พอลิเอสเทอร์ฐานชีวภาพจากกรดโอเลอิกและกลีเซอรอล

นายธิติพัฒน์ จงเจริญชัยกุล

2698823261

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5372262623

BIO-BASED POLYESTERS FROM OLEIC ACID AND GLYCEROL

Mr. Thitipat Chongcharoenchaikul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	พอลิเอสเทอร์ฐานชีวภาพจากกรดโอเลอิกและกลีเซอรอล
โดย	นายธิติพัฒน์ จงเจริญชัยกุล
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

2698823261

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ)

.....กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พันธ์ญา สุนินทบูรณ์)

ธิติพัฒน์ จงเจริญชัยกุล : พอลิเอสเทอร์ฐานชีวภาพจากกรดโอเลอิกและกลีเซอรอล. (BIO-BASED POLYESTERS FROM OLEIC ACID AND GLYCEROL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ, 91 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ฐานชีวภาพชนิดพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันจากกรดอะซิลาอิกและกลีเซอรอล โดยกรดอะซิลาอิกสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดโอเลอิก ซึ่งมีร้อยละผลได้เท่ากับ 88 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวนและเชิงน้ำหนักของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตเพิ่มสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลส่งผลต่อสัดส่วนของรูปแบบการแทนที่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยปริมาณสัดส่วนของการแทนที่แบบโซ่กิ่งและความหนาแน่นการเชื่อมขวางทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต ได้แก่ มอดุลัสของยัง ความต้านแรงดึง มอดุลัสสะสม และอุณหภูมิการเกิดสถานะคล้ายแก้ว ที่เพิ่มขึ้น จากการศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตพบว่าการย่อยสลายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์จะเกิดขึ้นภายในเวลา 2 สัปดาห์ และการย่อยสลายด้วยการฝังกลบดินจะเกิดขึ้นภายในเวลา 6 เดือน นอกจากนี้สมบัติเชิงกลของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตในงานวิจัยนี้เหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นวัสดุทางเลือกหนึ่งในการรักษาด้านการแพทย์ เช่น วัสดุโครงเลี้ยงเซลล์ในกระบวนการสร้างเนื้อเยื่อ ตัวนำพายา เป็นต้น

2696823261

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต ธิติพัฒน์ จงเจริญชัยกุล

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5372262623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORDS: BIOPOLYMER / POLYESTER / GLYCEROL / POLYCONDENSATION

THITIPAT CHONGCHAROENCHAIKUL: BIO-BASED POLYESTERS FROM OLEIC ACID AND GLYCEROL. ADVISOR: ASST. PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. PATCHANITA THAMYONGKIT, Ph.D., 91 pp.

In this research, the bio-based polyester of poly(glycerol azlate) (PGAz) was synthesized via a polycondensation from azeleic acid and glycerol. Azelaic acid was synthesized from oxidation reaction of oleic acid which provided the yield of 88%. It was found that the increase of the molar ratio of azelaic acid to glycerol, reaction temperature and reaction time were increased, the number average molecular weight ($\overline{M}_n$) and weight average molecular weight ($\overline{M}_w$) of PGAz. Change of molar ratio of azelaic acid to glycerol affected proportions of substitution patterns in the structure of the resulting polymers. The mechanical and dynamic mechanical properties, i.e. Young's modulus, tensile strength, storage modulus and glass transition temperature, of the PGAz sheets were improved by increasing the substitution pattern of dendritic units and the crosslinking density. Based on the biodegradation study, the PGAz sheets were degraded in a phosphate buffer saline solution (PBS) within 2 weeks and in soil burial degradation within 6 months. In addition, the mechanical properties of PGAz sheets in this study were suitable for applying as an alternative material for medical uses such as tissue engineering scaffolds for cell growth and drug carrier.

2698823261

Department:	Chemical Technology	Student's Signature	Thitipat C.
Field of Study:	Chemical Technology	Advisor's Signature	Sirilux P.
Academic Year:	2013	Co-Advisor's Signature	Patchanita T.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตรจารย์ ดร.พัชณิตา ธรรมยงค์กิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่กรุณาให้คำแนะนำ และความความเอาใจใส่ในการทำวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่คอยให้คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัยตลอดมา

ขอขอบคุณ "ทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย" กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช และกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช (AM1024I) ที่ให้ทุนสนับสนุนตลอดการทำงานวิจัยและวิทยานิพนธ์

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาส์นสารกิจ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พันธ์ญา สุนินทบูรณ์ ที่กรุณามาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำ และข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์สำหรับงานวิจัยเป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่คอยอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค และภาควิชาเคมีที่คอยช่วยเหลือ และให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจ และให้การสนับสนุนตลอดจนจบการศึกษา

2698823261

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญ ..... ช

สารบัญตาราง ..... ญ

สารบัญรูป ..... ฏ

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ 1

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย 2

1.3 ขอบเขตงานวิจัย 2

1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย 2

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5

2.1 แนวคิดและทฤษฎี 5

2.2 กรดไขมันในน้ำมันพืช 7

2.3 การดัดแปรเชิงเคมีของกรดโอเลอิก 8

2.3.1 สารละลายด่างทับทิม 8

2.3.2 โอโซน 10

2.4 พอลิเมอร์ 11

2.4.1 โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ 11

2.4.2 รูปร่างของโมเลกุลพอลิเมอร์ 12

2.4.3 การจัดเรียงตัวของโมเลกุล 13

2.5 ประเภทของพอลิเมอร์ 15

2.5.1 เทอร์โมพลาสติก 15

2.5.2 อีลาสโตเมอร์ 17

2.5.3 เทอร์โมเซตติงเรซิน 18

2.6 พอลิเอสเทอร์ 19

269823281

หน้า

2.7 พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ 20
2.7.1 ตัวอย่างการสังเคราะห์ไบโอพอลิเอสเทอร์ 20
2.8 การย่อยสลายพอลิเมอร์ 21
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 22
บทที่ 3 เครื่องมือ และวิธีการดำเนินการ 26
3.1 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 26
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 26
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 27
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 28
3.2 แนวทางดำเนินการทดลอง 29
3.3 การสังเคราะห์กรดอะซิลาอิกผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดโอเลอิก 29
3.4 การคำนวณร้อยละผลได้ของกรดอะซิลาอิกผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน 30
3.5 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ของกรดอะซิลาอิกกับกลีเซอรอลผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน 30
3.6 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกรดอะซิลาอิก และร้อยละผลได้ของพรีพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน 31
3.7 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน และเชิงน้ำหนักพรีพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน 32
3.8 การพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันในองค์ประกอบของพรีพอลิเมอร์ มอนอเมอร์ และพอลิเอสเทอร์ 32
3.9 การพิสูจน์โครงสร้าง และร้อยละของสัดส่วนโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ 33
3.10 การขึ้นรูปแผ่นพอลิเอสเทอร์ 34
3.11 การทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ 34
3.12 การทดสอบความหนาแน่นของพอลิเอสเทอร์ 35
3.13 การศึกษาการบวมตัวของพอลิเอสเทอร์ 35
3.14 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเอสเทอร์ 37
3.15 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเอสเทอร์ 37

2698823261

หน้า

3.16 การศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเอสเทอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 38
3.17 การศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเอสเทอร์ด้วยวิธีการฝังกลบดิน 39
3.18 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของพอลิเอสเทอร์ที่ผ่านการย่อยสลายด้วยวิธีฝังกลบ 39
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง 40
4.1 การสังเคราะห์กรดอะซิลาอิกผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดโอเลอิก 40
4.2 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน 43
4.2.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันต่อน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ 44
4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันต่อน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ 45
4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ 48
4.3.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ที่สังเคราะห์ได้ 48
4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ 51
4.4 การศึกษาสมบัติของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้ และผ่านการขึ้นรูปเป็นแผ่น 57
4.4.1 สมบัติเชิงกลของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต 58
4.4.2 สมบัติเชิงกลพลวัติของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต 60
4.4.3 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต 61
4.4.4 ความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเอสเทอร์ที่ผ่านการขึ้นรูป . 62
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง 66
5.1 สรุปผลการทดลอง 66
5.2 ข้อเสนอแนะ 67
รายการอ้างอิง 68
ภาคผนวก 71
ภาคผนวก ก การคำนวณ 72
ภาคผนวก ข FTIR spectra 84
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 91

269882261

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 กรดไขมันบางชนิดที่พบในน้ำมันพืช 7

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ 8

ตารางที่ 3.1 สารเคมีต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง 26

ตารางที่ 4.1 ค่าเคมิคัลชิฟท์ และพื้นที่ใต้พีคที่ได้จาก ^{1}H–NMR สเปกตรัมของกรดอะซิลาอิก 43

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน ($\overline{M}_n$) เชิงน้ำหนัก ($\overline{M}_w$) และค่าดัชนีการกระจายตัว (PDI) ของพรีพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล 1.0:1.0 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 45

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน ($\overline{M}_n$) เชิงน้ำหนัก ($\overline{M}_w$) และค่าดัชนีการกระจายตัว (PDI) ของพรีพอลิเมอร์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 47

ตารางที่ 4.4 สัดส่วนของรูปแบบของการแทนที่ต่าง ๆ ในโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ และค่าการถูกแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลบนกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุล (DS_{avg}) เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ ในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง 56

ตารางที่ 4.5 สมบัติเชิงกลพลวัติของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ และเวลาในการขึ้นรูปต่าง ๆ ที่อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียส 61

ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงความร้อนของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ ณ อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียส และเวลาในการขึ้นรูป 24 ชั่วโมง 62

ตารางที่ 4.7 ร้อยละมวลสูญเสีย อัตราการย่อยสลายทางชีวภาพ ครึ่งชีวิต และความหนาแน่นการเชื่อมขวางของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล และเวลาในการขึ้นรูปต่าง ๆ ที่ทดสอบการย่อยสลายในสารละลาย PBS pH 7.2 และ 11.5 เป็นเวลา 30 วัน 63

ตารางที่ ก.1 ค่าเคมิคัลชิฟท์และพื้นที่ใต้พีคของโครงสร้างต่าง ๆ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{13}C-NMR ของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 เป็นเวลา 14 ชั่วโมง 76

269823261

หน้า

ตารางที่ ก.2 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ เป็นเวลา 14 ชั่วโมง และขึ้นรูปด้วยความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... 80

269882361

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์กับน้ำ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 5

รูปที่ 2.2 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จากกลีเซอรอลและไดแอซิดที่ผ่านการดัดแปรเชิงเคมีจากกรดโอเลอิก 6

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีน โดยใช้ด่างทับทิมเป็นตัวออกซิไดส์ 9

รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคีน โดยใช้ด่างทับทิมเป็นตัวออกซิไดส์ ในภาวะที่มีฤทธิ์เป็นกรด 9

รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาโอโซโนไลซิสของแอลคีน 10

รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการแตกพันธะของ 1,2-ไดออล โดยใช้กรดเปอร์ไอโอดิค 11

รูปที่ 2.7 รูปร่างของโมเลกุลพอลิเมอร์แบบ (a) เส้น (b) กิ่งก้าน (c) เชื่อมขวาง และ (d) โครงข่าย 13

รูปที่ 2.8 สเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งสามแบบของพอลิเมอร์ 14

รูปที่ 2.9 จีโอเมตริกคัลโอไอโซเมอร์ของพอลิไอโซพรีน (a) ซิส-พอลิไอโซพรีน (b) ทรานส์-พอลิไอโซพรีน 15

รูปที่ 2.10 ชนิดของพอลิเอสเทอร์ (a) พอลิเอสเทอร์ชนิดอะลิฟาติก (b) พอลิเอสเทอร์ชนิดเซมิอะโรมาติกส์ และ (c) พอลิเอสเทอร์ชนิดอะโรมาติกส์ 19

รูปที่ 2.11 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ (a) ปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของไฮดรอกซิลแอซิด (b) ปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของไดออลและไดแอซิด (c) ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงอะโรมาติกส์ 19

รูปที่ 2.12 โครงสร้างพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ (a) พอลิไกลคอลิกแอซิด (b) พอลิแลคติกแอซิด และ (c) พอลิไฮดรอกซีบิวทิเลต 20

รูปที่ 2.13 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จากไตรกลีเซอไรด์ 21

รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดโอเลอิก 40

รูปที่ 4.2 ผลึกของกรดอะซิลาอิก 41

รูปที่ 4.3 ^{1}H-NMR สเปกตรัมของกรดโอเลอิก 42

รูปที่ 4.4 ^{1}H-NMR สเปกตรัมของกรดอะซิลาอิก 42

รูปที่ 4.5 ปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของกรดอะซิลาอิกและกลีเซอรอล 43

269882321

หน้า

รูปที่ 4.6 ตัวอย่างของพรีพอลิเมอร์ (a) ก่อนการเกิดเจลแข็งที่เวลา 16 ชั่วโมง และ (b) หลังการเกิดเจลแข็งที่เวลา 20 ชั่วโมง (อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส) 48

รูปที่ 4.7 FTIR สเปกตรัมของ (a) กลีเซอรอล (b) กรดอะซิลาอิก และพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากภาวะต่าง ๆ โดยใช้ (c) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (d) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (e) อัตราส่วนโดยโมลของกรด อะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง (f) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง และ (g) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล เท่ากับ 1.6:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง 50

รูปที่ 4.8 (a) หน่วยซ้ำของพรีพอลิเมอร์ (b) ^{1}H-NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 14 ชั่วโมง 52

รูปที่ 4.9 ^{13}C-NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 14 ชั่วโมง 53

รูปที่ 4.10 ^{13}C-NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และใช้เวลาทำปฏิกิริยาเท่ากับ 14 ชั่วโมง ในช่วงเคมิคัลชิฟท์เท่ากับ (a) 68-73 ppm และ (b) 173-180 ppm 54

รูปที่ 4.11 โครงสร้างจำลองของพรีพอลิเมอร์ที่แสดงโครงสร้างแบบปลายสายโซ่ของกลีเซอรอล (T_g) และกรดอะซิลาอิก (T_a) สายโซ่ตรง ($L_{1,2}$, $L_{1,3}$, $L_{1,9}$) และสายโซ่กิ่ง (Den) 55

รูปที่ 4.12 (a) ค่ามอดุลัสของยัง (b) ความต้านแรงดึง (c) ระยะยืด ณ จุดขาด (d) ร้อยละการบวมตัว และ (e) ความหนาแน่นการเชื่อมขวางของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ ด้วยเวลาในการขึ้นรูปเท่ากับ 24 และ 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียส ... 59

รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต (a) ก่อนการฝังกลบดิน (b) หลังฝังกลบดินเป็นเวลา 2 เดือน (c) หลังฝังกลบดินเป็นเวลา 4 เดือน และ (d) หลังฝังกลบดินเป็นเวลา 6 เดือน 64

269823261

หน้า

รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (a) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และ (b) สัดส่วนโซลของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่ผ่านการย่อยสลายด้วยการฝังกลบเป็นเวลา 6 เดือน..... 65

รูปที่ ก.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left[\ln(1-\alpha)^{-1}\right]$ และ θ ของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันเป็นเวลา 14 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 และผ่านการขึ้นรูปด้วยความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง 82

รูปที่ ข.1 FTIR สเปกตรัมของกลีเซอรอล 84

รูปที่ ข.2 FTIR สเปกตรัมของกรดอะซิลาอิก 85

รูปที่ ข.3 FTIR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 86

รูปที่ ข.4 FTIR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 87

รูปที่ ข.5 FTIR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล เท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง..... 88

รูปที่ ข.6 FTIR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล เท่ากับ 1.5:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง..... 89

รูปที่ ข.7 FTIR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล เท่ากับ 1.6:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง..... 90

269823261