แต่เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นสารที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่และส่วนมากไม่ละลายน้ำ ทำให้ต้องประกอบด้วยการทำงาน 2 ขั้นตอน สำหรับขั้นตอนแรกจะเกิดขึ้นภายนอกเซลล์ โดยจุลินทรีย์จะปลดปล่อยเอนไซม์ทำให้พันธะภายในของสายโซ่เกิดการแตกตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ และทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่ปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอเหมาะแล้วจะเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่สองต่อไป ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือพลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ เช่น แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ มวลชีวภาพ (biomass) เกล็ด และแร่ธาตุต่างๆ

ปัจจุบันพลาสติกชีวภาพที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลายและถูกนำมาใช้ประโยชน์มีอยู่ 2 ประเภทหลักๆ คือ พอลิเมอร์ที่มีส่วนผสมของแป้ง (polysaccharide) และพอลิเอสเทอร์ (polyester) โดยพอลิเมอร์ประเภทแรกเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการผสมพอลิเมอร์บางชนิดเข้ากับสายโซ่พอลิเมอร์ของแป้ง สำหรับพอลิเอสเทอร์จัดเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้เนื่องจากการมีพันธะเอสเทอร์อยู่ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก ซึ่งพันธะเอสเทอร์เป็นพันธะที่มีความแข็งแรงน้อย และสามารถแตกตัวได้ง่ายโดยทำปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis) พอลิเอสเทอร์ยังสามารถจำแนกตามส่วนประกอบของสายโซ่ได้เป็น 2 ประเภทคือ อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิแล็กติกแอซิด

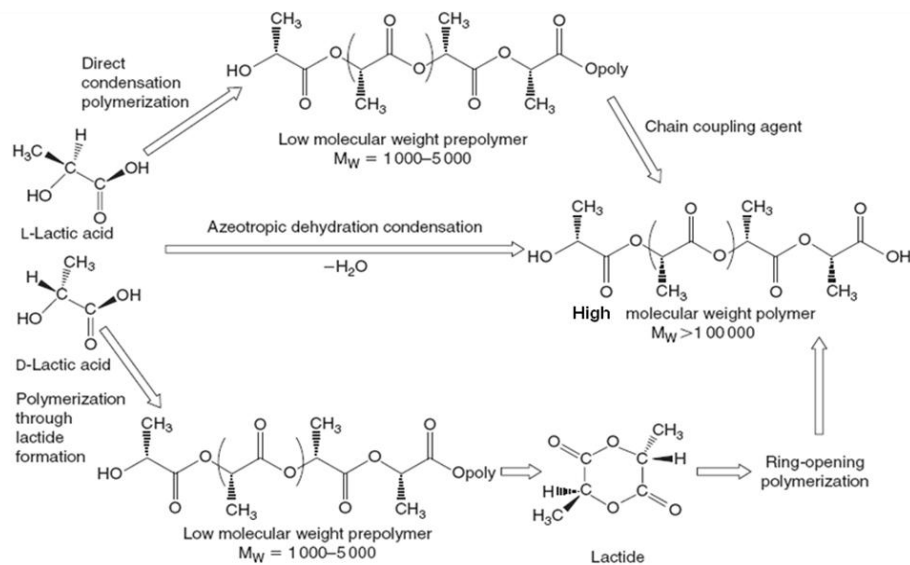
และอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โดยในปัจจุบันพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ในกลุ่มนี้โดยส่วนมากจะเป็นพอลิเมอร์ประเภทอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ ทั้งนี้เนื่องจากสายโซ่มีความเหมาะสมต่อการสลายพันธะที่ดีกว่า

2.3 พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid) ; PLA) [3-4]

จากสมบัติในด้านความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมทำให้ในปัจจุบันพอลิแล็กติกแอซิดได้ถูกผลิตออกสู่ตลาดเพื่อนำไปใช้ทดแทนพลาสติกทางการค้าบางส่วน โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบที่เป็นแป้ง เช่น ข้าวโพด หรือมันสำปะหลัง ที่ถูกนำไปหมักบ่มด้วยจุลินทรีย์เฉพาะซึ่งทำหน้าที่ย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาลให้ได้กรดแล็กติก (lactic acid, $C_3H_6O_3$) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดต่อไป อย่างไรก็ตามการใช้งานของพอลิแล็กติกแอซิดยังมีข้อจำกัดอยู่เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ เสียรูปได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน และมีความว่องไวต่อความชื้น ตัวอย่างของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าในปัจจุบันเช่น Nature-works PLA[®] ซึ่งเป็นเกรดที่เหมาะสมกับการใช้งานพลาสติกด้านบรรจุภัณฑ์ เช่นกล่องใส่อาหาร ขวดน้ำ และกล่องโฟม Ingeo[™] เป็นเกรดที่เหมาะสมกับการใช้งานด้านเส้นใยและสิ่งทอ เช่นผ้าอ้อมสำเร็จรูป และผ้าอนามัย และ PURASORB เป็นเกรดที่ผลิตมาเพื่อใช้ในร่างกายมนุษย์เช่นในงานด้านศัลยกรรม การผ่าตัด การนำส่งยา (drug-delivery system) หรืออุปกรณ์ฝังในร่างกาย เป็นต้น

สำหรับการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดจากแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ สามารถจำแนกวิธีการสังเคราะห์ออกเป็นสองวิธีหลักๆ ดังแสดงในภาพที่ 2.2 วิธีแรกคือกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อนและใช้ต้นทุนในการผลิตไม่สูง แต่เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาสมดุล (equilibrium reaction) และมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาซึ่งการกำจัดน้ำออกให้ได้อย่างสมบูรณ์สามารถทำได้ยาก เป็นผลให้ปฏิกิริยาเกิดย้อนกลับทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงนัก อีกทั้งยังมีความเปราะทำให้ไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้งาน นอกจากนี้จะมีการเติมสารส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification-promoting adjuvant) ของพอลิเมอร์ที่ได้ แต่วิธีนี้ทำให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้นเนื่องจากมีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังมีการใช้สารเคมีที่ติดไฟง่าย และยังต้องมีการเพิ่มขึ้นขั้นตอนการทำสารให้บริสุทธิ์เพื่อกำจัดผลพลอยได้ผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลอาจทำได้โดยการเติมสารเชื่อมต่อสายโซ่ (chain extending agent) เช่น ไอโซไซยาเนต และอีพอกไซด์ ซึ่งสารเชื่อมต่อสายโซ่จะถูกใช้ในปริมาณที่น้อยทำให้ไม่จำเป็นต้องเพิ่มขึ้นขั้นตอนการแยกสารออกจากระบบ แต่ในขั้นตอนการผลิตยังพบว่าพอลิเมอร์ที่ได้อาจยังมีสาร

เชื่อมต่อกันสายโซ่ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาและไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพปะปนอยู่ อย่างไรก็ตามก็ได้มีการพยายามพัฒนากระบวนการการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยไม่ต้องมีการใช้สารส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันหรือสารเชื่อมต่อกันสายโซ่ บริษัท Mitsui Toatsu Chemicals ได้คิดค้นกระบวนการสังเคราะห์โดยมีการใช้กระบวนการกลั่นแบบอะซีโอโทป โดยอาศัยตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูงภายใต้การลดความดันเพื่อช่วยผลักดันการกำจัดน้ำที่ได้ออกไป ซึ่งวิธีการนี้จำเป็นต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมากเพื่อให้มีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างอยู่อาจส่งผลกระทบต่อกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ที่ได้ เช่นเกิดการแตกสลายระหว่างกระบวนการผลิต และไม่สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ อีกทั้งพบว่ากระบวนการนี้ยังมีต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูง สำหรับวิธีที่สองคือกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (ring opening polymerization) ของแล็กไทด์ วิธีนี้เป็นวิธีเดียวที่สามารถสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่เป็นวิธีที่มีความสลับซับซ้อนและยังต้องใช้ต้นทุนที่สูงในการผลิต เนื่องจากต้องมีการทำสารตั้งต้นให้มีความบริสุทธิ์สูงก่อนที่จะเริ่มต้นปฏิกิริยาเปิดวง ปฏิกิริยานี้เริ่มต้นด้วยการทำให้แล็กไทด์หลุดจากสายโซ่ (depolymerization) ของพอลิแล็กติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ต่อมาแล็กไทด์จะถูกนำไปผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงและมีการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบดีบุก (ได้แก่ ทินออกไซด์) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง



ภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดหรือพอลิแล็กไทด์ [4]

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติก โดยทั่วไปจะมีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Tg) ประมาณ 60 -65 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลึก (Tm) อยู่ในช่วง 120-175 องศาเซลเซียส มีลักษณะใส สามารถกักเก็บได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง แต่แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำจะสามารถแพร่ผ่านได้ดี สามารถย่อยสลายได้ทั้งในร่างกายและในสภาวะนอกร่างกายของสิ่งมีชีวิต ซึ่งสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดอาจแตกต่างกันขึ้นอยู่กับบริษัทผู้ผลิตและเกรด ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าเกรดต่างๆ [3]

	Nature Works PLA	Biomer L9000
Physical properties		
Melt flow rate (g/10min)	4.3-2.4	3-6
Density (g/cm ³)	1.25	1.25
Haze	2.2	
Yellowness index	20-60	
Mechanical properties		
Tensile strength at yield (MPa)	53	70
Elongation at yield (%)	10-100	2.4
Flexural modulus (MPa)	350-450	3600
Thermal properties		
HDT (°C)	40-45, 135	
Vicat softening point (°C)		56
Glass transition temperature (°C)	55-56	
Melting point (°C)	120-170	

2.4 การรีไซเคิล [5]

การรีไซเคิลพลาสติกตามความหมายของ ASTM D5033-90 จะเป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิต หรือที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้กลับมาเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกอีกครั้ง โดยสามารถแบ่งระดับของการรีไซเคิลได้ 4 ระดับ คือ

1. การรีไซเคิลระดับที่หนึ่ง (primary recycling) เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิต เช่นเศษเส้นใย หรือชิ้นส่วนที่เกินจากผลิตภัณฑ์ (scrap) ซึ่งยังไม่มีการปนเปื้อนใดๆ มาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เดิม หรือใกล้เคียง

2. การรีไซเคิลระดับที่สอง (secondary recycling) เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการผลิตให้เป็นผลิตภัณฑ์แบบอื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่าพลาสติกชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก

3. การรีไซเคิลระดับที่สาม (tertiary recycling) เป็นการนำขยะพลาสติกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป โดยมุ่งเน้นขยะพลาสติกจากแหล่งชุมชนหรือขยะพลาสติกที่ผ่านการคัดแยก ซึ่งกระบวนการที่ใช้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เป็นต้น

4. การรีไซเคิลระดับที่สี่ (quaternary recycling) เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

2.4.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ

เป็นการรีไซเคิลโดยใช้กระบวนการทางกายภาพ กล่าวคือ เป็นการนำขยะพลาสติกทั้งที่เป็นขยะจากกระบวนการผลิตและจากการบริโภคมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่อีกครั้ง โดยอาจนำไปผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์หรือไม่ก็ได้ แล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิมหรือชนิดใหม่อีกครั้ง ซึ่งจัดเป็นการรีไซเคิลระดับที่หนึ่งและระดับที่สองตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 ทั้งนี้พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีแต่จะเป็นแค่การเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกิดขึ้น เช่นจากขวดกลายเป็นถุงขยะ เป็นต้น การรีไซเคิลทางกายภาพสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี โดยวิธีแรกเรียกว่ากระบวนการรีคลิเมชัน (reclamation process) วิธีนี้ต้องมีการแยกขยะพลาสติกตามชนิดของพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบแล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หรือเป็นเม็ดพลาสติกกรีไซเคิล เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตอื่นๆ ต่อไป อีกวิธีการหนึ่งคือ กระบวนการจัดการขยะพลาสติกแบบคอมมิงเกิลด์ (commingled plastic waste processing) ซึ่งเป็นการนำขยะพลาสติกซึ่งอยู่ในสภาพที่เป็นขยะผสมไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ออกมาเลยโดยไม่ต้องมีการแยกชนิด

ของพลาสติก การนำพลาสติกมารีไซเคิลทางกายภาพมีข้อจำกัดอยู่เนื่องจากในทุกๆ ครั้งของการรีไซเคิลพบว่าสายโซ่ของพอลิเมอร์มีการแตกสลายไปบางส่วน เนื่องจากการผ่านกรให้ความร้อนหลายๆ ครั้ง ดังนั้นพลาสติกที่ได้ย่อมมีสมบัติที่ด้อยลง และจำเป็นต้องใช้สารเติมแต่งที่เพิ่มมากขึ้นในแต่ละครั้งของการรีไซเคิล

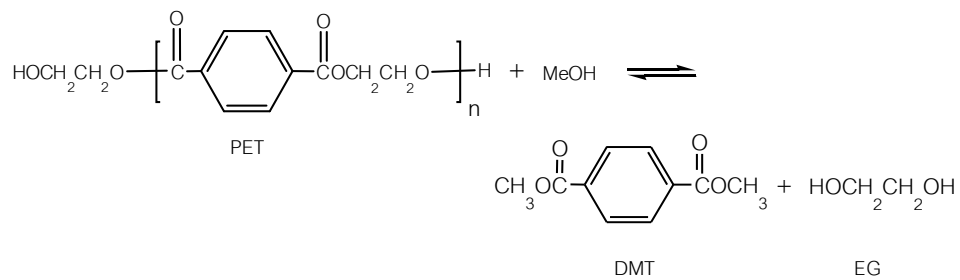
2.4.2 การรีไซเคิลทางเคมี

จัดเป็นการรีไซเคิลลำดับที่ 3 ตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 โดยทำให้ขยะพลาสติกเกิดการสลายตัวทางเคมี (เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี) เพื่อให้ได้มอนอเมอร์หรือสารเคมีพื้นฐานต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ต่อไป หรือนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งถือเป็นการช่วยลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติได้อีกทางหนึ่ง การรีไซเคิลทางเคมียังเหมาะสมกับพลาสติกที่ไม่สามารถหลอมเหลวได้ เช่นพลาสติกประเภทเทอร์โมเซต

พอลิเอทิลีนเทเลฟทาเลต หรือพีที เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิเอสเตอร์ที่มีปริมาณการใช้งานมากเป็นลำดับต้นๆ ในปัจจุบัน สำหรับการรีไซเคิลพีทีด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย การรีไซเคิลเริ่มต้นจากการย่อยสลายพีทีด้วยกระบวนการทางเคมี จากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารหรือพอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไป สำหรับการย่อยสลายพีทีสามารถทำได้หลายวิธีขึ้นกับชนิดของสารเคมีที่ใช้เป็นสารย่อยสลายนี้นี้

1. ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis reaction)

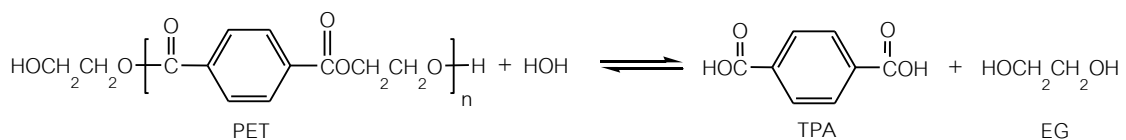
การย่อยสลายพีทีด้วยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส เป็นการใช้อัลกอฮอล์บางชนิดเป็นสารย่อยสลายภายใต้ความร้อนและความดัน โดยปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลจึงมักเรียกกระบวนการนี้ว่า “เมทานอลลิซิส” (methanolysis) ดังแสดงในภาพที่ 2.3 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาประกอบด้วยไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) และ เอทิลีนไกลคอล แต่เนื่องเอทิลีนไกลคอลที่ได้สามารถละลายน้ำได้ดีจึงทำให้แยกออกจากน้ำได้ยาก ส่งผลให้วิธีนี้มีปัญหาเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย



ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาเมทาโนลิซิส

2. ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis reaction)

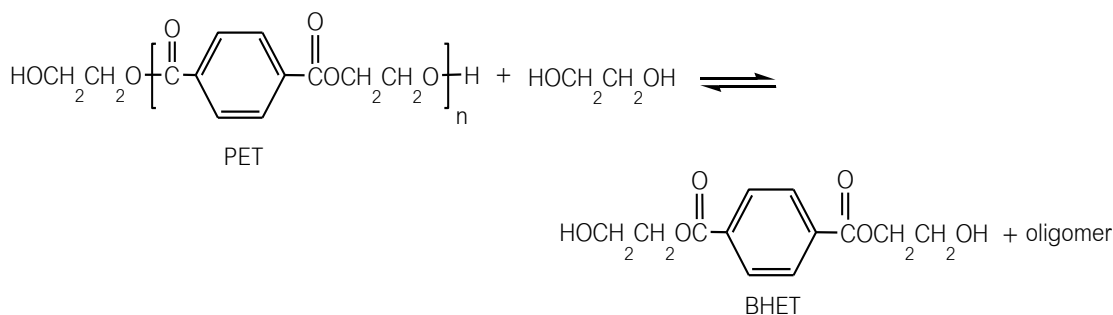
ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะใช้น้ำเป็นสารย่อยสลาย ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด หรือให้เกิดปฏิกิริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ใช้อุณหภูมิและความดันสูง) โดยหากใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า “ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิส” (acid hydrolysis) หรือถ้าใช้สารอัลคาไลน์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า “ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิส” (alkaline hydrolysis) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาประกอบด้วย กรดเทเรฟทาแลกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดเทเรฟทาแลกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ต่อไปได้ แต่กระบวนการไฮโดรลิซิสไม่ค่อยเป็นที่นิยมเนื่องจากมีข้อเสียหลายประการ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล สำหรับการย่อยสลายที่เกิดขึ้นจะเป็นไปดังแสดงในภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

3. ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส (glycolysis reaction)

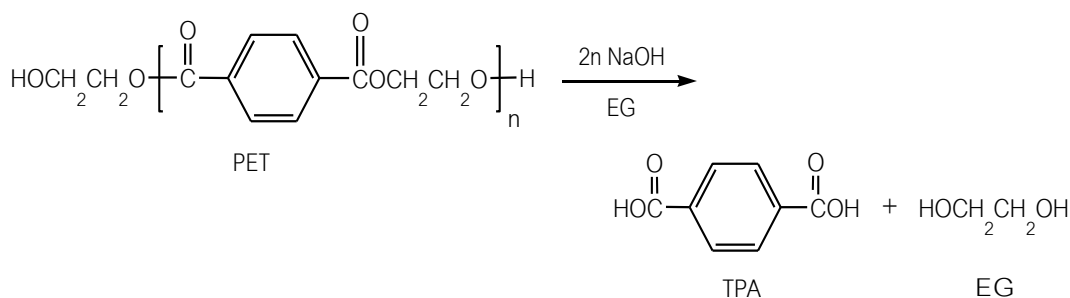
การย่อยสลายขวดเพ็ตด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส (ภาพที่ 2.5) เป็นการนำไกลคอล เช่นเอทิลีนไกลคอล และโพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลาย โดยให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น ซิงค์แอซิเตต (zinc acetate) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาประกอบด้วย บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET) และโอลิโกเมอร์ (2-10 เมอร์)



ภาพที่ 2.5 ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส

4. ปฏิกิริยาอัลคาไลดีคอมโพสิชัน (alkali decomposition)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งข้อดีของวิธีนี้คือไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลานานสั้น โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาประกอบด้วย กรดเทรฟทาแลิก และเอทิลีนไกลคอล ดังแสดงในภาพที่ 2.6



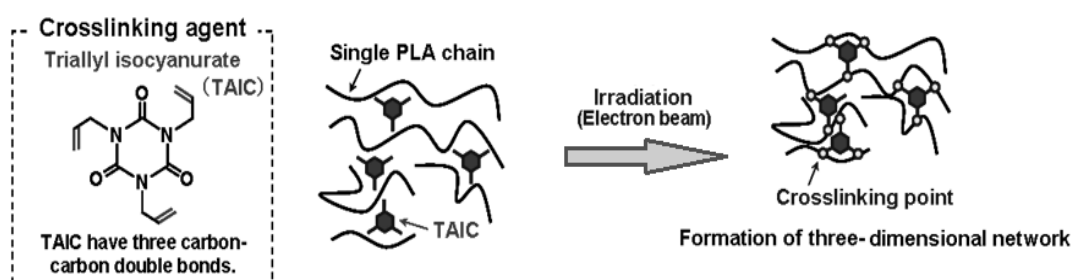
ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาอัลคาไลดีคอมโพสิชัน

2.5 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ภคศดี สุขพวง [6] และ ณัฐพร นาคเรืองศรี [7] ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำพอลิแล็กติกแอซิดมารีไซเคิลทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสกับเอทิลีนไกลคอล ผลการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้มีโครงสร้างเป็นแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล ทั้งนี้น้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถควบคุมได้โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอล รวมถึงเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้น และเวลานานขึ้น จากการเลือกใช้ตัวกลางที่ต่างกัน คือ น้ำและเมทานอล สำหรับตกตะกอน

ผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาไกลโคไลซิส พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ตัวกลางเป็น เมทานอล ตะกอนซึ่งก็คือผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้เมื่อใช้ตัวกลางเป็นน้ำจะมีปริมาณมากกว่าแต่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีค่าต่ำกว่า อย่างไรก็ตามผลจาก $^1\text{H-NMR}$ และ TGA แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เตรียมได้จากการใช้น้ำเป็นตัวกลางมีปริมาณความชื้นตกค้างอยู่มากกว่า [7]

การพัฒนาพอลิเมอร์ชนิดเชื่อมขวางได้ฐานแล็กติกแอซิดนั้นสามารถทำได้ทั้งโดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างเคมีของอนุพันธ์แล็กติกแอซิดให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสม หรืออาจเติมสารเชื่อมขวางในระหว่างกระบวนการผสม เช่น Quynh และคณะ [8] ศึกษาผลของการเติมไตรอัลลิลไอโซไซยานูเรต (triallyl isocyanurate ; TAIC) (ภาพที่ 2.7) สำหรับเชื่อมขวางสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิด โดยผสมพอลิแล็กติกแอซิดและ TAIC (3% โดยน้ำหนัก) ด้วยเครื่อง Labo Plastomill ภายใต้อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้ความเร็วรอบของการผสมเป็น 20 รอบต่อนาที แล้วจึงนำของผสมที่ได้ไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความหนา 0.1 มิลลิเมตรด้วยกระบวนการอัด เมื่อทดลองนำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปฉายด้วยลำแสงอิเล็กตรอน (electron beam) ในปริมาณต่าง ๆ กัน (0 – 50 kGy) แล้ววิเคราะห์หาค่าสัดส่วนเจล (gel fraction) และระดับการบวมตัว (degree of swelling) พบว่าปริมาณของลำแสงที่ฉายส่งผลต่อความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (crosslinking density) ที่ได้ โดยเมื่อปริมาณของลำแสงมากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของอนุภาคอิสระมีมากขึ้น ดังนั้นจึงเป็นผลให้ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามปริมาณของลำแสงที่เหมาะสมคือ 30 kGy เนื่องจากไม่เข้มข้นเกินไปที่ส่งผลให้พอลิเมอร์เกิดการแตกสลาย จากการเปรียบเทียบผลของพอลิแล็กติกแอซิดทั้งที่เติมและไม่เติม TAIC ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analysis ; DMA) พบว่า TAIC ที่ใส่ไปมีปริมาณเพียงพอสำหรับเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้บริเวณราบคล้ายยาง (rubbery plateau region) ขยายกว้างขึ้นไปถึงที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

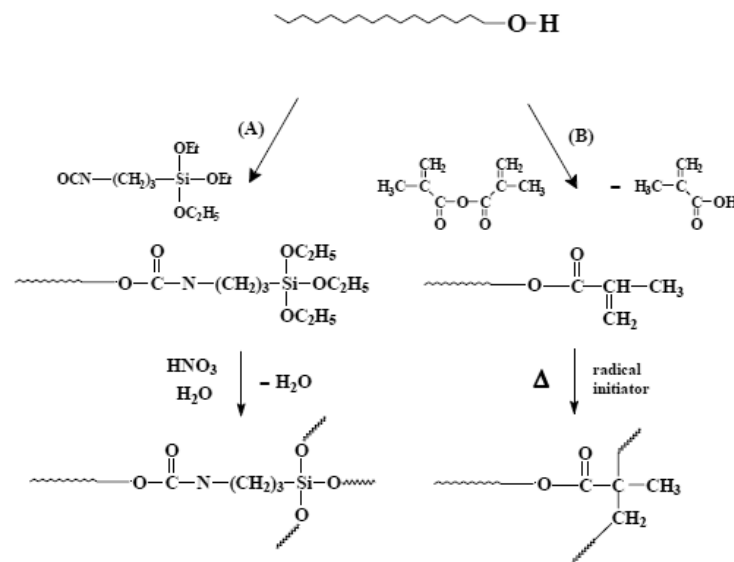


ภาพที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของ TAIC และภาพจำลองการเชื่อมขวางของพอลิแล็กติกแอซิดด้วย TAIC [9]

อย่างไรก็ดีวิธีการเชื่อมขวางโดยใช้รังสีนั้นยังมีข้อจำกัดอยู่ที่ต้องใช้ต้นทุนค่าอุปกรณ์ในการฉายรังสีที่สูง อีกทั้งชิ้นงานที่จะนำมาเชื่อมขวางยังต้องบางพอที่รังสีจะทะลุผ่านเพื่อไปกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ ดังนั้น Yang และคณะ [10] ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลของพอลิแล็กติกแอซิดโดยทำให้พอลิแล็กติกแอซิดเกิดโครงสร้างร่างแหขึ้นด้วยการเติมสารเชื่อมขวางชนิด TAIC และไดคুমิลเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide ; DCP) แล้วให้ความร้อนแบบอัด (hot-pressed) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อใช้ปริมาณสารเชื่อมขวางมากขึ้นจะส่งผลให้พอลิแล็กติกแอซิดมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่สูงขึ้น และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า ผลจากการศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบความทนแรงดึง พบว่าโครงสร้างร่างแหส่งผลให้พอลิแล็กติกแอซิดมีค่ามอดูลัสของการดึง (tensile modulus) สูงขึ้น แต่มีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ลดลง แสดงถึงพอลิแล็กติกแอซิดมีโครงสร้างที่มีความแข็งมากขึ้น เมื่อพิจารณาเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA ก็พบว่าพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้ามีค่ามอดูลัสสะสมลดลงอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิในการทดสอบเลยอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลึก ในขณะที่พอลิแล็กติกแอซิดที่มีการเติมสารเชื่อมขวางจะไม่พบการลดลงของมอดูลัสสะสม แต่จะพบช่วงของบริเวณราบคล้ายยางที่กว้างขึ้นไปจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากโครงสร้างร่างแหที่เกิดขึ้นจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิด

Korhonen และคณะ [11] ศึกษาการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างทางเคมีที่สามารถประยุกต์ใช้ต่อไป โดยเริ่มต้นจากการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วยกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของแล็กไทด์โดยใช้ตัวริเริ่มร่วมประเภทไดออลและพอลิออล (ปริมาณ OH เป็น 2 4 8 หรือ 12 หมู่) จากการศึกษาพบว่าปริมาณของไดออลและพอลิออลที่สูงขึ้นส่งผลให้พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีหมู่ไฮดรอกซิล (~จำนวนแขน) ในโครงสร้างใกล้เคียงกับทางทฤษฎีเมื่อใช้ตัวริเริ่มร่วมเป็น 1,4 - butane diol และ pentaerythritol ในขณะที่พรีพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยตัวริเริ่มร่วมชนิด polyglycerines (หมู่ OH เป็น 8 และ 12) มีโครงสร้างเป็น star-shaped ที่มีจำนวนแขนมากกว่ากรณีที่ใช้ pentaerythritol แต่อย่างไรก็ยังน้อยกว่าจำนวนที่ควรจะเป็นตามทฤษฎี Helminen และคณะ [12-14] ศึกษาการใช้แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ไดออลและพอลิออลดังกล่าวเพื่อเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ โดยนำไปทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาโทโพรพิลไตรเอทอกซีซิลเลน (isocyanatopropyl triethoxysilane ; IPTS) [12] และเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (methacrylic anhydride ; MAAH) [13] โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการเตรียมพรีเคอร์เซอร์และ

การเชื่อมขวางสามารถอธิบายได้ดังภาพที่ 2.8 ซึ่งกรณีที่ใช้ IPTS [12] หมู่ไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์จะทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตของ IPTS เกิดพันธะยูรีเทนขึ้น ได้พอลิแล็กทิก-แอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่มีหมู่ไตรเอทอกซีซิลอนอยู่ที่ปลายสายโซ่ โดยพบว่ากรณี IPTS อยู่ที่ปลายสายโซ่ทำให้พรีพอลิเมอร์มีคุณสมบัติเปลี่ยนสภาพแก้วลดลง เนื่องจาก IPTS ทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกภายใน (internal plasticizer) สำหรับปฏิกิริยาเชื่อมขวางสามารถเกิดได้โดยประกอบด้วยสองปฏิกิริยา คือ การไฮโดรลิซิสหมู่ไตรเอทอกซีซิลอนให้เป็นหมู่ซิลานอล และการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างหมู่ซิลานอลเกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแห สำหรับกรณีที่ใช้ MAAH [13] พบว่าหมู่ไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์จะทำปฏิกิริยากับหมู่แอนไฮไดรด์ของ MAAH ส่งผลให้หมู่ปลายของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้มีหมู่เมทาคริเลตซึ่งมีพันธะคู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางของพันธะคู่สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งโดยการให้ความร้อนและการฉายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต เพื่อให้พันธะคู่แตกตัวเกิดอนุมูลอิสระและสร้างพันธะกับอนุมูลอิสระอื่นเกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแห ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าชนิดของตัวริเริ่มร่วมที่ใช้ในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ ทั้งนี้คุณสมบัติเปลี่ยนสภาพแก้วของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจะเปลี่ยนไปขึ้นกับชนิดและปริมาณของตัวริเริ่มร่วมที่ใช้ เมื่อเลือกใช้ตัวริเริ่มที่ร่วมมีจำนวนแขนมากขึ้นจะทำให้พอลิเมอร์เชื่อมขวางมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูง และระยะห่างระหว่างจุดเชื่อมขวางลดลง ส่งผลให้พอลิเมอร์เชื่อมขวางมีค่าคุณสมบัติเปลี่ยนสภาพแก้วสูงขึ้น ผลจากการทดสอบสมบัติการกดอัด (compressive property) ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ ทำให้สรุปได้ว่าค่า yield strength และ modulus ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางมีค่าสูงขึ้นเมื่อเตรียมจากพรีพอลิเมอร์ที่มีจำนวนแขนมากกว่า (เกิดจากการเลือกใช้ชนิดของพอลิออลที่ต่างกัน) และใช้พรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่า (เป็นผลจากการใช้ปริมาณพอลิออลสำหรับเป็นตัวริเริ่มร่วมสูงขึ้น) นอกจากนี้ยังพบว่าคุณสมบัติที่ใช้ในการเชื่อมขวางยังส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ โดยคุณสมบัติที่ใช้ต้องสูงพอที่จะทำให้พอลิเมอร์มีความเหนียวเหมาะสมสามารถผสมกันให้หมู่ฟังก์ชันเคลื่อนที่มาเจอกันเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ จากการศึกษาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการแตกสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolytic degradation) ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ IPTS และ MAAH [14] พบว่าพอลิเมอร์ร่างแหที่เกิดจากการเชื่อมขวางของพันธะคู่มีสมบัติเชิงกลที่เหนียวกว่าพอลิเมอร์ร่างแหที่เกิดจากการเชื่อมขวางของหมู่ซิลานอล แต่มีความสามารถในการแตกสลายตัวที่ต่ำกว่า



ภาพที่ 2.8 ปฏิกริยาของการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้และปฏิกริยาการเชื่อมขวาง; (A) IPTS และ (B) MAAH [14]

สุนิตย์ พรานเนื้อ [15] ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นเป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่เชื่อมขวางได้ โดยนำแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมภายใต้ภาวะที่ใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลต่างๆมาทำปฏิกริยากับ MAAH พบว่าปริมาณของเอทิลีนไกลคอลส่งผลต่อความเป็นไปได้ในการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ โดยหากใช้ปริมาณของเอทิลีนไกลคอลมากกว่าร้อยละ 5 โดยโมล จะเกิดการเชื่อมขวางของพอลิเมอร์ในระหว่างการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ และผลการศึกษสมบัติทางความร้อนของพรีเคอร์เซอร์ก่อนบ่มด้วยความร้อนแสดงให้เห็นว่าการใช้เอทิลีนไกลคอลในปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล จะพบพีคของการคายความร้อนที่แสดงถึงการบ่มในการวิเคราะห์ DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ในขณะที่การใช้เอทิลีนไกลคอลในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 5 โดยโมลจะไม่พบพีคของการบ่ม ทั้งนี้เนื่องจากเชื่อว่าแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ยังมีหมู่ปลายบางส่วนที่ไม่ใช่หมู่ไฮดรอกซิลปะปนอยู่ จากผลการศึกษาโดยสุนิตย์ พรานเนื้อ [15] ภฤศดี สุขพวง [6] และ ณัฐพร นาคเรืองศรี [7] แนวทางในการศึกษานี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเชื่อมขวางได้ด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลต์ และแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่างแล็กติกแอซิดกับเอทิลีนไกลคอล (ใช้เอทิลีนไกลคอลในปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล) นอกจากนี้ยังสนใจศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ MAAH อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกริยามะทาคริเลชัน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด (NatureWorks 4042D)
2. แล็กติกแอซิด 90% (Purac)
3. เอทิลีนไกลคอล (Carlo Erba) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade)
4. Tin(II)chloride Dihydrate (Fluka)
5. คลอโรฟอร์ม (Lab Scan) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade)
6. ไดคลอโรมีเทน (Lab Scan) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade)
7. เอทานอล (Lab Scan) เกรดสำหรับทางการค้า (commercial grade)
8. เมทานอล (Lab Scan) เกรดสำหรับทางการค้า (commercial grade)
9. เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ 94% (Sigma-Aldrich)
10. Dibenzoyl peroxide 75% remainder water (Acros Organics)
11. โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ (Merck) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade)
12. โพลีเอทิลีนไฮโดรเจนฟอสเฟต (Carlo Erba) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade)
13. ฟีนอล์ฟทาลีน
14. Chloroform-D, D 99.8% (Cambridge Isotope Laboratories)
15. เตตระไฮโดรฟิวแรน (Lab Scan) เกรดสำหรับ HPLC (HPLC grade)
16. โพลีเอทิลีนโบรไมด์ (Aldrich) เกรดสำหรับ IR (IR grade)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ชุดเครื่องแก้วสำหรับการสังเคราะห์
 - 1.1 ขวดก้นกลมพร้อมฝาปิดเครื่องแก้วหัวสี่คอ ขนาด 600 มิลลิลิตร
 - 1.2 ชุดควบแน่น (Condenser)
 - 1.3 ขั้วต่อ
 - 1.4 ขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 100, 250 และ 500 มิลลิลิตร
2. เครื่องให้ความร้อนชนิดควบคุมอุณหภูมิและปรับความเร็วรอบในการกวนได้ (Hot plate)

3. เครื่องกวน (Heidolph) RZR 2102 control พร้อมใบพัดกวนสาร
4. แท่งกวนแม่เหล็ก
5. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
6. บิวเรต ขนาด 100 มิลลิลิตร

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. โปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance; $^1\text{H-NMR}$) และคาร์บอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Carbon Nuclear Magnetic Resonance; $^{13}\text{C-NMR}$) ยี่ห้อ Bruker Biospin รุ่น AVANCE 300 MHz Digital NMR Spectrometer
2. พูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer; FT-IR) รุ่น NICOLET 6700
3. เจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography; GPC) ยี่ห้อ Waters รุ่น Water 600
4. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter; DSC) ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DSC822°
5. เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermo Gravimetric Analyzer; TGA) ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DSC 1

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การเตรียมพรีพอลิเมอร์ของแล็กติกแอซิด

พรีพอลิเมอร์ที่ใช้การศึกษานี้เตรียมด้วยสองวิธีการที่แตกต่างกันคือ ปฏิกริยาไกลโคไลซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิดด้วยเอทิลีนไกลคอล และปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์กับเอทิลีนไกลคอล

3.4.1.1 ปฏิกริยาไกลโคไลซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด

1. บรรจุเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด ปริมาณ 150 กรัม และเอทิลีนไกลคอลลงในขวดก้นกลมซึ่งต่อกับชุดควบแน่นและข้อต่อ นำแก๊สไนโตรเจน (ภาพที่ 3.1) อัตราส่วนที่ใช้เป็น 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ติดตั้งสำหรับปฏิกิริยาไกลโคไลซิส

2. ดูดอากาศภายในระบบออกด้วยปั๊มสุญญากาศ แล้วจึงหลังจากปิดปั๊มสุญญากาศ และเปิดให้แก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบ
3. ให้ความร้อนและกวนสารตลอดเวลาด้วยใบพัดที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส ทั้งนี้แต่ละชุดการทดลองเลือกใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน (ตารางที่ 3.1) โดยเริ่มนับเวลาหลังพอลิเมอร์หลอมอย่างสมบูรณ์

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิด

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ชั่วโมง)
GlyPLA 2.5	2.3
GlyPLA 3.5	3.5
GlyPLA 5	5
upGlyPLA*	0.5

* ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมในสเกลที่ใหญ่ขึ้น (~1.5 กิโลกรัม) ให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกับ GlyPLA 5 (ภาวะที่ใช้คือ PLA : EG เท่ากับ 1 : 0.5 โดยน้ำหนัก ใช้อุณหภูมิ 168 องศาเซลเซียส และเวลา 30 นาที สำหรับปฏิกิริยาไกลโคไลซิส)

4. ปิดแก๊สไนโตรเจนเมื่อครบเวลา และทำให้ระบบอยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยการเปิดปั๊มสุญญากาศเป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดเอทิลีนไกลคอลที่เหลือ

5. แยกผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์ที่ได้ โดยกรณี GlyPLA 2.5 และ GlyPLA 3.5 นั้น ได้จากตะกอนหลังการละลายสารที่ได้เมื่อปฏิกิริยาโกลโคไลซิสสิ้นสุดด้วยคลอโรฟอร์มและใช้เมทานอลเป็นตัวกลางในการตกตะกอน แต่สำหรับ GlyPLA 5 นั้นเป็นตะกอนที่ได้จากการใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลายและใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการตกตะกอน
6. อบผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์ที่ได้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ GPC DSC TGA และหาค่าของกรดด้วยวิธีไทเทรชัน (Titration)

3.4.1.2 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดกับเอทิลีนไกลคอล (ปริมาณร้อยละ 5 โดยโมลของแล็กติกแอซิด)

1. เติมแล็กติกแอซิด 200 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 500 มิลลิลิตรที่บรรจุแท่งแม่เหล็กกวนสาร แล้วต่อเข้ากับชุดควบแน่น ท่อนำแก๊สไนโตรเจน และเทอร์โมมิเตอร์ ดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น

2. ให้ความร้อนแก่สารภายใต้สภาวะสุญญากาศโดยค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิระหว่าง 120 ถึง 180 องศาเซลเซียสภายใน 10 ชั่วโมง ทั้งนี้ใช้ลำดับการเติมเอทิลีนไกลคอลและตัวเร่งปฏิกิริยาทินคอลลอร์ด์ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดและเอทีลินไกลคอล

ชื่อ	จำนวนชั่วโมงที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ					
	120 (°C)	120 – 140 (°C)	140 (°C)	160 (°C)	170 (°C)	180 (°C)
ConPLA	0.5	0.5	0.5	0.5	1*	7**

* เติมตัวเร่งปฏิกิริยาทีนคลอไรด์หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 170°C

** เติมเอทีลินไกลคอลหลังจากเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ 180°C ผ่านไป 5 ชั่วโมง

3. เพลลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์แล้วนำไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ GPC DSC และหาค่าของกรดด้วยวิธีไทเทรชัน (Titration)

3.4.2 การสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพีรีเคอเซอร์

1. บรรจุแล็กติกแอซิดพีรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก 3.4.1.1 และ 3.4.1.2 พร้อมแท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลมสองคอขนาด 250 มิลลิลิตร (ภาพที่ 3.3) ให้ความร้อนแก่สารภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน และเมื่อระบบมีอุณหภูมิตามที่กำหนด (ตารางที่ 4.3) ให้เติมเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ด้วยสัดส่วนของพีรีพอลิเมอร์ต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์คือ 1 : 2 หรือ 1 : 4 โดยโมล



ภาพที่ 3.3 อุปกรณ์ในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพีรีเคอเซอร์

2. เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปครบตามเวลาที่กำหนด นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ GPC DSC และ TGA

3.4.3 การเชื่อมขวางแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ด้วยความร้อน

1. ละลายแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และไดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก) ด้วยคลอโรฟอร์มจากนั้นเทสารละลายที่ได้เป็นแผ่นฟิล์มบนกระจกนาฬิกา แล้วอบไล่คลอโรฟอร์มด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. นำสารที่เตรียมได้ไปทดลองบ่มด้วยความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 140 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเก็บตัวอย่างเมื่อครบเวลาตามที่กำหนด
3. วิเคราะห์สมบัติต่างๆของตัวอย่างที่ผ่านการบ่มที่เวลาต่างๆด้วยเทคนิค DSC FT-IR TGA และหาสัดส่วนเจลและระดับการบวมตัวโดยละลายสารตัวอย่างในคลอโรฟอร์ม

3.4.4 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

3.4.4.1 ค่าของกรด (acid value) ด้วยวิธีไทเทรชัน

วิเคราะห์ค่าของกรดของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยนำสารไปไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มาตรฐาน (ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ในเอทานอล) และใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ บันทึกปริมาตร (มิลลิลิตร) ของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (V_0 และ V_1) สำหรับคำนวณค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมของ KOH ต่อกรัมของสารตัวอย่าง) ด้วยสมการที่ 3.1

$$\text{ค่าความเป็นกรด} = \frac{56.11 \cdot (V_1 - V_0) \cdot C}{m} \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

โดยที่

- | | |
|-------|--|
| C | คือความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการตรวจสอบ |
| V_0 | คือปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับแบลงค์ |
| V_1 | คือปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับสารละลายพรีพอลิเมอร์ |
| m | คือน้ำหนักของพรีพอลิเมอร์ที่ใช้ (กรัม) |

3.4.4.2 โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance; NMR)

ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพรีพอลิเมอร์และพรีเคอร์เซอร์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ($^1\text{H-NMR}$) และคาร์บอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ($^{13}\text{C-NMR}$) โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ รุ่น AVANCE 300 MHz Digital NMR Spectrometer (Bruker Biospin; AV-500) ที่ความถี่ 500 MHz และ 125 MHz ตามลำดับ

สารละลายตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ เตรียมโดยละลายสารตัวอย่างปริมาณ 5 - 15 มิลลิกรัม และ 50 มิลลิกรัม ตามลำดับ ใน Chloroform-d

3.4.4.3 โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)

วิเคราะห์โครงสร้างเชื่อมขวางของพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการบ่มทางความร้อนโดยตรวจสอบปริมาณการเปลี่ยนแปลงของพันธะคู่เปรียบเทียบกับสารตัวอย่างก่อนบ่ม โดยนำสารตัวอย่างที่ผสมด้วยโพแทสเซียมโบรมाइด์ไปอัดเป็นแผ่น จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 4,000 ถึง 400 cm^{-1} โดยใช้จำนวนครั้งในการสแกนตัวอย่างคือ 32 ครั้ง

3.4.4.4 สัดส่วนเจล (Gel Fraction) และระดับการบวมตัว (Degree of Swelling)

วิเคราะห์ปริมาณของโครงสร้างร่างแหและปริมาณความหนาแน่นของการเชื่อมขวางด้วยการติดตามสัดส่วนเจลและระดับการบวมตัว ตามลำดับ โดยนำชิ้นตัวอย่างหลังบ่มด้วยความร้อนแช่ในคลอโรฟอร์ม แล้วตรวจสอบน้ำหนักของชิ้นตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปหลังแช่ในตัวทำละลายเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ทั้งนี้สัดส่วนเจลและระดับการบวมตัวสามารถคำนวณด้วยสมการที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

$$\text{สัดส่วนเจล (Gel fraction)} = \frac{W_g}{W_0} \quad (\text{สมการที่ 3.2})$$

$$\begin{aligned} \text{ระดับการบวมตัว (Degree of swelling)} \\ = \quad [(W_s - W_g)/W_g] \cdot [D_p/D_s] \quad (\text{สมการที่ 3.3}) \end{aligned}$$

โดยที่

W_0	คือ น้ำหนักแห้งของพรีเคอร์เซอร์ก่อนแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)
W_s	คือ น้ำหนักของพรีเคอร์เซอร์ที่ยังบวมตัวอยู่หลังแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)
W_g	คือ น้ำหนักแห้งของพรีเคอร์เซอร์หลังแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)
D_p	คือ ความหนาแน่นของพรีเคอร์เซอร์ ซึ่งหาได้โดยวิธีพิคโนมิเตอร์
D_s	คือ ความหนาแน่นของคลอโรฟอร์ม

3.4.4.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography; GPC)

ละลายสารตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิกรัมด้วยเตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran; THF) ปริมาตร 5 มิลลิลิตร กรองสารละลายเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนด้วยกระดาษกรองความละเอียด 45 ไมครอน จากนั้นฉีดสารตัวอย่างปริมาตร 50 ไมโครลิตร เข้าเครื่องเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Waters รุ่น Water 600 ซึ่งใช้ตัวตรวจวัดเป็นค่าดัชนีหักเห และใช้เตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นเฟสเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็ว 1 มิลลิลิตรต่อ นาที เวลาที่ใช้ในการทดสอบเป็น 40 นาทีต่อตัวอย่าง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_w) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของพรีพอลิเมอร์และพรีเคอร์เซอร์คำนวณและประมวลผลจากโปรแกรม Empower โดยใช้พอลิสไตรีนมาตรฐานเป็นสารสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน

3.4.4.6 สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry; DSC)

วิเคราะห์อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass Transition Temperature; T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization Temperature; T_c) อุณหภูมิการหลอมเหลวของผลึก (Melting Temperature; T_m) และอุณหภูมิการเกิดการเชื่อมขวาง (Curing Temperature; T_{cure}) ของสารตัวอย่าง โดยบรรจุสารตัวอย่างปริมาณ 5 – 10 มิลลิกรัมในแพนอะลูมิเนียม (Aluminum pan) ขนาด 40 ไมโครลิตร แล้วทดสอบด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ ยี่ห้อ METLER TOLEDO รุ่น DSC822° ที่กำหนดภาวะการทดสอบดังนี้ ให้เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วคงที่ 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที จากอุณหภูมิเริ่มต้นที่ -60 องศาเซลเซียส ถึง 200 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 5 นาทีเพื่อให้สารตัวอย่างหลอมจนหมด จากนั้นลดอุณหภูมิไปที่ -60 องศาเซลเซียส

ด้วยอัตราเร็ว 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 5 นาที แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 200 องศาเซลเซียสอีกครั้ง ด้วยอัตราเร็ว 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน

3.4.4.7 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermo Gravimetric Analysis; TGA)

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ และพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าด้วยเครื่อง TGA โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างระหว่างอุณหภูมิ 50 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ทดสอบภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนและกำหนดอัตราการให้ความร้อนเป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ประมาณ 8 - 10 มิลลิกรัม

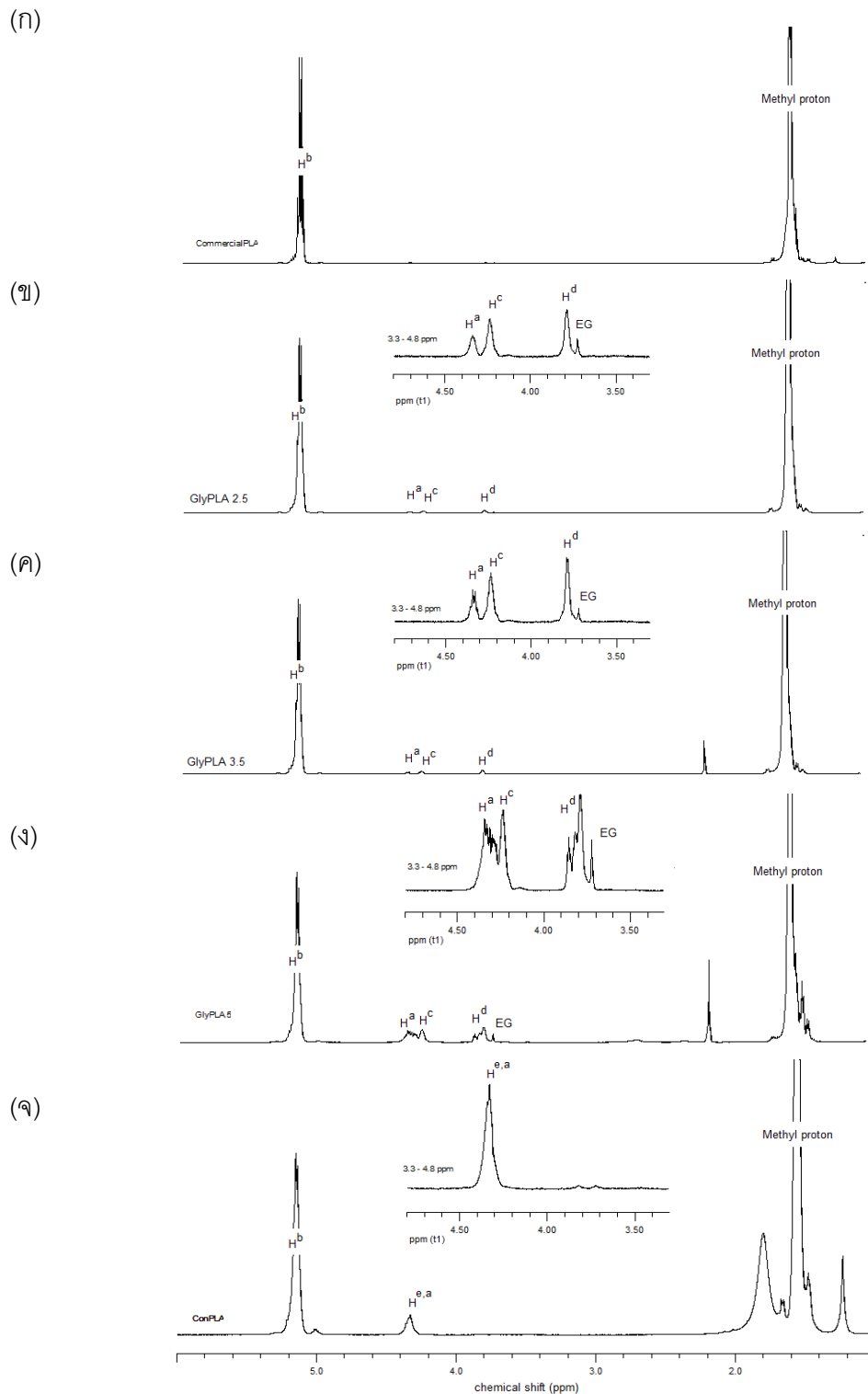
บทที่ 4

ผลการทดลอง

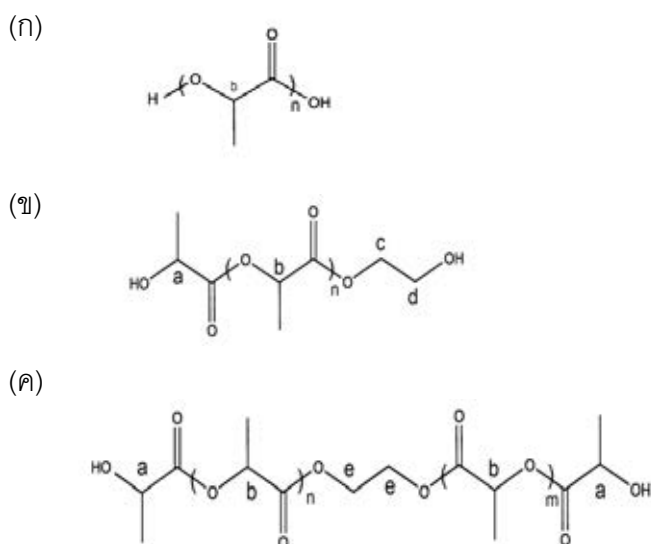
4.1 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์

$^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด และเตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดกับเอทิลีนไกลคอลแสดงในภาพที่ 4.1 โปรตอน $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ (H^b) ที่ 5.14 ppm และเมทิลโปรตอนที่ 1.4 – 1.6 ppm ปรากฏทั้งในสเปกตรัมของ PLA ทางการค้า (ภาพที่ 4.1(ก)) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (ภาพที่ 4.1(ข-ง)) แต่โปรตอน $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (H^c) ที่ตำแหน่ง ~ 4.23 ppm และ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (H^d) ที่ตำแหน่ง ~ 3.79 ppm พบเฉพาะในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (GlyPLA) ซึ่งเมทิลีนโปรตอนดังกล่าวเกิดจากเอทิลีนไกลคอลที่เกิดปฏิกิริยากับพันธะเอสเทอร์ในสายโซ่ของ PLA นอกจากนี้สเปกตรัมของ GlyPLA ยังปรากฏโปรตอน $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ (H^a) ที่ตำแหน่ง ~ 4.34 ppm ข้อมูลดังกล่าวทำให้เชื่อว่าพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสมีโครงสร้างส่วนใหญ่ดังภาพที่ 4.2 (ข) คือเป็นสายโซ่ที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำของแล็กติกแอซิดและมีหมู่ปลายทั้งสองข้างเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยปลายข้างหนึ่งเกิดจากแล็กติกแอซิดและอีกข้างหนึ่งเกิดจากเอทิลีนไกลคอล

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ ConPLA ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดกับเอทิลีนไกลคอล (ภาพที่ 4.1(จ)) ไม่สังเกตเห็นสัญญาณโปรตอน H^c และ H^d แต่สังเกตเห็นโปรตอนที่ตำแหน่ง ~ 4.34 ppm ได้อย่างชัดเจน ซึ่งเชื่อว่าเกิดจากทั้งโครงสร้างของ H^a และ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (H^e) ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่าพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นมีโครงสร้างส่วนใหญ่ดังแสดงในภาพที่ 4.2 (ค) คือประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอลในสายโซ่และมีบล็อคของแล็กติกแอซิดเชื่อมอยู่ด้านปลายทั้งสอง



ภาพที่ 4.1 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (Commercial PLA; (ก)) และแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยเวลาต่างๆ คือ 2.5 ชั่วโมง (GlyPLA 2.5; (ข)) 3.5 ชั่วโมง (GlyPLA 3.5; (ค)) และ 5 ชั่วโมง (GlyPLA 5; (ง)) เปรียบเทียบกับแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (ConPLA; (จ))



ภาพที่ 4.2 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (ก) และพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ชนิด GlyPLA (ข) และ ConPLA (ค)

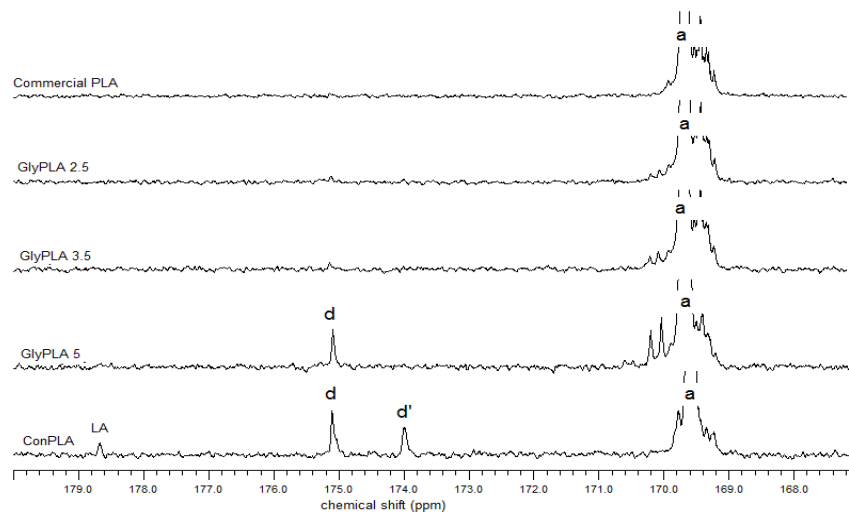
การพิจารณา $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมสามารถแบ่งเป็น 3 ช่วงคือ ช่วงที่หนึ่งระหว่าง 167 ถึง 180 ppm ซึ่งเป็นผลจากคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ช่วงที่สองระหว่าง 59 ถึง 74 ppm ซึ่งเป็นผลจากคาร์บอนของหมู่เมทิลีน (methylene group) และหมู่มีทายน์ (methine group) และช่วงสุดท้ายระหว่าง 15 ถึง 35 ppm ซึ่งเป็นผลจากคาร์บอนของหมู่เมทิล (methyl group) สเปกตรัมในช่วงที่หนึ่งของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้และ PLAทางการค้า (ภาพที่ 4.3(ก)) ปรากฏคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลจากหน่วยซ้ำชนิดแล็กติกแอซิด ($-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$; C^a) ที่ตำแหน่ง ~ 169.57 ppm และสังเกตเห็นคาร์บอนที่ตำแหน่ง ~ 175.05 ppm ซึ่งแสดงถึงคาร์บอนิลของแล็กติกแอซิดหน่วยปลายสายโซ่ที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CO}$; C^d) ในพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่าง GlyPLA5 และ ConPLA (ตารางที่ 4.1) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณคาร์บอนเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง ~ 178.67 และ ~ 173.99 (C^d) ppm เฉพาะใน ConPLA ซึ่งเชื่อว่าสัญญาณคาร์บอนที่ ~ 178.67 ppm เกิดจากแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามสัญญาณคาร์บอนที่ตำแหน่ง ~ 173.99 ppm ยังไม่ทราบแน่ชัด

สำหรับ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ในช่วง 59 ถึง 74 ppm (ภาพที่ 4.3(ข)) นอกจากพบสัญญาณคาร์บอนของหมู่มีทายน์ที่ตำแหน่ง ~ 68.95 ppm แล้วยังปรากฏที่ ~ 69.55 และ ~ 66.64 ppm ซึ่งเกิดจากหน่วยซ้ำชนิดแล็กติกแอซิด ($-(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO})_n-$; C^b) แล็กติกแอซิดหน่วยที่อยู่ก่อนหน่วยปลายสายโซ่ ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$; C^g) และแล็กติกแอซิดหน่วยที่อยู่ปลายสายโซ่ ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CO}-$; C^i) ตามลำดับ อีกทั้งยังพบ

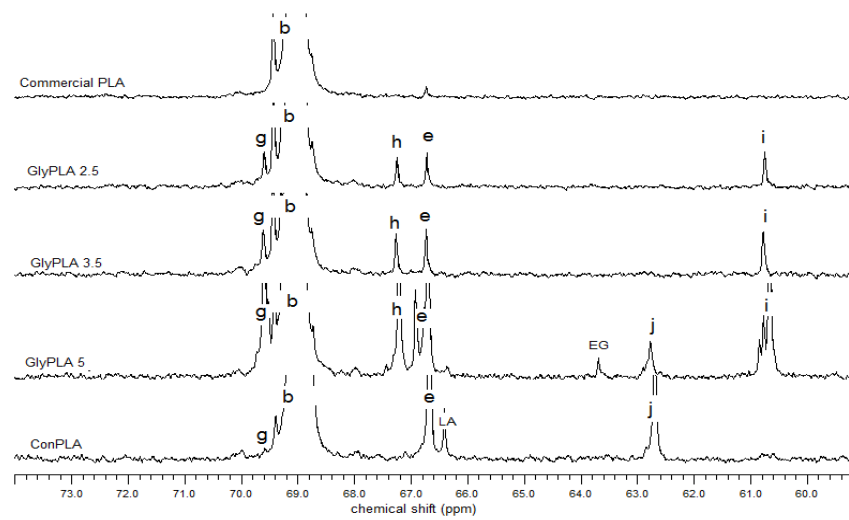
$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$; C^{h} และ $-\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$; C^{i} ที่แสดงถึงหมู่เมทิลีนของเอทิลีนไกลคอลที่อยู่ปลายสายโซ่ของพรีพอลิเมอร์ ที่ตำแหน่ง ~ 67.16 และ ~ 60.55 ตามลำดับ สำหรับพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่าง GlyPLA 5 และ ConPLA ยังพบสัญญาณคาร์บอนที่ตำแหน่ง ~ 62.69 ppm ซึ่งแสดงถึงเมทิลีนคาร์บอนของเอทิลีนไกลคอลที่เชื่อมระหว่างบล็อกของแล็กติกแอซิด ($-\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}-$; C^{j}) ทั้งนี้ตำแหน่งที่ปรากฏของสัญญาณเมทิลีนคาร์บอนในการศึกษานี้สอดคล้องกับที่รายงานโดย Olewnik และคณะ [16] ซึ่งพบว่า $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยแล็กติกแอซิดและบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิล-เทเรฟทาเลต มีโครงสร้างบางส่วนประกอบด้วยเมทิลีนคาร์บอนของเอทิลีนไกลคอลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่จึงพบตำแหน่งของ C^{h} และ C^{i} ที่ 67 และ 61 ppm ตามลำดับ และยังพบว่าโครงสร้างบางส่วนประกอบด้วยเมทิลีนคาร์บอนของเอทิลีนไกลคอลที่เชื่อมระหว่างหน่วยซ้ำของแล็กติกแอซิดจึงปรากฏ C^{j} ที่ตำแหน่ง $\sim 63 - 64$ ppm จากข้อมูลที่ได้นี้ทำให้ทราบว่าพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA มีโครงสร้างทางเคมีเป็นแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายข้างหนึ่งเป็นแล็กติกแอซิดและอีกข้างหนึ่งเป็นปลายเนื่องจากเอทิลีนไกลคอลต่อท้าย (outer-ethylene glycol) ดังแสดงในภาพที่ 4.4(ข) แต่สำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่าง GlyPLA 5 นอกจากประกอบด้วยสายโซ่ที่มีโครงสร้างทางเคมีดังกล่าวแล้ว ยังประกอบด้วยโครงสร้างเคมีแบบที่ปลายทั้งสองของเอทิลีนไกลคอลมีบล็อกของแล็กติกแอซิดเชื่อมอยู่ (inner-ethylene glycol) ดังแสดงในภาพที่ 4.4(ค) ซึ่งเป็นโครงสร้างเช่นเดียวกับที่พบในพรีพอลิเมอร์ชนิด ConPLA

สำหรับความแตกต่างระหว่าง $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์และ PLA ทางการค้า ในช่วง 15 ถึง 35 ppm (ภาพที่ 4.3(ค)) สังเกตได้จากสัญญาณคาร์บอนที่ตำแหน่ง ~ 20.45 ppm ซึ่งเชื่อว่าเป็นตำแหน่งคาร์บอนของหมู่เมทิลีนของแล็กติกแอซิดหน่วยปลายสายโซ่ของพรีพอลิเมอร์ ($\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)\text{CO}$; C^{l}) และคาร์บอนที่ตำแหน่ง ~ 30.88 ppm (C^{k}) และ 29.6 ppm (C^{k}) ซึ่งเชื่อว่าเป็นตำแหน่งคาร์บอนของหมู่เมทิลในแล็กติกแอซิดที่ติดอยู่กับหมู่ปลายสายโซ่ของพรีพอลิเมอร์ฝั่งเอทิลีนไกลคอล (outer-ethylene glycol) และเป็นตำแหน่งคาร์บอนที่เกิดเนื่องจากปลายสายโซ่ฝั่งเอทิลีนไกลคอลนี้มีแล็กติกแอซิดบางหน่วยมาต่อท้ายดังแสดงในภาพที่ 4.4(ง) ตามลำดับ

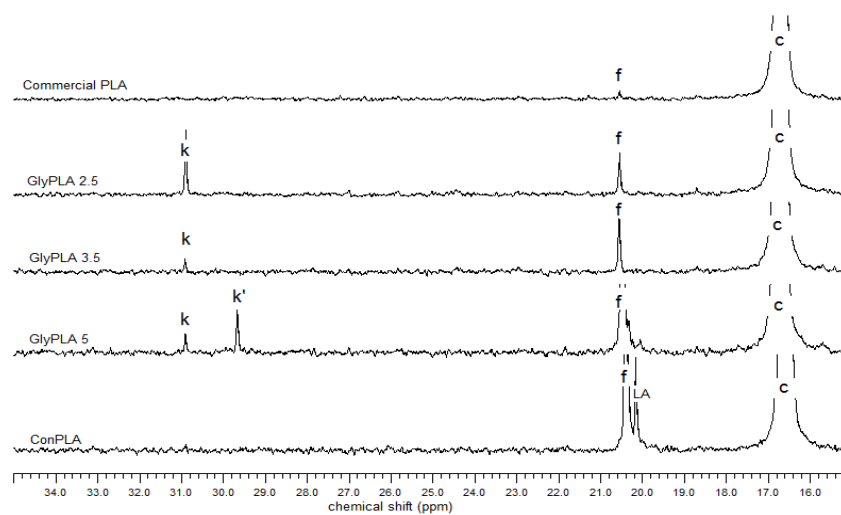
(ก)



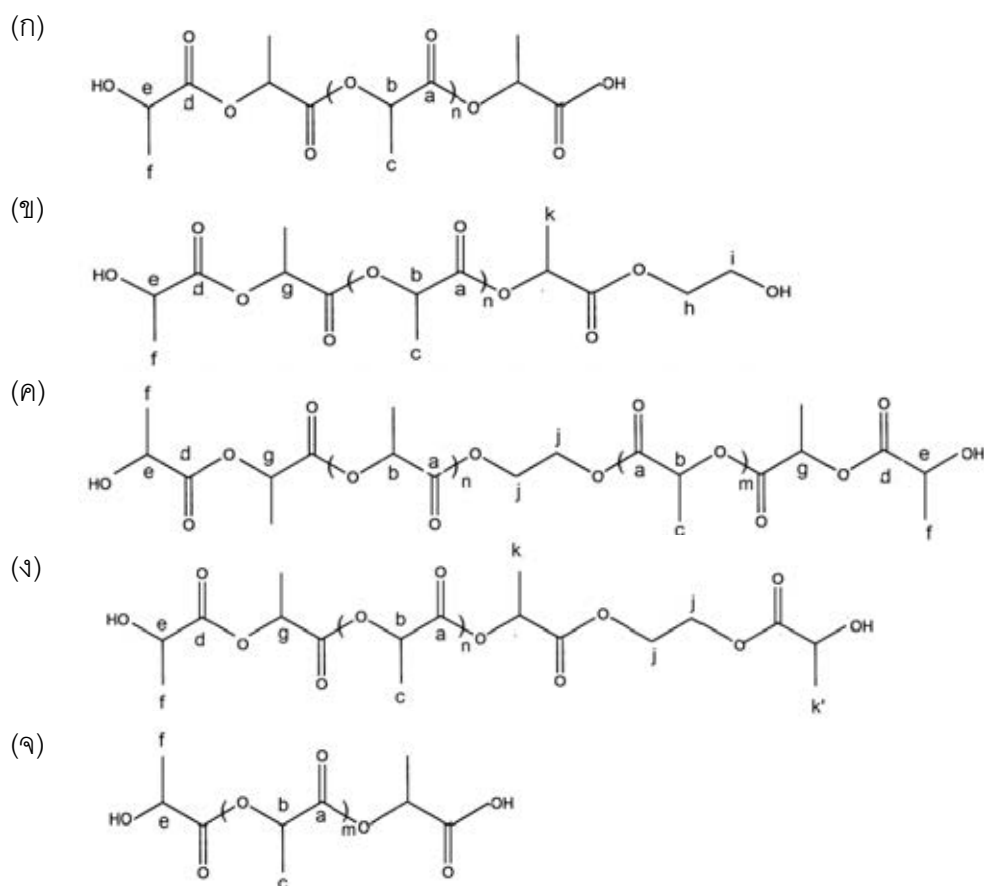
(ข)



(ค)



ภาพที่ 4.3 ^{13}C -NMR สเปกตรัมในช่วง chemical shift ระหว่าง 167 – 180 ppm (ก) 59 – 74 ppm (ข) และ 15 – 35 ppm (ค) ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าและพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้



ภาพที่ 4.4 โครงสร้างทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จาก ^{13}C -NMR ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (ก) และพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ (ข,ค,ง,จ)

จากการผนวกผลการวิเคราะห์ด้วย ^1H -NMR และ ^{13}C -NMR ทำให้ยืนยันได้ว่าโมเลกุลของ GlyPLA 2.5 และ GlyPLA 3.5 ส่วนใหญ่มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงด้วยภาพที่ 4.4(ข) ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 4.2 (ข) คือปลายสายโซ่ข้างหนึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกซิลของแล็กติกแอซิดและอีกด้านหนึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกซิลของเอทิลีนไกลคอล และสำหรับ GlyPLA 5 ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาโกลโคลิซิสด้วยเวลานานขึ้น ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า GlyPLA อื่นๆ นั้นมีโมเลกุลบางส่วนที่ประกอบด้วยหมู่ปลายที่เป็นไฮดรอกซิลทั้งสองข้างเนื่องจากแล็กติกแอซิด (ภาพที่ 4.4(ง)) ร่วมอยู่กับโมเลกุลที่มีโครงสร้างดังภาพที่ 4.2(ข) ด้วย และสำหรับ ConPLA ซึ่งเป็นพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดกับเอทิลีนไกลคอล พบว่าส่วนใหญ่โมเลกุลมีโครงสร้างเคมีแสดงได้ดังภาพที่ 4.4(ค)

ข้อมูลจาก NMR นอกจากวิเคราะห์โครงสร้างเคมีได้แล้ว ยังสามารถคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) และร้อยละของหมู่ปลาย (% end-group) ของ GlyPLA และ ConPLA ได้อีกด้วย โดยใช้สมการที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

$$M_n \text{ (g/mol)} = DP \cdot 72 \quad (\text{สมการที่ 4.1})$$

$$\% \text{ end group} = \frac{C^e}{C^b + C^g + C^e} \cdot 100 \quad (\text{สมการที่ 4.2})$$

โดยที่ DP คือ degree of polymerization ซึ่งหาได้จากทั้ง $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ดังต่อไปนี้

กรณี $^{13}\text{C-NMR}$

$$DP = \frac{C^b + C^g + C^e}{C^e} \quad \text{สำหรับ GlyPLA}$$

$$DP = \frac{C^b + C^g + C^e}{(C^e/2)} \quad \text{สำหรับ ConPLA}$$

กรณี $^1\text{H-NMR}$

$$DP = \frac{H^a + H^b + (H^d/2)}{(H^d/2)} \quad \text{สำหรับ GlyPLA}$$

$$\text{และ } DP = \frac{H^a + H^b}{(H^a/2)} \quad \text{สำหรับ ConPLA}$$

ข้อมูลในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า % end group มีความสอดคล้องกับน้ำหนักโมเลกุลที่วิเคราะห์ได้จาก GPC กล่าวคือพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่ามีปริมาณหมู่ปลายสายโซ่สูงกว่า อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่วิเคราะห์ได้จาก NMR (ตารางที่ 4.1) มีค่าน้อยกว่าค่าจาก GPC ประมาณ 2 - 3 เท่า จากค่าของกรดในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าพรีพอลิเมอร์ชนิด ConPLA มีค่าของกรดที่สูงกว่าพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA ถึง 40 - 100 เท่า ในขณะที่เมื่อพิจารณา ConPLA ควบคู่กับ GlyPLA5 ที่มีน้ำหนักโมเลกุลและ % end group ใกล้เคียงกัน พบว่ามีค่าของกรดที่ต่างกันถึง 40 เท่า ทั้งนี้ผลจาก $^{13}\text{C-NMR}$ ของ ConPLA (ภาพที่ 4.3) ทำให้เชื่อว่าส่วนหนึ่งเกิดจากแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ แต่เมื่อพิจารณาความเข้มสัญญาณของแล็กติกแอซิดเปรียบเทียบกับสัญญาณของ C^d (ภาพที่ 4.3(ก)) กลับพบว่าปริมาณของแล็กติกแอซิดมีน้อยกว่า C^d ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่าพรีพอลิเมอร์ชนิด ConPLA บางส่วนอาจมีโครงสร้างที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิลิก (ภาพที่ 4.4(จ)) แต่ด้วยคาร์บอนที่แสดงถึงหมู่ปลายชนิดคาร์บอกซิลิกปรากฏที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับหมู่คาร์บอนิลจากหน่วยซ้ำชนิดแล็กติกแอซิด (C^a) จึงทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนทั้งนี้สอดคล้องกับ Olewnik และคณะ [16] ที่รายงานว่าคาร์บอนของหมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่คาร์บอนิลจากหน่วยซ้ำชนิดแล็กติกแอซิด ปรากฏที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันคือ ~ 169.60 และ ~ 169.39 ppm ตามลำดับ เมื่อ

พิจารณาน้ำหนักโมเลกุลทั้งที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC รวมถึง % end group และ Tm ของ upGlyPLA จะเห็นได้ว่ามีค่าใกล้เคียงกับ GlyPLA 5 ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า upGlyPLA จะให้ประสิทธิภาพในการพัฒนาเป็นพรีเคอเซอร์ที่ใกล้เคียงกับ GlyPLA 5

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางความร้อน ค่าของกรด และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์

Prepolymer	Acid value (mg/g)	¹ H-NMR	¹³ C-NMR		GPC		DSC*	
		Mn (g/mol)	% end group	Mn (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Tg** (°C)	Tm*** (°C)
ConPLA	28.4	1400	5.18	2800	3600	8600	40	146
GlyPLA 2.5	0.23	9100	0.69	10800	16900	29200	58	153
GlyPLA 3.5	0.23	6900	0.85	8500	13400	22900	56	153
GlyPLA 5	0.7	1200	5.85	1200	3600	4900	26	124
upGlyPLA	N/A	1100	5.50	1300	3600	4900	41	126

หมายเหตุ *DSC เทอร์โมแกรมรวบรวมไว้ในภาคผนวก ก

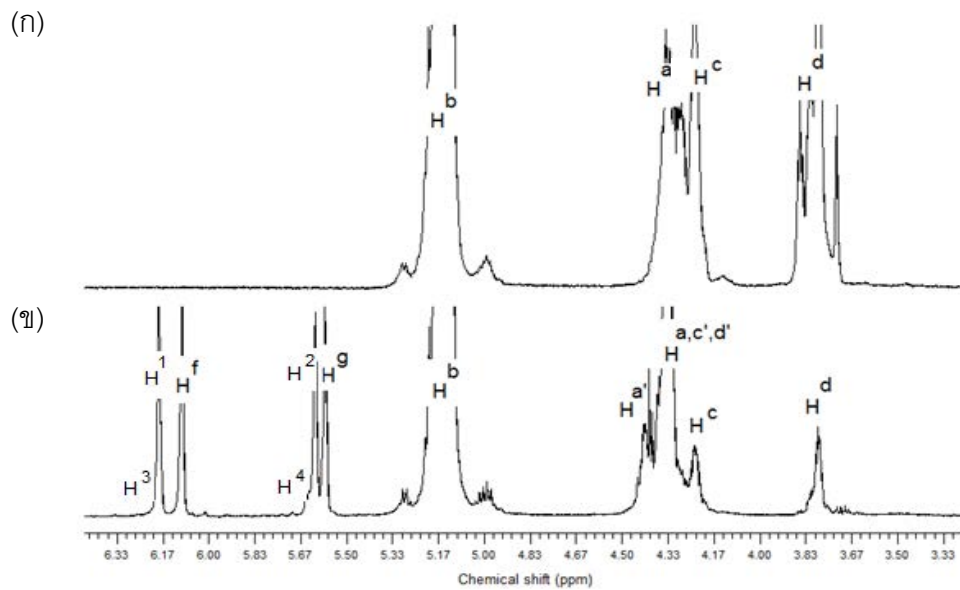
**ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว (Tg) วิเคราะห์จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2

***ค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลึก (Tm) วิเคราะห์จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1

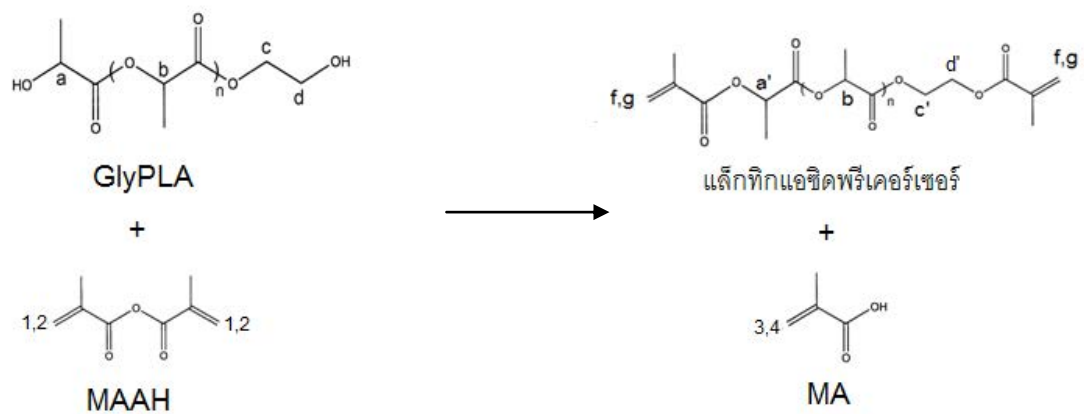
4.2 โครงสร้างทางเคมีและความสามารถในการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ด้วยหมู่เมทาคริเลตของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้

เมื่อพิจารณา ¹H-NMR สเปกตรัม ระหว่าง 3.3 ถึง 6.4 ppm ของ GlyPLA 5 ก่อนปฏิกิริยาเมทาคริเลชันเปรียบเทียบกับหลังปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.5) พบการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณโปรตอนใน 2 ช่วง คือ 3.6 - 4.6 ppm และ 5.5 - 6.3 ppm โดยเมื่อพิจารณาสเปกตรัมในช่วงแรกพบว่าหลังปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน (ภาพที่ 4.6) ปรากฏมีทายน์โปรตอนใหม่ ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOC}\underline{\text{H}}\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$) ที่ตำแหน่ง ~ 4.40 ppm (H^a) ซึ่งเชื่อว่าจะเกิดจากแล็กทิกแอซิดที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ของพรีพอลิเมอร์ที่หมู่ไฮดรอกซิลถูกแทนที่ด้วยเมทาคริเลต นอกจากนี้ยังพบว่าสัญญาณ H^c และ H^d ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ที่ ~ 4.23 และ ~ 3.79 ppm มีค่าลดลง เนื่องจากถูกเปลี่ยนไปเป็น H^c และ H^d ของ $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOC}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ ที่ตำแหน่ง ~ 4.34 ppm ทั้งนี้แสดงถึงการที่หมู่ไฮดรอกซิลด้านที่เป็นเอทิลีนไกลคอลของพรีพอลิเมอร์ถูกแทนที่ด้วยหมู่เมทาคริเลต เป็นที่น่าสังเกตว่าสัญญาณโปรตอน H^a ที่เกิดขึ้นใหม่มีปริมาณ

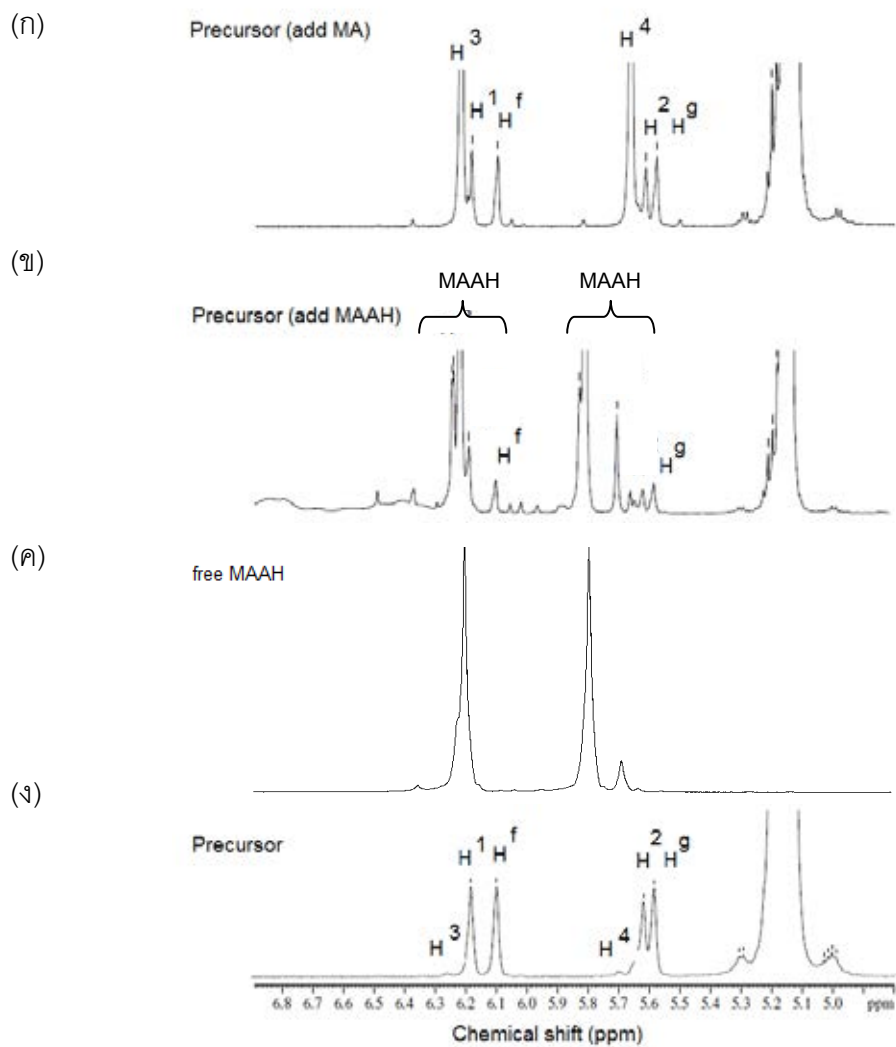
ใกล้เคียงกับสัญญาณโปรตอน H^d ที่ลดลง จึงอาจสรุปได้ว่าหมู่ปลายซึ่งเป็นไฮดรอกซิลของทั้ง แล็กติกแอซิดและเอทิลีนไกลคอลในพรีพอลิเมอร์ต่างก็มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ปฏิกิริยาเมทาคริเลชันส่งผลให้เกิดสัญญาณโปรตอนใหม่อย่างชัดเจนในสเปกตรัมระหว่าง 5.5 – 6.3 ppm โดยตำแหน่งต่างๆที่เกิดขึ้นใหม่นี้เกี่ยวข้องกับเมทิลีนโปรตอนในโครงสร้างของ ฟรีเคอเซอร์ ($CH_2C(CH_3)C=OOCHCH_3$) หรือในเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา ($CH_2C(CH_3)C=OOC=OC(CH_3)CH_2$) และในเมทาคริลิกแอซิดที่เป็นผลพลอยได้ ($CH_2C(CH_3)C=OOH$) เพื่อยืนยันตำแหน่งของโปรตอนดังกล่าวจึงได้ทดลองเติม เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) หรือเมทาคริลิกแอซิด (MA) เพิ่มลงไปในการละลายฟรีเคอเซอร์ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติม ผลการศึกษาพบว่า การเติม MA ส่งผลให้โปรตอนที่ตำแหน่ง H^3 และ H^4 มีความเข้มของพีคที่เพิ่มมากขึ้น แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของโปรตอนที่ตำแหน่ง H^1 H^2 H^f และ H^g (ภาพที่ 4.7(ก)) ทำให้เชื่อว่า H^3 และ H^4 ที่ตำแหน่ง 6.20 และ 5.66 ppm เป็นเมทิลีนโปรตอนของ MA เมื่อพิจารณาสเปกตรัม ภาพที่ 4.7(ข) ของฟรีเคอเซอร์ที่เติม MAAH พบโปรตอนที่ตำแหน่ง ~6.23 ~6.21 ~5.80 และ~5.60 ppm มีความเข้มสูงขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งเชื่อว่าเป็นตำแหน่งที่แสดงถึง MAAH อิสระที่เติมเข้าไป เนื่องจากตำแหน่งที่ปรากฏนี้มีความสอดคล้องกับข้อมูลจากสเปกตรัมของ MAAH อิสระ (ภาพที่ 4.7(ค)) ซึ่งปรากฏเมทิลีนโปรตอนที่ตำแหน่ง ~6.23 ~6.21 ~5.79 และ~5.69 ppm จึงมีความเป็นไปได้ว่า H^f และ H^g คือเมทิลีนโปรตอนที่แสดงถึงหมู่เมทาคริเลตในฟรีเคอเซอร์ เมื่อพิจารณาข้อมูลที่รายงานโดย Helminen และคณะ [13] ที่ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของเมทาคริเลต แล็กติกแอซิดฟรีเคอเซอร์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR แล้วระบุตำแหน่งของเมทิลีนโปรตอนในฟรีเคอเซอร์ ($CH_2C(CH_3)C=OOCHCH_3$) ในเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์และในเมทาคริลิกแอซิด ดังแสดงใน ตารางที่ 4.2 โดยพบว่าลำดับของโปรตอน (จาก chemical shift มากไปน้อย) ที่ปรากฏในช่วง 5.79 ถึง 5.60 ppm คือ MAAH MA และฟรีเคอเซอร์ ในขณะที่ช่วง 6.23 ถึง 6.17 ppm ปรากฏโปรตอนของ MA MAAH และฟรีเคอเซอร์ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมทิลีนโปรตอนในฟรีเคอเซอร์ จะปรากฏอยู่ที่ตำแหน่งต่ำสุดในทั้งสองช่วง ข้อมูลดังกล่าวทำให้ยืนยันได้ว่า H^f และ H^g ที่ 6.10 และ 5.58 ppm ในการศึกษาครั้งนี้คือหมู่เมทิลีนโปรตอนของหมู่เมทาคริเลตที่ถูก end-cap อยู่ในโครงสร้างของฟรีเคอเซอร์ ส่วน H^1 และ H^2 ที่ตำแหน่ง 6.18 และ 5.61 ppm คือ เมทิลีนโปรตอนของ MAAH ที่เติมไว้มากเกินพอ ดังนั้นตำแหน่งของเมทิลีนโปรตอนที่พบใน ฟรีเคอเซอร์สรุปได้ดังตารางที่ 4.2



ภาพที่ 4.5 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 5 ก่อน (ก) และหลัง (ข) การนำมาเตรียมเป็นพรีเคอร์เซอร์



ภาพที่ 4.6 โครงสร้างและปฏิกิริยาทางเคมีของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้จากพรีพอลิเมอร์ชนิดที่เป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์



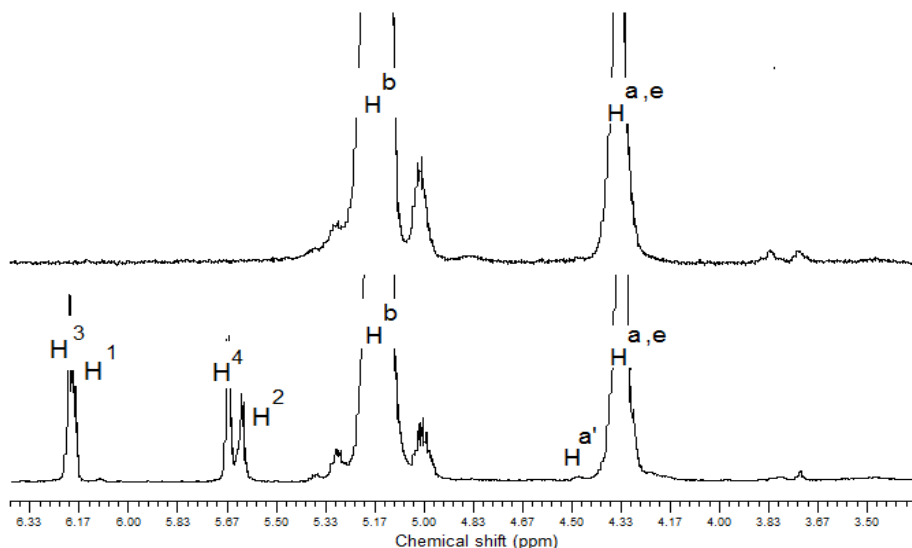
ภาพที่ 4.7 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมในช่วง 4.8 ถึง 6.8 ppm ของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้จาก GlyPLA 5 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง โดยการเตรียมสารตัวอย่างต่างกันคือ เติม MA (ก) เติม MAAH (ข) ของ MAAH อิสระ (ค) และของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมสารตัวอย่างโดยละลายด้วย Chloroform-d เท่านั้น (ง)

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งเมทิลีนโปรตอนที่พบในเมทาคริเลตแล็กติกแอซิดฟรีเคอเซอร์และที่อยู่ในสารต่างชนิดกัน

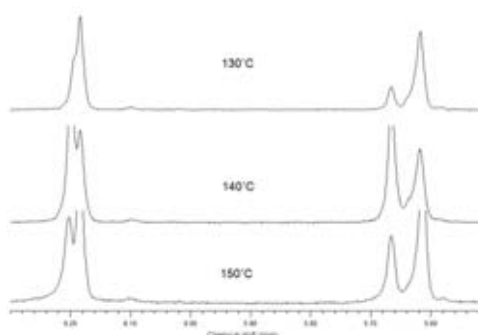
โครงสร้างเคมี	ตำแหน่งโปรตอนปรากฏในสเปกตรัม (ppm) จาก	
	งานวิจัย [12]	ที่พิสูจน์ได้
เมทาคริเลตแล็กติกแอซิด ฟรีเคอเซอร์ (H^f, H^g)	6.17	6.10
	5.60	5.58
เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (H^1, H^2)	6.20	6.18
	5.79	5.61
เมทาคริลิกแอซิด (H^3, H^4)	6.23	6.20
	5.66	5.66

จาก 1H -NMR สเปกตรัมในช่วง 3.6 - 4.6 ppm ของฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมจาก ConPLA (ภาพที่ 4.8(ก)) จะเห็นว่าโปรตอน H^a ที่แสดงถึงการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์ด้วยเมทาคริเลตมีความเข้มต่ำมาก อีกทั้งเมื่อพิจารณาสเปกตรัมที่ทำการขยายขนาดใหญ่ขึ้น (ภาพที่ 4.8(ข)) ก็พบ H^f และ H^g ที่แสดงถึงประสิทธิภาพของปฏิกิริยา end-capping น้อยมากแม้ว่าจะใช้เวลาในการเตรียมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอุณหภูมิระหว่าง 130 - 150 องศาเซลเซียสแล้วก็ตาม ทั้งนี้โปรตอนปรากฏชัดเจนในสเปกตรัมคือโปรตอนที่ตำแหน่ง 5.61 (H^2) และ 6.18 (H^1) ppm ซึ่งแสดงถึง MAAH ที่ตกค้าง และโปรตอนที่ตำแหน่ง 5.66 (H^4) และ 6.20 (H^3) ppm ซึ่งแสดงถึง MA ที่เป็นผลพลอยได้ผลิตภัณฑ์เหลือตกค้างอยู่ในฟรีเคอเซอร์

(ก)



(ข)



ภาพที่ 4.8 ¹H-NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ชนิด ConPLA ก่อน (รูปบน) และหลัง (รูปล่าง) การนำมาเตรียมเป็นพรีเคอเซอร์ (ก) และสเปกตรัมในช่วง 5.5 ถึง 6.3 ppm ของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้จาก ConPLA โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันเป็น 130 140 และ 150 องศาเซลเซียส (ข)

ข้อมูลจาก ¹H-NMR สามารถใช้หาประสิทธิภาพของการเตรียมพรีเคอเซอร์ได้โดยอาศัยสมมติฐานที่ว่าปฏิกิริยาระหว่าง MAAH กับหมู่ไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์นั้นสัมพันธ์กับเมทิลีนโปรตอน H^f และ H^g ที่เกิดขึ้นใหม่และเมทิลีนโปรตอน (H^d) และมีทายนีโปรตอน (H^a) ที่ลดลง ดังนั้นในการศึกษานี้จึงรายงานประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันเป็น 2 ค่า คือ ค่าร้อยละของการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ (degree of substitution ; %DS) ซึ่งแสดงถึงร้อยละของหมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยากับ MAAH และค่าปริมาณพันธะคู่ซึ่งเกิดจากหมู่เมทาคริเลตที่พบในโครงสร้างของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ (Double bond content ; DB) โดยใช้สมการที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ และสาเหตุที่ไม่นำ H^f และ H^g มาใช้ในการคำนวณเนื่องจากโปรตอนดังกล่าวเกิดซ้อนทับกับโปรตอนอื่น ภาพที่ 4.5(ข)

แสดงให้เห็นว่า H^g ทับซ้อนกับ H^2 และ H^a ซ้อนทับกับ H^c และ H^d ดังนั้นเพื่อลดความผิดพลาดในการคำนวณเชิงปริมาณจึงพิจารณาเพียง H^d และ H^f ที่ค่อนข้างแยกออกจากโปรตอนอื่นอย่างชัดเจน นอกจากนี้ผลการศึกษายังได้พิสูจน์แล้วว่าหมู่ไฮดรอกซิลฝั่งเอทิลีนไกลคอลมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันใกล้เคียงกับหมู่ไฮดรอกซิลของแล็กติกแอซิด

$$\%DS = \frac{[(H^d)_{\text{ก่อน}} - (H^d)_{\text{หลัง}}]}{(H^d)_{\text{ก่อน}}} \cdot 100 \quad (\text{สมการที่ 4.3})$$

$$DB = \frac{H^f}{H^f + H^b} \cdot DP \quad (\text{สมการที่ 4.4})$$

โดยที่

DS คือ ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ (Degree of substitution)

DB คือ จำนวนโมลของพันธะคู่ที่พบในโครงสร้างของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ 1 โมล (Double bond content)

DP คือ degree of polymerization สามารถคำนวณจากการหาร M_n ด้วย 72

สำหรับ ConPLA นั้นไม่สามารถหา %DS และค่า DB ได้เนื่องจากโครงสร้างส่วนใหญ่มีหมู่ปลายเนื่องจากแล็กติกแอซิด ซึ่ง %DS หากคำนวณในกรณีของ ConPLA ต้องใช้ H^a แทน H^d แต่เนื่องจาก H^a และ H^c ปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกัน จึงทำให้ไม่สามารถคำนวณได้ อย่างไรก็ตามหากพิจารณาโปรตอน H^f ที่เกิดขึ้นใหม่จากปฏิกิริยาเมทาคริเลชันเมื่อใช้ ConPLA เปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ GlyPLA5 จะพบว่ามีความเข้มข้นน้อยมากโดยคิดเป็นเพียง 3% ของ H^a ที่พบในกรณีที่ใช้ GlyPLA 5 โดยใช้ภาวะในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันเหมือนกัน คือใช้อัตราส่วนระหว่างพรีพอลิเมอร์ต่อ MAAH เป็น 1:2 และให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

สำหรับค่า DB ก็พบว่าไม่สามารถคำนวณได้เนื่องจาก ConPLA หลัง end-cap มีค่าความเข้มข้นของพีค H^f ต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ GlyPLA แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ ConPLA ถูกแทนที่ด้วยหมู่เมทาคริเลตได้ต่ำมาก และไม่ว่าจะเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้นก็ไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการ end-cap ของ ConPLA ในขณะที่ GlyPLA 5 ซึ่งเป็นพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกับ ConPLA สามารถแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลได้ด้วยประสิทธิภาพที่สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด

ตารางที่ 4.3 ร้อยละของการถูกแทนที่ (%DS) และปริมาณของพันธะคู่ (DB) ที่พบในโครงสร้างของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้

วัตถุดิบ	ภาวะในการทำปฏิกิริยา			%DS	DB content (mol/chain) ที่คำนวณโดยใช้ Mn จาก		
	อัตราส่วน โดยโมลของ Pre-LA : MAAH	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)		GPC	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
ConPLA	1:2	120	3	N/A	N/A	N/A	N/A
		130	3	N/A	N/A	N/A	N/A
		140	3	N/A	N/A	N/A	N/A
		150	3	N/A	N/A	N/A	N/A
GlyPLA 5	1:2	140	1	47	0.78	0.26	0.27
			3	51	0.83	0.27	0.29
		150	1	52	0.83	0.27	0.29
			3	58	0.64	0.21	0.22
	1:4	140	3	80	1.49	0.49	0.51
		150	3	80	1.26	0.41	0.43
GlyPLA 3.5	1:2	140	1	15	0.19	0.10	0.12
		150	1	34	0.37	0.19	0.23
			3	43	0.56	0.30	0.35
		160	1	32	0.37	0.19	0.23
	1:4	150	3	78	1.11	0.57	0.70
			5	86	1.29	0.67	0.82
GlyPLA 2.5	1:2	140	1	25	0.23	0.13	0.15
		150	1	43	0.47	0.25	0.30
			3	46	0.47	0.25	0.30
		160	1	29	0.23	0.13	0.15
	1:4	150	3	34	0.23	0.13	0.15
upGlyPLA	1:4	140	3	97	1.44	0.46	0.53

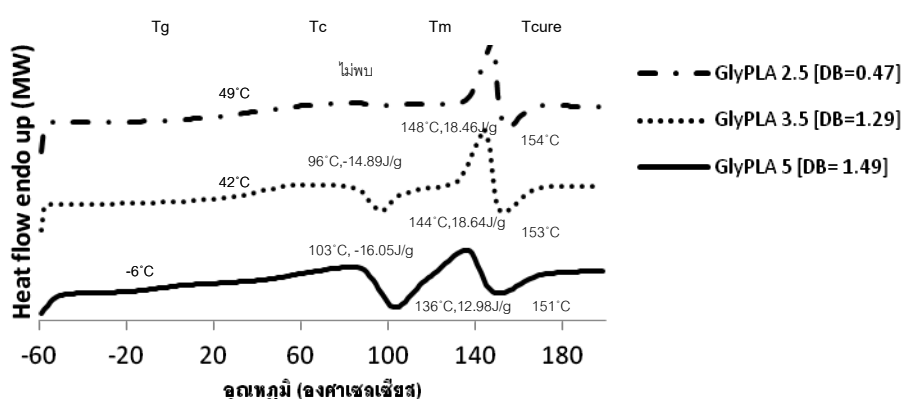
จากข้อจำกัดด้านโครงสร้างของ ConPLA การศึกษาในขั้นต่อไปจึงมุ่งเน้นพัฒนาพรีเคอร์เซอร์จาก GlyPLA โดยศึกษาอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลที่ต่างกันของ GlyPLA ต่อประสิทธิภาพในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเชื่อมขวางได้ ดังนั้นจึงทดลองปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ เวลา และสัดส่วนของ GlyPLA:MAAH เพื่อให้ได้ค่า DB และ %DS มากที่สุด ข้อมูลในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของ GlyPLA:MAAH เป็น 1 : 2 การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเมทาคริลชันส่งผลให้ %DS และ DB มีค่าสูงขึ้นได้เล็กน้อย นอกจากนี้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการ end-cap ยังขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ที่ใช้โดยเมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและเวลาที่สูงขึ้น ซึ่งหากใช้พรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากก็จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อหลอมและลดความหนืดของพรีพอลิเมอร์

จากการทดลองด้วยสัดส่วน GlyPLA:MAAH ที่ 1 : 2 แม้จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเมทาคริลชันได้บ้างด้วยการปรับเพิ่มอุณหภูมิและเวลา อย่างไรก็ตามพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้จากพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA ก็ยังมีค่า DB content (กรณีใช้ Mn จาก GPC) ไม่เกิน 1 และ %DS ก็ยังน้อยกว่า 50 % โดยพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA 2.5 และ GlyPLA 3.5 มีประสิทธิภาพในการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ด้วยหมู่เมทาคริลเลตที่ต่ำกว่าพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA 5 แต่อย่างไรก็ดีพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA 5 ก็ยังมีค่า DB ต่ำกว่าค่าที่ควรจะเป็นในทางทฤษฎี (เท่ากับ 2) ซึ่งเมื่อทดลองใช้ GlyPLA : MAAH เป็น 1 : 4 จะเห็นได้ว่าสามารถปรับปรุงค่า DB และ %DS ให้กับพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA 5 และ GlyPLA 3.5 อย่างเห็นได้ชัด Helminen และคณะ [13] อธิบายความสำคัญของการใช้ MAAH ที่มากเกินไปว่า MAAH จำนวนมากนี้จะทำหน้าที่เป็น diluent ส่งผลให้อิทธิพลของอุณหภูมิและความหนืดลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเพราะโอกาสที่ MAAH จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลมีมากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณ MAAH สำหรับเตรียมพรีเคอร์เซอร์จาก GlyPLA 2.5 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ไม่สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการ end-cap ได้ ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลจากความหนืดที่สูงของสารตั้งต้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

เมื่อทดลองเตรียมพรีเคอร์เซอร์ของ upGlyPLA ด้วยภาวะที่เหมาะสมที่พิสูจน์ได้จาก GlyPLA 5 คือที่ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า upGlyPLA ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับ GlyPLA 5 นั้นสามารถเตรียมเป็นพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.44 ทั้งนี้ค่า DB ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า upGlyPLA มีศักยภาพในการพัฒนาเป็นพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ใกล้เคียงกับ GlyPLA 5

4.3 พรีเคอร์เซอร์หลังการบ่มด้วยความร้อน

DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB สูงสุดที่เตรียมได้จาก GlyPLA แสดงในภาพที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าพบทั้งอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิการหลอมเหลวของผลึก (T_m) รวมถึงพีคของการคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิหลัง T_m ในทุกสารตัวอย่าง (พรีเคอร์เซอร์ที่ผสมด้วยไดเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ ; DBPO) ที่ยังไม่ผ่านการบ่ม ทั้งนี้เชื่อว่าพีคการคายความร้อนนี้แสดงถึงปฏิกิริยาการบ่ม (curing) ที่พันธะคู่ในโครงสร้างของพรีเคอร์เซอร์เกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระแล้วเกิดพันธะเชื่อมต่อกันและ/หรือเชื่อมขวางขึ้นระหว่างอนุมูลอิสระเหล่านั้น อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอร์เซอร์ก่อนบ่มที่ยังไม่ได้ผสมด้วย DBPO (ภาคผนวก ข) ก็พบว่าไม่สังเกตเห็นพีคของการบ่มเกิดขึ้น

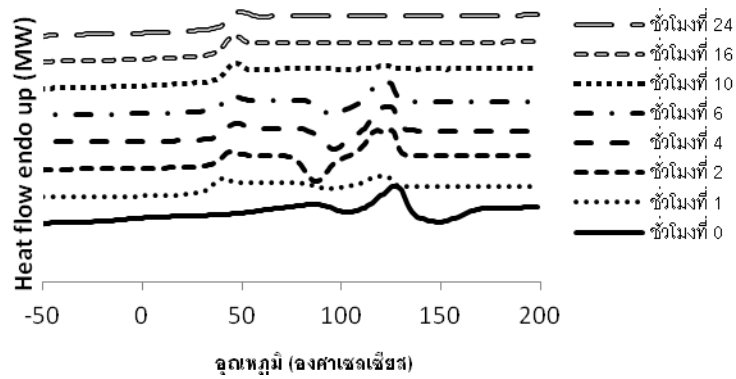


ภาพที่ 4.9 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอร์เซอร์ก่อนบ่มด้วยความร้อนชนิด GlyPLA5 (DB เท่ากับ 1.49) GlyPLA 3.5 (DB เท่ากับ 1.29) และ GlyPLA 2.5 (DB เท่ากับ 0.47) ที่ผสมด้วย DBPO 2% โดยน้ำหนัก

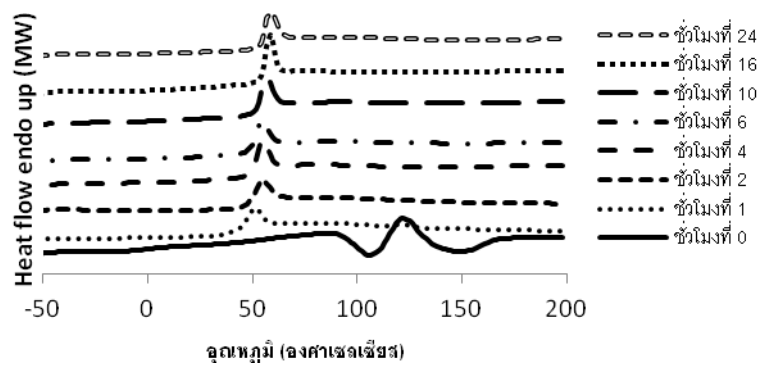
เมื่อทดลองบ่มพรีเคอร์เซอร์ด้วยอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยใช้ DBPO เป็นสารริเริ่มผลจาก DSC แสดงให้เห็นว่าสมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่างหลังบ่มด้วยความร้อนที่เวลาต่างๆ เปลี่ยนแปลงไปจากก่อนบ่มอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้ DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA 5 (ดังภาพที่ 4.10) แสดงให้เห็นว่าเมื่อบ่มทางความร้อนพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB ต่ำด้วยเวลาน้อยกว่า 6 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.10(ก)) จะยังพบ T_c และ T_m ในขณะที่พรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB มากขึ้นเป็น 1.26 และ 1.49 (ภาพที่ 4.10(ข,ค)) พีค T_c และ T_m ของสารตัวอย่างที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มเวลาในการบ่ม ทั้งนี้ปริมาณผลึกที่ลดลงอาจสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างจุดเชื่อมขวางและความหนาแน่นของตำแหน่งเชื่อมขวาง

ในพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB ต่ำ การบ่มด้วยความร้อนอาจเพียงส่งผลให้เกิดการเชื่อมสายโซ่ระหว่างพรีเคอร์เซอร์ และ/หรือเกิดการเชื่อมขวางกันแต่ระยะห่างระหว่างจุดเชื่อมขวางค่อนข้างห่างกว่าในกรณีของพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB สูง จึงทำให้สายโซ่ยังสามารถเคลื่อนที่จัดเรียงตัวเกิดผลึกได้เมื่อได้รับความร้อนระหว่างการทดสอบ นอกจากนี้การบ่มด้วยความร้อนยังส่งผลต่อค่า Tg โดยพบว่าพรีเคอร์เซอร์หลังบ่มมีแนวโน้มของค่า Tg สูงขึ้นจากก่อนบ่มอย่างชัดเจน (ภาพที่ 4.11) โดยเฉพาะในกรณีพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB เป็น 1.49 จะพบค่า Tg เพิ่มขึ้นจาก -6 เป็น 41 ถึง 53 องศาเซลเซียส ทั้งนี้สามารถสรุปจากข้อมูลในภาพที่ 4.11 ได้ว่าเวลาที่เหมาะสมในการบ่มพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้จาก GlyPLA คือ 2 ชั่วโมง แนวโน้มของ Tg ที่เพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับระยะเวลาของการบ่มที่สังเกตพบในพรีเคอร์เซอร์ที่มีค่า DB สูงสุดที่เตรียมได้จาก GlyPLA 2.5 และ GlyPLA 3.5 (ภาพที่ 4.12) มีลักษณะเดียวกับที่พบในพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA 5

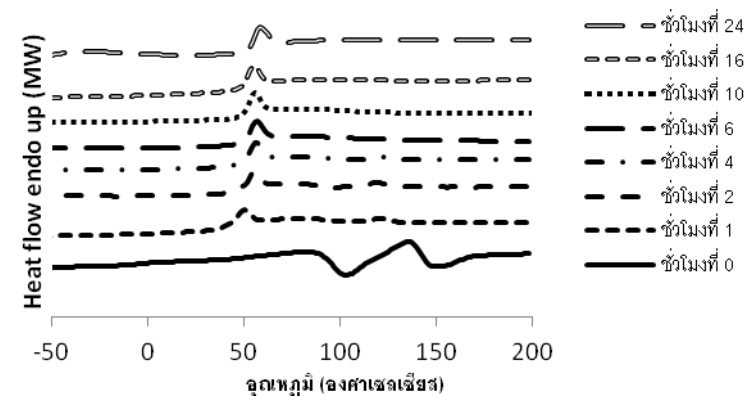
(ก)



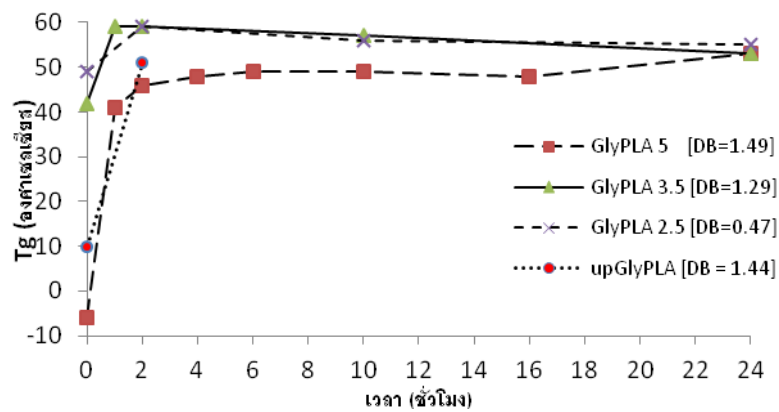
(ข)



(ค)

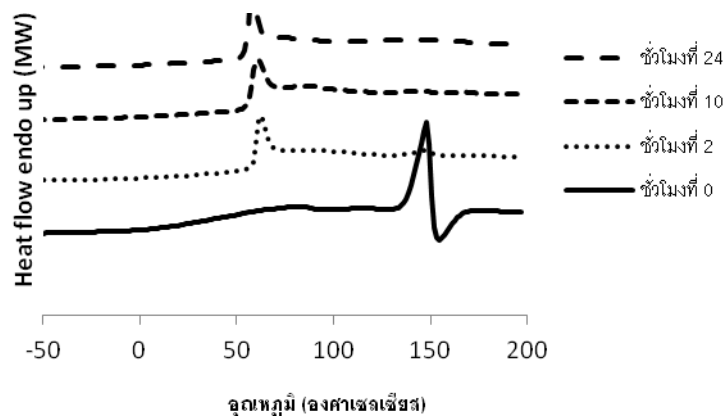


ภาพที่ 4.10 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพีรีเคอเซอร์ชนิด GlyPLA5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 0.83(ก) 1.26(ข) และ 1.49(ค) หลังป้อนด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆกัน

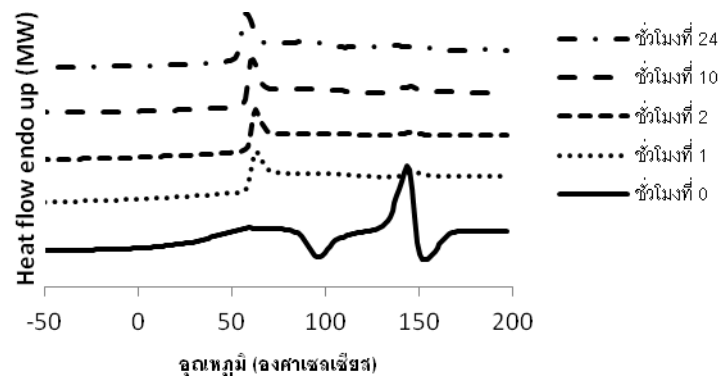


ภาพที่ 4.11 ค่า Tg ของพรีเคอเซอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาที่ใช้ในการบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่าง ๆ กัน

(ก)



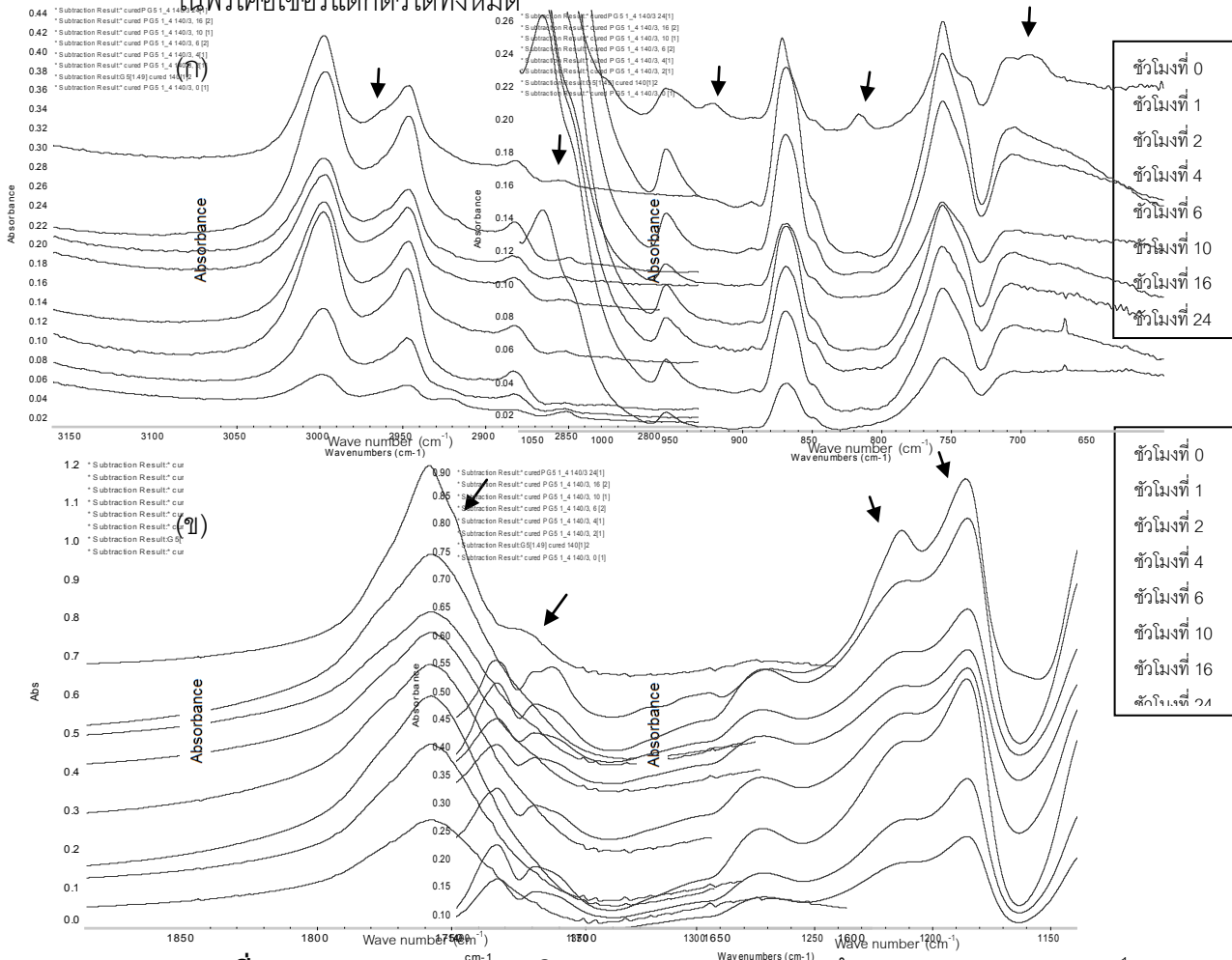
(ข)



ภาพที่ 4.12 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอเซอร์ชนิด GlyPLA 2.5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 0.47 (ก) และ GlyPLA 3.5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.29 (ข) หลังบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่าง ๆ กัน

เมื่อพิจารณา FT-IR สเปกตร้าของพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการบ่มทางความร้อนที่เวลาต่างๆกัน (ภาพที่ 4.13) พบว่าปริมาณหมู่ไวนิล ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ในพรีเคอร์เซอร์ที่ลดลงตามระยะเวลาการบ่มที่เพิ่มขึ้นสามารถเห็นได้จากการเปลี่ยนแปลงของ CH bending (out of plane) ที่บริเวณ 700, 815 และ 920 cm^{-1} (ภาพที่ 4.13(ก(ขวา))) รวมถึง CH stretching (out of plane) ที่บริเวณ 2850 และ 2960 cm^{-1} (ภาพที่ 4.13(ก(ซ้าย))) นอกจากนี้ยังพบว่าพีคของคาร์บอนิล ($\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$) และ เอสเทอร์ ($\sim 1215 \text{ cm}^{-1}$) ที่คอนจูเกตอยู่กับหมู่ไวนิลของหมู่เมทาคริเลตเกิดการ shift ไปที่ตำแหน่ง 1758 cm^{-1} และ 1185 cm^{-1} ตามลำดับ (ภาพที่ 4.13(ข(ขวา) และ (ซ้าย)) ตามลำดับ) ข้อมูลที่ได้จาก FT-IR สามารถยืนยันกับผลการศึกษาที่พบด้วย DSC ว่าภาวะในการบ่มด้วยความร้อนความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้พันธะคู่





ในพรีเคอร์เซอร์แตกตัวได้ทั้งหมด



ภาพที่ 4.13 FT-IR สเปกตร้าบริเวณ 2800 – 3050 (ก(ซ้าย)) 650 – 950 cm^{-1} (ก(ขวา)) 1800 – 1700 cm^{-1} (ข(ขวา)) และ 1150 – 1300 cm^{-1} (ข(ซ้าย)) ของพรีเคอร์เซอร์ชนิด GlyPLA 5 (DB = 1.49) ก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆ

เพื่อตรวจสอบโครงสร้างเชื่อมขวางของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA จึงทดลองหาค่าสัดส่วนเจลและระดับการบวมตัวของพรีเคอเซอร์ที่ผ่านการบ่มทางความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ GlyPLA และค่า DB ที่มีต่อความสามารถในการเชื่อมขวางของพรีเคอเซอร์

ตารางที่ 4.4 ค่าสัดส่วนเจล ระดับการบวมตัว และลักษณะหลังบ่มของพรีเคอเซอร์ชนิดต่างๆ

พรีเคอเซอร์ที่เตรียมจาก	DB content	ค่าสัดส่วนเจล	ระดับการบวมตัว	ลักษณะสารตัวอย่างหลังบ่มด้วยความร้อน
GlyPLA 2.5	0.47	0.07	1.77	 รูปร่างเช่นเดียวกับก่อนบ่ม
GlyPLA 3.5	0.56	0.14	0.30	 รูปร่างเปลี่ยนไป (หลอมระหว่างการบ่ม)
GlyPLA 3.5	1.29	0.20	0.76	 รูปร่างเช่นเดียวกับก่อนบ่ม
upGlyPLA*	1.44	0.92	0.34	 รูปร่างเช่นเดียวกับก่อนบ่ม

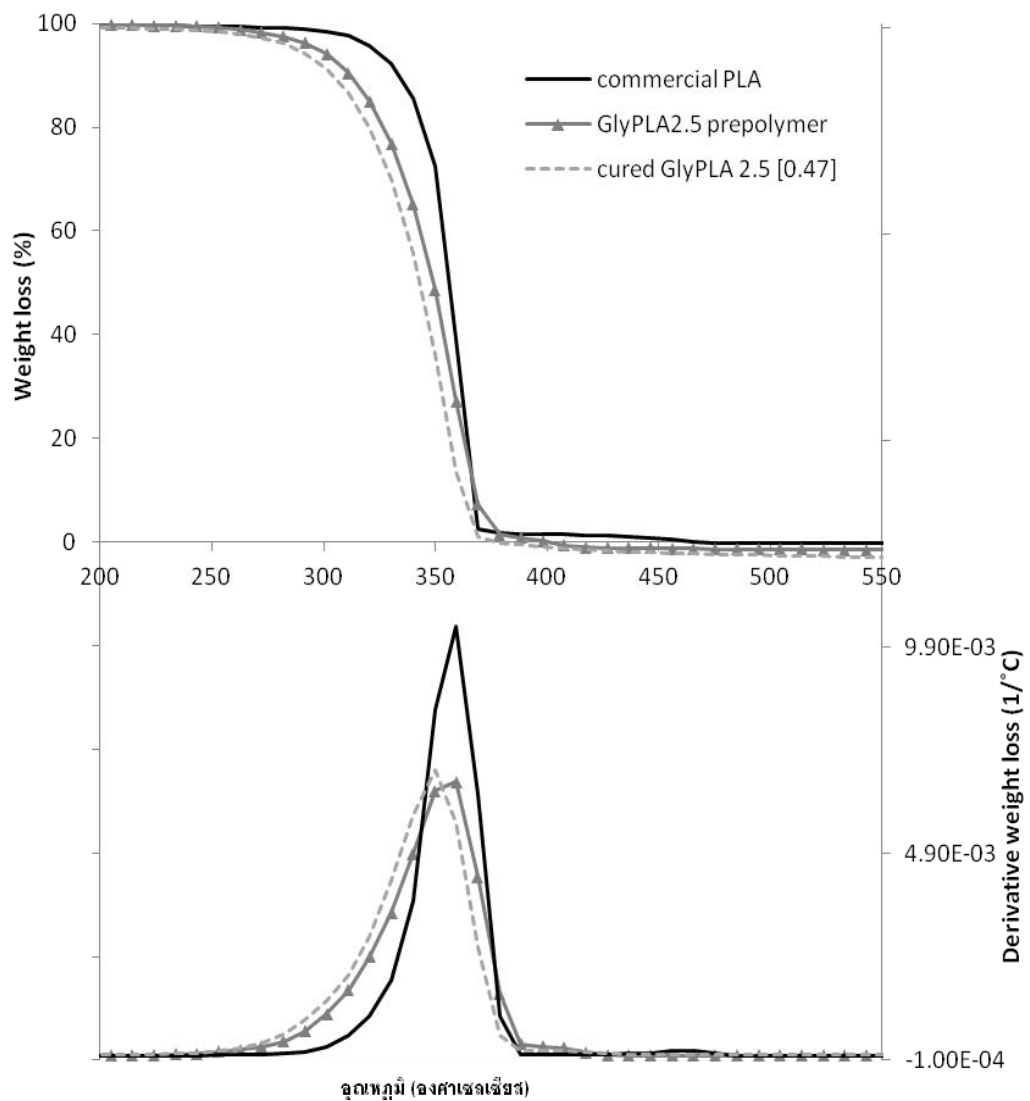
หมายเหตุ * ผลของ upGlyPLA สามารถเทียบเคียงได้กับการบ่มพรีเคอเซอร์ชนิด

GlyPLA 5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.49

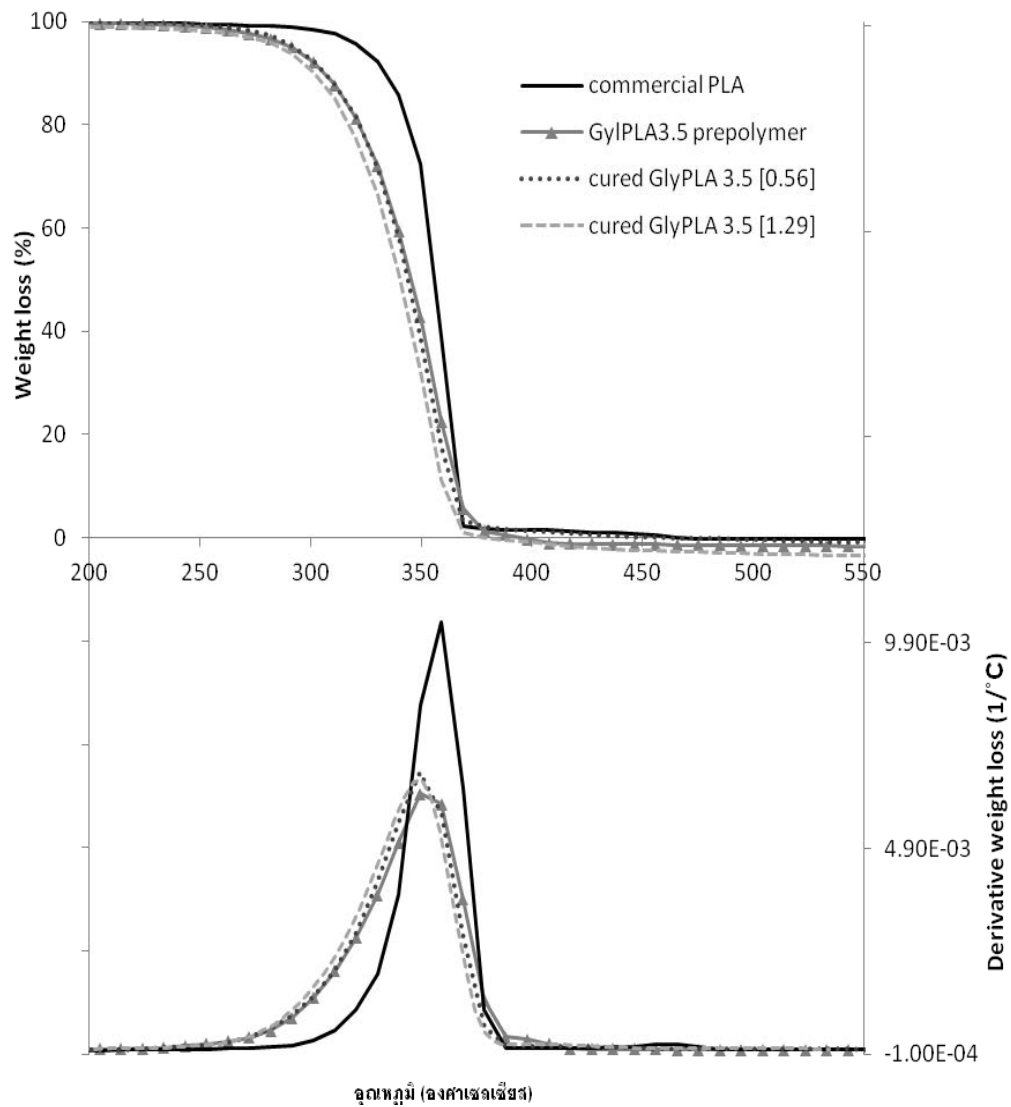
ค่าสัดส่วนเจลในตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าปริมาณโครงสร้างเชื่อมขวางของพรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อนจะเพิ่มขึ้นเมื่อพรีเคอเซอร์ที่ใช้มีค่า DB สูงขึ้น โดย upGlyPLA ที่มีค่า DB สูงที่สุดมีปริมาณสัดส่วนเจลสูงถึง 90% ในขณะที่พรีเคอเซอร์ชนิดอื่นมีค่าสัดส่วนเจลหลังบ่มไม่เกิน 20% และเมื่อพิจารณาระดับการบวมตัวจะเห็นได้ว่าโครงสร้างเชื่อมขวางของพรีเคอเซอร์ทุกชนิดมีระดับการบวมตัวที่ต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับผลงานวิจัยของ Yang และคณะ [10] ที่พัฒนาพอลิแล็กติกแอซิดเชื่อมขวางด้วยการเติมสารเชื่อมขวางชนิด TAIC และ DCP

ในระหว่างกระบวนการผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดทั้งนี้แนวทางดังกล่าวแม้จะสามารถปรับปรุงค่าสัดส่วนเจลได้มากที่สุดคือ 90 % ซึ่งใกล้เคียงกับพรีเคอร์เซอร์ชนิด upGlyPLA แต่ก็ยังพบว่ามีความสามารถในการบวมตัวที่สูงกว่ามาก (ระดับการบวมตัวเท่ากับ 10) ทั้งนี้เชื่อว่าความหนาแน่นของจุดเชื่อมขวางหรือระยะห่างระหว่างจุดเชื่อมขวางของโครงสร้างเจลที่เตรียมได้จากพรีเคอร์เซอร์ในการศึกษานี้มีค่าสูงกว่าของ Yang และคณะ จึงส่งผลให้มีระดับการบวมตัวที่ต่ำกว่า

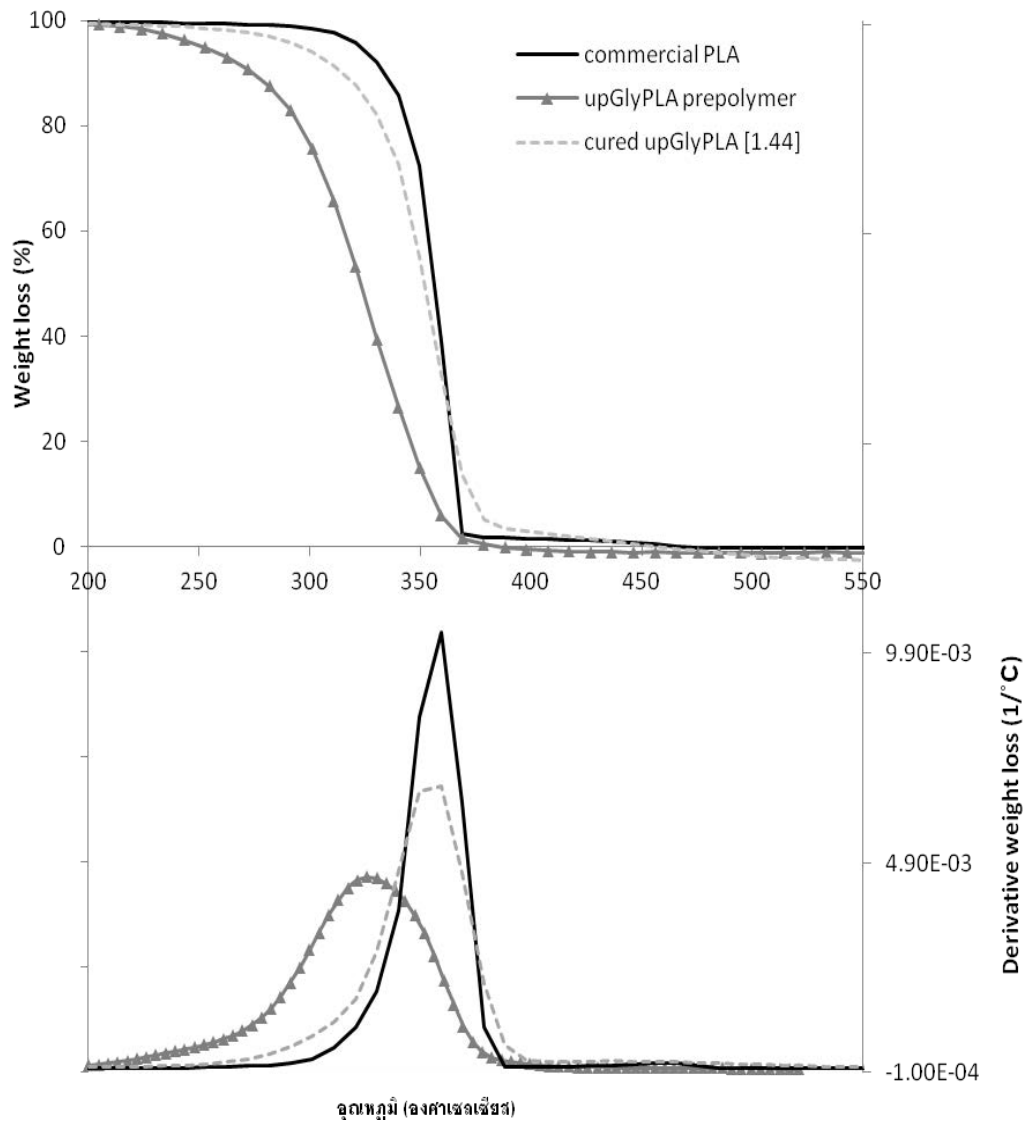
เมื่อพิจารณาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ภาพที่ 4.14 – 4.16 และตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าเสถียรภาพทางความร้อนของสายโซ่สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณการเชื่อมขวาง ซึ่งจะเห็นได้ว่ายิ่งพรีพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะส่งผลให้มีเสถียรภาพทางความร้อนลดลงด้วย จากการเปรียบเทียบพรีเคอร์เซอร์หลังบ่มทางความร้อนกับพรีพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นจะเห็นว่ามีเพียงพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจาก upGlyPLA เท่านั้นที่การบ่มทางความร้อนสามารถช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนได้ อย่างไรก็ตามโครงสร้างร่างแหที่พัฒนาได้ยังสามารถสลายตัวทางความร้อนได้ง่ายกว่าพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องจากการมีหมู่เมทิลีนของเอทิลีนไกลคอล และหมู่เมทาคริเลตอยู่ในโครงสร้างของพรีเคอร์เซอร์



ภาพที่ 4.14 (แกนซ้าย) ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือ และ (แกนขวา) อนุพันธ์ของน้ำหนักคงเหลือ ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า เปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 2.5 และพรีเคอเซอร์ [ค่า DB เท่ากับ 0.47] หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก GlyPLA 2.5



ภาพที่ 4.15 (แกนซ้าย) ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือ และ (แกนขวา) อนุพันธ์ของน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า เปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 3.5 และพรีเคอเซอร์ [ค่า DB เท่ากับ 0.56 และ 1.29] หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก GlyPLA 3.5



ภาพที่ 4.16 (แกนซ้าย) ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือ และ (แกนขวา) อนุพันธ์ของน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า เปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์ชนิด upGlyPLA และพรีเคอเซอร์ [ค่า DB เท่ากับ 1.44] หลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก upGlyPLA

ตารางที่ 4.5 เสร็จสรรพทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าเปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์และพรีเคอร์เซอร์ชนิดต่างๆหลังบ่มด้วยความร้อน

สารตัวอย่าง	TGA		
	อุณหภูมิเริ่ม สลายตัว (°C)	T ₉₅ (°C)	T ₅₀ (°C)
PLA ทางการค้า (4042D)	239	323	356
GlyPLA2.5	229	298	349
GlyPLA2.5 [DB=0.47]	217	287	342
GlyPLA3.5	217	292	346
GlyPLA3.5 [DB=0.56]	214	292	344
GlyPLA3.5 [DB=1.29]	207	287	340
upGlyPLA	175	253	323
upGlyPLA [DB=1.44]	199	300	352

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

- ข้อมูลที่ได้จาก NMR และค่าของกรดทำให้ยืนยันได้ว่าพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด (GlyPLA) มีโครงสร้างทางเคมีที่มีหมู่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้างเป็นหมู่ไฮดรอกซิล แต่สำหรับพรีพอลิเมอร์ (ConPLA) ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของแล็กติกแอซิดกับเอทิลีนไกลคอล ยังมีแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์เหลืออยู่จำนวนหนึ่ง รวมถึงมีความเป็นไปได้ว่าโมเลกุลบางส่วนมีโครงสร้างที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกปะปนอยู่ ส่งผลให้ ConPLA มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยามะทาคริเลชันที่ต่ำกว่า GlyPLA5 ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน
- น้ำหนักโมเลกุลของ GlyPLA ส่งผลต่อค่า DB และ %DS ของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ โดยยิ่ง GlyPLA มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (~4000) จะมีประสิทธิภาพในการเตรียมพรีเคอเซอร์ที่ดีกว่า (สามารถปรับปรุงค่า DB และ %DS ได้ง่ายกว่า)
- ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยามะทาคริเลชันขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ที่ใช้ โดยยิ่งน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์สูงพบว่าต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นในการ end-cap และการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะช่วยส่งผลให้ค่า DB และ %DS สูงขึ้นได้เล็กน้อย แต่การเพิ่มสัดส่วนของ MAAH จาก 2 เท่าโดยโมลของพรีพอลิเมอร์ เป็น 4 เท่า จะช่วยปรับปรุงค่า DB และ %DS ให้กับพรีเคอเซอร์ที่เตรียมจาก GlyPLA 5 และ GlyPLA 3.5 อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจาก MAAH ที่มากเกินไปจะทำหน้าที่เป็น diluent ส่งผลให้พรีพอลิเมอร์หลอมเหลวมีความหนืดลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเพราะโอกาสที่ MAAH จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลมีมากขึ้น
- ผลจาก DSC และ FT-IR แสดงให้เห็นว่าภาวะที่เหมาะสมในการบ่มพรีเคอเซอร์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส คือเวลา 2 ชั่วโมง
- ปริมาณโครงสร้างที่เป็นเจลในพรีเคอเซอร์หลังบ่มนี้สัมพันธ์กับค่า DB โดยพบว่าค่าสัดส่วนเจลของพรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อนจะเพิ่มขึ้นเมื่อพรีเคอเซอร์ที่ใช้มีค่า DB สูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลที่ได้จากพรีเคอเซอร์ที่มีค่า DB มากกว่า 1 พบว่ามีเพียงพรีเคอเซอร์ที่

เตรียมจาก GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุล ~4000 ที่สามารถเกิดโครงสร้างเจลได้สูงถึง 90% ส่งผลให้มี Tg และเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าพรีพอลิเมอร์ที่ใช้อย่างมาก

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรเพิ่มสเกลในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์จาก GlyPLA (น้ำหนักโมเลกุล ~4000) จาก 5 กรัม เป็น 20 กรัม รวมถึงเตรียมให้มีค่า DB ต่างๆ กันเพื่อศึกษาค่าสัดส่วนเจลและระดับการบวมตัวโดยละลายสารหลังบ่มในคลอโรฟอร์ม เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และสมบัติเชิงกลด้วยเทคนิค DMA

5.2.2 ควรติดตามอิทธิพลของโครงสร้างพรีเคอร์เซอร์ต่อการอัตราการบ่มโดยประยุกต์ใช้ข้อมูลจากเทคนิค FT-IR เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในลักษณะของข้อมูลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณต่อไป

5.2.3 ผลจาก NMR ยังแสดงให้เห็นว่ามี MAAH และ MA ตกค้างอยู่มาก ดังนั้นควรมีการทำให้พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ให้บริสุทธิ์เพื่อลดโอกาสที่ MAAH อาจการรบกวนปฏิกิริยาในขั้นการบ่มต่อไป

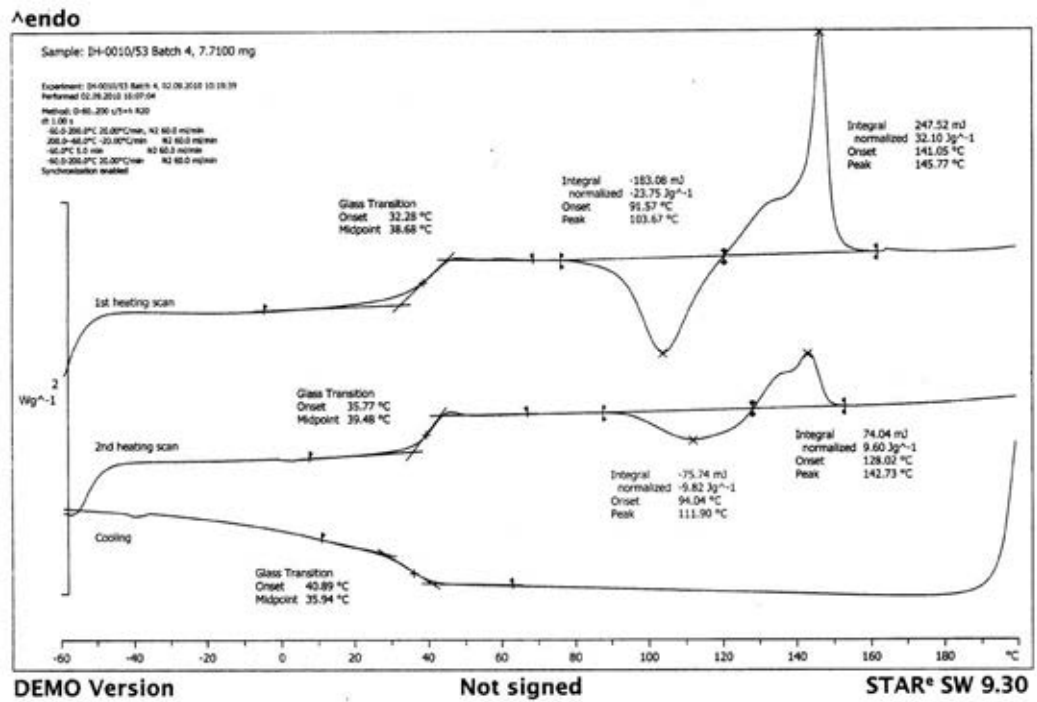
รายการอ้างอิง

- [1] เสาวรจณี ช่วยจุลจิตรี. เอกสารประกอบการสอนวิชาสมบัติของพอลิเมอร์. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [2] กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม. พลาสติกชีวภาพ. [ออนไลน์]. 2552. แหล่งที่มา: <http://library.dip.go.th/Industrial%20Innovation/www/innonew0-01.html>, [2554, สิงหาคม 11]
- [3] M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. Bioresource Technology 101 (2010): 8493-8501.
- [4] D. Garlotta. A literature review of poly(lactic acid). Journal of Polymers and the Environment (2002): 63-84.
- [5] วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์. เอกสารประกอบการสอนวิชาการรีไซเคิลพลาสติก. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [6] ภฤศดี สุขพ่วง. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแล็กติกแอซิด-เอทิลีนเทเรฟทาเลต จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์โดยการเชื่อมต่อโซ่. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [7] ณัฐพร นาคเรืองศรี. การรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยปฏิกิริยา ไกลโคไลซิส. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.
- [8] T. M. Quynh, H. Mitomo, N. Nagasawa, Y. Wada, F. Yoshii and M. Tamada. Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability. European Polymer Journal 43 (2007): 1779-1785.
- [9] JAEA Takasaki. Research on biodegradable polymers. [Online]. 2009. Available from : http://www.taka.jaea.go.jp/eimr/div/past_2009/j637/theme_4%20hashikake_e.html [2554, June 7]

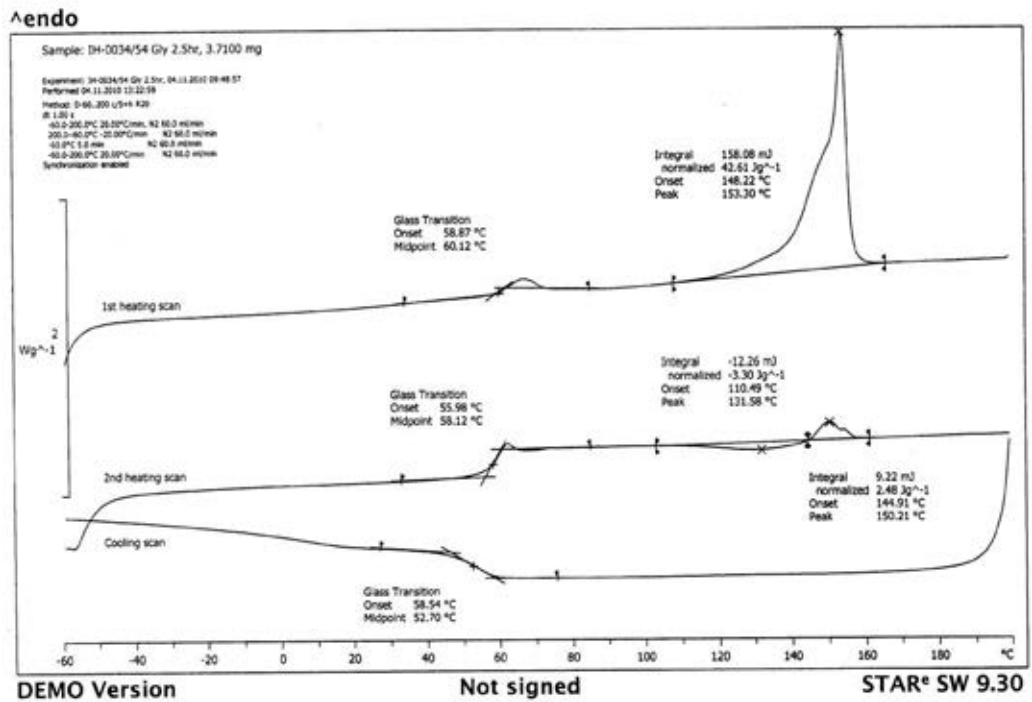
- [10] S. Yang, Z. Wu, W. Yang, M. Yang. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). Polymer Testing 27 (2008): 957-963.
- [11] H. Korhonen, A. Helminen and J.V. Seppala. Synthesis of polylactides in the presence of co-initiators with different number of hydroxyl groups. Polymer 42 (2001): 7541-7549.
- [12] A. Helminen, H. Korhonen and J.V. Seppala. Biodegradable crosslinked polymers based on triethoxysilane terminated polylactide oligomers. Polymer 42 (2001): 3345-3353.
- [13] A. Helminen, H. Korhonen and J.V. Seppala. Structure modification and crosslinking of methacrylated polylactide oligomers. Journal of Applied Polymer Science 86 (2002): 3616-3624.
- [14] A. Helminen. Branched and crosslinked resorbable polymers based on lactic acid, lactide and ϵ -caprolactone. Doctoral dissertation, Polymer Technology, Department of Chemical Technology, Helsinki University of Technology, 2003.
- [15] สุนิตย์ พรานเนื้อ. การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์ของแล็กติกแอซิดและบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิล เทเรฟทาเลตที่เกิดการเชื่อมขวางได้. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [16] E. Olewnik, W. Czerwinski, J. Nowaczyk, M. Sepulchre, M. Tessier, S. Salhi and A. Fradet. Synthesis and structural study of copolymer of L-lactic acid and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). European Polymer Journal 43(2007): 1009-1019.

ภาคผนวก

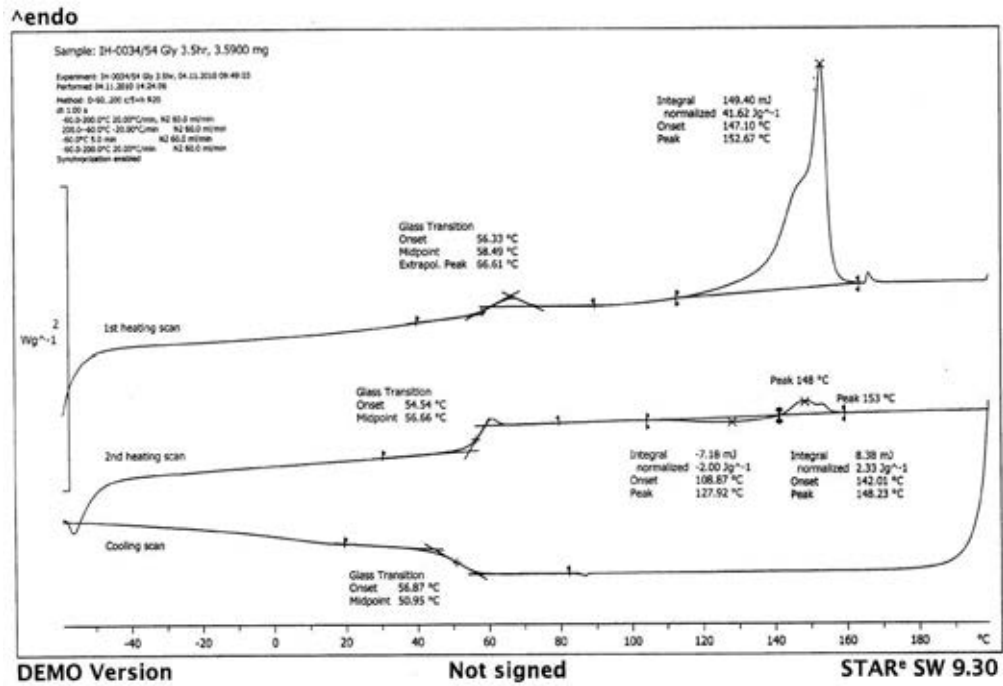
ภาคผนวก ก. : DSC เทอร์โมแกรมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้



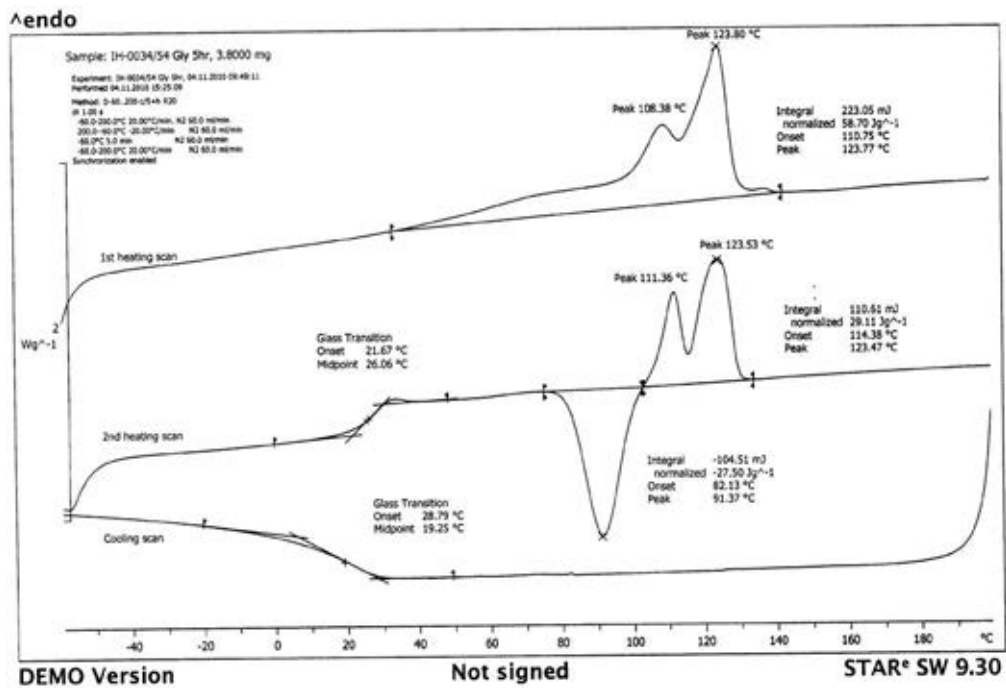
ภาพที่ 1ก. DSC เทอร์โมแกรมของพรีพอลิเมอร์ชนิด ConPLA



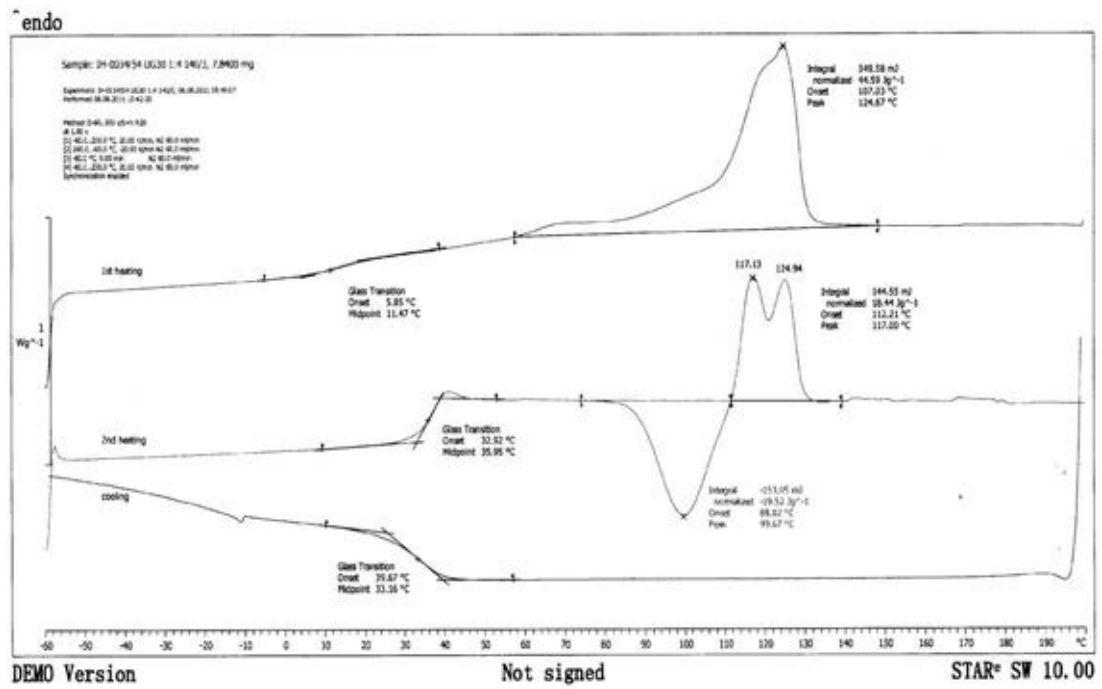
ภาพที่ 2ก. DSC เทอร์โมแกรมของพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 2.5



ภาพที่ 3ก. DSC เทอร์โมแกรมของพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 3.5

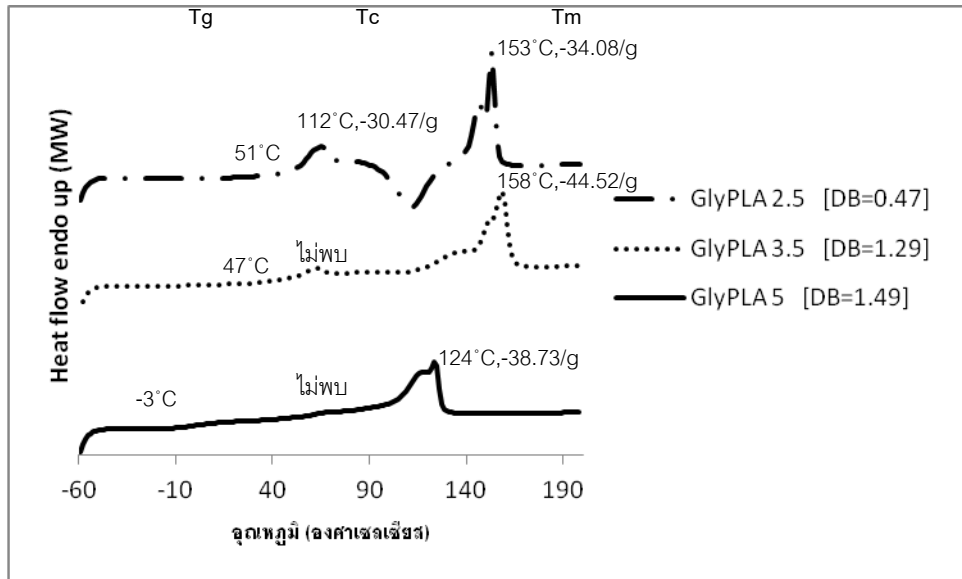


ภาพที่ 4ก. DSC เทอร์โมแกรมของพรีพอลิเมอร์ชนิด GlyPLA 5



ภาพที่ 5ก. DSC เทอร์โมแกรมของพรีพอลิเมอร์ชนิด upGlyPLA

ภาคผนวก ข. : DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ (ยังไม่ผสมกับ BPO) ก่อนบ่มด้วยความร้อน



ภาพที่ 1ข. DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอร์เซอร์ก่อนบ่มด้วยความร้อนชนิด GlyPLA5 (DB เท่ากับ 1.49) GlyPLA 3.5 (DB เท่ากับ 1.29) และ GlyPLA 2.5 (DB เท่ากับ 0.47) ที่ยังไม่ผสมด้วย DBPO 2% โดยน้ำหนัก

ภาคผนวก ค. : ข้อมูลดิบสำหรับการหาค่าสัดส่วนเจล และระดับการบวมตัว

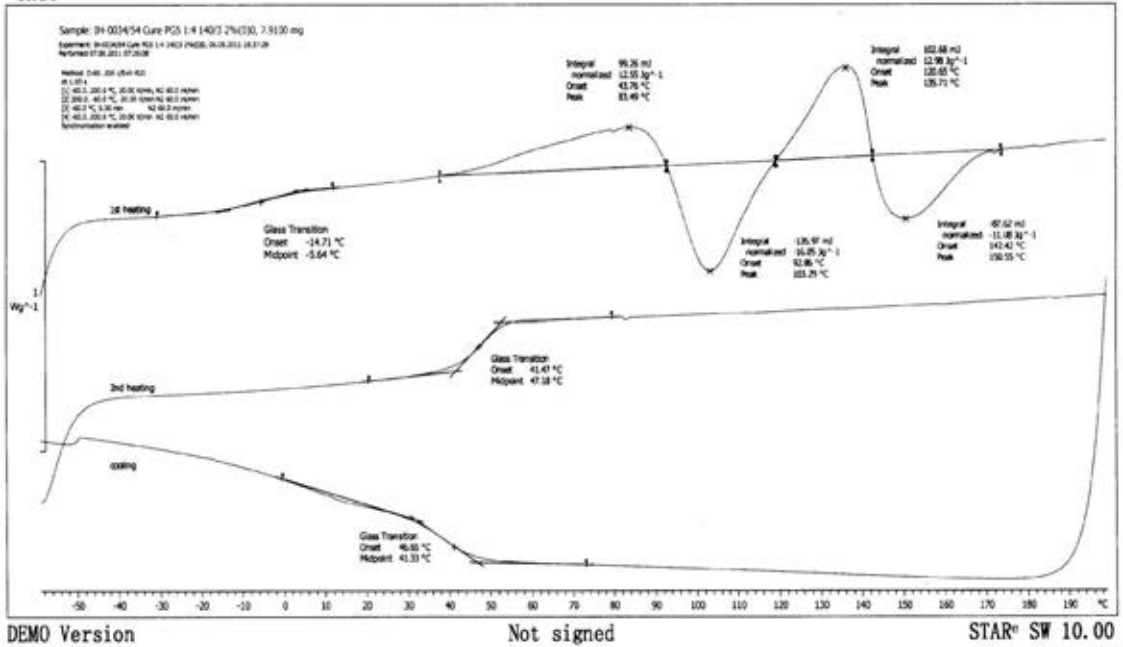
สารตัวอย่าง	DB content	W_0	W_s	W_g	D_p
GlyPLA 2.5	0.47	0.4882	0.0799	0.0327	1.82
GlyPLA 3.5	0.56	0.5757	0.1133	0.0813	1.12
GlyPLA 3.5	1.29	0.4631	0.1728	0.0934	1.32
upGlyPLA	1.44	0.5211	0.6626	0.4794	1.31

โดยที่

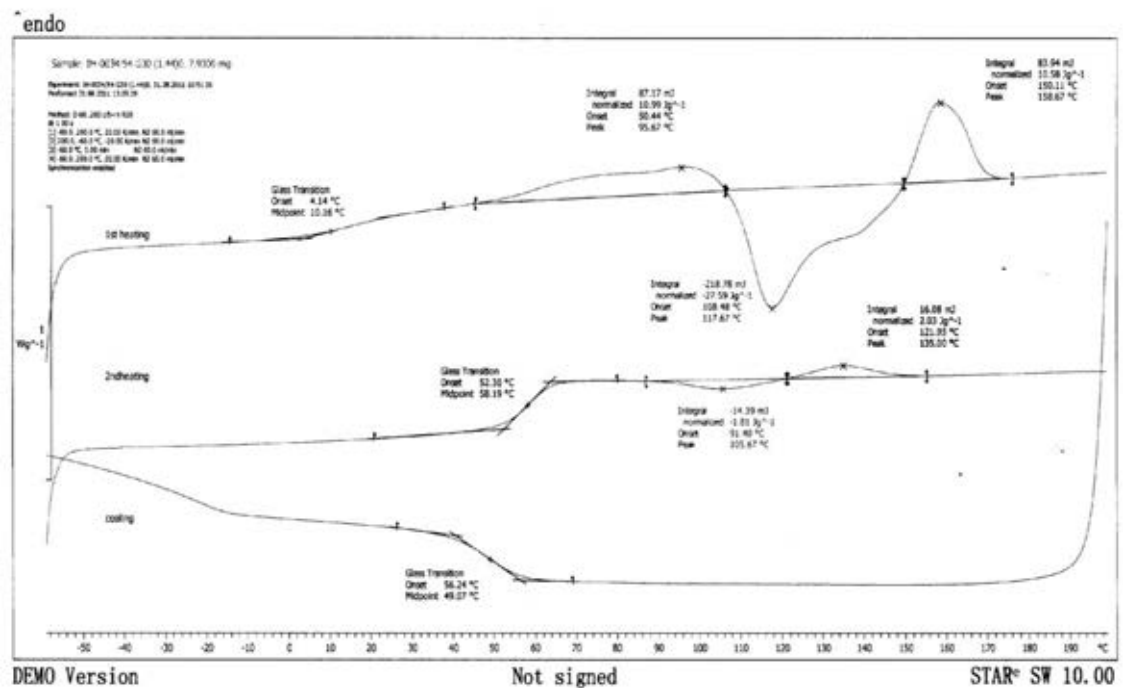
- W_0 คือ น้ำหนักแห้งของพรีเคอเซอร์ก่อนแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)
- W_s คือ น้ำหนักของพรีเคอเซอร์ที่ยังบวมตัวอยู่หลังแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)
- W_g คือ น้ำหนักแห้งของพรีเคอเซอร์หลังแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)
- D_p คือ ความหนาแน่นของพรีเคอเซอร์ ซึ่งหาได้โดยวิธีพิคโนมิเตอร์

ภาคผนวก ง. : DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์ชนิด upGlyPLA (DB เท่ากับ 1.44) เปรียบเทียบกับชนิด GlyPLA5 (DB เท่ากับ 1.49) ก่อนและหลังบ่มด้วยความร้อนที่ อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(ก)

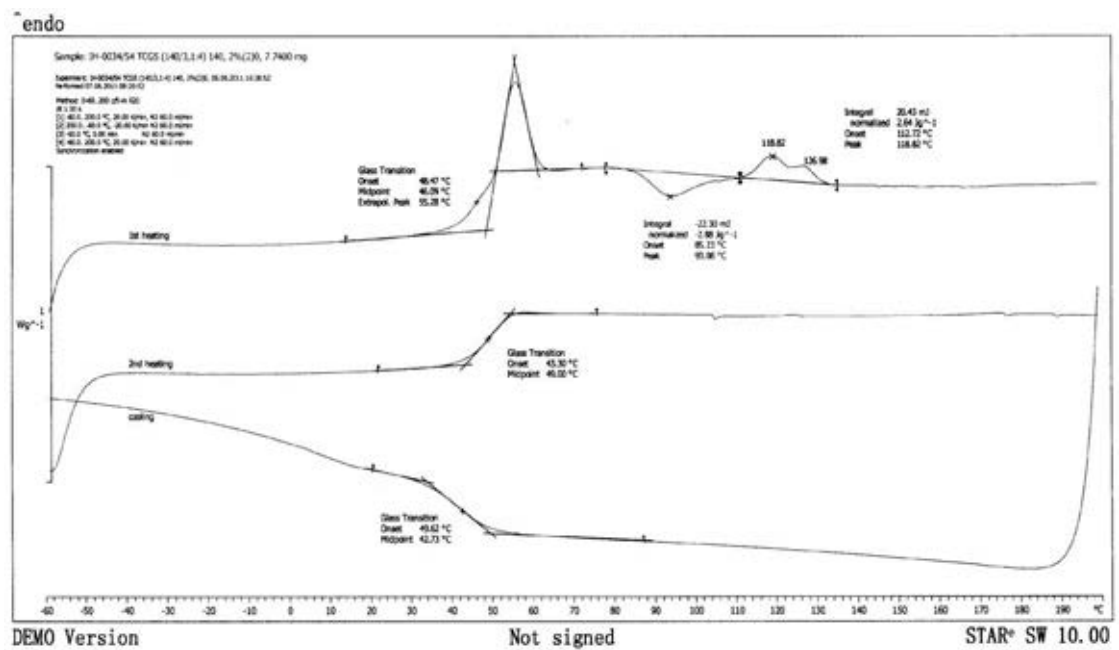


(ข)

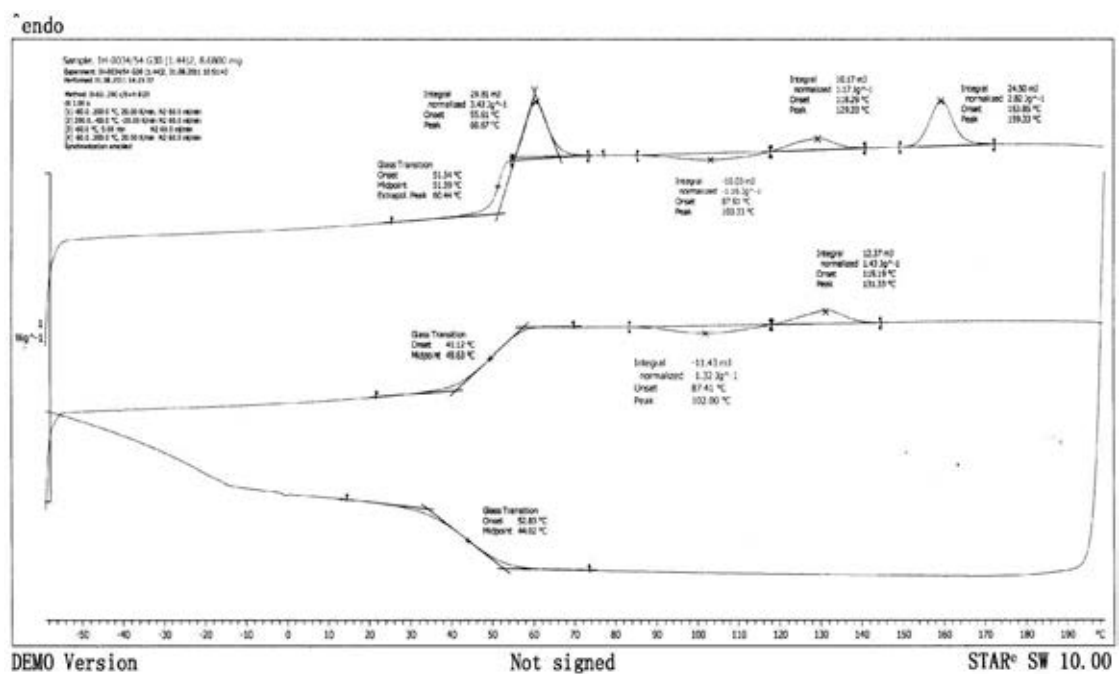


ภาพที่ 1ง. DSC เทอร์โมแกรมของพรีเคอเซอร์ชนิด GlyPLA5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.49 (ก) และ ชนิด upGlyPLA ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.44 (ข) ก่อนการบ่มด้วยความร้อน

(ก)



(ข)



ภาพที่ 2ง. DSC เทอร์โมแกรมของพีรีโคเอเซอร์ชนิด GlyPLA5 ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.49 (ก) และชนิด upGlyPLA ที่มีค่า DB เท่ากับ 1.44 (ข) หลังป้อนด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจิรัชญา ทวนทัย เกิดวันที่ 30 เมษายน 2530 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551 หลังจากนั้น ศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคต้นปีการศึกษา 2552 และสำเร็จการศึกษาในภาคต้นของปีการศึกษา 2554 รวมระยะเวลาในการศึกษา 2 ปี 1 เทอม