



การเตรียมและคุณสมบัติของฟิล์มพอลิ(แลค-แลคไทด์-โค-พอลิเอทิลีนไกลคอล)

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(L-LACTIDE-CO-
POLYETHYLENE GLYCOL) FILMS

อัญชลี เพชรเทียนชัย

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2551

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

การเตรียมและคุณสมบัติของฟิล์มพอลิ(แลค-แลคไทด์-โค-พอลิเอทีลีนไกลคอล)
PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(L-LACTIDE-CO-
POLYETHYLENE GLYCOL) FILMS

อัญชลี เพชรเทียนชัย

วิทยานิพนธ์นี้เสนอต่อมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงเพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

2551

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

การเตรียมและคุณสมบัติของฟิล์มพอลิ(แอล-แลคไทด์-โค-พอลิเอทีลีนไกลคอล)

อัญชลี เพชรเทียนชัย

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

2551

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรุณี คงดี)

.....กรรมการ

(ดร.ชวลีพร ถนอมศิลป์)

.....กรรมการ

(Dr.Robert Molloy)

.....กรรมการ

(ดร.ณัฐกานต์ สร้อยกาบแก้ว)

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ดร.ชวลีพร ถนอมศิลป์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร.โรเบิร์ต มอลลอย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ซึ่งกรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา และตรวจแก้ไขงานวิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรุณี คงดี และดร.ณัฐกานต์ สร้อยกาบแก้ว ที่กรุณารับเป็นกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำเป็นอย่างดีตลอดมา

ขอขอบคุณ คุณนันทรัตน์ สืบสนิท คุณบุษกร วราเอกสิริ และคุณสุภาพ บุญเกิด ตลอดจนเจ้าหน้าที่ท่านอื่นๆ ในหน่วยวิจัยพอลิเมอร์และเทคโนโลยีทางการแพทย์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ และคำปรึกษาในการวิเคราะห์ ตลอดจนการใช้เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่างๆ ในห้องปฏิบัติการด้วยดีตลอดมา

ขอขอบคุณ คุณสว่าง เก่งเกรียงไกร ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค DSC และ TGA คุณเกียรติพงษ์ ได้การ ที่ให้คำปรึกษา และจัดซื้อสารเคมีในการทำวิทยานิพนธ์ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ทุกท่าน ในห้องปฏิบัติการวัสดุศาสตร์ และเซรามิก

ขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ และสาขาวิชาเซรามิก มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง และทุกๆ คนในหน่วยวิจัยพอลิเมอร์และเทคโนโลยีทางการแพทย์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ รวมทั้งญาติทุกคน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง คุณพ่อ คุณแม่ และพี่สาว ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดีมาตลอดในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ รวมทั้งให้การสนับสนุนทุนการศึกษา แก่ผู้เขียนในระดับปริญญาโท

ท้ายที่สุดนี้ หากมีสิ่งขาดตกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ผู้เขียนขออภัยเป็นอย่างสูงในข้อบกพร่องและความผิดพลาดนั้น และผู้เขียนหวังว่าวิทยานิพนธ์นี้คงมีประโยชน์บ้างไม่มากนักน้อยสำหรับหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ตลอดจนผู้ที่สนใจที่จะศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับการเตรียมและคุณสมบัติของฟิล์มย่อยสลายทางชีวภาพต่อไป

อัญชลี เพชรเทียนชัย

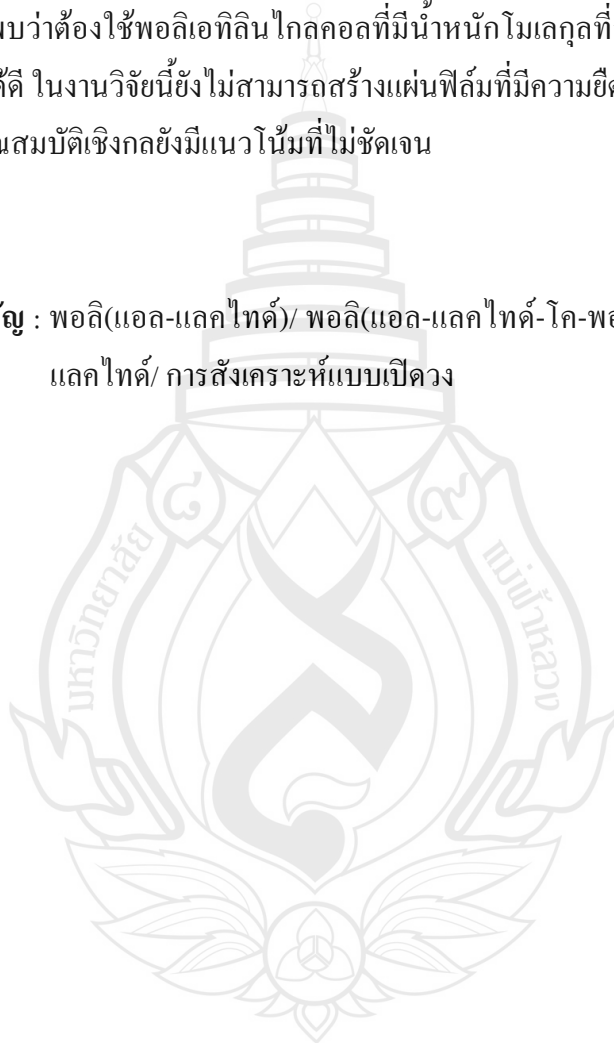
ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การเตรียมและคุณสมบัติของฟิล์มพอลิ(แอล-แลคไทด์-โค-พอลิเอทิลีนไกลคอล)	
ชื่อผู้เขียน	นางสาวอัญชลี เพชรเทียนชัย	
หลักสูตร	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรุณี คงดี	ประธานกรรมการ
	ดร.ชูลีพร ถนอมศิลป์	กรรมการ
	ดร.โรเบิร์ต มอลลอย	กรรมการ
	ดร.ณัฐกานต์ สร้อยกาบแก้ว	กรรมการ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ พอลิ(แอล-แลคไทด์) และ พอลิ(แอล-แลคไทด์-โค-พอลิเอทิลีน ไกลคอล) ด้วยวิธีการเปิดวง แอล-แลคไทด์ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงโดยมี สเตนเนส ออกโทเอต เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ในการศึกษานี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของ โคมอนอเมอร์ โดยมีแอล-แลคไทด์เป็นองค์ประกอบหลัก และแปรผันน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไกลคอล คือ 4000 6000 และ 8000 ซึ่งอัตราส่วนที่ใช้โดยโมลของ แอล-แลคไทด์ต่อพอลิเอทิลีนไกลคอล เป็น 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 และ 50:50 ผลการศึกษาด้วยโปรตอน นิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรสโคปี พบว่าปริมาณสัดส่วน พอลิแลคไทด์ต่อพอลิเอทิลีนไกลคอลในโคพอลิเมอร์ สอดคล้องกับอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามผลการศึกษาด้วยคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรสโคปี ยังไม่สามารถสรุปได้อย่างชัดเจนว่าโคพอลิเมอร์มีโครงสร้างของสายโซ่เป็นอย่างไร ผลการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการหลอมตัวของโคพอลิเมอร์ขึ้นกับปริมาณของพอลิเอทิลีนไกลคอลที่เพิ่มเข้าไป โดยอุณหภูมิการหลอมตัวต่ำลง

เมื่อปริมาณของพอลิเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยจะทำให้อุณหภูมิการหลอมตัวลดต่ำลงได้มากอีกด้วย อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณของพอลิเอทิลีนไกลคอลมีผลเป็นอย่างมากต่อความสามารถในการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มของโคพอลิเมอร์ โดยพบว่าต้องใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงพอในปริมาณที่น้อยจึงจะทำให้ขึ้นรูปฟิล์มได้ดี ในงานวิจัยนี้ยังไม่สามารถสร้างแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นสูงพอที่จะนำไปใช้งานได้ดี และผลของคุณสมบัติเชิงกลยังมีแนวโน้มที่ไม่ชัดเจน

คำสำคัญ : พอลิ(แอล-แลคไทด์)/ พอลิ(แอล-แลคไทด์-โค-พอลิเอทิลีนไกลคอล)/ แอล-แลคไทด์/ การสังเคราะห์แบบเปิดวง



Thesis Title	Preparation and properties of Poly(L-lactide-co-polyethylene glycol) films	
Author	Miss Unchalee Phetthianchai	
Degree	Master of Science (Materials Science)	
Supervisory Committee	Asst.Prof.Dr. Arunee Kongdee	Chairperson
	Dr.Chuleeporn Thanomsilp	Member
	Dr.Robert Molloy	Member
	Dr.Nattakan Soykeabkaew	Member

ABSTRACT

In this research, the poly(L-lactide), PLL and poly(L-lactide-co-polyethylene glycol), P(LL-co-PEG) were synthesized by the ring-opening bulk polymerisation at 120 °C for 24 hrs using 0.1% mole stannous octoate as initiator. PEG with three different molecular weight (MW) (4000 6000 and 8000) were used to produce the copolymers. The mole ratios of LL:PEG in the copolymers were varied as 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 and 50:50. The results from ¹H-NMR spectroscopy showed that the ratios of PLL:PEG in the copolymers agreed with the input values. However, the structure of the polymer chain could not be confirmed by ¹³C-NMR results. Thermal properties of the copolymer studied by the differential scanning calorimetry showed that the melting temperature (T_m) of the copolymers were lower than the pure PLL. The T_m of copolymer were reduced by increasing amount of PEG. In contrast, using the higher MW of PEG also increased the T_m of copolymer.

Films from both pure PLL polymer and copolymers were produced by solution casting method. It was found that the formability of the film was depended on the amount of PEG in the copolymers and the molecular weight of PEG. The copolymer films could be produced only from the copolymers with high MW PEG and small amount of PEG. PLL films are clear, brittle and easy to break. The properties of copolymer films, however, showed no differences in flexibility of the film compare to PLL.

Keyword : Poly(L-lactide)/ Poly(L-lactide-co-polyethylene glycol)/ L- lactide, ring-opening polymerisation



สารบัญ

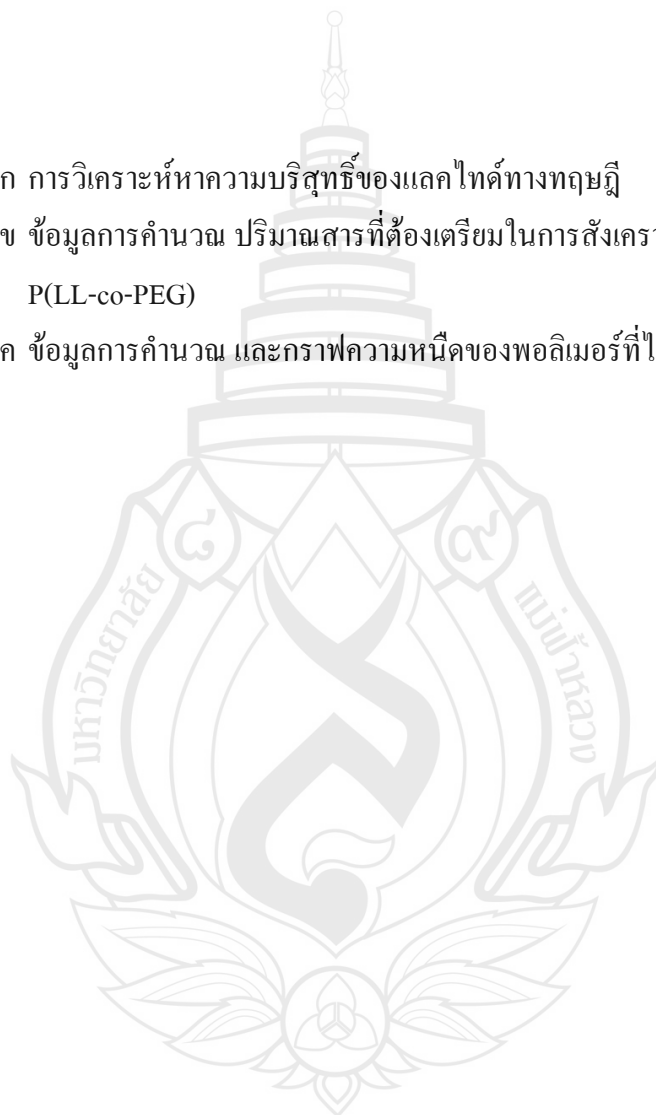
	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
สารบัญ	๗
สารบัญตาราง	ฎ
สารบัญภาพ	ฐ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2. วัตถุประสงค์ของการศึกษา	3
1.3. ผลที่คาดว่าจะได้รับการศึกษา	3
1.4. ขอบเขตการศึกษา	4
2. ทบทวนเอกสาร	5
2.1. พอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพ	5
2.2. พอลิแลคติก แอซิด (Polylactic acid, PLA)	8
2.3. การสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคไทด์)	14
2.4. การนำไปใช้งานของ PLA	19
2.5. การปรับคุณสมบัติของพอลิ(แอล-แลคไทด์)	20
2.6. พอลิเอทิลีน ไกลคอล	22

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3. วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี และวิธีการทดลอง	24
3.1. สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์	24
3.2. ระเบียบวิธีวิจัย	27
3.3. การทำสารเคมีให้บริสุทธิ์	28
3.4. การทำพอลิเอทิลีนไกลคอลให้บริสุทธิ์	29
3.5. วิธีการสังเคราะห์ L- lactide มอนอเมอร์ (LL) และการทำให้บริสุทธิ์	30
3.6. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์	34
3.7. การวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ และ โคพอลิเมอร์	37
3.8. การขึ้นรูปแผ่นฟิล์ม	49
3.9. สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์	50
4. ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง	56
4.1. การสังเคราะห์แอล-แลคไทด์	56
4.2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ และ โคพอลิเมอร์	58
4.3. การวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ และ โคพอลิเมอร์	60
4.4. การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยวิธี Solvent casting	85
4.5. การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์	89
5. สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	95
เอกสารอ้างอิง	98

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก	104
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของแลคโตนีคทางทฤษฎี	105
ภาคผนวก ข ข้อมูลการคำนวณ ปริมาณสารที่ต้องเตรียมในการสังเคราะห์ PLL และ P(LL-co-PEG)	108
ภาคผนวก ค ข้อมูลการคำนวณ และกราฟความหนืดของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์	112
ประวัติผู้เขียน	121



สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ตัวอย่างการนำพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพไปใช้ในงานต่างๆ	7
2.2 รูปแบบการสังเคราะห์พอลิแลคติก แอซิด	10
2.3 คุณสมบัติของพอลิ(แอล-แลคไทด์) และพอลิ(ดีแอล-แลคไทด์)	12
2.4 เปรียบเทียบคุณสมบัติของพอลิแลคติก แอซิดกับ PET-A, PS และ PP	20
3.1 สารเคมี ลักษณะการใช้งาน ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิต	24
3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	25
3.3 สภาวะการกลั่นสารเอทิลอะซิเตท คลอโรฟอร์ม และเมทานอลให้บริสุทธิ์	28
3.4 ปริมาณของมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ปริมาณ 10 กรัม	36
3.5 ชนิดของความหนืดและความสัมพันธ์กับพารามิเตอร์ต่างๆ	43
3.6 ความเข้มข้น และน้ำหนักพอลิเมอร์ที่ใช้ในการหาความหนืดด้วยเทคนิค Dilute-solution Viscometry	45
3.7 ความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์กับค่าที่ได้จากการทดลอง	54
4.1 ผลการสังเคราะห์และลักษณะทางกายภาพของ PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนต่างกัน	58
4.2 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้ฟิสเปคตรัม $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 400 MHz ของ PLL	61
4.3 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้ฟิสเปคตรัม $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-20%PEG ₄₀₀₀) P(LL-co-20%PEG ₆₀₀₀) และ P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	63
4.4 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้ฟิสเปคตรัม $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀) P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀) P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀) P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀) และ P(LL-co-50%PEG ₈₀₀₀)	66
4.5 ผลการคำนวณหาองค์ประกอบของ P(LL-co-PEG) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ โดยเปรียบเทียบกับองค์ประกอบของโคมอนอเมอร์เริ่มต้น	68
4.6 ตำแหน่งคาร์บอนที่ทำให้ฟิสเปคตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ความถี่ 300 MHz ของ PLL อ้างอิง	70
4.7 ตำแหน่งคาร์บอนที่ทำให้ฟิสเปคตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของ PEG อ้างอิง	71

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.8 ตำแหน่งคาร์บอนที่ให้ฟิคสเปกตรัม ^{13}C -NMR ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	72
4.9 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$	74
4.10 ค่าความหนืดอินทรีนสิกของ PLL และ P(LL-co-PEG)	75
4.11 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์ และ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 6000 และ 8000	78
4.12 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG) ที่อัตราส่วนของ PEG เดียวกัน (10% PEG) แต่น้ำหนักโมเลกุลต่างกัน (4000, 6000 และ 8000)	79
4.13 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรม ของ P(LL-co-PEG) ที่น้ำหนักโมเลกุลของ PEG เดียวกัน (8000) แต่อัตราส่วนต่างกัน (10, 20, 30, 40 และ 50%)	80
4.14 พารามิเตอร์ใน TG เทอร์โมแกรม ของ PLL PEG และ P(LL-co-PEG) ที่น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนของ PEG ต่างๆ	83
4.15 ลักษณะของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธี film casting ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ PEG ₄₀₀₀	85
4.16 ปริมาณพอลิเมอร์เริ่มต้น ความหนาของฟิล์มที่ผลิตได้ และลักษณะของฟิล์มที่ได้	86
4.17 ลักษณะของแผ่นฟิล์ม PLL และ P(LL-co-PEG ₈₀₀₀) ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ผลิตได้จากวิธี film casting	88
4.18 สมบัติเชิงกลของ PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนต่างๆ เปรียบเทียบกับ PP และ PE	91
4.19 เปรียบเทียบความใสของฟิล์มจาก PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนต่างๆ กับ PP และ PE	94

สารบัญภาพ

รูป	หน้า
2.1 กระบวนการเกิดไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเทอร์	6
2.2 การสังเคราะห์พอลิ(แลคติก แอซิด)	11
2.3 โครงสร้างของวงแลคไทด์	11
2.4 โครงสร้างเคมี พอลิแลคไทด์	12
2.5 โครงสร้างทางเคมีของ Isomer ของกรดแลคติก	13
2.6 โครงสร้างของสแตนนัสออกโทเอต	18
2.7 กลไกปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชัน-อินเซอรัชันของสแตนนัสออกโทเอต ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์	19
2.8 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนไกลคอล	22
3.1 เครื่อง Rotary evaporator ที่ใช้ในการกลั่นตัวทำละลายให้บริสุทธิ์	29
3.2 ตู้อบสุญญากาศ ที่ใช้ในการอบสารให้บริสุทธิ์	30
3.3 การจัดตั้งอุปกรณ์ขั้นตอนที่ 1 ของการสังเคราะห์ L-lactide: การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นของ L- lactic acid	31
3.4 การจัดตั้งอุปกรณ์ขั้นตอนที่ 2 ของการสังเคราะห์ L-lactide: การสลายตัวด้วยความร้อนของ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ	32
3.5 เทอร์โมแกรม DSC ของ LL ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 3 ครั้ง ความบริสุทธิ์ 99.84 %	33
3.6 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ LL โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff	33
3.7 ตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	34
3.8 การจัดอุปกรณ์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์	35
3.9 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของโคพอลิเมอร์	37
3.10 หลอดบรรจุสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ เทคนิค NMR	39
3.11 วิสโคมิเตอร์ชนิด (ก) ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ และ (ข) ยูเบโลสค์ วิสโคมิเตอร์	40
3.12 กราฟแสดงการหาค่าความหนืดอินทรีนสิก	43

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
3.13 เทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์ทั่วไป	46
3.14 เทอร์โมแกรม TG	48
3.15 ลักษณะแม่พิมพ์ที่ใช้ในการทำ Solvent casting ของพอลิเมอร์	50
3.16 เส้นโค้งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (stress – strain curve) ของวัสดุพอลิเมอร์บางชนิด เมื่อวัสดุถูกดึงยืด	52
3.17 วิธีการหา modulus แบบ (ก) initial tangent modulus และ (ข) secant modulus	52
3.18 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดแสดงพฤติกรรมเชิงกลของพอลิเมอร์ในลักษณะต่างๆ กัน	53
3.19 (ก) แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์สำหรับทดสอบสมบัติเชิงกล (ข) เครื่อง Universal mechanical testing machine (ค) รูปขยายบริเวณแผ่นพอลิเมอร์ตัวอย่าง	55
4.1 ลักษณะผลึกของแอล-แลคไทด์ ที่สังเคราะห์ได้ก่อนนำไปทำให้บริสุทธิ์	56
4.2 ลักษณะผลึกของแอล-แลคไทด์ ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ 3-4 ครั้ง	57
4.3 เทอร์โมแกรม DSC ของแอล-แลคไทด์ ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 3-4 ครั้ง ความบริสุทธิ์ 99.91 %	57
4.4 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของแอล-แลคไทด์ โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff	58
4.5 ลักษณะทางกายภาพของ PLL	59
4.6 ลักษณะทางกายภาพของ P(LL-co-10%PEG8000)	60
4.7 สเปกตรัม 400 MHz ¹ H-NMR ของ PLL ใน CDCl ₃	61
4.8 สเปกตรัม 400 MHz ¹ H-NMR ของ P(LL-co-20%PEG ₄₀₀₀) ใน CDCl ₃	62
4.9 สเปกตรัม 400 MHz ¹ H-NMR ของ P(LL-co-20%PEG ₆₀₀₀) ใน CDCl ₃	62
4.10 สเปกตรัม 400 MHz ¹ H-NMR ของ P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀) ใน CDCl ₃	63
4.11 สเปกตรัม 400 MHz ¹ H-NMR ของ P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀) ใน CDCl ₃	64

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
4.12 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀) ใน CDCl_3	65
4.13 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀) ใน CDCl_3	65
4.14 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-50%PEG ₈₀₀₀) ใน CDCl_3	66
4.15 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของ PLL ใน CDCl_3 อ้างอิง	70
4.16 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของ PEG อ้างอิง	71
4.17 สเปกตรัม 400 MHz ^{13}C -NMR ของ P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀) ใน CDCl_3	72
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀) ในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิ 25°C	74
4.19 DSC เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์	77
4.20 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 6000 และ 8000	77
4.21 DSC เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG) โดย (a) คือ P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀) (b) คือ P(LL-co-10%PEG ₆₀₀₀) และ (c) คือ P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	78
4.22 DSC เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG8000) ที่อัตราส่วนต่างๆ	79
4.23 TG เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์	81
4.24 TG เทอร์โมแกรมของ PEG โดย (a) PEG ₄₀₀₀ (b) คือ PEG ₆₀₀₀ และ (c) คือ PEG ₈₀₀₀	82
4.25 TG เทอร์โมแกรมของ PLL และ P(LL-co-PEG)	82
4.26 TG เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG ₈₀₀₀) ที่อัตราส่วนต่างๆ	83
4.27 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของฟิล์มที่ผลิตได้	90
4.28 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของฟิล์มที่ผลิตจาก PE	90
4.29 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของฟิล์มที่ผลิตจาก PP	91
4.30 ค่า Stress at break ของ PLL P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀) P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀) และ P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	92

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
4.31 ค่า Strain at break ของ PLL P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀) P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀) และP(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	92
4.32 ค่า Young Modulus ของ PLL P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀) P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀) และP(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	93



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันทั่วโลกประสบปัญหาสิ่งแวดล้อมจากขยะพลาสติกที่เกิดขึ้นอย่างมากมาย เนื่องจากอัตราการกำจัดพลาสติกที่ใช้แล้วนั้นไม่สอดคล้องกับอัตราการผลิตนั่นเอง สืบเนื่องจากกระบวนการกำจัดวัสดุเหล่านี้หลังการใช้งานนั้นทำได้ยาก เพราะพลาสติกสามารถย่อยสลายได้ยากมาก แม้ในปัจจุบันจะมีการรณรงค์ให้นำพลาสติกบางชนิดกลับมาใช้ใหม่ (Plastics recycle) แต่นั่นก็ยังไม่เพียงพอกับอัตราการผลิตและการบริโภค วิธีการอื่นๆ ที่สามารถนำมาใช้เพื่อจัดการกับวัสดุเหล่านี้ เช่น การฝังกลบ การเผา ก็ก่อให้เกิดปัญหาอื่นตามมาอีกเช่นเดิม และประกอบกับ ปิโตรเลียมสำรองในธรรมชาติที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกเหล่านี้มีปริมาณลดลง แต่กระบวนการเกิดขึ้นใหม่ของปิโตรเลียมนี้ตามธรรมชาติต้องใช้เวลาอันยาวนาน ปีในการทับถมของซากสิ่งมีชีวิต ซึ่งไม่สอดคล้องกับอัตราการบริโภคที่เพิ่มขึ้นอย่างก้าวกระโดด ดังนั้น จึงมีการคาดหมายว่าปิโตรเลียมและผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องจะหมดไปจากโลกภายในเวลาอีกไม่เกิน 100 ปีข้างหน้า จึงเป็นปัจจัยที่ผลักดันให้เกิดการศึกษาค้นคว้าวิจัยเพื่อผลิตวัสดุที่มีสมบัติทางกายภาพเทียบเคียงกับพลาสติก แต่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบจากธรรมชาติที่ไม่ได้มาจากปิโตรเลียม และมีสมบัติที่สำคัญคือ สามารถย่อยสลายเองได้ตามธรรมชาติ (Degradable polymer) [1] ซึ่งในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ ผู้ทำมุ่งเน้นไปที่ การพัฒนาบรรจุภัณฑ์ประเภทฟิล์มที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ (Biodegradable packaging) เพราะบรรจุภัณฑ์ชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่นั้นทำมาจากวัสดุประเภทพลาสติก และพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์นั้นสามารถย่อยสลายได้ด้วยธรรมชาติอย่างสมบูรณ์ โดยไม่เกิดสารที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นมีหลายชนิด เช่น พอลิไกลโกลิก แอซิด (Polyglycolic acid, PGA) พอลิไฮดรอกซีบิวทีเรต (Polyhydroxybutyrate, PHB) พอลิคาโพรแลค-

โตน (Polycaprolactone, PCL) พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Polyhydroxyalkanoate, PHA) พอลิแลคติก แอซิด (Polylactic acid, PLA) หรือ พอลิแลคไทด์ (Polylactide, PL) การเรียกขึ้นกับกระบวนการผลิต ฯลฯ และในขณะนี้พอลิแลคติก แอซิด เป็นที่นิยมในการนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตจากแหล่งธรรมชาติ เช่น เมล็ดข้าวโพด มันสำปะหลัง หัวบีท อ้อย หรือผลผลิตทางการเกษตรที่มีน้ำตาลเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสามารถปลูกทดแทนได้ และสามารถย่อยสลายโดยสมบูรณ์ เพราะพอลิแลคติก แอซิด มีกลุ่มเอสเทอร์ (Ester) อยู่ในโครงสร้างสายโมเลกุล จึงทำให้สามารถย่อยสลายได้ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ทำให้สายโมเลกุลสั้นลงและสุดท้ายถูกย่อยด้วยจุลินทรีย์ได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ [2]

บริษัท Cargill และบริษัท Dow Chemical ในประเทศสหรัฐอเมริกา ร่วมมือกันในการผลิตพอลิแลคติก แอซิด ในรูปแบบบรรจุภัณฑ์อาหารแล้ว เช่น ถ้วยโยเกิร์ต ถ้วยสำหรับใส่เครื่องดื่ม เย็น ถาดใส่ผักและผลไม้ เนื่องจากพอลิแลคติก แอซิด มีคุณสมบัติที่ดี คือ มีความแข็งแรงสูง (High stiffness) มีแวววาว (High gloss) โปร่งใส (Transparency) สามารถพับงอได้ (Fold ability) นำมาพันหรือห่อหุ้มอาหารได้ (Twist warp) ง่ายต่อการพิมพ์ ง่ายต่อการเคลือบผิวด้วยโลหะ บรรจุภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิแลคติก แอซิด มีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับ บรรจุภัณฑ์จากพอลิเมอร์ที่ใช้ในปัจจุบัน เช่น พอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเรท (PET) พอลิโพรไพลีน (PP) พอลิเอทิลีน (PE) และพอลิสไตรีน (PS) ข้อเด่นของบรรจุภัณฑ์จากพอลิแลคติก แอซิด มีระยะเวลาในการย่อยสลาย คือ ประมาณ 3.1 ปี ที่ 25 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 80 เปอร์เซ็นต์ (80%RH) ซึ่งขึ้นกับสภาวะแวดล้อม แต่ยังคงพบข้อเสีย คือ พอลิแลคติก แอซิด มีลักษณะที่เปราะ เพราะมีอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) สูงกว่าอุณหภูมิห้อง คือ ประมาณ 55 -65 องศาเซลเซียส และมีราคาแพงมากเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ใช้อยู่ทั่วไป เช่น พอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเรท (PET), พอลิโพรไพลีน (PP) พอลิเอทิลีน (PE) และพอลิสไตรีน (PS) [1]

การแก้ไขปัญหาค่าความเปราะของพอลิแลคติก แอซิด สามารถทำได้โดยการลดอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วของพอลิแลคติก แอซิดลง โดยทำได้หลายกระบวนการได้แก่ วิธีการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blend) คือการผสมพอลิแลคติก แอซิด กับพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วต่ำกว่า วิธีการเตรียมโคพอลิเมอร์ (Copolymer) คือการสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างที่ยืดหยุ่นได้มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วต่ำลง หรือใช้การเติมพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizers) ซึ่งพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้สำหรับปรับความยืดหยุ่น (Flexibility) และการต้านทานแรงกระแทก (Impact resistance) ของพอลิแลคติก แอซิด ในปัจจุบัน ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) กลูโคสโมโนเอสเทอร์ (Glucosemonoester) และเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid esters) [3]

ดังนั้น งานวิทยานิพนธ์ครั้งนี้จึงมีแนวความคิดที่จะนำพอลิเอทิลีนไกลคอล มาโคพอลิเมอร์กับพอลิ(แอล-แลคไทด์) เพื่อไปลดอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วลง เพราะเนื่องจากพอลิเอทิลีนไกลคอล เป็นพลาสติกไซเซออร์ที่ดีตัวหนึ่งที่มีอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วต่ำ (-50°C) องค์การอาหารและยา (Food and Drug Administration, FDA) ขอมรับ และเนื่องจากพอลิเอทิลีนไกลคอล มีราคาถูกกว่าพอลิ(แอล-แลคไทด์) (MW 50,400-67,400) ราคา 2,450 บาท/กรัม แต่พอลิเอทิลีนไกลคอล (MW 400) ราคา 2,750 บาท/ลิตร และพอลิเอทิลีนไกลคอล (MW 1000) ราคา 1,550 บาท/กิโลกรัม [78] ซึ่งฟิล์มที่ได้ก็น่าจะมีราคาถูกลง จึงสนใจที่จะศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มที่ขึ้นรูปจากโคโพลิเมอร์ P(LL-co-PEG) โดยใช้ พอลิเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วนต่างๆ กัน เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1. ศึกษาการสังเคราะห์ พอลิ(แอล-แลคไทด์) (PLL) และพอลิ(แอล-แลคไทด์-โค-พอลิเอทิลีนไกลคอล) (P(LL-co-PEG)) เพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม

1.2.2. ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มพลาสติกพอลิ(แอล-แลคไทด์) และ พอลิ(แอล-แลคไทด์-โค-พอลิเอทิลีนไกลคอล) ที่อัตราส่วนต่างๆ (10%, 20%, 30%, 40% และ 50% PEG)

1.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับการศึกษา

1.3.1 สามารถสังเคราะห์แอล-แลคไทด์ (LL) มอนอเมอร์ใช้เองได้

1.3.2 สามารถนำฟิล์มจากพอลิแลคไทด์ไปใช้แทนวัสดุที่ใช้ทำบรรจุภัณฑ์เดิม เพื่อลดปัญหาในการกำจัดขยะได้

1.3.3 สามารถลดต้นทุนในการผลิตฟิล์มจาก พอลิแลคไทด์ได้

1.4 ขอบเขตการศึกษา

1.4.1 ศึกษาเฉพาะกรดแอล-แลกติก แอซิด

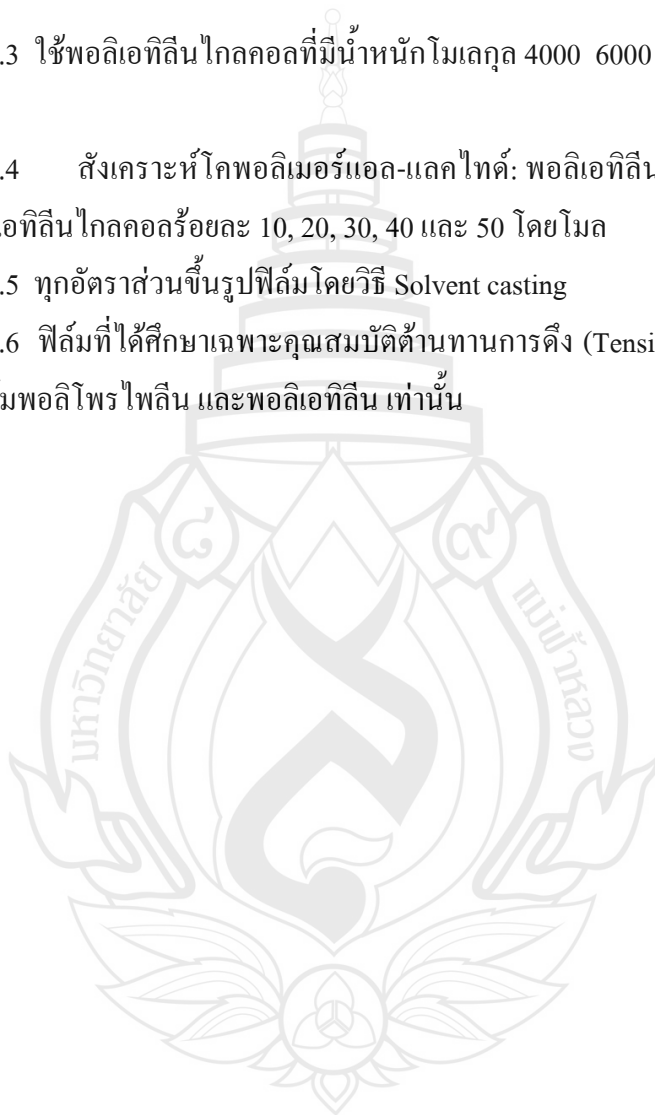
1.4.2 ใช้สแตนนัสออกโทเอต (Stannous Octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา
เท่านั้น

1.4.3 ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4000 6000 และ 8000 ในการศึกษา
เท่านั้น

1.4.4 สังเคราะห์โคพอลิเมอร์แอล-แลกไทด์: พอลิเอทิลีนไกลคอล (LL:PEG) ที่
อัตราส่วนพอลิเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 10, 20, 30, 40 และ 50 โดยโมล

1.4.5 ทุกอัตราส่วนขึ้นรูปฟิล์มโดยวิธี Solvent casting

1.4.6 ฟิล์มที่ได้ศึกษาเฉพาะคุณสมบัติด้านการดึง (Tensile properties) และ ความ
ใส เทียบกับฟิล์มพอลิโพรไพลีน และพอลิเอทิลีน เท่านั้น



บทที่ 2

บททวนเอกสาร

2.1 พอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพ

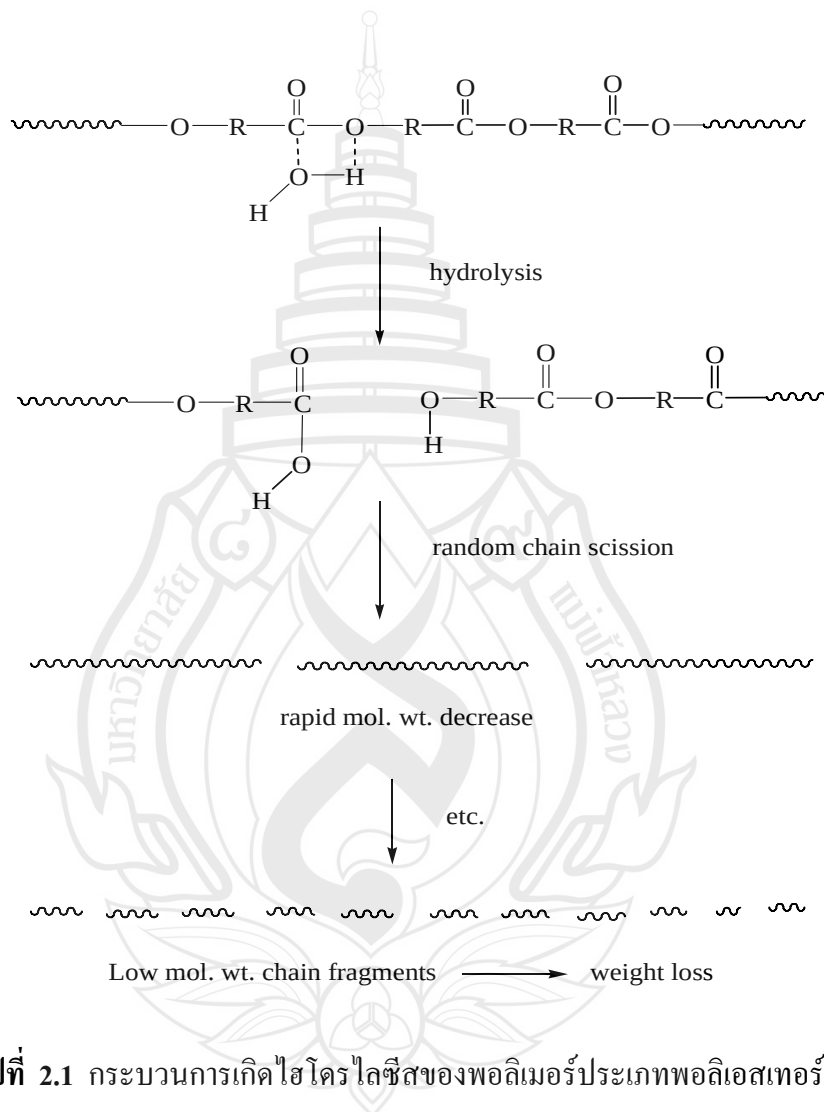
พอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพ หมายถึง พอลิเมอร์ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเนื่องจากปัจจัยต่างๆ ในสภาวะแวดล้อมทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ถูกดูดซึม และย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์อย่างสมบูรณ์ ก่อให้เกิดการสลายตัวเป็นโมเลกุลย่อยหรือผลิตภัณฑ์ที่พบในธรรมชาติ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ [4] โดยมีการบวนการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไฮโดรไลซิส กระบวนการสลายตัวโดยเอนไซม์หรือแบคทีเรีย ซึ่งในขณะที่เกิดการสลายตัวทางชีวภาพนั้น ไม่จำเป็นที่พอลิเมอร์จะต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ก็ถือว่าเกิดการสลายตัวทางชีวภาพได้ [5] พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพนี้มีทั้งชนิดที่เป็นพอลิเมอร์ที่พบในธรรมชาติและพอลิเมอร์สังเคราะห์

ในส่วนของพอลิเมอร์ที่พบในธรรมชาติ มีด้วยกันหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดจะมีอัตราการสลายตัวหรือความสามารถในการสลายตัวที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับลักษณะทางโครงสร้างของแต่ละประเภท พอลิเมอร์ประเภทนี้แบ่งออกได้เป็น

1. พอลิแซ็กคาไรด์ เช่น แป้ง และเซลลูโลส
2. โปรตีน เช่น เจลาติน ไหม ขนสัตว์
3. พอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต
4. พอลิเมอร์อื่นๆ เช่น ลิควิน ยางธรรมชาติ

พอลิเมอร์สังเคราะห์ย่อยสลายทางชีวภาพ สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ โดยใช้วัสดุตั้งต้นจากทั้งน้ำมันปิโตรเลียม หรือจากสิ่งมีชีวิตในธรรมชาติ เช่น การหมักและการสกัดแยกกรดแลคติกจากน้ำตาลซึ่งได้มาจากแป้งข้าวโพด เป็นต้น โดยทั่วไปพอลิเมอร์สังเคราะห์มักจะมีราคาสูง

โดยเฉพาะพอลิเมอร์สังเคราะห์จากพืชในธรรมชาติ ได้แก่ อะลฟาไดคพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิ-แลคติก แอซิด (PLA) พอลิไกลิโคลิก แอซิด (PGA) พอลิไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) เป็นต้น [6] ซึ่งสามารถย่อยสลายทางชีวภาพโดยกระบวนการไฮโดรไลซิส (รูปที่ 2.1) ที่ทำให้เกิดการตัดพันธะในสายโซ่พอลิเมอร์ จนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีขนาดเล็กเกิดขึ้น [7] และถูกย่อยต่อด้วยจุลินทรีย์ทางธรรมชาติ



รูปที่ 2.1 กระบวนการเกิดไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเทอร์ [8]

ถึงแม้ว่าพอลิเมอร์สังเคราะห์ย่อยสลายได้จะมีราคาแพง แต่ก็มีข้อดีมากกว่าพอลิเมอร์ตามธรรมชาติ เพราะสามารถปรับปรุง คัดคุณสมบัติได้หลากหลาย และเป็นแบบแผนเดียวกันมากกว่าวัสดุพอลิเมอร์ในธรรมชาติ [9] อีกทั้งยังสามารถนำมาประดิษฐ์ขึ้นรูปได้ง่ายกว่าพอลิเมอร์ในธรรมชาติซึ่งจะเกิดการย่อยสลายได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน จึงทำให้พอลิเมอร์ตาม

ธรรมชาติสามารถผ่านกระบวนการผลิตได้เพียงวิธีเดียวคือ วิธีทำให้เป็นสารละลายเท่านั้น [10] ในหัวข้อนี้จึงขอกล่าวถึงแต่พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพที่สังเคราะห์ขึ้นเท่านั้น

การนำพอลิเมอร์ที่สลายตัวทางชีวภาพไปประยุกต์ใช้ มีอยู่ 3 ด้านหลักๆ คือ การใช้งานทางการแพทย์ ทางการเกษตร และทางบรรจุภัณฑ์สำหรับบรรจุสินค้าต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างการนำพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพไปใช้ในงานต่างๆ [2,10,11]

งานที่เกี่ยวข้อง	การประยุกต์ใช้งาน
ด้านเกษตร	1. ทำภาชนะใส่ต้นไม้ที่เพ่งงอกจากเมล็ดหรือ ต้นไม้ทั่วไปที่กำลังเปลี่ยนที่ลงปลูกใหม่ 2. แผ่นพลาสติกห่อเมล็ด เพื่อแยกเมล็ดที่ลงปลูกแล้วออกจากกัน 3. ใช้คลุมต้นไม้ 4. ไมโครแคปซูลสำหรับจ่ายปุ๋ย ยาฆ่าแมลงและยาฆ่าเชื้อรา เป็นต้น ซึ่งจะเกิดกระบวนการจ่ายสารต่างๆ เหล่านี้อย่างช้าๆ
ด้านการแพทย์	1. ไหมละลาย 2. แมทริกซ์ควบคุมการจ่ายยา 3. ไฮโดรเจล 4. ตะปูเกลียว 5. กระดูกเทียม เป็นต้น
ด้านบรรจุภัณฑ์และหีบห่อ	1. ฟิล์มสำหรับห่อหุ้มอาหาร 2. ถาดสำหรับใส่ผัก และผลไม้ 3. ถ้วยโยเกิร์ต 4. ขวดบรรจุเครื่องดื่ม
ด้านอื่นๆ	1. แผ่นพลาสติก สำหรับใช้หุ้มป้องกันการถูกกัดเซาะของดินบริเวณข้างไหล่เขาที่มีการเพาะปลูกใหม่ๆ 2. ถุงทรายสำหรับใช้เป็นกำแพงกั้นน้ำท่วมชั่วคราว

เนื่องจากพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพมักจะมีราคาแพง ทำให้การใช้งานในอดีตมักจะเน้นในงานด้านการแพทย์ แต่ในปัจจุบันได้มีการนำพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพมาช่วยแก้ปัญหาการจัดการขยะพลาสติก เช่น กล่องโฟม ขวดพลาสติก และถุงพลาสติก เป็นต้น ปริมาณขยะที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ใช้เวลาสลายตัวหลายสิบปีในสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีงานวิจัยมากมายในการพัฒนาพลาสติกที่ย่อยสลายได้เพื่อใช้สำหรับบรรจุภัณฑ์ [12] พอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพที่ได้รับความสนใจ และมีการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ทางการค้าทั้งชนิดฟิล์มหรือเม็ดอย่างแพร่หลายในขณะนี้ คือ พอลิแลคติก แอซิด (PLA) เนื่องจากพอลิแลคติก แอซิด มีคุณสมบัติเหมาะสมกับการนำมาทำเป็นบรรจุภัณฑ์ เช่น ใส (Transparency) สามารถพับงอได้ (Foldability) นำมาพันหรือห่อหุ้มอาหารได้ (Twist wrap) เก็บรักษากลิ่นและรสได้ดี ทนต่อการซึมผ่านของน้ำมันและไขมันในอาหาร เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติต่างๆ ใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ในทางการค้า ที่มีอยู่ในปัจจุบัน เช่น PET, PP, PE และ PS เป็นต้น [2,4,13]

2.2 พอลิแลคติก แอซิด (Polylactic acid, PLA)

พอลิแลคติก แอซิด สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกในธรรมชาติมีสองชนิด ชนิดหนึ่งพบในกล้ามเนื้อของสิ่งมีชีวิตมีชื่อว่า Sacrolactic acid หรือ แอล-แลคติก แอซิด (L-lactic acid) กับอีกชนิดหนึ่งคือ Fermentation lactic acid หรือ ดี-แลคติก แอซิด (D-lactic acid) มีอยู่ในนมเปรี้ยว กรดแลคติกทั้งสองชนิดมีความสามารถในการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ (Polarized light plane) แตกต่างกัน คือ แอล-แลคติก แอซิด หมุนระนาบแสงโพลาไรซ์จากแนวระนาบเดิมไปทางขวามือ (Dextrorotatory) ขณะที่ ดี-แลคติก แอซิด หมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางซ้ายมือ (levorotatory) และเป็นระนาบกระจกเงา (Mirror image) ซึ่งกันและกัน เมื่อนำคู่อิแนนทิโอเมอร์นี้ผสมกันด้วยปริมาณที่เท่ากันจะได้ของผสมราเซมิก (Racemic mixture) ของ ดีแอล-แลคติก แอซิด (DL-lactic acid) เกิดขึ้น ซึ่งมีคุณสมบัติทั่วไปใกล้เคียงกับอิแนนทิโอเมอร์ บริสุทธิ์แต่ละชนิด แต่คุณสมบัติทางกายภาพอาจแตกต่างกันไปบ้าง ได้แก่ จุดหลอมเหลวและการละลาย โดยจุดหลอมเหลวของของผสมราเซมิกมีค่าต่ำกว่าอิแนนทิโอเมอร์บริสุทธิ์ ส่วนการละลายนั้นพบว่าละลายได้ดีกว่าสารบริสุทธิ์ [14] จากการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับกรดแลคติก [15-16] พบว่า แอล-แลคติก แอซิด สามารถที่จะเกิดการเผาผลาญ (Metabolism) และย่อยสลายได้ภายในร่างกายมนุษย์ โดยปราศจากผลกระทบข้างเคียง แต่ดี-แลคติก แอซิด ไม่สามารถนำมาใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับสุขภาพของมนุษย์ได้ เนื่องจากเหตุผลที่กล่าวมานั้น จึงทำให้มีแนวโน้มที่จะใช้แอล-

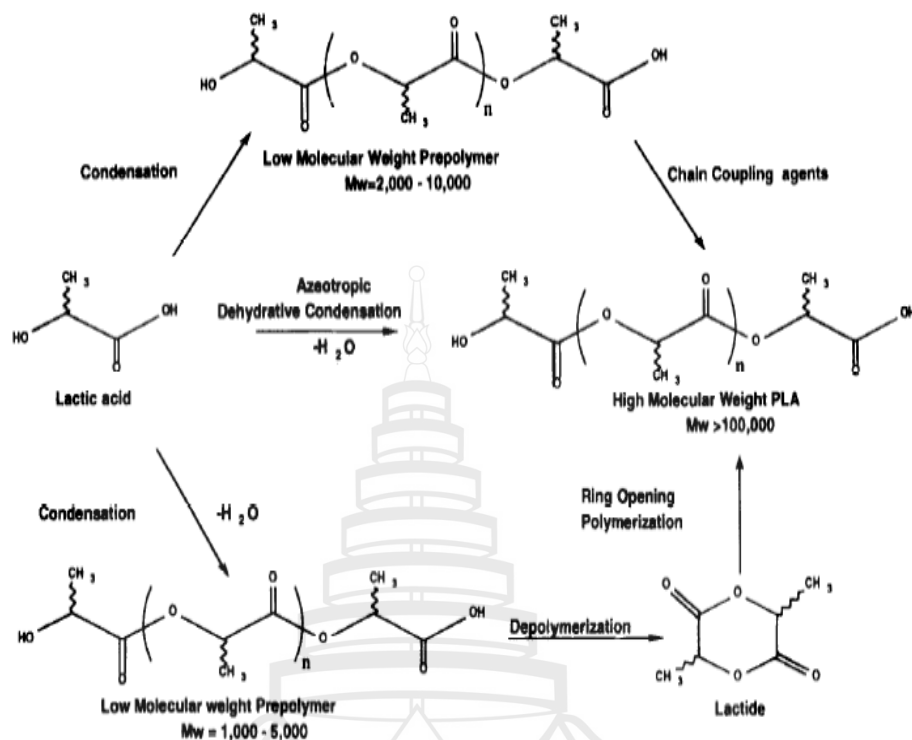
แลคติก แอซิด แทนพวกดี-แลคติก แอซิด มากขึ้น นอกจากนี้ยังมีการนำแอล-แลคติก แอซิด มาใช้ในงานอุตสาหกรรมอาหารและยา รวมทั้งยังนิยมใช้ในการผลิตพอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) เพื่อเป็นบรรจุภัณฑ์พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้อีกด้วย ซึ่งถือว่าขยะจากพลาสติกเหล่านี้ไม่ทำลายมลภาวะของสิ่งแวดล้อม เพราะพอลิเมอร์เหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังนั้นจึงมีการผลิตผลิตภัณฑ์อย่างกว้างขวาง และในปัจจุบันมีการพัฒนาการผลิตเพื่อใช้กันอย่างแพร่หลายในอนาคตด้วย ดังที่บริษัทคาร์กิล (Cargill) และบริษัทผลิตสารเคมีดาวเคมีคอล (Dow Chemical) [17] ได้ร่วมมือกันก่อตั้งบริษัทร่วมทุนภายใต้ชื่อ คาร์กิลดาวพอลิเมอร์ (Cargill Dow Polymers) ในปีค.ศ. 2001 เพื่อการวิจัยและพัฒนาการผลิตโดยอาศัยการแปรรูปน้ำตาลจากข้าวโพดหรือพืชอื่นๆ เช่น หัวบีท และอ้อย ให้เป็นพลาสติกพวกพอลิแลคติก แอซิด ที่ภายหลังการใช้งานแล้วสามารถสลายตัวได้เองตามธรรมชาติ นอกจากนี้บริษัทไฟเบอร์เว็บ (Fiberweb) ซึ่งเป็นสาขาของกลุ่มบริษัทบีบีเอในประเทศฝรั่งเศส ได้ผลิตแผ่นรองผ้าอ้อมโดยใช้ส่วนประกอบบางส่วนจากพอลิแลคติก แอซิด ซึ่งผลิตมาจากข้าวสาลีหรือข้าวโพด รวมทั้งบริษัทดานอนในประเทศเยอรมันก็ใช้พอลิแลคติก แอซิด ในการทำถ้วยโยเกิร์ตแบบย่อยสลายเองได้อีกด้วย [17-18]

พอลิแลคติก แอซิด หรือสามารถเรียกอีกอย่างว่า พอลิแลคไทด์ (Polylactide, PL) [19] ขึ้นกับวิธีการสังเคราะห์ ซึ่งการสังเคราะห์นั้น แบ่งได้เป็น 2 แบบ (ตารางที่ 2.2) คือ การสังเคราะห์แบบควบแน่นโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย (Solvent-free condensation polymerization) และแบบใช้ตัวทำละลาย (Solvent-based polymerization) (รูปที่ 2.2) [20] โดยที่พอลิแลคติก แอซิด สังเคราะห์มาจากกรดแลคติก ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นที่ใช้ตัวทำละลาย ส่วนพอลิแลคไทด์นั้นสังเคราะห์มาจากกรดแลคติกผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น และต่อด้วยการสังเคราะห์แบบเปิดวงแลคไทด์ ซึ่งการสังเคราะห์แบบใช้ตัวทำละลายนั้นจะได้พอลิแลคติก แอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยการใช้ตัวทำละลาย (Solvent) ที่จุดเดือดสูงในการแยกน้ำออก วิธีนี้เรียกว่าการกลั่นแบบ Azeotropic ส่วนใหญ่มักจะไม่นิยมใช้ เพราะต้องใช้ตัวทำละลายเป็นจำนวนมาก ตัวทำละลายนั้นต้องสามารถเข้ากับพอลิแลคติก แอซิด ได้ดี และยังมีปัญหาเรื่องความเป็นพิษของตัวทำละลายด้วย จึงเป็นวิธีที่ยาก [21-22] ในส่วนของการสังเคราะห์แบบไม่มีตัวทำละลายจะได้พอลิแลคติก แอซิด ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีลักษณะเปราะออกมาก่อน จึงต้องเตรียมให้ได้พอลิแลคติก แอซิด ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นโดยใช้การกลั่นแบบใหม่ (novel distillation) [20] หรือการสลายของค์ประกอบ เพื่อตัดสายพอลิแลคติก แอซิด ให้ได้เป็นวงแลคไทด์ (Lactide) และทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีเปิดวง (Ring-opening Polymerization, ROP) จึงเรียกว่าพอลิแลคไทด์ [23]

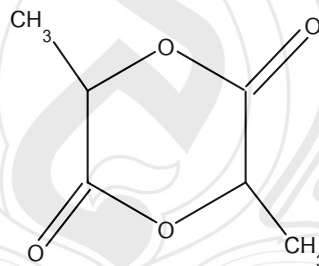
ตารางที่ 2.2 รูปแบบการสังเคราะห์พอลิแลกติก แอซิด [19]

สถานะต่างๆ	การสังเคราะห์แบบควบแน่นโดย ใช้ตัวทำละลาย (Solvent-based polymerization)	การสังเคราะห์แบบควบแน่นโดย ไม่ใช้ตัวทำละลาย (Solvent-free condensation polymerization)
สารตั้งต้น	แลกติก แอซิด	แลกติก แอซิด
ตัวทำละลาย (Solvent)	ใช้	ไม่ใช้
สังเคราะห์ขั้นแรก	-	พอลิเมอร์โซลันแบบควบแน่น
ปัญหาการแยกน้ำออก	ต้องใช้จุดเดือดสูง	ไม่มี
ปัญหาความเป็นพิษ ของตัวทำละลาย	มี	ไม่มี
สังเคราะห์ (ต่อ)	-	สังเคราะห์แบบเปิดวงแลกไทด์
การเรียกชื่อพอลิเมอร์	พอลิแลกติก แอซิด (PLA) น้ำหนักโมเลกุลสูง	พอลิแลกไทด์ (PL) น้ำหนักโมเลกุลสูง

โดยแลกไทด์มีโครงสร้างเป็นวงหกเหลี่ยมไคเอสเทอร์ของกรดแลกติก มีสูตรอย่างง่ายคือ $C_6H_8O_4$ น้ำหนักโมเลกุล 144.12 จุดเดือด $255^{\circ}C$ ละลายน้ำเล็กน้อย สามารถเตรียมได้จากกรดแลกติกที่อุณหภูมิ $180-220^{\circ}C$ ภายใต้ความดันสุญญากาศที่ต่ำกว่า 25 mmHg [24-25] โครงสร้างของแลกไทด์ แสดงดังรูปที่ 2.3



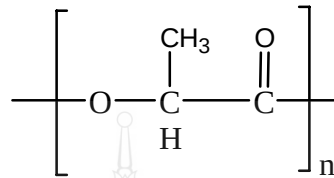
รูปที่ 2.2 การสังเคราะห์พอลิแลคติก แอซิด [19]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของวงแลคไทด์

พอลิแลคไทด์ ที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างทางเคมีที่ประกอบด้วยกลุ่มเอสเทอร์อยู่บนสายโมเลกุล (รูปที่ 2.4) และพอลิแลคไทด์ ประกอบด้วยกรดแลคติกที่มีไอโซเมอร์ 2 แบบ คือ L- lactic acid และ D- lactic acid (รูปที่ 2.5) ดังนั้นจึงทำให้แลคไทด์ที่เกิดไอโซเมอร์แบบต่างๆ ทั้ง L, D และ DL ไอโซเมอร์ โดยที่พอลิ(แอล-แลคไทด์) ; (Poly(L-lactide), PLL) ผลิตจากแอล-แลคไทด์ พอลิ(ดี-แลคไทด์) ; (Poly(D-lactide), PDL) ผลิตจากดี-แลคไทด์ และพอลิ(ดีแอล-แลคไทด์) ; (Poly(DL-lactide), PDLL) ผลิตจากดีแอล-แลคไทด์ โดยอาจอยู่ในรูปของการผสมราเชมิก

ของแอล-ไอโซเมอร์และดี-ไอโซเมอร์ และในรูปของเมโซ ซึ่งมีทั้งโครงสร้างแบบดี-ไอโซเมอร์ และแอล-ไอโซเมอร์ในโมเลกุลเดียวกัน ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.4 โครงสร้างเคมีของพอลิแลคไทด์ [26]

ปัจจุบันได้มีการนำพอลิ(แอล-แลคไทด์) พอลิ(ดีแอล-แลคไทด์) และโคพอลิเมอร์ของ ไอโซเมอร์ทั้งสองไปใช้ประโยชน์อย่างมากมาย เมื่อพิจารณาคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้จาก พอลิ(แอล-แลคไทด์) และพอลิ(ดีแอล-แลคไทด์) พบว่ามีสมบัติที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.3 เมื่อ พิจารณาระยะเวลาในการสลายตัวของพอลิเมอร์ทั้งสองแล้วพบว่า พอลิ(ดีแอล-แลคไทด์) ซึ่งไม่มี ความเป็นผลึกอยู่ในโครงสร้างจะสามารถสลายตัวได้เร็วกว่าพอลิ(แอล-แลคไทด์) [9,19,27]

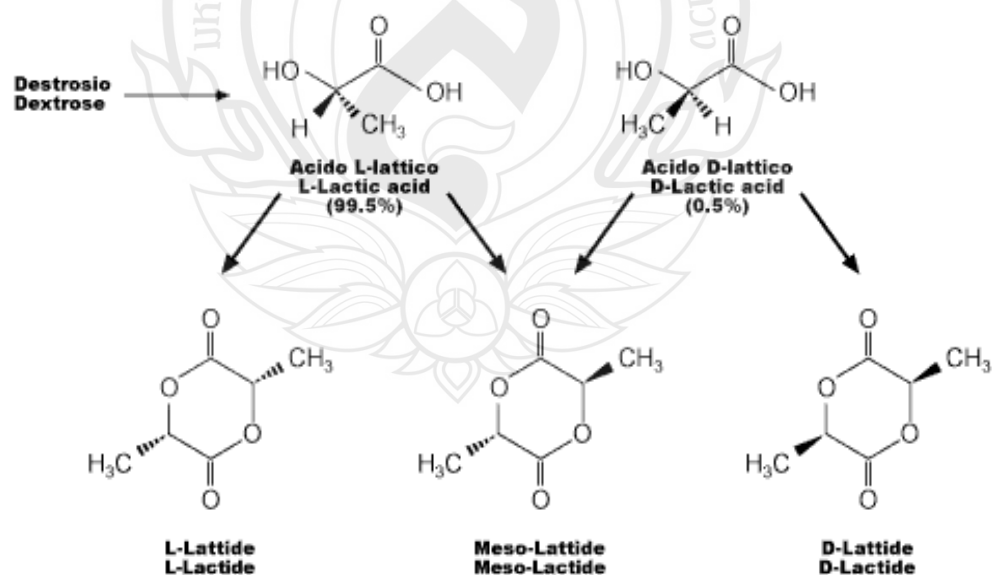
ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของพอลิ(แอล-แลคไทด์) และพอลิ(ดีแอล-แลคไทด์) [9,19,27]

คุณสมบัติ	พอลิ(แอล-แลคไทด์)	พอลิ(ดีแอล-แลคไทด์)
ความเป็นผลึก	สัณฐานกึ่งผลึก (Semicrystalline)	อสัณฐาน (Amorphous)
ความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) ; (psi)	10,000-15,000	5,000
ค่าการยืดตัว (Elongation)	ต่ำ	สูงกว่าพอลิ(แอล-แลค ไทด์)
ค่าอิลาสติกมอดุลัส (Elastic modulus) ; (psi)	500,000	250,000
อุณหภูมิในการหลอมเหลว (T_m) ; (°C)	175	-

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของพอลิ(แอล-แลคไทด์) และพอลิ(ดีแอล-แลคไทด์) [9,19,27] (ต่อ)

คุณสมบัติ	พอลิ(แอล-แลคไทด์)	พอลิ(ดีแอล-แลคไทด์)
อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T _g) ; (°C)	65	57
ความเป็นโครงสร้างผลึก (%)	35	-
ค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)	1.2-1.3	1.2-1.3
*ค่าความร้อนของการหลอมเหลว (Heat of fusion) ; (J/g)	93.7	-
ตัวทำละลาย	คลอโรฟอร์ม (Chloroform)	คลอโรฟอร์ม (Chloroform)

* ผลิตภัณฑ์เปอร์เซ็นต์ของพอลิ(แอล-แลคไทด์)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของ Isomer ของกรดแลคติก [28]

โดยทั่วไปสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ เช่น สมบัติเชิงกล มักขึ้นกับปัจจัยที่รู้จักกันดีคือ สภาวะการพอลิเมอไรซ์ (Polymerize conditions) การเลือกมอนอเมอร์ (Monomer selections) ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Initiators) สภาวะของกรรมวิธีการผลิต (Process conditions) และสารเติมแต่ง (Additives) ที่ใช้ ปัจจัยเหล่านี้มีอิทธิพลต่อสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilicity) สมบัติความเป็นโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ (Crystallinity) อุณหภูมิที่ผลึกหลอมตัว (Crystalline melting temperature, T_m) อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) น้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล หมู่ฟังก์ชันปลายสายโซ่ (End groups) ลำดับการกระจายของมอนอเมอร์ (Sequence distribution) ในพอลิเมอร์เช่น แบบสุ่ม (Random) และแบบบล็อก (Block) [9] จากอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ เหล่านี้ทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันไป

พอลิแลคไทด์ที่นิยมนำมาใช้มักจะอยู่ในรูปของพอลิ(แอล-แลคไทด์) และพอลิ(ดีแอล-แลคไทด์) เพราะ พอลิ(ดี-แลคไทด์) เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ [29] และแอลไอโซเมอร์มีคุณสมบัติต่างๆ ดีกว่าเช่น สามารถทนความร้อนได้สูงกว่า [2] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เลือกศึกษาและทำการสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคไทด์)

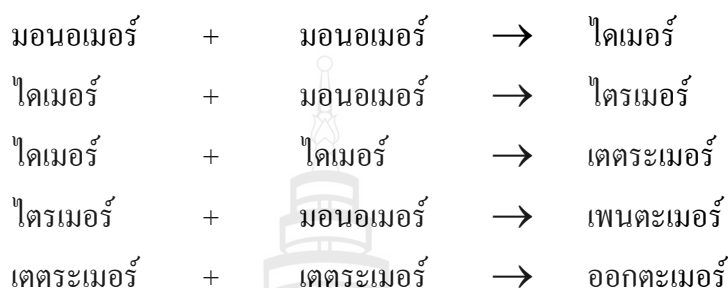
2.3 การสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคไทด์)

การสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคไทด์) สามารถเตรียมได้จาก 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation polymerization) และขั้นตอนที่ 2 เป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring opening polymerization, ROP) ของแอล-แลคไทด์ [30-31]

2.3.1 การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น

การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นเป็นปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ โดยที่โมเลกุลมอนอเมอร์จะมาต่อกันเป็นสายโซ่โมเลกุลยาวและต่อกันโดยอาศัยหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจะเกิดเป็นขั้นๆ ไปเรื่อยๆ และมักจะมีโมเลกุลเล็กๆ ถูกขจัดออกมาด้วยเสมอ เช่น น้ำ กรดเกลือ แอมโมเนีย หรือเอทานอล เป็นต้น บางที่อาจเรียกการพอลิเมอไรเซชันแบบนี้ว่าเป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น (Step-growth polymerization) ปฏิกิริยาของการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นหรือแบบขั้น เป็นปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มขึ้นของดีกรีของการพอลิเมอไรเซชัน และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์เป็นค่อยๆ ไป โดยจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ แต่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ไม่หยุดตลอดการเกิดพอลิเมอไรเซชัน ยิ่งปล่อยให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันนาน น้ำหนักโมเลกุลก็ยิ่งเพิ่มตามเวลา ลักษณะที่สำคัญอีกอย่างของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น คือ มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยาหมดไปตั้งแต่ปฏิกิริยาเริ่มต้น

ใหม่ๆ เพราะฉะนั้นจะไม่พบมอนอเมอร์อยู่ในของผสมเลย บางครั้งอาจพบแต่ก็น้อยมากไม่ถึงหนึ่งเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์เริ่มต้น การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบนี้จะมีขั้นตอนต่างๆ มากมาย [32-34)] โดยเป็นการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลขนาดต่างๆ หลายขนาด เช่น



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหากมีการเกิดไปเรื่อยๆ สามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่วไปเป็น



ตัวอย่างของปฏิกิริยาซึ่งจะเป็นพื้นฐานของการเกิดพอลิเมอร์ เช่น

ปฏิกิริยาเอไมเดชัน (Amidation)



ปฏิกิริยาการเกิดแอนไฮไดรด์ (Formation of anhydride)



ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification)



โดยทั่วไปปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง (180-230°C) ในกรณีที่ไม่มี การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่มฟังก์ชันคาร์บอกซิลในมอนอเมอร์จะต้องให้โปรตอนซึ่งเป็นตัวเร่งของ ปฏิกิริยาออกมา แต่ยังมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย (0.1-0.5 wt%) จากภายนอกลงไปเพื่อช่วย เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา ตัวเร่งที่ใช้มีหลายชนิดให้เลือก เช่น กรดซัลฟูริกและกรดพาราทอลูอิน ซัลฟอนิก นอกจากนี้ยังเป็นพวกออกไซด์หรือเกลือของไอออนโลหะหนัก เช่นพวกเลดออกไซด์ แอนติโมนีไตรออกไซด์ และอะซิเตท นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเป็นพวกสารประกอบ ออร์กาโนเมทัลลิกของไทเทเนียม ทิน เซอร์โคเนียม และตะกั่ว เป็นต้น [35]

การสังเคราะห์อะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์สายโซ่ตรง ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบ ควบแน่นโดยตรง ไม่สามารถให้พอลิเอสเตอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดย

จำนวน M_n 100,000 Dalton ได้ โดยทั่วไปการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์โดยปฏิกิริยาควบแน่นนี้จะใช้วิธีพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerization) การสังเคราะห์แบบนี้ในระบบจะมีเพียงมอนอเมอร์หรือกลุ่มมอนอเมอร์บริสุทธิ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น ระยะเวลาหนึ่งความหนืดภายในระบบจะเพิ่มขึ้น ทำให้ยากต่อการกำจัดน้ำออกจากระบบ ถึงแม้จะใช้อุณหภูมิสูง และความดันต่ำช่วยในการดึงน้ำออกก็ตาม และเนื่องด้วยปฏิกิริยาผันกลับไปเป็นมอนอเมอร์เริ่มต้น และเนื่องจากจะต้องใช้ความร้อนสูงในการทำปฏิกิริยา จึงทำให้เกิดการแข่งกันของปฏิกิริยาควบแน่นกับปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน (Thermal decompositions) ของโอลิโกเมอร์ (Oligomer) เกิดเป็นวงเอสเตอร์ (Cyclic ester) [19] ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) จากการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นมีความสิ้นเปลืองไม่มาก แต่พอลิเมอร์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไม่สามารถสังเคราะห์ให้ได้น้ำหนักโมเลกุลตามต้องการได้ [9] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องอาศัยการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์เข้ามาเกี่ยวข้องเพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นอีกด้วย

2.3.2 การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง

โดยทั่วไปกลไกของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เกิดจากการกระตุ้นพันธะเอสเตอร์คาร์บอนิลภายในวงของมอนอเมอร์ โดยอาศัยตัวเร่งที่เป็นสารอนินทรีย์หรือโลหะอินทรีย์ที่มีสังกะสี (Zn) หรือดีบุก (Sn) เป็นส่วนประกอบของโครงสร้างพื้นฐาน ตัวอย่างของตัวเร่งพวกนี้คือ ไดเอทิล (Diethyl) หรือ ไดบูทิล ซิงค์ (Dibutyl zinc) สแตนเนส ออกโทเอต (Stannous octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) และ สแตนเนส คลอไรด์ (Stannous chloride) นอกจากนี้ยังมีพวกอะลูมิเนียม (Aluminium) ไทเทเนียม (Titanium) เซอร์โคเนียม (Zirconium) และพังกอนตีโมนี (Antimony) เป็นต้น [30,36] ปฏิกิริยาการเปิดวงสามารถเกิดขึ้นในสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ใกล้กับหมู่คาร์บอนิล โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอสเตอร์สายโซ่ตรงที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล นั่นคือสารประกอบไฮดรอกซิลทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาของการเกิดพอลิเมอร์ และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะเป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ อาจมีมอนอเมอร์ปนอยู่ร้อยละ 1-15 ของมอนอเมอร์เริ่มต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดวงและอะตอมที่ต่างชนิดกันของมอนอเมอร์ ความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสายโซ่ และอุณหภูมิของปฏิกิริยา ซึ่งเป็นตัวกำหนดสมดุลระหว่างมอนอเมอร์กับพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในระบบ วงแหวนเอสเตอร์คาร์บอนิลที่มีนิวคลีโอไฟล์ิก และมีความเครียด (Strain) สูง จะทำให้อัตราของพอลิเมอไรเซชันสัมพัทธ์เกิดขึ้นเร็ว และปริมาณของมอนอเมอร์ที่อยู่ในสมดุลต่ำ ความเกะกะ (Steric) ของเอสเตอร์จะมีผลต่อความว่องไว และความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของมอนอเมอร์ ตัวอย่างเช่น แลคไทด์ เมื่อแลคไทด์เกิดพอลิเมอร์อย่างรวดเร็ว จะทำให้ได้พอลิ-

เมอร์ที่มีมอนอเมอร์ที่หลงเหลืออยู่ประมาณร้อยละ 1-3 ของมอนอเมอร์เริ่มต้น และปริมาณของมอนอเมอร์จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการพอลิเมอไรซ์ เนื่องจากแลคไทด์เป็นมอนอเมอร์ที่มีความว่องไวต่ำ อาจพบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีมอนอเมอร์อยู่ประมาณร้อยละ 2-7 ของมอนอเมอร์เริ่มต้นได้

โดยปกติการเตรียมพอลิ(แอล-แลคไทด์) สามารถทำได้โดยเริ่มจากการเตรียมมอนอเมอร์พวกลแลคไทด์ ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลคติกแล้วได้พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำจัดเป็นพรีพอลิเมอร์ (Prepolymer) จากนั้นเกิดปฏิกิริยาสลายตัวทางความร้อนได้วงหกเหลี่ยมของไดเอสเทอร์ (Six-membered cyclic diester) แล้วทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่น การตกผลึกใหม่ หรือทั้ง 2 วิธี และสุดท้ายพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงได้พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง [18,34]

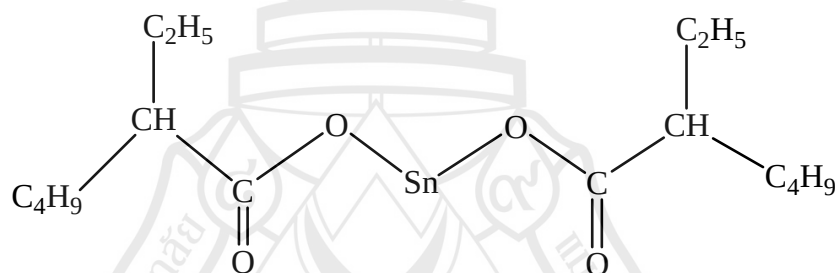
ในปี ค.ศ. 2002 Waraegsiri [38] ศึกษาการใช้สแตนนัสออกไซด์ หรือ สแตนนัสออกไซด์ (Stannous Oxalate, SnOx) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 140°C และ 180°C พบว่า ที่อุณหภูมิ 180°C เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าที่ 140°C แต่น้ำหนักโมเลกุลของพอลิ(แอล-แลคไทด์) สุดท้ายน้อยกว่า และในขณะที่เวลาและอุณหภูมิเดียวกันคือ 72 ชั่วโมง 140°C การใช้สแตนนัสออกไซด์ เกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า ปริมาณผลผลิตมากกว่า (7.7746 และ 7.7061 กรัม) และได้น้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า (6.10×10^4 และ 4.20×10^4) เมื่อใช้ สแตนนัสออกไซด์ และพอลิ(แอล-แลคไทด์) ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณผลึกอยู่ในช่วงร้อยละ 40-50 T_m ประมาณ $160-170^{\circ}\text{C}$

ในปีค.ศ. 2004 Wang และคณะ [39] ศึกษาการใช้ครีเอตินีน (Creatinine) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคไทด์) พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อปริมาณผลผลิต และน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน (M_n) ที่ได้ของพอลิเมอร์ คือที่อุณหภูมิ 160°C เหมาะสมที่สุด ในการสังเคราะห์ เพราะให้ปริมาณผลผลิตมากที่สุด (97%) น้ำหนักโมเลกุลปานกลาง (1.56×10^4) เมื่อเทียบกับที่ใช้กันทั่วไป การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) แคบ (1.28) และผลของเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นเหมาะสมที่สุดที่ 96 ชั่วโมง เพราะถ้ามากกว่านี้จะไม่ค่อยมีผลต่อปริมาณที่ได้ แต่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์แทน

โดยงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา คือ สแตนนัสออกไซด์ เพราะเกิดปฏิกิริยาเร็ว ได้ปริมาณผลผลิตสูง ได้น้ำหนักโมเลกุลสูง และเป็นที่ยอมรับขององค์การอาหารและยา

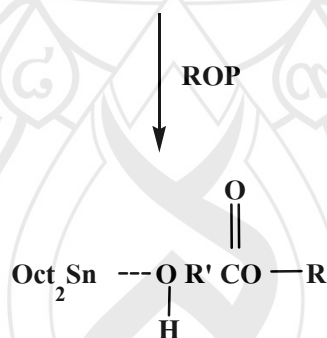
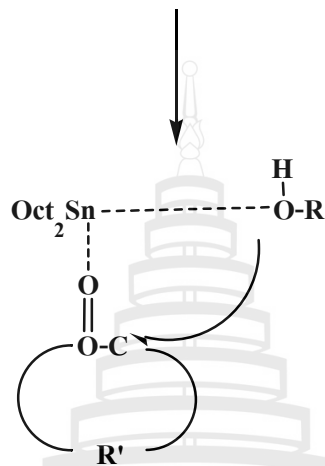
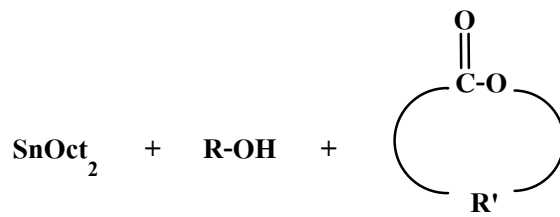
2.3.3 สแตนเนสออกโทเอต (Stannous Octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) [40-53]

สแตนเนสออกโทเอตหรือทิน-ทู-เอทิลเฮกซะโนเอต (Tin(II) ethylhexanoate) จัดเป็นสารอินทรีย์เคมีที่อยู่ในกลุ่มทิน ออกโทเอต (Tin octoate) มีสูตรอย่างง่ายคือ $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$ หรือเขียนในรูปสูตรโมเลกุลดังนี้ $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ มวลโมเลกุล 405.1 มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสีหรือมีสีเหลืองอ่อน มีกลิ่นหอมหวานอ่อนๆ เฉพาะตัว มีจุดวาบไฟที่อุณหภูมิสูงกว่า 127°C จุดหลอมเหลว -18°C มีความหนืดที่อุณหภูมิ 25°C เท่ากับ 330 mPa ความหนาแน่น 1.25 g/ml ไม่ละลายน้ำ เมทธานอล แต่ละลายในเบนซีน โทลูอิน ปีโตรเลียมอีเทอร์ อะซิโตน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ เป็นสารที่มีความเสถียรไม่เกิดปฏิกิริยากับน้ำในอากาศแต่ไฮโดรไลซ์ด้วยกรดและเบส ไม่สามารถเข้ากันได้กับพวกออกซิไดเซอร์ เบส รีดิคัลซิง เอเจนต์ และควรหลีกเลี่ยงไม่ให้สัมผัสความร้อน เปลวไฟ และแสงอาทิตย์ โครงสร้างของสแตนเนสออกโทเอตแสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของสแตนเนสออกโทเอต

สแตนเนสออกโทเอตสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันของพอลิยูรีเทน โฟม สารเคลือบผิว สารยึดติด สารผนึก อีลาสโตเมอร์ สารประกอบยางซิลิกอนและพอลิเอสเทอร์ อาทิเช่น พอลิ(แลคไทด์) พอลิไกลคอลไคลด์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารหล่อลื่น (Lubricant) แอดดิชัน รีเอเจนต์ (Addition reagent) รวมทั้งเป็นสแตบิไลเซอร์เพื่อใช้ป้องกันการเกิดการดีเกรด (Degradation) เนื่องจากพอลิเมอร์สัมผัสกับอากาศอีกด้วย กลไกการทำงานของสแตนเนสออกโทเอตในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาเป็นแบบโคออร์ดิเนชัน-อินเซอรัชันที่มีการแทรกแอล-แลคไทด์เข้าไปที่พันธะ Sn-O แล้วเกิดการแยกพันธะของแอล-แลคไทด์ตรงตำแหน่ง acyl-oxygen แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กลไกปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชัน-อินเซอรัชันของสเตนนิสออกโทเอต
ในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ [53]

2.4 การนำไปใช้งานของพอลิแลคติก แอซิด

พอลิแลคติก แอซิด เป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตจากข้าวโพด 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนใหญ่นำไปใช้ทางการแพทย์ เพราะสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อของคนได้ดี เช่น นำไปทำเป็นไหมละลาย แคลปซูล สกรูต่างๆ และในปัจจุบันเป็นที่นิยมในการนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหาร เพราะมีคุณสมบัติเทียบเท่ากับ พอลิเมอร์ที่ใช้อยู่ทั่วไป (เช่น PET PS PE และ PP) ซึ่งผลิตจากปิโตรเลียม

มี T_g ประมาณ 58°C T_m ประมาณ $130\text{-}180^{\circ}\text{C}$ [20] มีความใสสูง แฉวาว สามารถเก็บรักษากลิ่นรสได้ดี ทนทานต่อการซึมผ่านของน้ำมันและไขมันได้ดีมาก และใช้อุณหภูมิการปิดผนึกต่ำเพียง 80°C (176°F) โดยที่รอยปิดผนึกยังมีความแข็งแรงสูงถึง 1.96 Psi และที่สำคัญพอลิแลคติก แอซิด ยัง่นระยะเวลาการย่อยสลายได้ร้อยละ 10-50 เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากปิโตรเลียม ซึ่งนอกจากจะย่อยสลายช้าแล้วยังผลิตก๊าซที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก (GHGs) ร้อยละ 15-60 นอกจากนี้พอลิแลคติก แอซิด ยังสามารถผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ที่หลากหลายได้ไม่แพ้พอลิเมอร์เดิมที่ผลิตจากปิโตรเลียม เช่น ผลิตเป็น บรรจุภัณฑ์อ่อนตัวแบบต่างๆ บรรจุภัณฑ์คงตัว ขวดบรรจุภัณฑ์ขึ้นรูปด้วยความร้อนและนำไปเคลือบกับวัสดุอื่น ในด้านการพิมพ์ก็สามารถพิมพ์ด้วยเครื่องจักรความเร็วสูงได้ [13] สำหรับ Amorphous และฟิล์มที่มีการดึงทั้ง 2 แกน (Biaxial films) ใส และมันวาวมากกว่า PET, Oriented PP (OPP) และ Oriented PET (OPET) [20] และในการนำมาขึ้นรูปด้วยความร้อนแบบ Thermoformed ในลักษณะที่เป็นแก้วน้ำเปรียบเทียบกับ PET-A, PS และ PP จะได้ค่าต่างๆ ดังตารางที่ 2.4 ระยะเวลาการย่อยสลายประมาณ 3.1 ปี (25°C , 80%RH) [2]

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบคุณสมบัติของพอลิแลคติก แอซิดกับ PET-A, PS และ PP [2]

ชนิด	ความใส	ความหนาแน่น (g/cm^3)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ความหดตัว (%)
PET-A	++++	1.34	86	0.5
PS	++	1.05	80	0.5
PP	++	0.91	150	1.5 -1.8
PLA	+++	1.25	58	0.5

+ ใสน้อย, ++++ ใสมาก

2.5 การปรับคุณสมบัติของพอลิ(แอล-แลคไทด์)

เนื่องจากพอลิ(แอล-แลคไทด์) มีคุณสมบัติคือความเปราะ เพราะมี T_g สูงกว่าอุณหภูมิห้อง รวมทั้งยังมีราคาแพงมากเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ใช้อยู่ทั่วไป เช่น PS, PP และ PET [2] จึงต้องมีการแก้ไขปัญหาค่าความเปราะของพอลิ(แอล-แลคไทด์) ซึ่งสามารถทำได้โดยการลด T_g ของพอลิเมอร์ลง โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มี T_g ต่ำกว่าดังนี้

2.5.1 วิธีการเติมพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizers)

พลาสติกไซเซอร์ที่ใช้สำหรับปรับความยืดหยุ่น (Flexibility) และการต้านทานแรงกระแทก (Impact resistance) ของพอลิ(แอล-แลคไทด์) ในปัจจุบัน เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) กลูโคส-โมโนเอสเทอร์ (Glucosemonoester) และ เอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid esters) [3]

2.5.2 วิธีพอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blends)

คือการนำพอลิ(แอล-แลคไทด์) ไปผสมกับพอลิเมอร์ตัวอื่นโดยตรง ด้วยการหลอม (Melt polymer blend) หรือการทำให้เป็นสารละลาย (Solution blend) พอลิเมอร์ที่นำมาผสม เช่น เฮกซะ-โนอิลไคโตซาน (Hexanoyl chitosan, H-chitosan) โดยใช้เทคนิค Solution-casting ในอัตราส่วนระหว่าง H-chitosan และ พอลิ(แอล-แลคไทด์) เป็น 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 และ 0/100 ตามลำดับ ในการเตรียมฟิล์ม พบว่า T_g ของฟิล์มลดลงเมื่อปริมาณของ H-chitosan เพิ่มขึ้น และถึงจุดหนึ่งจะคงที่ ทางด้านการเป็นเนื้อเดียวกันและ การเป็นผลึก (Crystalline) ของฟิล์มผสม ลดลงจากพอลิ(แอล-แลคไทด์) บริสุทธิ์ไปถึง H-chitosan บริสุทธิ์ เมื่อปริมาณ H-chitosan เพิ่มขึ้น และฟิล์มผสมมีลักษณะที่อ่อนนุ่ม และยืดหยุ่นมากเมื่อปริมาณ H-chitosan เพิ่มขึ้น [54]

2.5.3 วิธีการโคพอลิเมอร์ (Copolymers)

คือการนำพอลิ(แอล-แลคไทด์) ไปผสมกับพอลิเมอร์ตัวอื่นโดยการสังเคราะห์ร่วมกัน พอลิเมอร์ที่นำมาผสม เช่น พอลิคาโพรแลคโตน พอลิเอทิลีนออกไซด์ และพอลิเอทิลีนไกลคอล เป็นต้น

ในปีค.ศ. 2005 Cohn and Salomon [55] ศึกษาการใช้พอลิคาโพรแลคโตน สังเคราะห์ร่วมกับ พอลิ(แอล-แลคไทด์) โดยสังเคราะห์ เริ่มจากการเปิดวงของแลคไทด์ ด้วยไฮดรอกซิล (Hydroxyl) กลุ่มสุดท้ายของสายโมเลกุลพอลิคาโพรแลคโตน ตามด้วยการขยายสายโมเลกุลที่เป็น 3 ช่วง (Triblocks) ของ PLL-PCL-PLL ด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานาต (Hexamethylene diisocyanate, HDI) ในส่วนที่ยืดหยุ่นประกอบด้วย PCL_{2000} ขณะที่ช่วงนำหนักโมเลกุลของพอลิ(แอล-แลคไทด์) ที่ใช้อยู่ที่ 550- 6000 พบว่ารูปร่างลักษณะ (Morphology) ของพอลิเมอร์ผสมเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย และเมื่อช่วงความยาวของพอลิ(แอล-แลคไทด์) เพิ่มขึ้น ค่าความแข็งแรงในการต้านแรงดึง (Ultimate tensile strength, UTS) จะลดลงเล็กน้อย ค่ายังมอดูลัส (Young's modulus, YM) เพิ่มขึ้นมาก และค่าความยืดหยุ่น (% Elongation at break, %EB) ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน

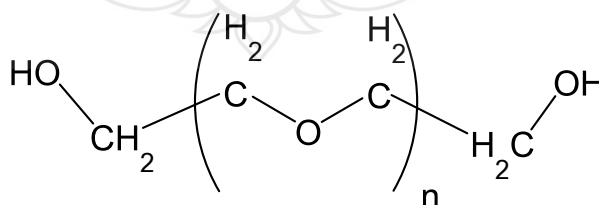
ในปีค.ศ. 2005 Cohn and Salomon [56] ศึกษาการใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide, PEO) สังเคราะห์ร่วมกับ พอลิ(แอล-แลคไทด์) โดยเริ่มจากการสังเคราะห์แบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์ ด้วยไฮดรอกซิลกลุ่มสุดท้ายของสายโมเลกุลพอลิเอทิลีนออกไซด์ ตามด้วยการขยายสายโมเลกุลที่เป็น 3 ช่วง ของ PLL-PEO-PLL ด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานาต

ส่วนของพอลิเอทิลีนออกไซด์ ประกอบด้วยช่วงน้ำหนักโมเลกุลจาก 1,000 -10,000 กับช่วงของพอลิ(แอล-แลคไทด์) ระหว่าง 200 -10,000 พอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีค่า UTS เพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งจะมีค่าคงที่ ค่า YM ไม่มีแนวโน้มที่แน่นอนนัก และค่า %EB เพิ่มขึ้นในช่วงแรกแล้วลดลง

ในปีค.ศ. 2005 Lee และคณะ [57] ศึกษาพอลิเอทิลีนไกลคอลโคพอลิเมอร์ โดยเริ่มจากการสังเคราะห์แอล-แลคไทด์ ด้วยวิธีเปิดวง (Ring opening polymerization) และเมทอกซีพอลิเอทิลีน (Methoxy polyethylene) (MW = 5000) ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน 5 อัตราส่วน (PLL/PEG, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4 และ 5/5 mole monomer feed) ด้วยวิธีการเตรียม Solvent casting และนำไปหาลักษณะเฉพาะ ได้ผลดังนี้ คือ พอลิเมอร์ผสมแบบ 2 ช่วง (Diblock) ของ PLL - PEG ทุกอัตราส่วนไม่สามารถละลายน้ำได้ แต่ความสามารถในการละลายน้ำหรือไม่ละลายนั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของพอลิ(แอล-แลคไทด์) และพอลิเอทิลีนไกลคอล ค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน จะลดลงเมื่ออัตราส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมีช่วงแคบ (Mw/Mn, 1.4-2) และอัตราส่วนของโมโนเมอร์ในโคพอลิเมอร์ ไม่ต่างจาก มอนอเมอร์ ที่ใส่เข้าไปมากนัก ฟิล์มที่ได้มีลักษณะใส ที่อุณหภูมิห้องมีความยืดหยุ่น เช่น ที่อัตราส่วน PLL/PEG, 9/1 มี T_g อยู่ในช่วง 17 - 23°C และเมื่ออัตราส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอล สูงขึ้น T_g ลดลงเล็กน้อย ในส่วนของการดูดซึมน้ำของโคพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอล สูงขึ้น (5/5 มากขึ้นร้อยละ 60 ภายใน 14 วัน) และค่ามุมสัมผัส (Contact angles) ของโคพอลิเมอร์จะต่ำลงเมื่ออัตราส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงค่าการไม่ชอบน้ำ (Hydrophilicity) เพิ่มขึ้น

2.6 พอลิเอทิลีนไกลคอล [58-60]

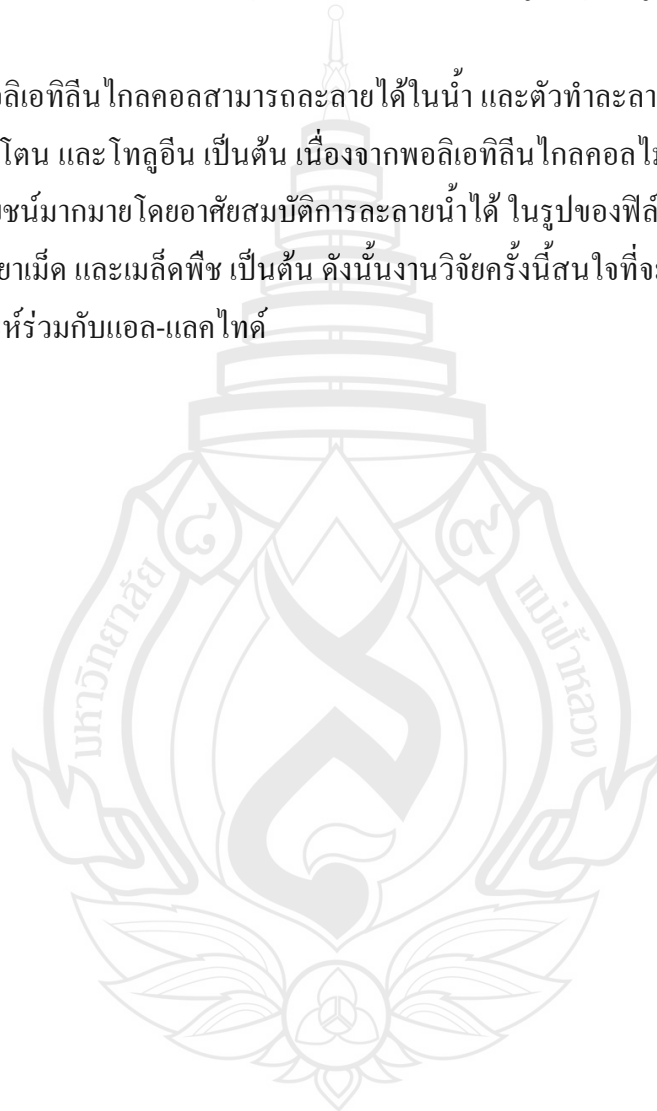
พอลิเอทิลีนไกลคอล (Poly(ethylene glycol), PEG) มีสูตรโครงสร้างเป็นดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนไกลคอล

พอลิเอทิลีนไกลคอล เป็นชื่อเรียกทางการค้า เมื่อพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 200-10,000 หรืออาจเรียกว่า พอลิ(เอทิลีนออกไซด์) ในกรณีที่พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ก็อยู่ในช่วง 100,000-500,000 ซึ่งพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลช่วง 200-600 มีสถานะเป็นของเหลวหนืด ใช้เป็น Surfactant ในน้ำหมัก และสีน้ำมัน ส่วนพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีสมบัติเหนียว และยืดหยุ่นได้ดี มีความเป็นผลึกสูง มีอุณหภูมิการหลอมตัวของผลึกที่ 62-67°C

พอลิเอทิลีนไกลคอลสามารถละลายได้ในน้ำ และตัวทำละลายหลายชนิด เช่น เบนซีน เมธานอล อะซีโตน และโทลูอีน เป็นต้น เนื่องจากพอลิเอทิลีนไกลคอลไม่มีความเป็นพิษ จึงมีการนำมาใช้ประโยชน์มากมายโดยอาศัยสมบัติการละลายน้ำได้ ในรูปของฟิล์มและแคปซูล ใช้สำหรับห่อผงซักฟอก ยาเม็ด และเมล็ดพืช เป็นต้น ดังนั้นงานวิจัยครั้งนี้สนใจที่จะใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลเพื่อมาสังเคราะห์ร่วมกับแอล-แลคไทด์



บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตาราง 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติและลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ แสดงในตาราง 3.2

ตารางที่ 3.1 สารเคมี ลักษณะการใช้งาน ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิต

ชื่อสารเคมี	ลักษณะการใช้งาน	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
กรดแลคติก (L-lactic acid)	สารตั้งต้นในการเตรียม มอนอเมอร์	88%	Carlo Erba
เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) น้ำหนักโมเลกุล 4000	พอลิเมอร์	-	Fluka AG
เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) น้ำหนักโมเลกุล 6000	พอลิเมอร์	-	Acros Organics
เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) น้ำหนักโมเลกุล 8000	พอลิเมอร์	-	Fluka AG
สแตนนัส (II) ออกโตเอต (stannous (II) octoate)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	95%	Sigma
กรดพารา-โทลูอินซัลโฟนิก (p-toluene sulfonic acid)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	99%	Aldrich

ตารางที่ 3.1 สารเคมี ลักษณะการใช้งาน ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิต (ต่อ)

ชื่อสารเคมี	ลักษณะการใช้งาน	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
แอนติโมนี ไตรออกไซด์ (antimony trioxide)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Fluka AG
เอทิลอะซิเตต (ethylacetate)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Merck
คลอโรฟอร์ม (chloroform)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	ICI
เมทานอล (methanol)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับทาง การค้า	Carlo Erba
โมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 4 Å (molecular sieve 4 Å)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Merck
ซิลิกาเจล (Silica gel)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Merck
น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)	ตัวให้ความร้อน	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Fluka AG
Dry Ice	ตัวให้ความเย็น	-	-

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	รุ่น (model)
ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR Spectrometer)	Bruker	TENSER 27
ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC)	Perkin-Elmer	DSC7

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	รุ่น (model)
ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC)	Mettler	DSC 822°
เทอร์โมกราวิเมตริก แอแนไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer, TGA)	Mettler Toledo	TGA-SDTA 851°
โปรตรอน – เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ (¹ H-NMR Spectrometer)	Bruker	DRX 400
คาร์บอน 13-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ (¹³ C-NMR Spectrometer)	Bruker	DRX 400
เครื่องวัดโคมิเตอร์ระบบอัตโนมัติ (Automatic Viscosity Measuring System)	Schott-Gerate	AVA 300
ยูเบลล์ชด์ วิสโคมิเตอร์ (Ubbelohde Viscometer)	Schott-Gerate	532 00/0c
ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum Oven)	Eyela	VOS-300SD
ตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Controlled Atmosphere Glove Box)	Labconco	50004
โรตารีอีแวปอเรเตอร์ (Rotary Evaporator)	Buchi	R-114
เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal mechanical testing machine, UTM)	LLOYD-Instruments	LRX
ฮอทเพลท แมกเนติก สเตอร์เรอร์ (Hot plate/Magnetic Stirrer)	Heidolph	MR 3001

3.2 ระเบียบวิธีวิจัย

3.2.1. การสังเคราะห์แอล-แลคไทด์ (L-Lactide) จาก กรดแอล-แลคติก (L-Lactic acid) วิเคราะห์ความบริสุทธิ์ (Purity) โดยใช้เครื่อง ดิฟเฟอร์เรนเชียล สแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (DSC)

3.2.2. การสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคไทด์) (P(L-Lactide)) จาก แอล-แลคไทด์ (L-Lactide)

1. วิเคราะห์อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมตัว (T_m) โดยใช้เครื่อง ดิฟเฟอร์เรนเชียล สแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (DSC)

2. วิเคราะห์ความคงตัวทางความร้อน (Thermal stability) โดยใช้เครื่อง เทอร์โม-กราวิเมตริก แอแนไลเซอร์ (TGA)

3. วิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุล (Molecular structure) โดยใช้เครื่อง นิวเคลียร์-แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (NMR)

4. วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ด้วยวิธีการหาความหนืดของสารละลายเจือจาง (Dilute-solution Viscometry) โดยใช้เครื่อง วิสโคมิเตอร์ระบบอัตโนมัติ และยูเบโลสค์ วิสโคมิเตอร์

3.2.3. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ผสมระหว่าง LL/PEG (P(LL-co-PEG) ในอัตราส่วนของ PEG โดยน้ำหนัก ดังนี้ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% และวิเคราะห์คุณสมบัติต่าง ๆ ตามข้อ 3.2.2

3.2.4. การขึ้นรูปฟิล์มด้วยวิธี Solvent casting

3.2.5. ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกล ของฟิล์มที่ได้เทียบกับฟิล์มที่มีใช้ปัจจุบัน

1. คุณสมบัติความทนแรงดึง (Tensile properties) [61] ด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM) อัตราส่วนละ 5 ซ้ำ

2. ความใส (Transparency)

3.3 การทำสารเคมีให้บริสุทธิ์

3.3.1 การกลั่นเอทิลอะซิเตท

เอทิลอะซิเตทที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการเป็นเกรดสำหรับทางการค้า ซึ่งมีความบริสุทธิ์ที่ไม่สูงพอสำหรับเป็นตัวทำละลายในการตกผลึกใหม่ของมอนอเมอร์ (แอล-แลคไทด์) ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการกลั่นให้บริสุทธิ์ก่อน โดยทำการกลั่นตามสภาวะดังตารางที่ 3.3 ด้วยเครื่อง Rotary evaporator แสดงดังรูปที่ 3.1 เอทิลอะซิเตทที่กลั่นได้จะมีความบริสุทธิ์สูง นำไปเก็บในขวดสีชาที่บรรจุโมเลกุลวาร์ชีฟ ขนาด 4 Å เพื่อป้องกันความชื้นก่อนนำไปใช้งาน

3.3.2 การกลั่นคลอโรฟอร์ม

คลอโรฟอร์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายพอลิเมอร์ ในการเตรียมตัวอย่างแผ่นฟิล์ม เพื่อทดสอบคุณสมบัติเชิงกล โดยใช้เครื่อง Universal testing machine (UTM) ซึ่งสามารถทำให้บริสุทธิ์ขึ้นได้ เช่นเดียวกับข้อ 3.3.1 แต่ใช้สภาวะการกลั่นที่ต่างกัน (ตารางที่ 3.3)

3.3.3 การกลั่นเมทานอล

เมทานอลที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทำหน้าที่เป็นตัวตกตะกอนพอลิเมอร์ ในการทำให้พอลิเมอร์บริสุทธิ์ เพื่อนำไปทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ โดยใช้เครื่อง $^1\text{H-NMR}$ Spectrometer และ $^{13}\text{C-NMR}$ Spectrometer ซึ่งทำให้บริสุทธิ์ได้เช่นเดียวกับข้อ 3.3.1 สภาวะดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สภาวะการกลั่น เอทิลอะซิเตท คลอโรฟอร์ม และเมทานอลให้บริสุทธิ์

สภาวะการกลั่น	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (mbar)
เอทิลอะซิเตท	50	240
คลอโรฟอร์ม	40	400
เมทานอล	40	337



รูปที่ 3.1 เครื่อง Rotary evaporator ใช้ในการกลั่นตัวทำละลายให้บริสุทธิ์

3.4 การทำพอลิเอทิลีนไกลคอลให้บริสุทธิ์

พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4000 6000 และ 8000 (PEG_{4000} PEG_{6000} และ PEG_{8000})

PEG_{4000} มีสถานะเป็นของแข็งเปราะ ลักษณะเป็นแผ่นบางๆ สีขาวุ่นขนาดประมาณ 2-3 mm แต่ PEG_{6000} และ PEG_{8000} ลักษณะเป็นผงสีขาว ซึ่งทั้งหมดนี้สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการอบไล่ความชื้นในตู้อบสุญญากาศ (รูปที่ 3.2) ที่ความดันต่ำ อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เมื่อ

ผ่านการอบแล้วนำไปเก็บไว้ในขวดสีชา และเก็บรักษาในที่แห้งปราศจากความชื้นจนกว่าจะนำไปใช้งาน



รูปที่ 3.2 ตู้อบสูญญากาศ ที่ใช้ในการอบสารให้บริสุทธิ์

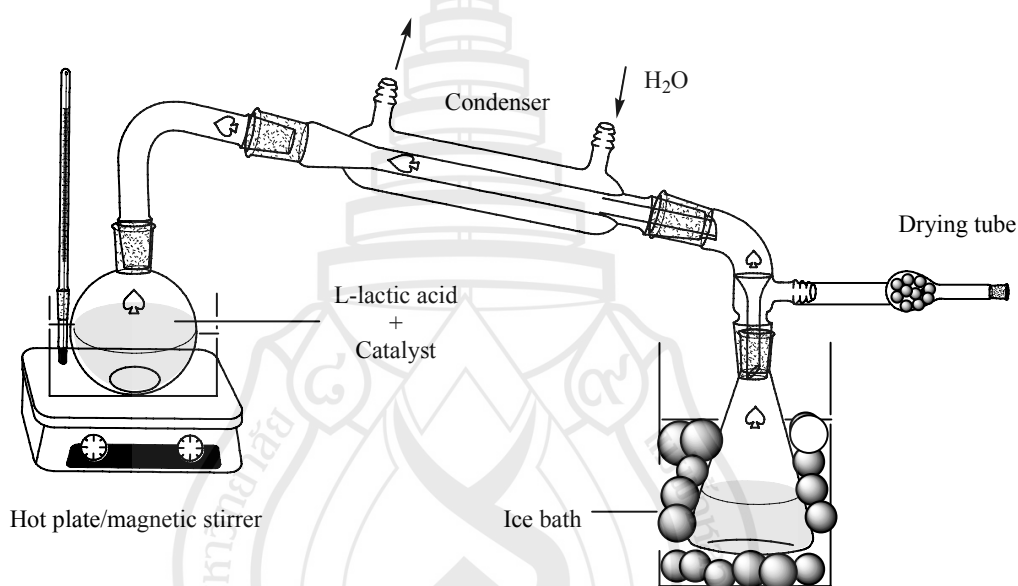
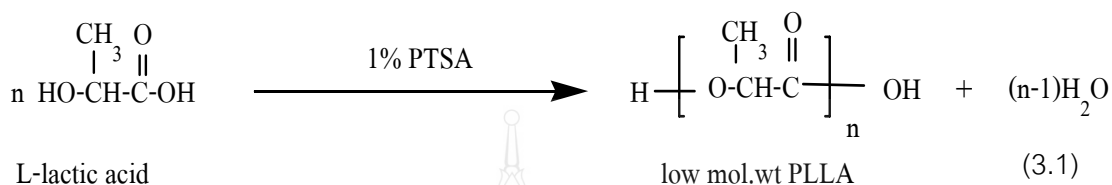
3.5 วิธีการสังเคราะห์ L- lactide มอนอเมอร์ (LL) และการทำให้บริสุทธิ์

วิธีการสังเคราะห์ LL มี 2 ขั้นตอนคือ

3.5.1. สังเคราะห์ พอลิแอล แลคติก แอซิด (Poly(L-lactic acid), PLLA) น้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยใช้ปฏิกิริยาการควบแน่น ของกรดแอล-แลคติก โดยใช้กรดพารา-โทลูอินซัลโฟนิค (p-toluene sulfonic acid ; PTSA) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงได้ตามสมการที่ 3.1 ใช้อุปกรณ์ดังรูปที่ 3.3 เริ่มต้นด้วยการผสมกรดแอล-แลคติกกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในขวดก้นกลมและให้ความร้อนที่ 160°C เป็นเวลาประมาณ 4 ชั่วโมง และคนสารตลอดเวลา จากสมการเคมีจะเห็นว่าปฏิกิริยามีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีจึงต่อระบบเข้ากับปั๊มสูญญากาศ เพื่อช่วยในการกำจัดน้ำออกจากระบบ ที่ไว้จนกว่าจะไม่มีน้ำออกมา จะได้ พอลิแอล แลคติก แอซิด ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรือที่เรียกย่อๆ ว่า PLLA

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสดงดังสมการข้างล่างนี้

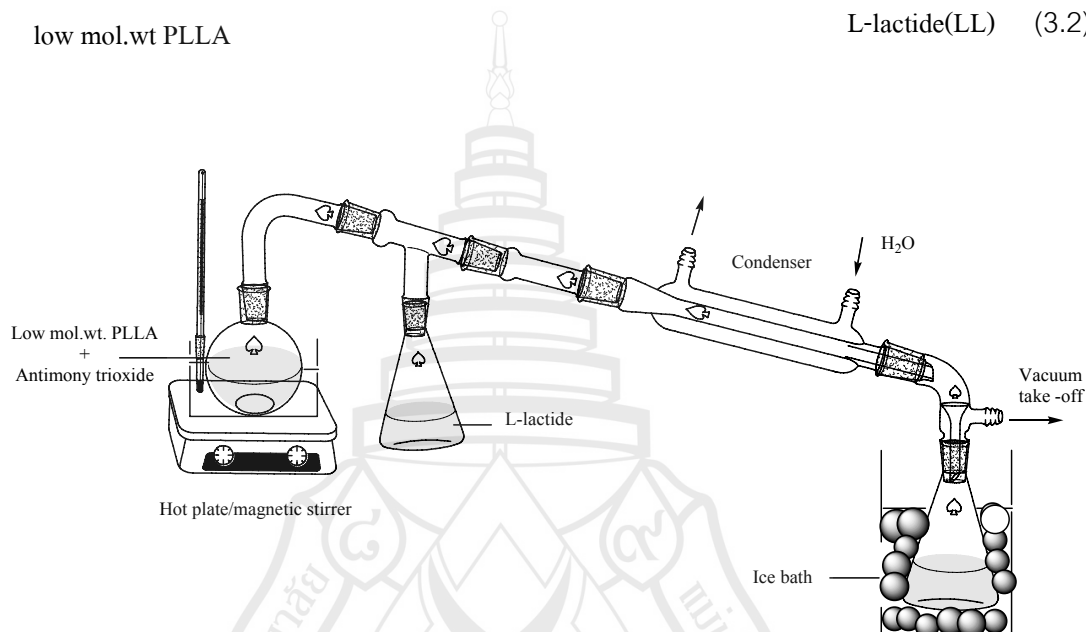
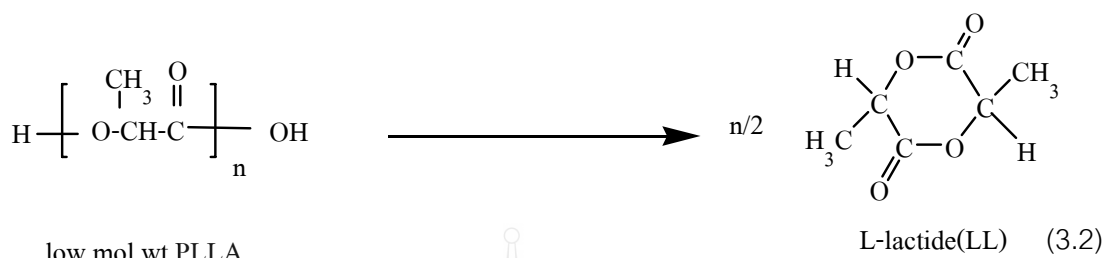
ขั้นตอนที่ 1 การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization)



รูปที่ 3.3 การจัดตั้งอุปกรณ์ขั้นตอนที่ 1 ของการสังเคราะห์ L-lactide:
การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นของ L- lactic acid

3.5.2. การสังเคราะห์ L-lactide โดยวิธีการให้ความร้อนแก่ PLLA น้ำหนักโมเลกุลต่ำ จากข้อ 1 แสดงได้ตามสมการที่ 3.2 ในขั้นตอนนี้ใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Antimony trioxide, Sb_2O_3) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามวิธีการดังนี้ เติมแอนติโมนีไตรออกไซด์ ลงในขวดก้นกลมที่มี PLLA น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 จัดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.4 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 160°C จนกว่า PLLA เกิดการหลอมตัว จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น $220\text{--}230^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันประมาณ $3\text{--}5 \text{ mmHg}$ และคนสารตลอดเวลา ใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง หรือจนกว่าไม่มี ไอของ LL ออกมา ในขั้นตอนนี้ต้องควบคุมความเย็นของระบบตลอดเวลา

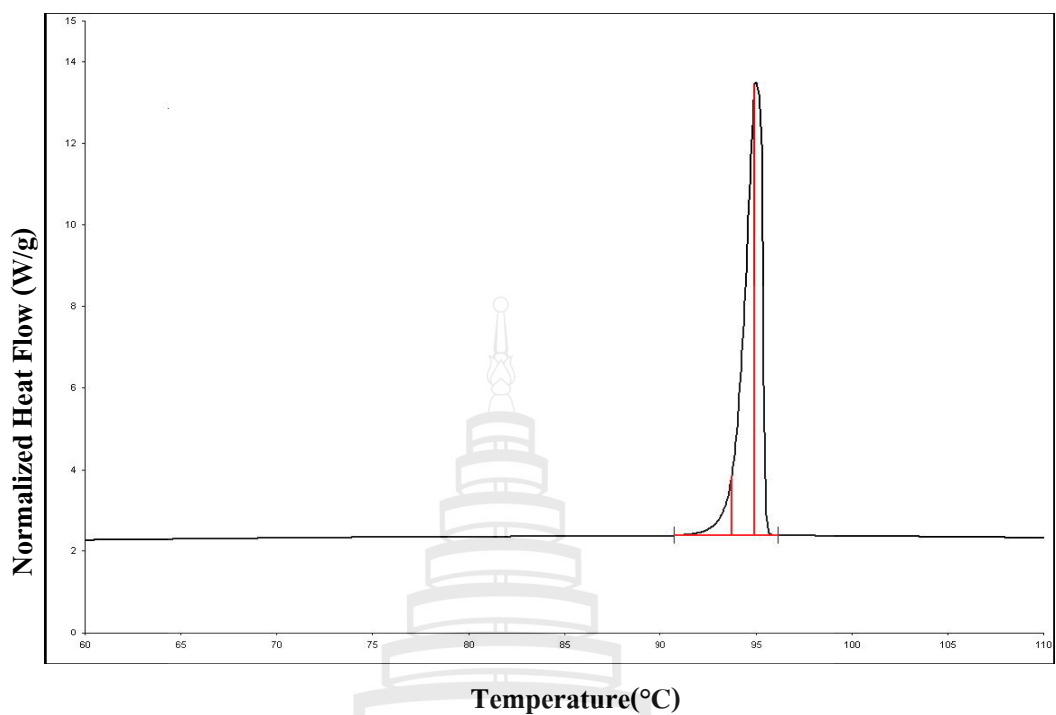
ขั้นตอนที่ 2 การสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition)



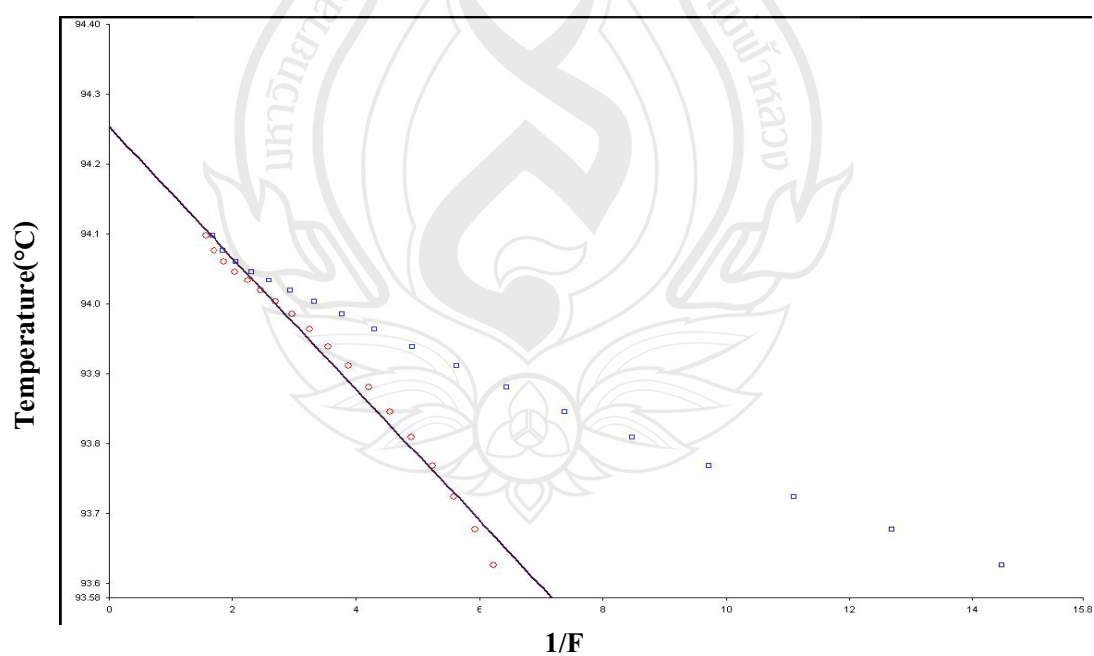
รูปที่ 3.4 การจัดตั้งอุปกรณ์ขั้นตอนที่ 2 ของการสังเคราะห์ L-lactide:
การสลายตัวด้วยความร้อนของ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

LL ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกสีขาวอมน้ำตาล มีความบริสุทธิ์ต่ำ ก่อนนำไปสังเคราะห์ พอลิ(แอล-แลคไทด์) จำเป็นต้องทำให้มีความบริสุทธิ์มากกว่า หรือเท่ากับร้อยละ 99.5 โดยใช้วิธี recrystallisation ด้วยการละลายในเอทิลอะซิเตทบริสุทธิ์ และทิ้งไว้ให้ตกผลึกใหม่ ทำการตกผลึกซ้ำ 2-3 ครั้งจนได้ผลึก L-lactide เป็นรูปเข็มสีขาว นำไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลาอย่างน้อย 72 ชั่วโมง เก็บ L-lactide ใน desiccator ตลอดเวลา เนื่องจาก L-lactide สามารถดูดความชื้นได้เร็วมาก

วิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของ L-lactide ด้วย DSC ดังแสดงในรูปที่ 3.5 และ 3.6 ซึ่งใช้หลักการ Van't Hoff (ดูภาคผนวก ก)



รูปที่ 3.5 เทอร์โมแกรม DSC ของ LL ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 3 ครั้ง ความบริสุทธิ์ 99.84 %



รูปที่ 3.6 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ LL โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff

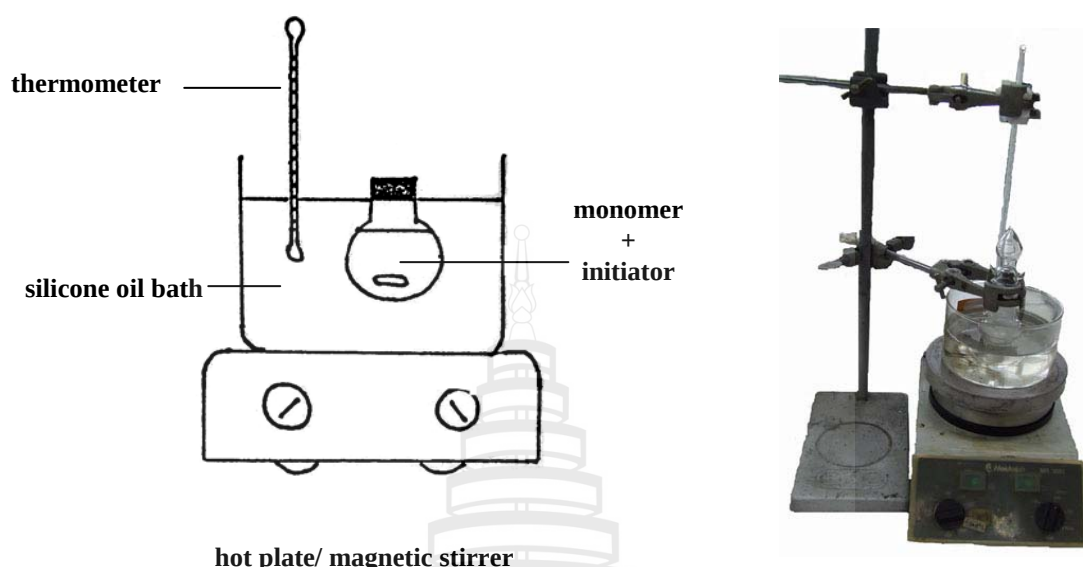
3.6 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์

3.6.1 การสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ (PLL)

การสังเคราะห์ PLL ทำโดยผ่านกระบวนการบัลค์พอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (bulk ring-opening polymerization) ซึ่ง LL ลงในขวดก้นกลมโดยมี สแตนเนส ออกโทเอต (stannous octoate; $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ร้อยละ 0.1 mol ของปริมาณพอลิเมอร์รวม (ตารางที่ 3.4) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา การผสมสารทั้งหมดทำในตู้ควบคุมความชื้นที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนแห้ง (รูปที่ 3.7) ปิดด้วย vacuum stopcock เพื่อนำไปตั้งในอ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ที่อุณหภูมิ 120°C เพื่อให้หลอม พร้อมกับคนสารให้เข้ากันด้วยแท่งคนแม่เหล็กจนได้ของแข็ง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ยกขึ้นจากอ่างน้ำมันทิ้งไว้ให้เย็น นำพอลิเมอร์ออกจากขวด ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C จนกว่าน้ำหนักจะคงที่ (3 วัน) ภายใต้สุญญากาศ เพื่อกำจัดมอนอเมอร์ที่เหลือในปฏิกิริยาออกให้หมด แล้วเก็บไว้ใน vacuum desiccator จนกว่าจะนำไปใช้งาน



รูปที่ 3.7 ตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



รูปที่ 3.8 การจัดอุปกรณ์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

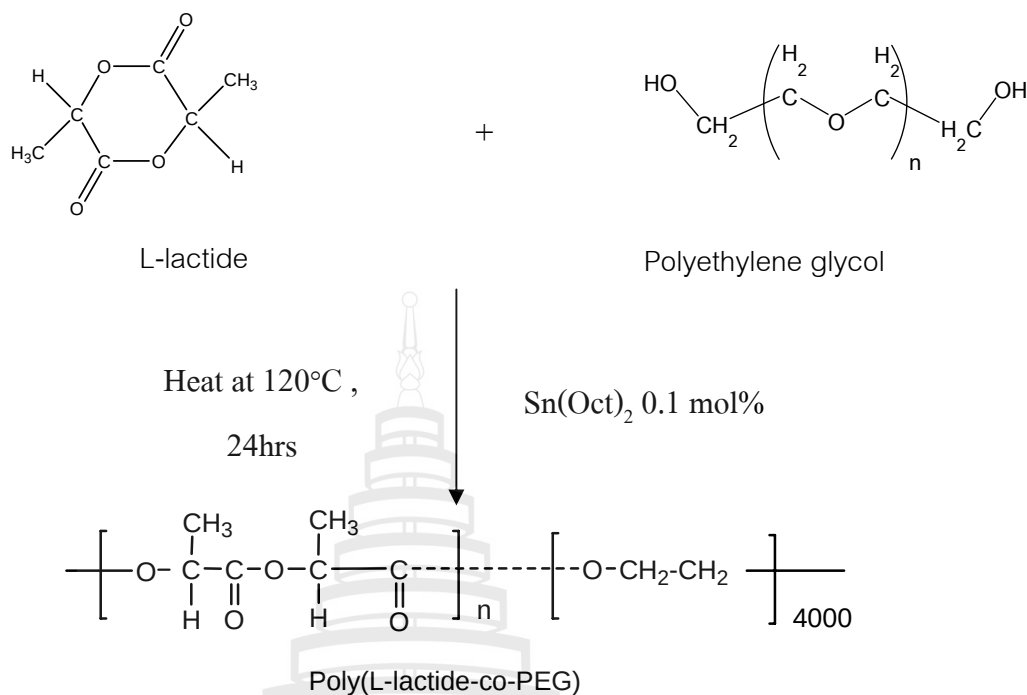
3.6.2 การสังเคราะห์ Poly(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000, 6000 และ 8000 โดยใช้อัตราส่วน 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ตามลำดับ

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ ของ LL และ PEG ในอัตราส่วนต่างๆ ตามที่กำหนด ทำโดยผ่านกระบวนการบัลค์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (bulk ring-opening polymerization) เริ่มจากซัง LL และ PEG ที่มีน้ำหนักดังตารางที่ 3.4 ผสมลงในขวดก้นกลมโดยมี สแตนเนส ออกโทเอต (Stannous octoate; $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ร้อยละ 0.1 mol ของปริมาณพอลิเมอร์รวม เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา การผสมสารทั้งหมดทำในตู้ควบคุมความชื้นที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนแห้ง ปิดด้วย vacuum stopcock เพื่อนำไปตั้งในอ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath) เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ PLL ที่อุณหภูมิ 120°C เพื่อให้หลอมพร้อมคนสารให้เข้ากันด้วยแท่งคนแม่เหล็กจนได้ของแข็งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ยกขึ้นจากอ่างน้ำมันทิ้งไว้ให้เย็น นำพอลิเมอร์ออกจากขวด ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C ภายใต้สุญญากาศ เพื่อกำจัดมอนอเมอร์ที่เหลือในปฏิกิริยาออกให้หมด แล้วเก็บรักษาในที่แห้งปราศจากความชื้นจนกว่าจะนำไปใช้งาน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.9

ตารางที่ 3.4 ปริมาณของมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ปริมาณ 10 กรัม (การคำนวณแสดงในภาคผนวก ข)

Polymer code	LL: PEG (mol%)	มอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา	น้ำหนัก (g)
PLLA	100	L-lactide	10.0000
		Sn(Oct) ₂	0.0281
10% PEG	90:10	L-lactide	9.6719
		Polyethylene glycol	0.3281
		Sn(Oct) ₂	0.0302
20% PEG	80:20	L-lactide	9.2909
		Polyethylene glycol	0.7090
		Sn(Oct) ₂	0.0326
30% PEG	70:30	L-lactide	8.8431
		Polyethylene glycol	1.1569
		Sn(Oct) ₂	0.0355
40% PEG	60:40	L-lactide	8.3091
		Polyethylene glycol	1.6909
		Sn(Oct) ₂	0.0389
50% PEG	50:50	L-lactide	7.6613
		Polyethylene glycol	2.3387
		Sn(Oct) ₂	0.0431

* Polyethylene glycol น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก 4000, 6000 และ 8000



รูปที่ 3.9 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโคพอลิเมอร์

3.7 การวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์

3.7.1 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาเกี่ยวกับสูตร โครงสร้างของสารประกอบ ทั้งที่เป็น สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ หรือพอลิเมอร์ เทคนิคนี้เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างของ นิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก สเปกตรัม NMR เกิดขึ้นจากการที่นิวเคลียสของ ธาตุบางชนิดที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก เช่น ^1H ^{13}C และ ^{19}F ดูดกลืนพลังงานจากคลื่นวิทยุ เมื่อนำสาร ที่มีธาตุเหล่านี้เป็นองค์ประกอบไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง จะให้สัญญาณ เรโซแนนซ์ปรากฏเป็นพีคที่ความถี่ต่างกัน ในสเปกตรัม NMR ขึ้นกับชนิดของนิวเคลียสและ สิ่งแวดล้อม [62-64] พีคในสเปกตรัมอาจเกิดการแยก (splitting) ของพีคทำให้สเปกตรัมมีลักษณะ ซับซ้อนมากขึ้น การแยกของพีคเกิดขึ้นเนื่องมาจากสปิน (spin) ของนิวคลีไอข้างเคียงเกิด

อันตรกิริยากัน และจำนวนฟีก (multiplicity) ที่เกิดจากการแยกจะขึ้นอยู่กับจำนวนของนิวคลีไอข้างเคียงที่อาจเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกัน [63]

NMR ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้มี 2 ชนิด คือ

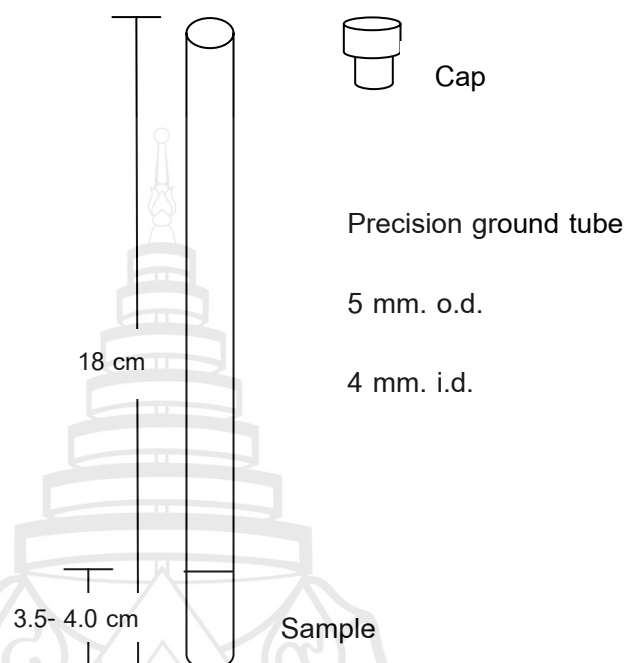
1. โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโคปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; ^1H -NMR) เทคนิคนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับไฮโดรเจนอะตอมหรือโปรตอน (^1H) ชนิดต่างๆ ที่อยู่ในโมเลกุลของสารในรูปของฟีก ณ chemical shift (δ) ที่บอกตำแหน่งของสัญญาณเรโซแนนซ์ในสนามแม่เหล็กของโปรตอนต่างชนิดกัน ทำให้ทราบว่าตำแหน่งใดควรเป็นฟีกของ $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}-$ หรือกลุ่มอื่นๆ เนื่องจากนิวคลีไอของ ^1H แต่ละกลุ่มเหล่านี้ในสารตัวอย่างอยู่ในสภาวะแวดล้อมที่ต่างกัน ซึ่งทำให้มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแตกต่างกัน ดังนั้น ^1H เหล่านี้จึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่คลื่นวิทยุแตกต่างกัน และการแยกของฟีกเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบถึงจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงกับโปรตอนนั้นๆ นอกจากนี้พื้นที่ใต้ฟีก (integration) ที่เกิดขึ้น จะบอกให้ทราบว่าแต่ละฟีก ณ ตำแหน่ง δ นั้นๆ เกิดจากโปรตอนในกลุ่มเดียวกันจำนวนเท่าใด นั่นคือพื้นที่ใต้ฟีกเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดฟีกนั้นๆ [63]

2. คาร์บอน 13-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโคปี (^{13}C -NMR Spectroscopy) เทคนิคนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของสาร ซึ่งต่างจาก ^1H -NMR เพียงแค่ฟีกจะปรากฏอยู่ในตำแหน่ง δ ที่ต่างกันเนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการเกิดเรโซแนนซ์แตกต่างกันนั่นเอง สเปกตรัมของ ^{13}C -NMR จะซับซ้อนมากในกรณีที่สารประกอบมีคาร์บอนหลายตัวในสิ่งแวดล้อมที่ต่างกัน นอกจากนี้ยังสามารถเกิด coupling ของ ^{13}C กับ ^1H ซึ่งทำให้สัญญาณอ่อนลงและแตกออกเป็นหลายฟีก ดังนั้นการวัดตำแหน่งฟีกในสเปกตรัม NMR ของ ^{13}C จึงต้องใช้เทคนิค off-resonance decoupling เพื่อทำให้อิทธิพลของโปรตอนลดลง นอกจากนี้ยังใช้เทคนิค pulse spectra และ fourier transform เพื่อทำให้สามารถแยกสัญญาณเรโซแนนซ์ให้มีความถูกต้องมากขึ้น [58-60]

ในการศึกษา สเปกตรัม NMR ค่า δ ณ ตำแหน่งของฟีกถูกกำหนดเป็นปริมาณสัมพันธ์กับตำแหน่งฟีกของสารมาตรฐานคือ tetramethylsilane ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) หรือ TMS โดยกำหนดให้ฟีกของ TMS ปรากฏ ณ δ เท่ากับ 0 ppm ใน ^1H -NMR ค่า δ จะอยู่ในช่วง 0-10 ppm ส่วน ^{13}C -NMR สเปกตรัมจะอยู่ในช่วง 0-250 ppm [62-64]

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค ^1H -NMR เพื่อวิเคราะห์หาอัตราส่วนโมลของมอนอเมอร์ต่างชนิดกันในพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ และใช้เทคนิค ^{13}C -NMR วิเคราะห์หาลักษณะการจัดลำดับของมอนอเมอร์ต่างๆ บนสายโซ่พอลิเมอร์ โดยเตรียมสารตัวอย่างในรูปของสารละลายที่มี CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย (พอลิเมอร์ 30-60 mg) ในขวดเล็กๆ ถ้าสารละลายที่ได้มีตะกอน กรองด้วยสำลี

ก่อนนำไปใส่หลอด NMR ปรับความสูงของสารละลายให้มีความสูงประมาณ 3.5-4 cm (รูปที่ 3.10) นำไปวิเคราะห์ด้วย NMR spectrometer (Bruker 400 MHz)



รูปที่ 3.10 หลอดบรรจุสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ เทคนิค NMR [65]

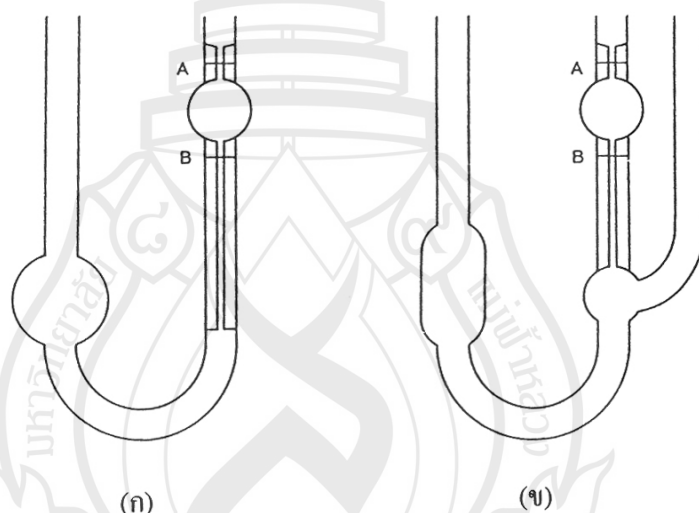
3.7.2 การหาความหนืดของสารละลายเจือจาง (Dilute-solution Viscometry)

การหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการประมาณค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับความสามารถของพอลิเมอร์ในการเพิ่มความหนืดของตัวทำละลายเฉพาะที่อุณหภูมิที่กำหนด โดยให้ข้อมูลที่สัมพันธ์กับขนาดของพอลิเมอร์ในสารละลายที่เป็นผลมาจากรูปร่างของสายโซ่ รูปร่างโมเลกุล ดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชัน และอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย [62,66] ในสารละลายเจือจางของพอลิเมอร์

โมเลกุลพอลิเมอร์อาจมีลักษณะขดกลม ยืดออก หรือเป็น random coil ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยากับตัวทำละลาย เมื่อพอลิเมอร์ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลาย และเกิดแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย ทำให้โมเลกุลเหล่านี้มีขนาดและรูปร่างไม่แน่นอน โมเลกุลพอลิเมอร์จะมีรูปร่างยืดออกเมื่ออยู่ในตัวทำละลายที่ดี แต่จะขดกลมในตัวทำละลายที่เลว สารละลายที่ใช้จึงจัดเป็น colloidal dispersions ที่มีการกระจายตัวของโมเลกุลในทางที่หน่วงการไหลของของเหลวที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดแรงเฉือน (shearing force) หรือความหนืดในของเหลวเพิ่มขึ้นแตกต่างกันเมื่อเทียบกับตัวทำละลายบริสุทธิ์ [32,68] ดังนั้นความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับปัจจัย

ต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของตัวทำละลาย ชนิดของพอลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ความเข้มข้นของสารละลาย และอุณหภูมิ ผลการทดลองทั่วไปมักเปรียบเทียบค่าความหนืดของสารละลายในตัวทำละลายชนิดเดียวกัน ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ การเปลี่ยนแปลงความหนืดจึงขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลเป็นหลัก ดังนั้นวิธีการวัดความหนืดของสารละลายจึงถูกนำไปใช้ในการหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้มีข้อดีคือทำได้ง่าย รวดเร็วและไม่แพง แต่มีข้อเสียคือน้ำหนักโมเลกุลที่ได้เป็นเพียงค่าประมาณ [68,69] เพราะขึ้นกับปัจจัยที่ต้องควบคุมหลายอย่าง

เครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่าความหนืดของสารละลาย เรียกว่า วิสโคมิเตอร์ ซึ่งมีอยู่หลายชนิดด้วยกัน แต่ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ (ostwald viscometer) และยูเบโลฮด์ วิสโคมิเตอร์ (ubbelohde viscometer) [32] ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 วิสโคมิเตอร์ชนิด (ก) ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ และ (ข) ยูเบโลฮด์ วิสโคมิเตอร์ [32]

วิสโคมิเตอร์ทั้งสองนี้มีหลักการที่คล้ายคลึงกัน คือ ใช้หาเวลาในการไหลของตัวทำละลายและสารละลายพอลิเมอร์ จากระดับ A ถึง B แต่จะแตกต่างกันตรงที่ปริมาตรของของเหลวที่ใช้ในออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ จะต้องใช้ปริมาตรเท่ากันทุกครั้ง ขณะที่ยูเบโลฮด์ วิสโคมิเตอร์ไม่จำเป็นต้องใช้ปริมาตรเท่ากัน [32,70] ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิสโคมิเตอร์ชนิดยูเบโลฮด์ สำหรับจับเวลาในการไหลของตัวทำละลายและสารละลายพอลิเมอร์และนำไปคำนวณหาความหนืด

การคำนวณหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ [68]

ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณความหนืดของสารละลายคือ เวลาของการไหลผ่านช่องแคบของหลอด (Capillary) วิสโคมิเตอร์เทียบกับตัวทำละลายบริสุทธิ์โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืด (η) และเวลาของการไหล (flow time, t) ของตัวทำละลายและสารละลายแสดงดังสมการ (3.3) – (3.4) ตามลำดับ

$$\eta_0 = A\rho_0 t_0 - B\rho_0/t_0 = A\rho_0 t_0 (1 - B/At_0^2) \quad (3.3)$$

$$\eta = A\rho t - B\rho/t = A\rho t (1 - B/At^2) \quad (3.4)$$

เมื่อ η_0 และ η คือ ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์และสารละลายพอลิเมอร์ ตามลำดับ

t_0 และ t คือ เวลาในการไหลของตัวทำละลายบริสุทธิ์และสารละลายพอลิเมอร์ ตามลำดับ

ρ_0 และ ρ คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์และสารละลายพอลิเมอร์ ตามลำดับ

A และ B คือ ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์แต่ละชนิดโดยขึ้นอยู่กับรูปทรงของแคปิลลารี

เนื่องจากในสารละลายเจือจางมากๆ ($\leq 1 \text{ g}/100\text{cm}^3$) ความหนาแน่นของสารละลาย (ρ) และความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (ρ_0) มีค่าเท่ากันโดยประมาณ ($\rho \approx \rho_0$) ทำให้ได้อัตราส่วนของความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ต่อความหนืดของตัวทำละลาย (η/η_0) หรือเรียกว่า ความหนืดสัมพัทธ์ (Relative viscosity, η_r) ดังนี้

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t(1 - B/At^2)}{t_0(1 - B/At_0^2)} \quad (3.5)$$

การเลือกใช้วิสโคมิเตอร์ที่ให้ค่าเวลาของการไหล t และ t_0 มากกว่า 100 วินาที ทำให้เทอม B/At^2 และ B/At_0^2 (kinetic energy correction) มีค่าน้อยมาก สามารถตัดทิ้งได้ จะได้

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.6)$$

หากพิจารณาเฉพาะค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากตัวถูกละลายที่เป็นพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่าความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ จะได้ค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นสุทธิ ในเทอมของ ความหนืดจำเพาะ (Specific viscosity, η_{sp}) ดังนี้

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (3.7)$$

ความหนืดจำเพาะของสารละลายขึ้นอยู่กับความเข้มข้น โดยมีสัดส่วนของความหนืดจำเพาะกับความเข้มข้น เรียกว่า ความหนืดรีดิวซ์ (Reduced viscosity, η_{red}) ดังนี้

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (3.8)$$

เมื่อ c เป็นความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์

ทั้งค่าของความหนืดสัมพัทธ์และความหนืดรีดิวซ์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ตามความสัมพันธ์ของสมการฮักกินส์ (Huggins equation) และสมการเครเมอร์ (Kraemer equation) ดังแสดงในสมการ (3.7) และ (3.8) ตามลำดับ

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (3.9)$$

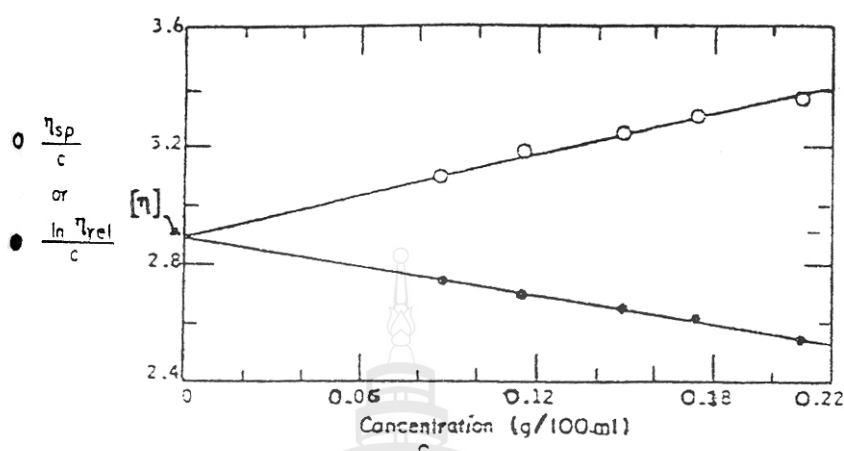
$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c = [\eta] + k''[\eta]^2c \quad (3.10)$$

เมื่อตัวแปรต่างๆ ในสมการของฮักกินส์และสมการของเครเมอร์ มีความหมายดังนี้

- c เป็นความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ในหน่วย g/dl
- k' และ k'' เป็นค่าคงที่สำหรับพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย ณ อุณหภูมิที่กำหนด โดยความสัมพันธ์ของค่าคงที่ทั้งสองเป็นดังสมการ $k' - k'' = 0.5$
- $[\eta]$ คือค่าความหนืดอินทรินสิก (intrinsic viscosity) และเมื่อสารละลายเจือจางมากๆ จะแสดงได้เป็นดังนี้

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_r)/c \quad (3.11)$$

ดังนั้นค่าความหนืดอินทรินสิก หาได้จากจุดตัด (Intercept) ที่ $c = 0$ ของกราฟที่พล็อตระหว่าง η_{sp}/c กับ c และกราฟที่พล็อตระหว่าง $(\ln \eta_r)/c$ กับ c ดังรูปที่ 3.12 ซึ่งเป็นค่าเฉพาะที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายและเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์



รูปที่ 3.12 กราฟแสดงการหาค่าความหนืดอินทรีนสิก [71]

จากสมการ (3.7) - (3.11) แสดงชนิดของความหนืดและความสัมพันธ์กับพารามิเตอร์ต่างๆ ซึ่งสรุปได้ดังตาราง 3.5

ตารางที่ 3.5 ชนิดของความหนืดและความสัมพันธ์กับพารามิเตอร์ต่างๆ

ชื่อสามัญ	ชื่อทางการ(IUPAC name)	สัญลักษณ์และสมการแสดงค่า
Relative viscosity	Viscosity ratio	$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$
Specific viscosity	-	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \approx (t - t_0)/t_0$
Reduced viscosity	Viscosity number	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$
Inherent viscosity	Logarithmic viscosity	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$
Intrinsic viscosity	Limiting viscosity number	$[\eta] = \eta_{sp}/c_c \rightarrow 0 = [(\ln \eta_r)/c]_c \rightarrow 0$

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดอินทรีนสิกกับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ ความหนืดอินทรีนสิก ($[\eta]$) ของสารละลายพอลิเมอร์ สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ($\bar{M}$) ตามสมการของ Mark-Houwink-Sakurada ดังนี้

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (3.12)$$

เมื่อ K และ a เป็นค่าคงที่สำหรับระบบพอลิเมอร์-ตัวทำละลาย-อุณหภูมิซึ่งแปรผันตามชนิดของตัวทำละลายและชนิดของพอลิเมอร์ แต่จะคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ปกติค่า a จะอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 1 และจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมีตัวทำละลายที่เกิดแรงกระทำกับพอลิเมอร์ได้ดี ส่วนค่า K มีแนวโน้มลดลงเมื่อค่า a เพิ่มขึ้น ในพอลิเมอร์ที่สายโซ่มีความยืดหยุ่นจะมีค่า a อยู่ในช่วง 0.5 ถึง 0.8 และมีค่า K อยู่ในช่วง 10^{-3} ถึง $10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ [69] ค่า K และ a หาได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง $\log[\eta]$ กับ $\log \bar{M}$ โดย Absolute method ที่ใช้เป็นมาตรฐานจะได้ค่า K และ a จากจุดตัดและความชันของกราฟ ตามลำดับ จากค่า K และ a ที่หาได้สามารถใช้คำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ตัวอย่างได้ต่อไป น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่หาได้โดยวิธีนี้มีชื่อเฉพาะว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยคิดจากความหนืด (Viscosity-average molecular weight, $\bar{M}_v$) [67-70,72] ซึ่งค่าความสัมพันธ์เชิงคณิตศาสตร์ดังสมการ (3.13)

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (3.13)$$

เมื่อ N_i คือ จำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ M_i
 และ a คือ เลขยกกำลังในสมการ Mark-Houwink-Sakurada

สำหรับพอลิเมอร์ที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (Polydisperse polymer) จะมีค่า $\bar{M}_v$ อยู่ระหว่าง $\bar{M}_n$ กับ $\bar{M}_w$ แต่ $\bar{M}_v$ มากกว่า $\bar{M}_n$

ในงานวิจัยนี้ ใช้วิสโคมิเตอร์ชนิดยูเบโลสัดต่อเข้ากับ Schott-Gerate AVs 300 Automatic Viscosity Measuring System โดยใช้ที่จับยึดวิสโคมิเตอร์ให้อยู่ในแนวตั้งฉาก และแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ เพื่อศึกษาหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย Chloroform ความเข้มข้นต่างๆ ดังตารางที่ 3.6 ความเข้มข้นละประมาณ 25 ml ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

การทดลองเริ่มจากการเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยชั่งพอลิเมอร์ตัวอย่างใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml ละลายด้วยคลอโรฟอร์มที่กลั่นและกรองแล้ว เขย่าจนพอลิเมอร์ละลายเป็นเนื้อเดียวกันหมด จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายพอลิเมอร์ ทำการวัดเวลาการไหลของตัวทำละลาย (t_0) โดยเทคลอโรฟอร์มใส่ลงในวิสโคมิเตอร์ที่สะอาด จนถึงระดับที่ทำเครื่องหมายไว้ นำวิสโคมิเตอร์ไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ เมื่อทำการวิเคราะห์

จดค่าที่ได้ใกล้เคียงกันที่สุด 3 ค่า โดยมีความคลาดเคลื่อนไม่เกินร้อยละ ± 0.2 นำค่ามาเฉลี่ยกัน จากนั้นเทตัวทำละลายออกจากวิสโคมิเตอร์ ใส่สารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่ำสุดลงไป แทน ทำการวัดเวลาการไหลของสารละลายพอลิเมอร์ (t) ขั้นตอนต่อไปคือ ถ้างวิสโคมิเตอร์ให้สะอาดด้วยตัวทำละลาย แล้วจึงเปลี่ยนเป็นสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นตามลำดับ บันทึกเวลาของการไหลที่ความเข้มข้นต่างๆ นำค่าที่ได้ไปคำนวณหาความหนืดต่อไป

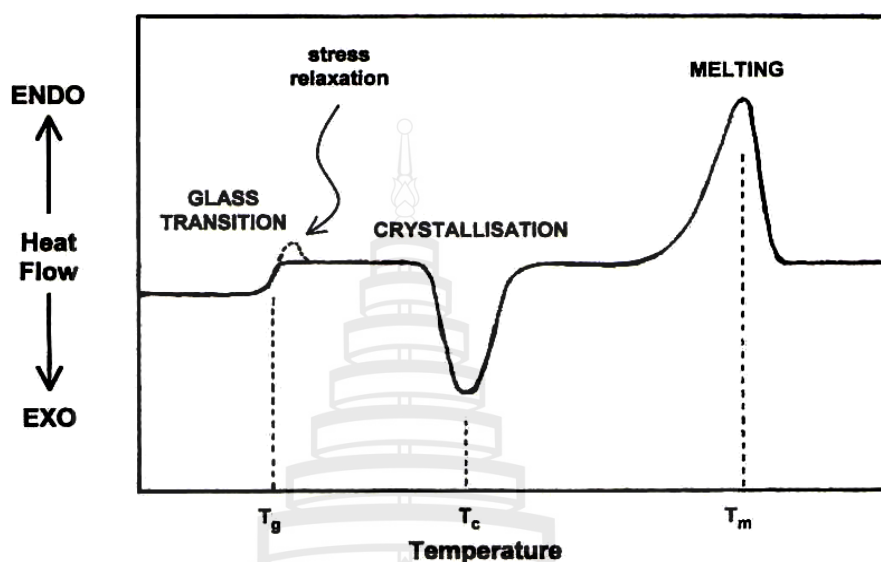
ตารางที่ 3.6 ความเข้มข้น และน้ำหนักพอลิเมอร์ที่ใช้ในการหาความหนืดด้วยเทคนิค Dilute-solution Viscometry

ความเข้มข้นของสารละลาย (%)	น้ำหนักพอลิเมอร์ (g)
0.2	0.05
0.4	0.10
0.6	0.15
0.8	0.20
1.0	0.25

3.7.3 ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งคัลลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

DSC เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Thermal transitions) ของพอลิเมอร์ เมื่อให้ความร้อนแก่สาร ณ อุณหภูมิต่างๆ ในทางปฏิบัติจะเป็นการวัดความแตกต่างของพลังงานที่ให้แก่สารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานหรือวัสดุเฉื่อยอ้างอิง (inert reference material) [69,72] เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ ซึ่งอาจเป็นการให้พลังงานความร้อนเข้าไป หรือปล่อยพลังงานออกมาจากสารตัวอย่างก็ได้ ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงนั้นว่าเป็นการดูดหรือคายความร้อน ผลการศึกษาแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่สารดูดเข้าไป หรือคายออกมาจากสารตัวอย่างกับอุณหภูมิ เรียกว่าเทอร์โมแกรมดังแสดงในรูปที่ 3.13 ในรูปนี้แสดงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของพอลิเมอร์ เช่น อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิของการเกิดผลึก (Crystallisation temperature, T_c) อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (Melting temperature, T_m) ซึ่งการ

เปลี่ยนแปลงนี้ขึ้นอยู่กับความเป็นผลึก และประวัติทางความร้อน (Thermal history) ของพอลิเมอร์ ที่ใช้ศึกษา



รูปที่ 3.13 เทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์ทั่วไป [75]

ผลจากการศึกษาทำให้ทราบถึงลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ เช่น อุนหภูมิเปลี่ยนสถานะ ซึ่งหาได้จากกราฟโดยตรง ความบริสุทธิ์ของสาร หาได้จากการพล็อตจากสมการ Van't Hoff (ดูภาคผนวก) และปริมาณผลึก ซึ่งสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ 3.14

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%}} \times 100\% \quad (3.14)$$

เมื่อ ΔH_m คือ ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกที่มีอยู่ในตัวอย่งนั้นๆ ซึ่งคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของการหลอมเหลว (Melting peak) ที่ T_m ในเทอร์โมแกรม DSC

$\Delta H_{m,100\%}$ คือ ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกในพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่มีความเป็นผลึก 100 %

แต่ปริมาณ $\Delta H_{m,100\%}$ จะหาได้ก็ต่อเมื่อเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถตกผลึกได้สมบูรณ์เท่านั้นซึ่งไม่ใช่กรณีทั่วไปของพอลิเมอร์ วิธีการนี้จึงต้องใช้ร่วมกับข้อมูลจากเทคนิคอื่น เช่น XRD ซึ่งไม่กล่าวในที่นี้ แต่ในงานวิจัยนี้จะใช้ข้อมูล ΔH_m บ่งชี้ปริมาณผลึกสัมพัทธ์ในพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่ใช้ศึกษาเท่านั้น กล่าวคือ สำหรับพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน เมื่อพบว่ามี ΔH_m สูงกว่า หมายถึงปริมาณผลึกมากกว่า ทั้งนี้เพราะต้องการความร้อนในปริมาณที่สูงกว่าในการหลอมผลึกที่มีอยู่ แต่อย่างไรก็ตาม ในบางกรณีผลึกสามารถเกิดขึ้นได้ในระหว่างการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ที่อุณหภูมิเหมาะสมเช่น T_c โดยคายความร้อนในการเกิดผลึก (ΔH_c) ซึ่งปรากฏเป็นพื้นที่บนกราฟของการเกิดผลึก (Crystallization) ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ในกรณีนี้ ปริมาณผลึกที่มีอยู่ก่อนในสารพอลิเมอร์ตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากผลต่างระหว่างความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกทั้งหมดที่ T_m กับความร้อนที่ใช้ในการเกิดผลึกที่ T_c นั่นคือ ปริมาณผลึกที่มีอยู่ก่อนเท่ากับ $\Delta H_m - \Delta H_c$ และปริมาณนี้เป็นประโยชน์ในการเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ตัวอย่างที่มีสมบัติต่างกัน

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Mettler DSC 822° สำหรับวิเคราะห์พอลิเมอร์ การเตรียมสารตัวอย่างทำโดย นำสารพอลิเมอร์มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ จนสามารถบรรจุลงในถาดอะลูมิเนียม แล้วนำไปชั่งน้ำหนักปริมาณ 3-5 mg จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยสภาวะดังข้างล่างนี้

Initial temperature	-20 °C
Final temperature	200 °C
Scanning rate	10 °C/min
Baseline status	yes
Load temperature	20 °C
N ₂ (High purity) flow rate	20 ml/min

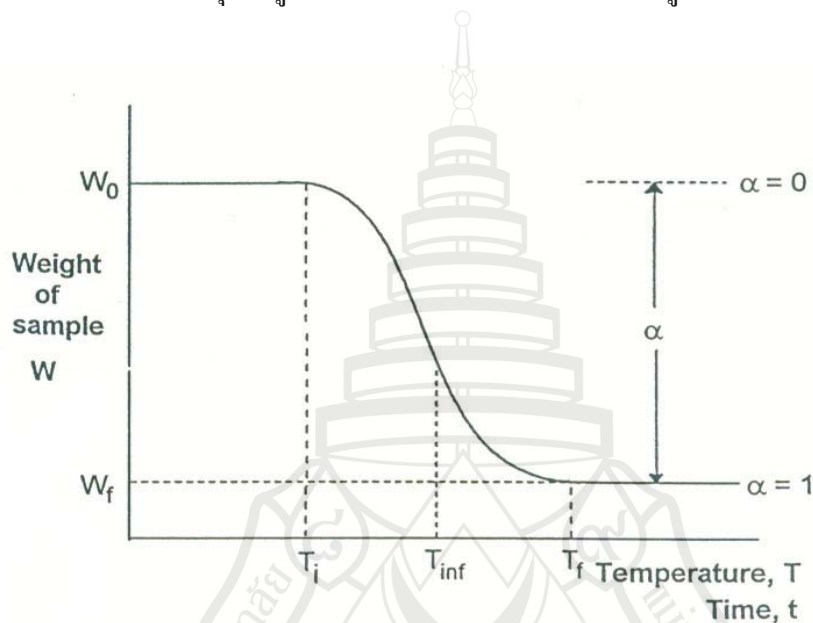
3.7.4 เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TG)

เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TG) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ศึกษาเกี่ยวกับความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) ของพอลิเมอร์ โดยการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของพอลิเมอร์เป็นฟังก์ชันกับเวลาหรืออุณหภูมิ เมื่อมีการควบคุมอุณหภูมิของสารตัวอย่างให้เป็นไปตามที่กำหนด [68,73]

โดยทั่วไปเทคนิคนี้แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ Isothermal thermogravimetry ซึ่งเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารที่สัมพันธ์กับเวลาที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ และ Non-isothermal Thermogravimetry หรือเรียกว่า Dynamic thermogravimetry ซึ่งเป็นการวัด

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร ที่สัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของเวลาและอุณหภูมิ ในขณะที่ควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ [74]

TG สามารถบันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นต่อเนื่องจากการกำจัดน้ำ (Dehydration) การเสื่อมสภาพ (Decomposition) และการออกซิเดชัน (Oxidation) ของพอลิเมอร์เทียบกับเวลาและอุณหภูมิได้โดยตรง โดยผลที่ได้แสดงในรูปของเทอร์โมแกรม ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 เทอร์โมแกรมTG เมื่อ W_0 เป็นน้ำหนักเริ่มต้นของสารตัวอย่าง
 W_f เป็นน้ำหนักสุดท้ายของสารตัวอย่าง
 W เป็นน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เวลาใด ๆ
 T_i เป็นอุณหภูมิที่เริ่มสูญเสียน้ำหนัก
 T_f เป็นอุณหภูมิเมื่อเกิดการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด
 $T_i - T_f$ เป็นช่วงอุณหภูมิระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก
 T_{inf} เป็นอุณหภูมิที่มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด
 α เป็นสัดส่วนของการสูญเสียน้ำหนัก

เทอร์โมแกรม TG จะแสดงลักษณะที่เฉพาะของพอลิเมอร์แต่ละชนิด กล่าวคือพอลิเมอร์ต่างชนิดกันจะมีความเสถียรต่อความร้อนต่างกัน และอาจแสดงการสลายตัวได้หลายขั้นตอน (รูปที่ 3.14 แสดงการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว) ดังนั้น TG จึงใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เพื่อจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ และ TG ยังสามารถใช้วิเคราะห์หาส่วนประกอบที่มีอยู่ใน

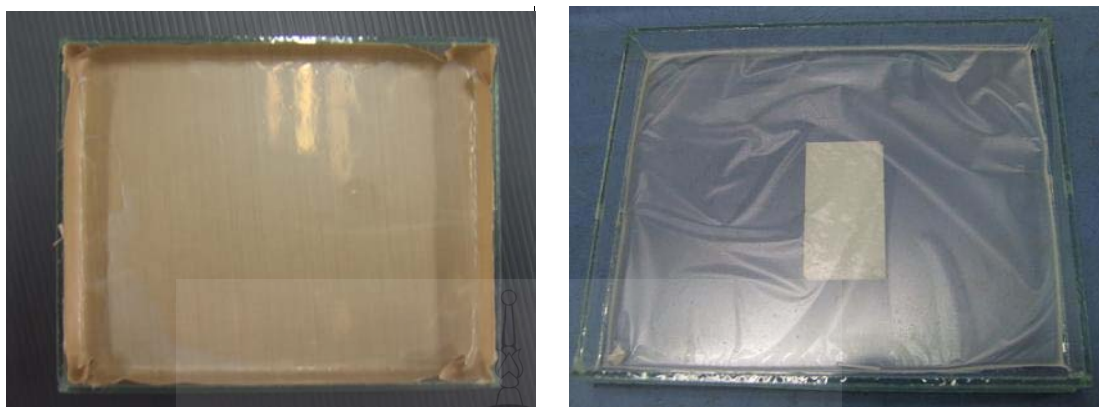
พอลิเมอร์ เช่น สารเติมแต่งต่างๆ เป็นต้น นอกจากนี้ เทอร์โมแกรม TG ยังให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องทางเทอร์โมไดนามิกส์ และกลไกของปฏิกิริยาต่างๆ รวมทั้งข้อมูลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์สุดท้ายของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Mettler Toledo TGA-SDTA 851° ในการศึกษาความเสถียรต่อความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยวิธี Non- isothermal thermogravimetry ซึ่งตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของพอลิเมอร์เทียบกับอุณหภูมิ โดยกำหนดสถานะที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างดังนี้

Initial temperature	50 °C
Final temperature	550 °C
Scanning rate	20 ° C/min
Baseline status	yes
Load temperature	25 °C
N ₂ (High purity) flow rate	20 ml/min

3.8 การขึ้นรูปแผ่นฟิล์ม

ในงานวิจัยนี้ใช้การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยวิธี Solvent casting โดยละลายพอลิเมอร์ประมาณ 0.5 g ในคลอโรฟอร์มให้มือน้ำหนักโดยรวมประมาณ 20 g เทสารละลายในแม่พิมพ์ ดังรูปที่ 3.15 ปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยจะได้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ ขนาด 12 cm × 6 cm นำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง เก็บแผ่นฟิล์มใน vacuum desiccator เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงกลต่อไป



รูปที่ 3.15 ลักษณะแม่พิมพ์ที่ใช้ในการทำ Solvent casting ของพอลิเมอร์

3.9 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ [75]

สมบัติเชิงกลของวัสดุใดๆ หมายถึง ความสามารถในการทนต่อแรงภายนอกที่มากระทำ เมื่อวัสดุถูกแรงภายนอกมากระทำจะเกิดแรงต้านขึ้นภายใน เพื่อให้ตัวของพอลิเมอร์เองอยู่ในสภาพที่สมดุล นั่นคือ ผลของแรงจากภายนอกที่มากระทำจะเท่ากับแรงที่ต่อต้านจากวัสดุนั้น เมื่อมีแรงภายนอกมากระทำจะส่งผลให้เกิดความเค้นและความเครียดภายในวัสดุ เช่นในกรณีความสามารถในการทนแรงดึง (Tensile property) เมื่อมีแรงมาดึงวัสดุ วัสดุจะยืดออกตามแนวแรงดึงจนกว่าจะไม่สามารถทนแรงดึงได้ วัสดุก็จะขาดออกเป็นต้น ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลสามารถใช้ตรวจสอบความเหมาะสมในการนำวัสดุไปใช้งานด้านต่างๆ ได้ และใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุให้มีสมบัติดีขึ้นต่อไป

ความเค้น (Stress, σ) หมายถึง แรงต้านทานภายในวัสดุ ที่พยายามต้านทานแรงภายนอกที่มากระทำต่อพื้นที่หน้าตัดของวัสดุเพื่อไม่ให้แตกหักเสียหาย ดังนั้นความเค้นจึงสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 3.15

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.15)$$

เมื่อ F คือ ค่าของแรง (load) และ A คือ พื้นที่หน้าตัดหรือพื้นที่ของวัสดุที่ตั้งฉากกับทิศของแรงนั้น ความเค้นจึงมีหน่วยเป็น นิวตัน/ตร.ม. (N/m^2) หรือ ปาสคาล(Pascal, Pa) ในระบบ SI Unit

ความเครียด (Strain, ϵ) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุเมื่อวัสดุได้รับแรงกระทำจากภายนอกเพื่อตอบสนองต่อแรงกระทำนั้นๆ เช่น เมื่อวัสดุถูกดึงจากความยาวเริ่มต้น L_0 วัสดุจะยืดออกและความยาวเปลี่ยนไปเป็น L ความยาวที่เปลี่ยนแปลงไปคือ $\Delta L = L - L_0$ ดังนั้นความเครียด (tensile strain) ของวัสดุ จะเขียนได้ดังสมการที่ 3.16

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.16)$$

ความเครียดอาจแสดงค่าเป็นเปอร์เซ็นต์ซึ่งเรียกว่า Extension หรือ percentage strain ดังสมการที่ 3.17

$$\text{Extension} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\% \quad (3.17)$$

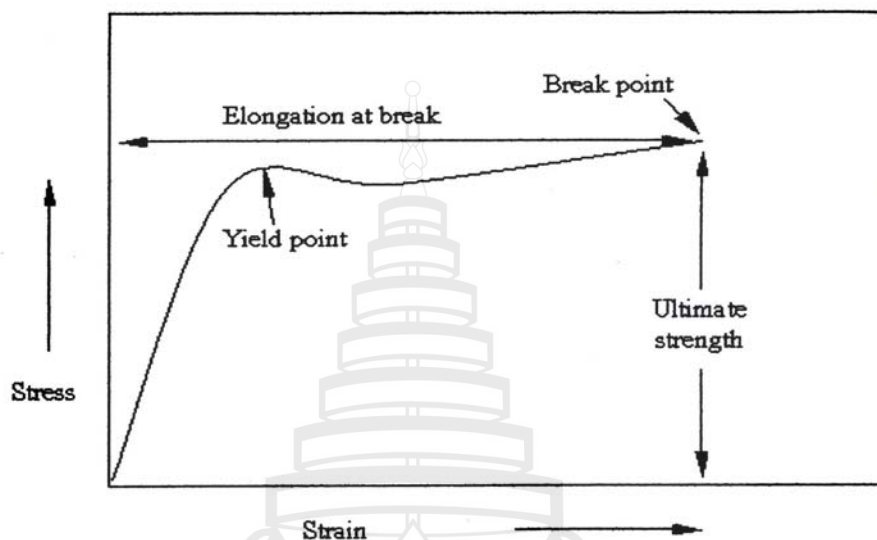
มอดูลัสของยัง (Young's modulus, E) หมายถึง อัตราส่วนของความเค้นกับความเครียด เมื่อความเค้นสัมพันธ์โดยตรงกับความเครียด แสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ 3.18

$$E = \frac{\text{stress}}{\text{strain}} \quad (3.18)$$

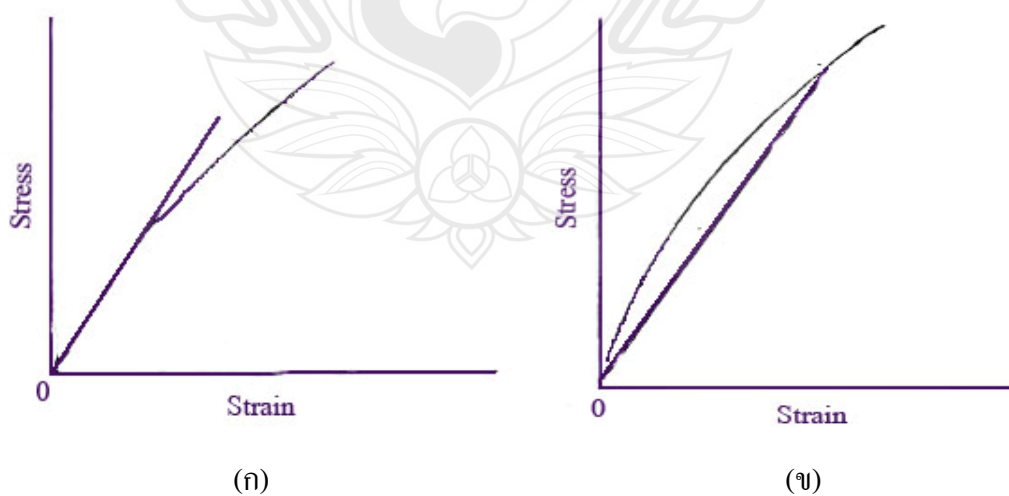
$$= \frac{\sigma}{\epsilon}$$

ค่า E แสดงถึงความแข็ง (Stiffness) ของวัสดุ ซึ่งเป็นความสามารถในการต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือเสถียรภาพของวัสดุนั้นเอง รูปที่ 3.16 แสดงผลการทดสอบความสามารถในการต้านทานแรงดึงของวัสดุพอลิเมอร์บางชนิด ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (Stress-strain curve) จะเห็นได้ว่าความเค้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเครียดในบริเวณเริ่มต้น ซึ่งแสดงถึงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เป็นลักษณะยืดหยุ่น (Elastic) ดังนั้นในบริเวณดังกล่าวจึงนิยามหาค่ามอดูลัสของยัง (E) เพื่อเป็นข้อมูลในการประยุกต์วัสดุพอลิเมอร์นั้นๆ การหาค่า E ของวัสดุพอลิเมอร์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น initial tangent modulus ซึ่งหาได้จากความชัน (slope) เริ่มต้นของเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด และ secant modulus คำนวณหาได้จากความชัน

ของเส้นที่ลากจากจุดกำเนิดถึง ϵ ค่าหนึ่งที่กำหนดซึ่งอาจเป็น 1% strain ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการนำวัสดุนั้นๆ ไปใช้งาน ดังแสดงในรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.16 เส้นโค้งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (stress – strain curve) ของวัสดุพอลิเมอร์บางชนิด เมื่อวัสดุถูกดึงยืด [79]

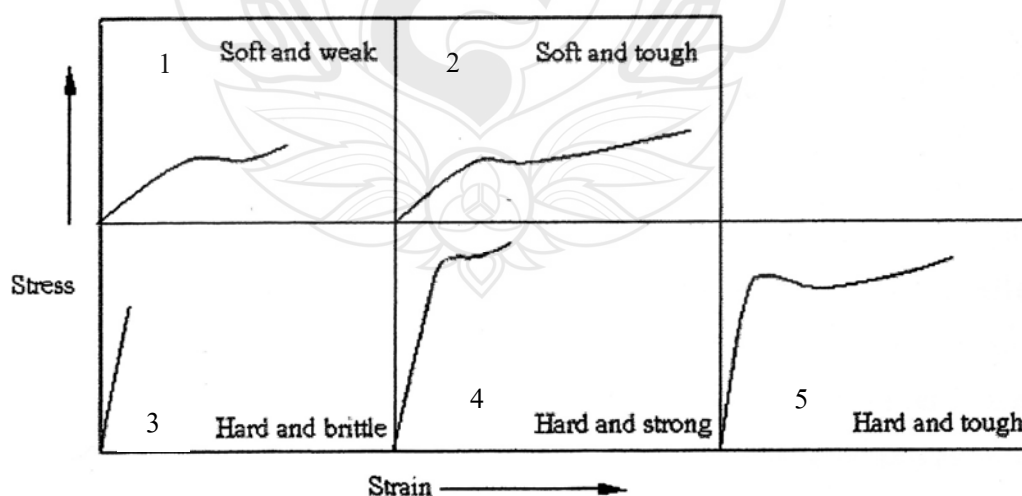


รูปที่ 3.17 วิธีการหา modulus แบบ (ก) initial tangent modulus และ (ข) secant modulus [79]

โดยทั่วไปพฤติกรรมเชิงกลของพอลิเมอร์มีความแตกต่างกันได้มาก สามารถดูได้จากลักษณะของเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด ที่ทดสอบได้ ดังรูปที่ 3.18 ซึ่งแสดงกราฟความเค้น-ความเครียด 5 ลักษณะ ดังคำอธิบายข้างล่างนี้

1. เป็นลักษณะของวัสดุที่อ่อนและไม่แข็งแรง (Soft, weak) เพราะความเค้นและความเครียดที่จุดขาดต่ำ ความชันของเส้นกราฟไม่มากนัก (มอดุลัสต่ำ)
2. เป็นลักษณะของวัสดุที่อ่อนและเหนียว (Soft, tough) เพราะเมื่อได้รับความเค้นเพียงเล็กน้อยก็สามารถยืดได้มาก (มอดุลัสต่ำ) แต่ที่ขาดความเครียดสูง ทำให้มีพื้นที่ใต้กราฟสูง
3. เป็นลักษณะของวัสดุที่แข็งและเปราะ (Hard, brittle) เพราะความเค้นที่จุดขาดมีค่าสูง แต่ความเครียดที่จุดขาดต่ำมาก และความชันของกราฟสูง (มอดุลัสสูง)
4. เป็นลักษณะของวัสดุที่แข็งและแข็งแรง (Hard, strong) เพราะสามารถทนความเค้นได้สูงมากแต่มีความเครียดต่ำ และความชันของกราฟสูงมาก (มอดุลัสสูง) จากคำอธิบายกราฟพบว่าคล้ายกับวัสดุที่แข็ง และเปราะแต่มีพื้นที่ใต้กราฟที่สูงกว่า
5. เป็นลักษณะของวัสดุที่ทั้งแข็งและเหนียว (Hard, tough) เพราะทนความเค้นได้สูงมาก รวมทั้งมีความเครียดสูงมากด้วย (มอดุลัสสูง) และมีพื้นที่ใต้กราฟสูงมาก

พื้นที่ใต้กราฟความเค้น-ความเครียด บอกถึงความสามารถของวัสดุในการดูดกลืนพลังงานไว้ได้มากน้อยเพียงใดก่อนเกิดการแตกหัก ยิ่งพื้นที่ใต้กราฟมากแสดงว่าวัสดุมีความเหนียว (Toughness) มาก ดังนั้นความเหนียวจะเป็นการวัดพลังงานที่ใช้ในการทำให้วัสดุเกิดการแตกหัก จึงต่างจากความแข็งแรง ซึ่งเป็นการวัดความเค้นที่ใช้ในการทำให้วัสดุเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือแตกหัก



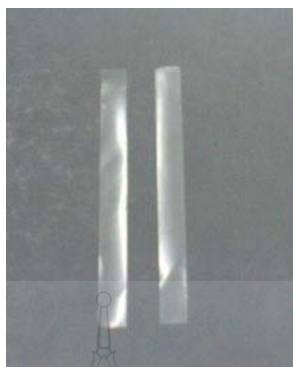
รูปที่ 3.18 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดแสดงพฤติกรรมเชิงกลของพอลิเมอร์ในลักษณะต่างๆ กัน [76]

ลักษณะดังกล่าวข้างต้นนี้อาจปรากฏในพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันได้ ถ้าเงื่อนไขในการทดสอบแตกต่างกัน สมบัติดังกล่าวสามารถสรุปเพื่อแสดงความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลกับค่าที่ได้จากการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 ความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์กับค่าที่ได้จากการทดลอง [77]

Characteristics of Stress-Strain Curve				
Description of Polymer	Modulus	Yield Stress	Ultimate Strength	Elongation at Break
Soft, weak	Low	Low	Low	Moderate
Soft, tough	Low	Low	Moderate	High
Hard, brittle	High	None	Moderate	Low
Hard, strong	High	High	High	Moderate
Hard, tough	High	High	High	High

ในงานวิจัยนี้ ได้นำแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในหัวข้อ 3.8 มาตัดเป็นชิ้นให้มีขนาด 1×10 cm (รูปที่ 3.19 (ก)) วัดความหนาของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ด้วยไมโครมิเตอร์ (Micrometer) ที่มีความละเอียด 0.001 mm แล้วนำมาทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal mechanical testing machine (รูปที่ 3.19 (ข)) ใช้ grips หนีบปลายทั้งสองด้านของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ให้แน่นพอดีเพื่อไม่ให้หลุด ที่ระยะ initial gauge length (ระยะห่างระหว่าง grips ก่อนทดสอบ) 50 mm ดังแสดงในรูปที่ 3.19 (ค) ดึงแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ด้วยอัตราเร็ว 100 mm/min ในบรรยากาศห้องทดลองที่อุณหภูมิ 25°C (ASTM: D 882)



(ก)



(ข)



พอลิเมอร์ตัวอย่าง

(ค)

รูปที่ 3.19 (ก) แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์สำหรับทดสอบสมบัติเชิงกล
 (ข) เครื่อง Universal mechanical testing machine
 (ค) รูปขยายบริเวณแผ่นพอลิเมอร์ตัวอย่าง

บทที่ 4

ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์แอล-แลคไทด์

แอล-แลคไทด์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะมีลักษณะเป็นผลึกสีขาวอมน้ำตาล (รูปที่ 4.1) เมื่อนำมาตกผลึกใหม่ (Recrystallisation) 3-4 ครั้ง จะได้ผลึกรูปเข็ม สีขาว (รูปที่ 4.2) และเมื่อนำแอล-แลคไทด์ที่ผ่านการกรองและอบตามสถานะในหัวข้อ 3.5 ไปวิเคราะห์หาร้อยละของความบริสุทธิ์ โดยใช้เครื่อง DSC พบว่าได้ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.91 ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 ซึ่งใช้หลักการ Van't Hoff (ดูภาคผนวก ก) ในการคำนวณ

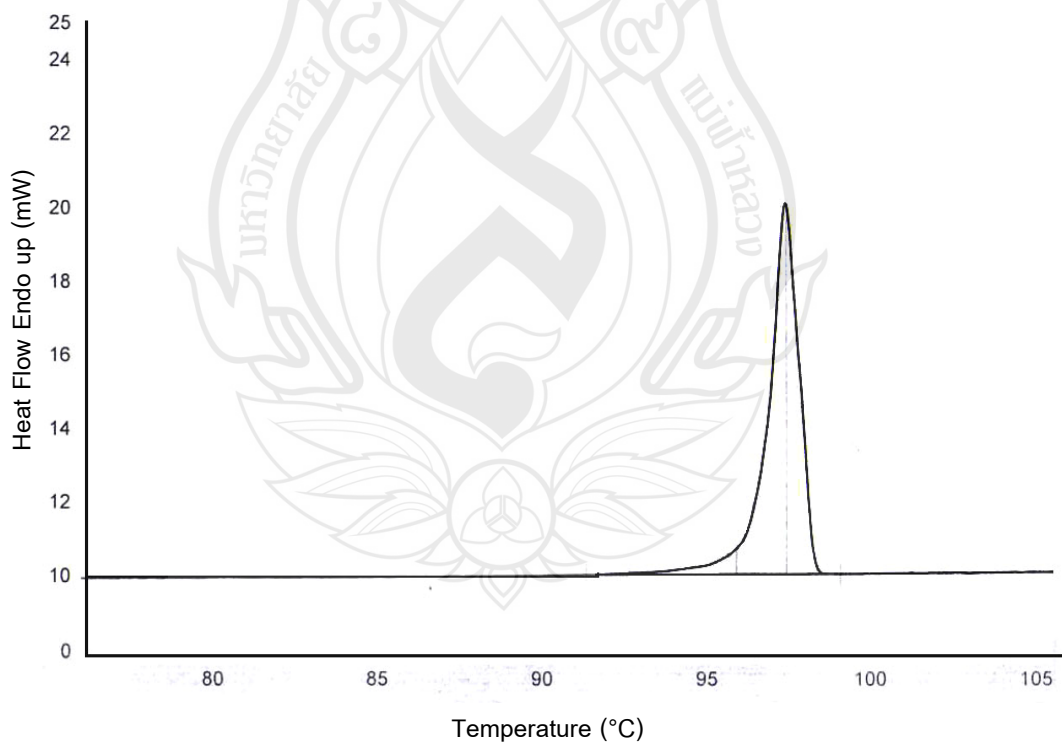
การสังเคราะห์แอล-แลคไทด์ในแต่ละครั้งนั้น จะได้ความบริสุทธิ์แตกต่างกัน ขึ้นกับสถานะแวดล้อม เช่น ความชื้น ซึ่งถ้าความบริสุทธิ์ของ แอล-แลคไทด์น้อยกว่าร้อยละ 99.5 สามารถแก้ไขได้โดยนำแอล-แลคไทด์ไปตกผลึกใหม่ ความบริสุทธิ์จะเพิ่มขึ้น



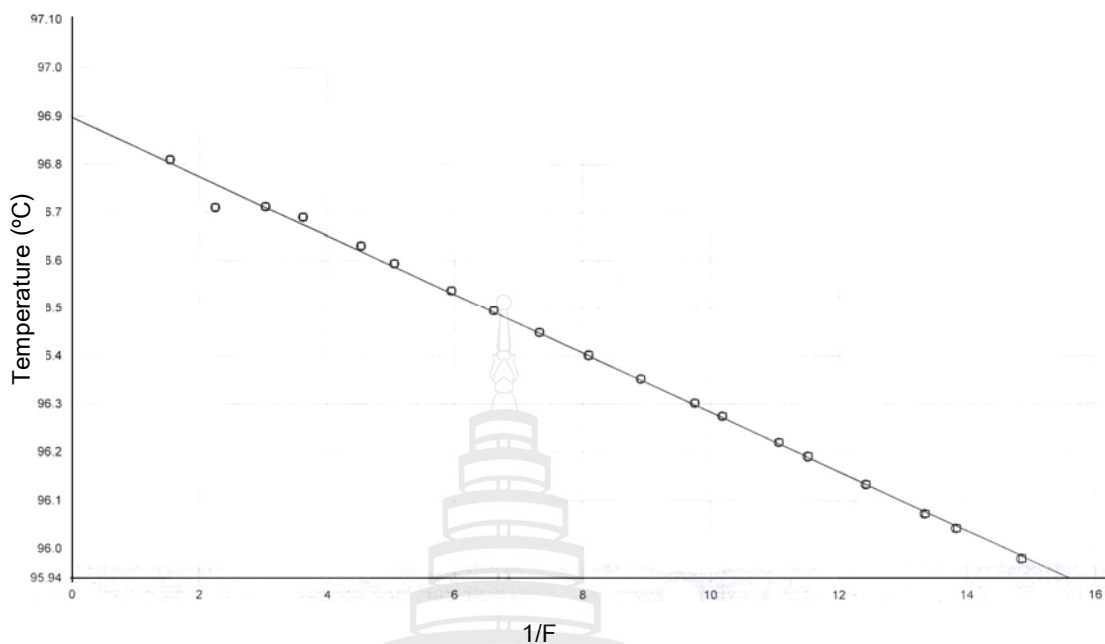
รูปที่ 4.1 ลักษณะผลึกของแอล-แลคไทด์ ที่สังเคราะห์ได้ก่อนนำไปทำให้บริสุทธิ์



รูปที่ 4.2 ลักษณะผลึกของแอล-แลคไทด์ ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ 3-4 ครั้ง



รูปที่ 4.3 เทอร์โมแกรม DSC ของแอล-แลคไทด์ ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 3-4 ครั้ง
ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.91



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของแอล-แลคไทด์โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff

4.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์

จากการสังเคราะห์ตามสถานะในข้อที่ 3.6 จะได้พอลิเมอร์ และ โคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางกายภาพดังตารางที่ 4.1 และแสดงตัวอย่างลักษณะทางกายภาพของ PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ได้ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ผลการสังเคราะห์และลักษณะทางกายภาพของ PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนต่างกัน

พอลิเมอร์	ลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้
PLL	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อนมีลักษณะแข็งเปราะ
P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀)	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะแข็งเปราะ
P(LL-co-20%PEG ₄₀₀₀)	
P(LL-co-30%PEG ₄₀₀₀)	

ตารางที่ 4.1 ผลการสังเคราะห์และลักษณะทางกายภาพของ PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนต่างกัน (ต่อ)

พอลิเมอร์	ลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้
P(LL-co-40%PEG ₄₀₀₀)	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะแข็งเปราะ
P(LL-co-50%PEG ₄₀₀₀)	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะเป็นไขคล้ายเทียนไข
P(LL-co-10%PEG ₆₀₀₀)	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อนมีลักษณะแข็งเปราะ
P(LL-co-20%PEG ₆₀₀₀)	
P(LL-co-30%PEG ₆₀₀₀)	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะแข็งเหนียวเล็กน้อย
P(LL-co-40%PEG ₆₀₀₀)	
P(LL-co-50%PEG ₆₀₀₀)	
P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อนมีลักษณะแข็งเปราะ
P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	
P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀)	เป็นของแข็งสีขาวขุ่นจับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะแข็งเหนียวเล็กน้อย
P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀)	
P(LL-co-50%PEG ₈₀₀₀)	



รูปที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพของ PLL



รูปที่ 4.6 ลักษณะทางกายภาพของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀)

4.3 การวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์

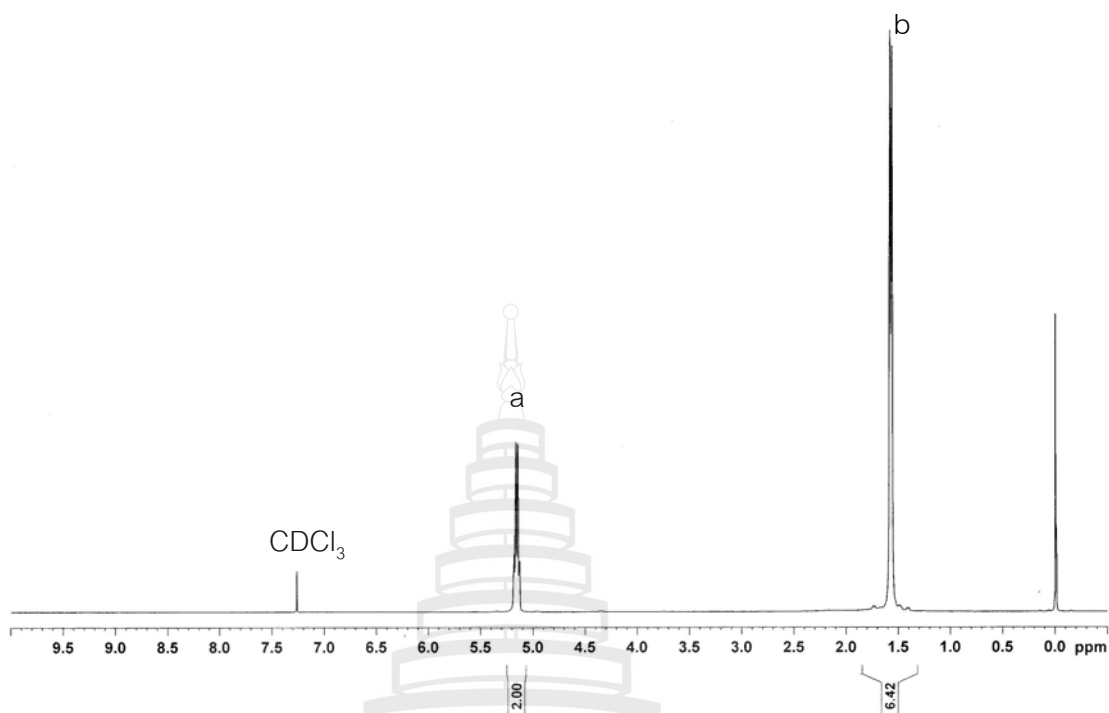
4.3.1 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการวิเคราะห์พอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคเอ็นเอ็มอาร์ ความถี่ 400 MHz ได้ผลการทดลองดังนี้

1. การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR

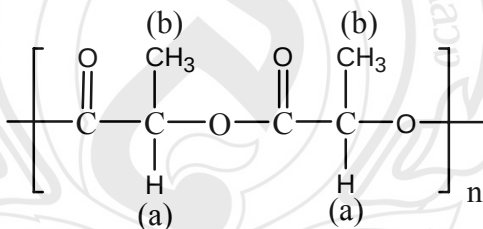
การศึกษาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างพอลิเมอร์โดยการพิจารณาสเปกตรัมของ ¹H-NMR จะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ เนื่องจากพื้นที่ใต้พีคจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับจำนวนของโปรตอนที่เกี่ยวข้อง (Relative peak intensity) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของ P(LL-co-PEG) แสดงในตารางที่ 4.5

ข้อมูลและสเปกตรัม ¹H-NMR ของ P(LL-co-PEG) แต่ละตัวแสดงดังรูปที่ 4.8-4.14 และตารางที่ 4.3-4.4 โดยมีสเปกตรัม ¹H-NMR ของ PLL เป็นพอลิเมอร์อ้างอิง (รูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.2) ดังนี้

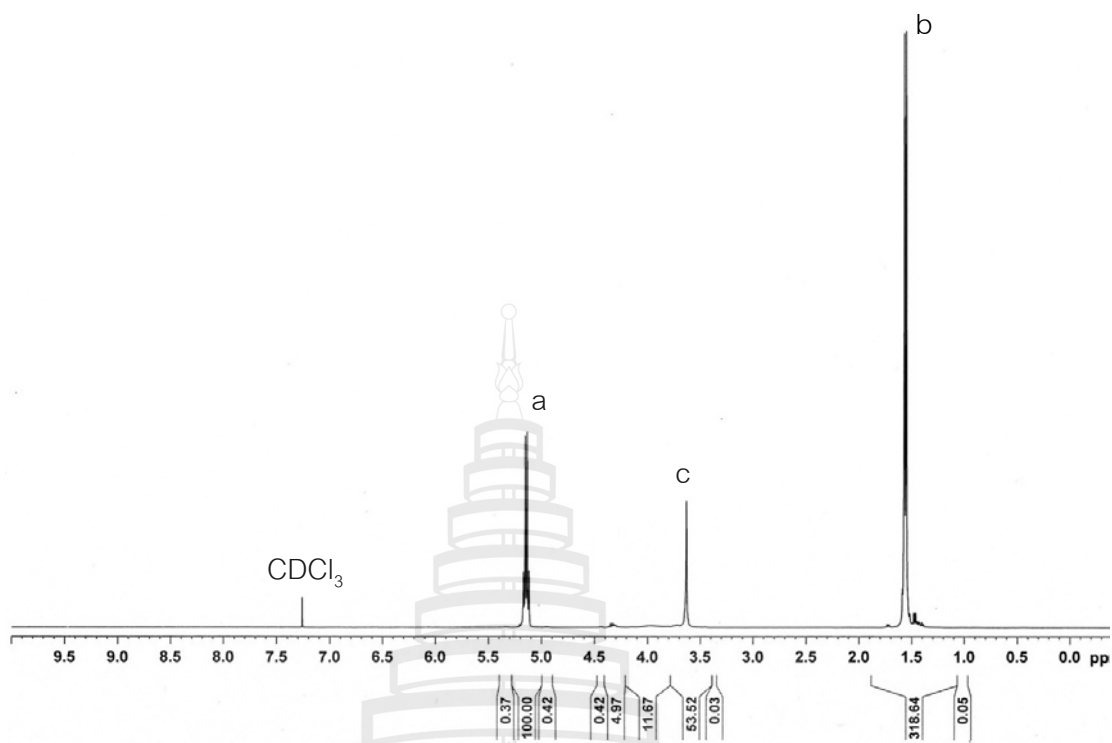


รูปที่ 4.7 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ PLL ใน CDCl_3

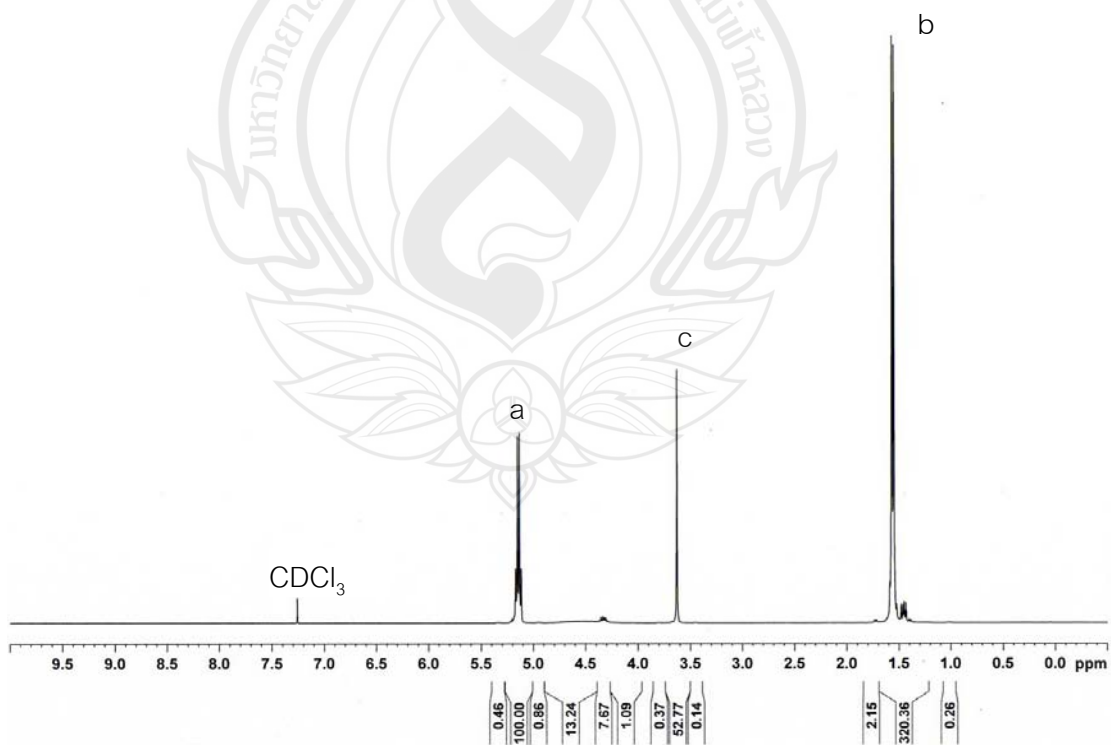
ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้เกิดสเปกตรัม ^1H -NMR ความถี่ 400 MHz ของ PLL



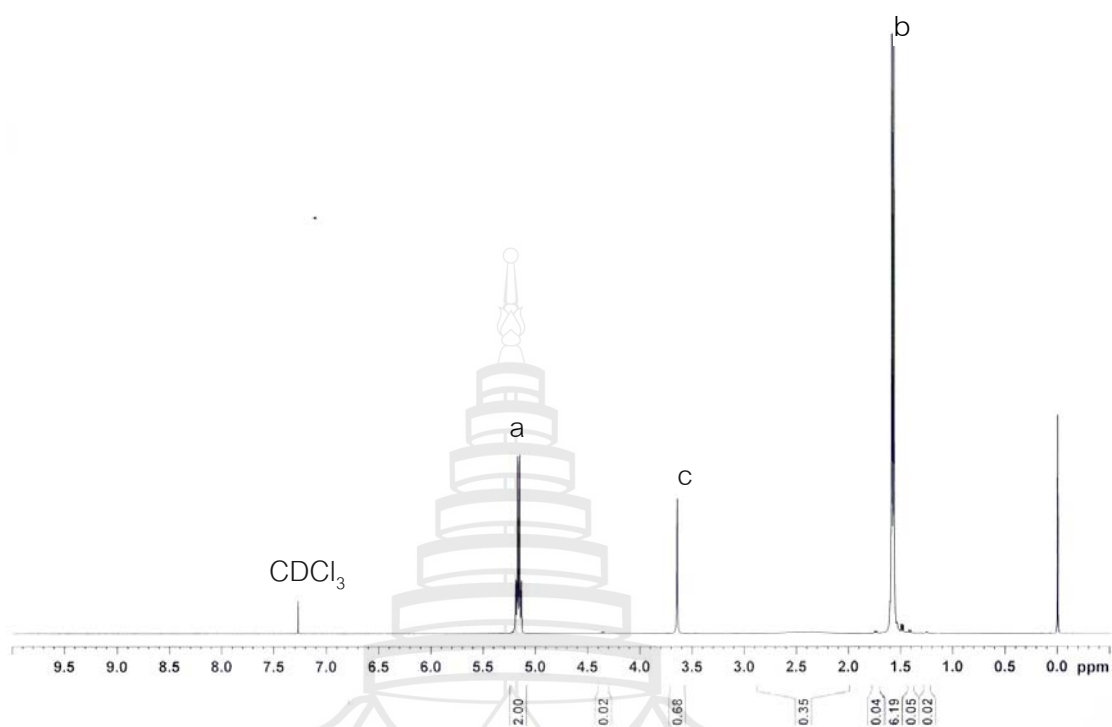
Proton Assignment	Chemical shift δ (ppm)	Relative Peak Intensity
a (quartet)	5.15	100.00
b (doublet)	1.58	321.00



รูปที่ 4.8 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-20%PEG₄₀₀₀) ใน CDCl_3

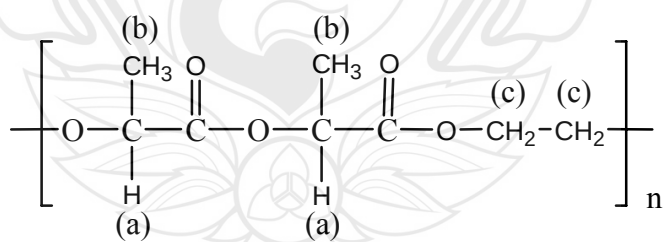


รูปที่ 4.9 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-20%PEG₆₀₀₀) ใน CDCl_3



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) ใน CDCl_3

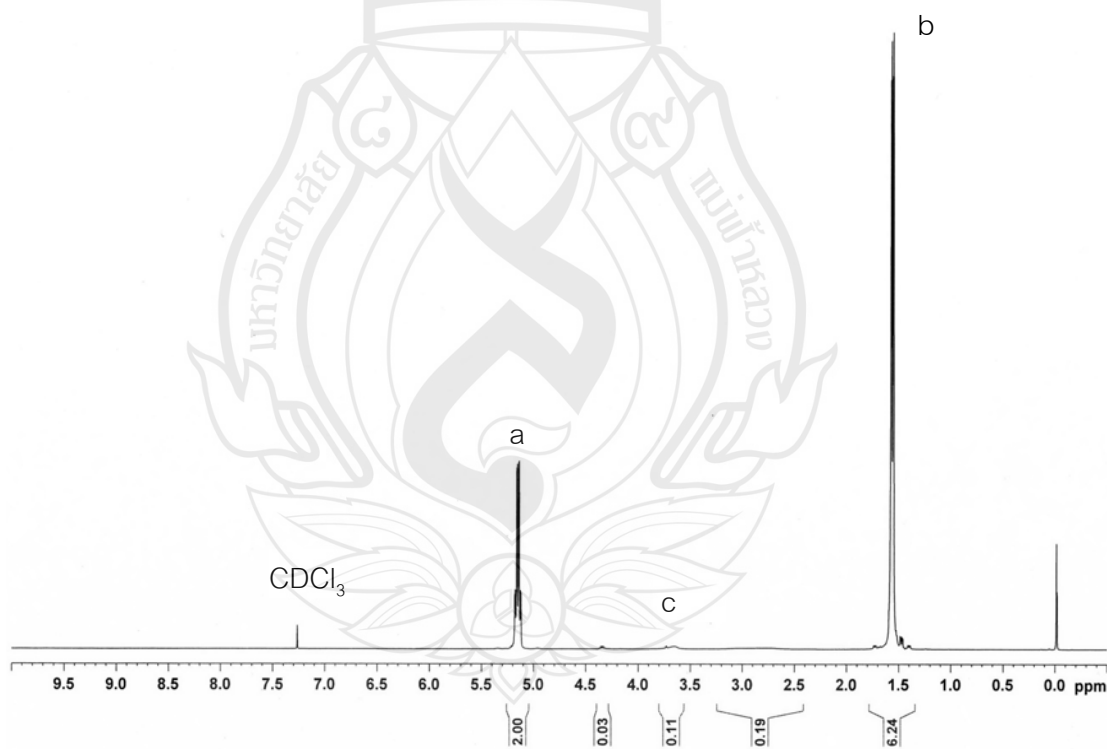
ตารางที่ 4.3 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้ฟิกส์เปกตรัม ^1H -NMR ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-20%PEG₄₀₀₀) P(LL-co-20%PEG₆₀₀₀) และ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)



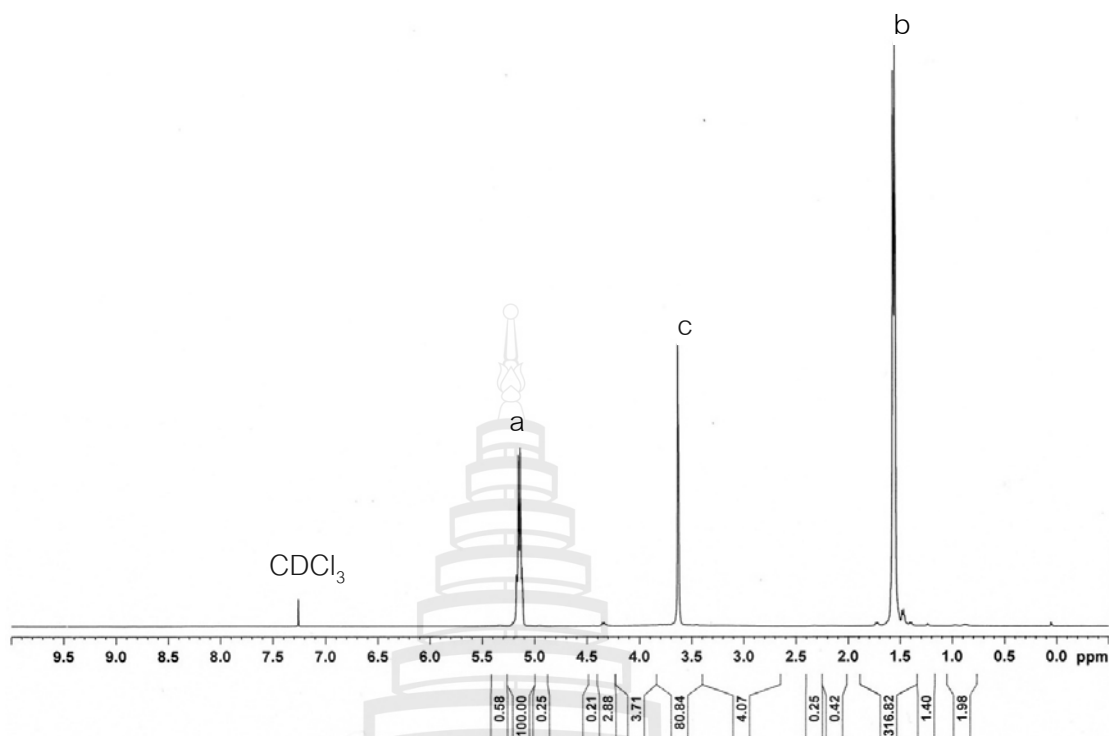
Polymer	Proton	Chemical shift δ	Relative Peak
	Assignment	(ppm)	Intensity
P(LL-co-20%PEG ₄₀₀₀)	a	5.17	100.00
	b	1.56	318.64
	c	3.64	53.52

ตารางที่ 4.3 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้เกิดสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-20%PEG₄₀₀₀) P(LL-co-20%PEG₆₀₀₀) และ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) (ต่อ)

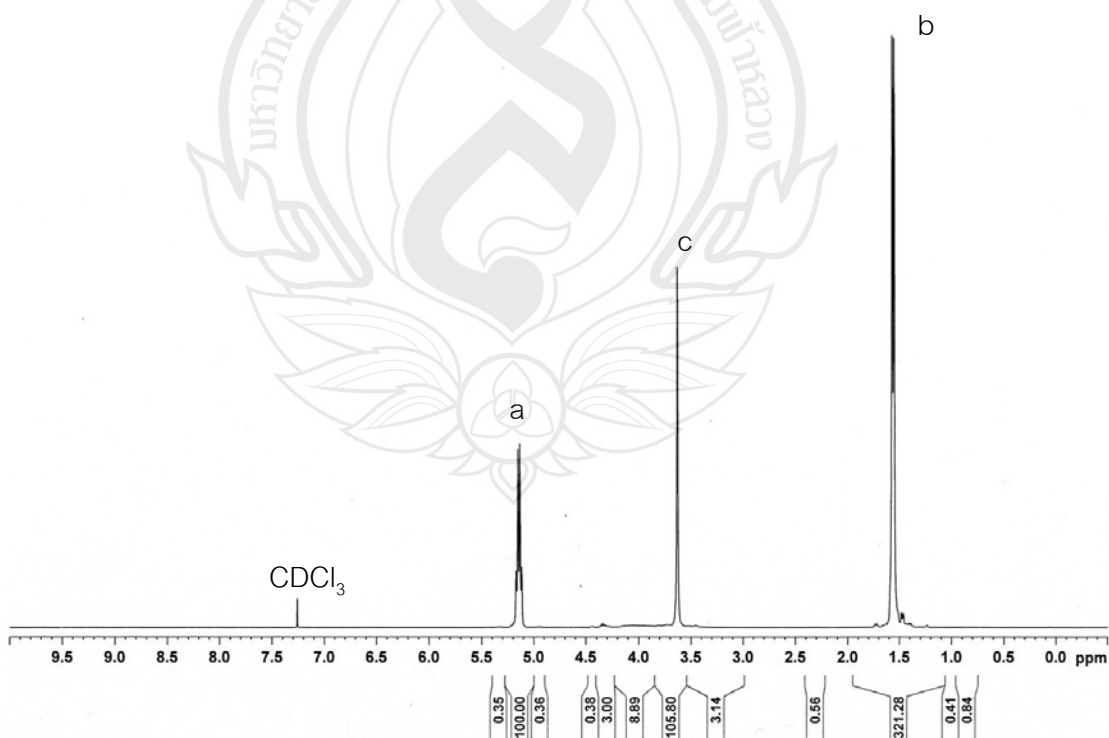
Polymer	Proton	Chemical shift δ	Relative Peak
	Assignment	(ppm)	Intensity
P(LL-co-20%PEG ₆₀₀₀)	a	5.16	100.00
	b	1.57	320.36
	c	3.63	52.77
P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	a	5.15	100.00
	b	1.54	309.50
	c	3.64	34.00



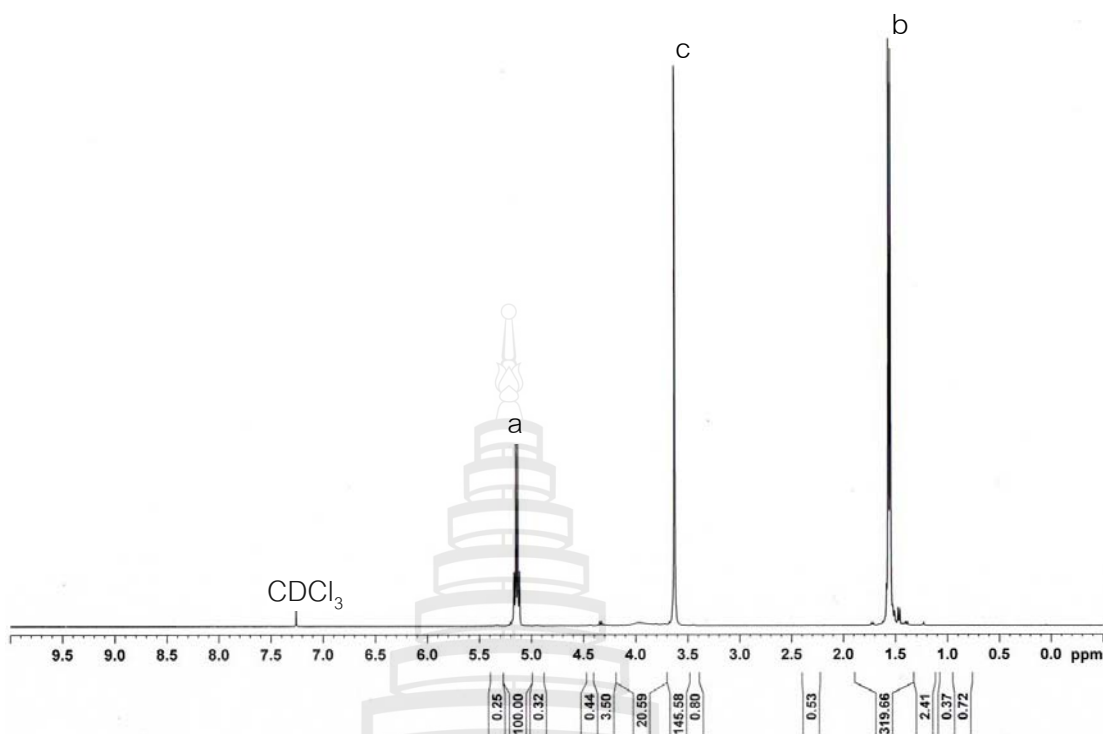
รูปที่ 4.11 สเปกตรัม 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ ของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) ใน CDCl_3



รูปที่ 4.12 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-30%PEG₈₀₀₀) ใน CDCl_3

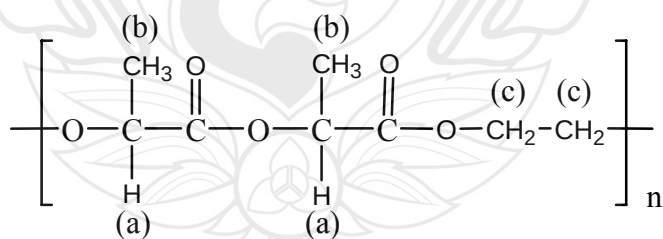


รูปที่ 4.13 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀) ใน CDCl_3



รูปที่ 4.14 สเปกตรัม 400 MHz ^1H -NMR ของ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀) ใน CDCl_3

ตารางที่ 4.4 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้ฟีกสเปกตรัม ^1H -NMR ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) P(LL-co-30%PEG₈₀₀₀) P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀) และ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀)



Polymer	Proton Assignment	Chemical shift δ (ppm)	Relative Peak Intensity
P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	a	5.16	100.00
	b	1.52	312.00
	c	3.66	5.50

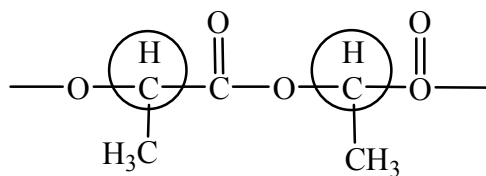
ตารางที่ 4.4 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) P(LL-co-30%PEG₈₀₀₀) P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀) และ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀) (ต่อ)

Polymer	Proton Assignment	Chemical shift δ (ppm)	Relative Peak Intensity
P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀)	a	5.17	100.00
	b	1.56	316.82
	c	3.64	80.84
P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀)	a	5.16	100.00
	b	1.56	321.28
	c	3.64	105.80
P(LL-co-50%PEG ₈₀₀₀)	a	5.17	100.00
	b	1.56	319.66
	c	3.63	145.58

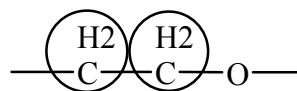
การหาค่าประกอบของ P(LL-co-PEG) ทำได้โดยการคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของ methine proton ใน lactyl unit ของแอล-แลคไทด์ (ตำแหน่ง a) ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta = 5.2$ ppm และ methylene proton ใน ethylene oxide unit ของ PEG (ตำแหน่ง c) ที่ปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta = 3.6$ ppm เนื่องจากโปรตอนเหล่านี้แสดงพีคใน $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมที่บ่งบอกตำแหน่งได้ชัดเจน และไม่ซ้อนทับกับโปรตอนอื่น โดยจะพิจารณาเฉพาะโปรตอนที่อยู่บนสายโซ่หลักเท่านั้น เนื่องจาก relative peak intensity ของโปรตอนที่บริเวณปลายสายโซ่ถือว่ามีย่านน้อยมาก และมีแนวโน้มที่จะซ้อนทับกับพีคข้างเคียงอื่นๆ ทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณทำได้ยาก

ตัวอย่างการคำนวณ

จากรูปที่ 4.7 และข้อมูลสเปกตรัมในตารางที่ 4.3 ซึ่งเป็นข้อมูลจากสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ P(LL-co-PEG) ที่มีสัดส่วน LL : PEG₄₀₀₀ = 80 : 20 นำมาพิจารณาดังนี้



:



Relative peak intensity ของ

methine proton

(2 protons / LL)

$$\frac{100}{2}$$

50.00

Relative peak intensity ของ

methylene proton

(4 proton / ethylene oxide unit)

$$\frac{53.52}{4}$$

13.38

คิดเป็นร้อยละ $\frac{50 \times 100}{50 + 13.38}$

78.89

ดังนั้น องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ คือ

$$\text{LL} : \text{PEG}_{4000} = 78.89 : 21.11 \quad (\text{mol}\%)$$

21.11

ในการคำนวณหาองค์ประกอบของ P(LL-co-PEG) อื่นๆ ที่มีการแปรผันทั้งสัดส่วนของแอล-แลคไทด์ ต่อ PEG และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่ใช้ สามารถคำนวณได้โดยใช้วิธีเดียวกัน โดยใช้ข้อมูลในตารางที่ 4.3-4.4 และแสดงผลการคำนวณในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณหาองค์ประกอบของ P(LL-co-PEG) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ โดยเปรียบเทียบกับองค์ประกอบของโคมอนอเมอร์เริ่มต้น

โคพอลิเมอร์	องค์ประกอบของ โคมอนอเมอร์เริ่มต้น (mol%) LL : PEG	องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ที่ได้ จากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ (mol%) LL : PEG
P(LL-co-20%PEG ₄₀₀₀)	80 : 20	78.89 : 21.11
P(LL-co-20%PEG ₆₀₀₀)	80 : 20	79.12 : 20.88
P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	80 : 20	85.47 : 14.53

ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณหาองค์ประกอบของ P(LL-co-PEG) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย ^1H -NMR โดยเปรียบเทียบกับองค์ประกอบของ โคมอนอเมอร์เริ่มต้น (ต่อ)

โคพอลิเมอร์	องค์ประกอบของ โคมอนอเมอร์เริ่มต้น (mol%) LL : PEG	องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ที่ได้ จากการวิเคราะห์ด้วย ^1H -NMR (mol%) LL : PEG
P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	90 : 10	97.32 : 2.68
P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀)	70 : 30	71.21 : 28.79
P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀)	60 : 40	65.40 : 34.60
P(LL-co-50%PEG ₈₀₀₀)	50 : 50	57.87 : 42.13

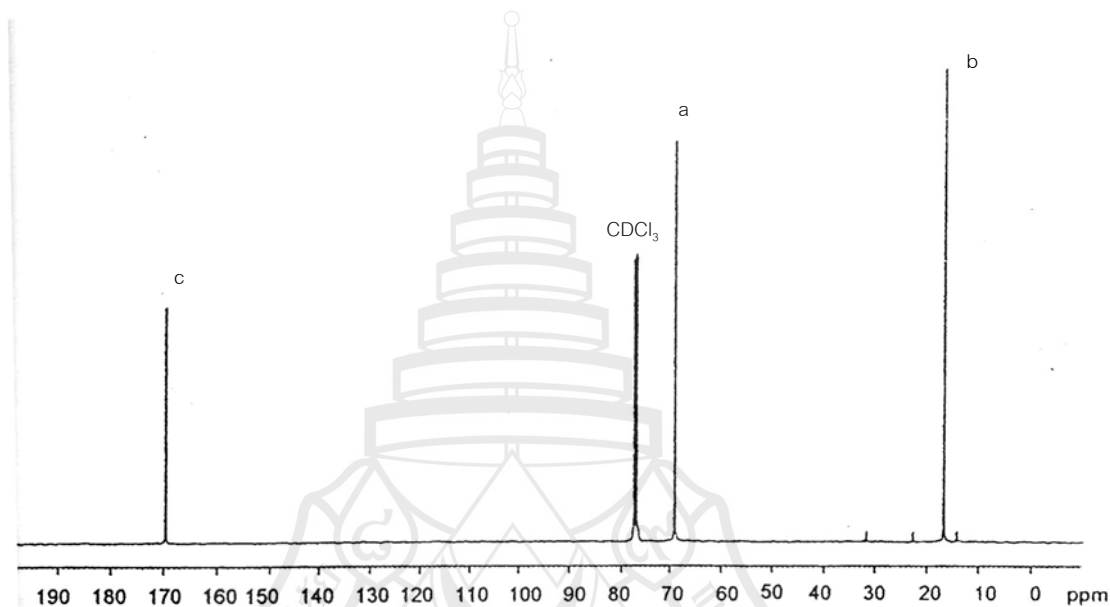
จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของ ^1H -NMR พบว่า องค์ประกอบสุดท้าย (โมล%) ของ P(LL-co-PEG) มีค่าใกล้เคียงกับองค์ประกอบของโคมอนอเมอร์เริ่มต้น ดังแสดงในตารางที่ 4.5 แต่ก็มีบางตัวที่มีค่าต่างออกไป ซึ่งอาจจะมีผลเนื่องมาจากในขั้นตอนการชั่งน้ำหนักนั้น เครื่องชั่งที่ใช้มีความไม่คงที่ คือค่าที่ได้ไม่นิ่งจึงใช้น้ำหนักที่ใกล้เคียง หรืออาจจะมาจากปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันเกิดการคอนเวอร์ชันที่เป็นไปอย่างไม่สมบูรณ์ ซึ่งองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ที่น่าจะมี LL มากกว่าองค์ประกอบของโคมอนอเมอร์เริ่มต้น ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบสุดท้ายของโคพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับ ปริมาณของโคพอลิเมอร์เริ่มต้น และอัตราความว่องไวของมอนอเมอร์ (monomer reactivity ratios) โดยทั่วไปพบว่า LL มีความว่องไวมากกว่า PEG ในการเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชันที่ริเริ่มด้วยสแตนนัสออกไซด์ ในทางปฏิบัติสามารถควบคุมปริมาณของมอนอเมอร์เริ่มต้นได้ แต่ไม่สามารถควบคุมปริมาณอัตราความว่องไวของมอนอเมอร์ได้ เนื่องจากอัตรานี้เป็นความว่องไวสัมพัทธ์ของกลุ่มมอนอเมอร์ ซึ่งขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยได้แก่ ชนิดของตัวริเริ่ม และสถานะของปฏิกิริยาที่ใช้ (ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม อุณหภูมิ ความดัน และเวลา)

2. การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโคปี

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโคปี ในการหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ ได้แก่ PLL อ้างอิง PEG [7] และ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) ที่ได้จากการสังเคราะห์ ผลที่ได้แสดงดังสเปกตรัมในรูปที่ 4.15-4.17

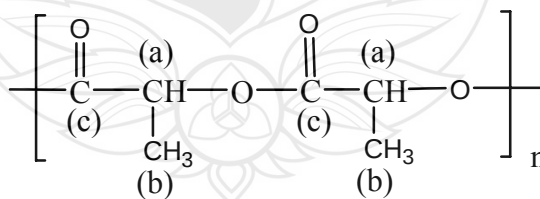
จุดประสงค์หลักของการศึกษาด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโคปี ก็เพื่อหาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างในระดับจุลภาคของโคพอลิเมอร์ ซึ่งไม่สามารถทราบได้จากเทคนิค ^1H -

NMR ซึ่งมีช่วงของการวิเคราะห์แคบเพียง 10 ppm ขณะที่ ^{13}C -NMR มีช่วงของการวิเคราะห์กว้างถึง 200 ppm จึงสามารถแยกความแตกต่างของสิ่งแวดล้อมทางเคมีที่มีปริมาณน้อยมากๆ ได้ ทำให้เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคของโพลิเมอร์มากกว่าเทคนิค ^1H -NMR โดยเฉพาะข้อมูลของการจัดเรียงลำดับของมอนอเมอร์

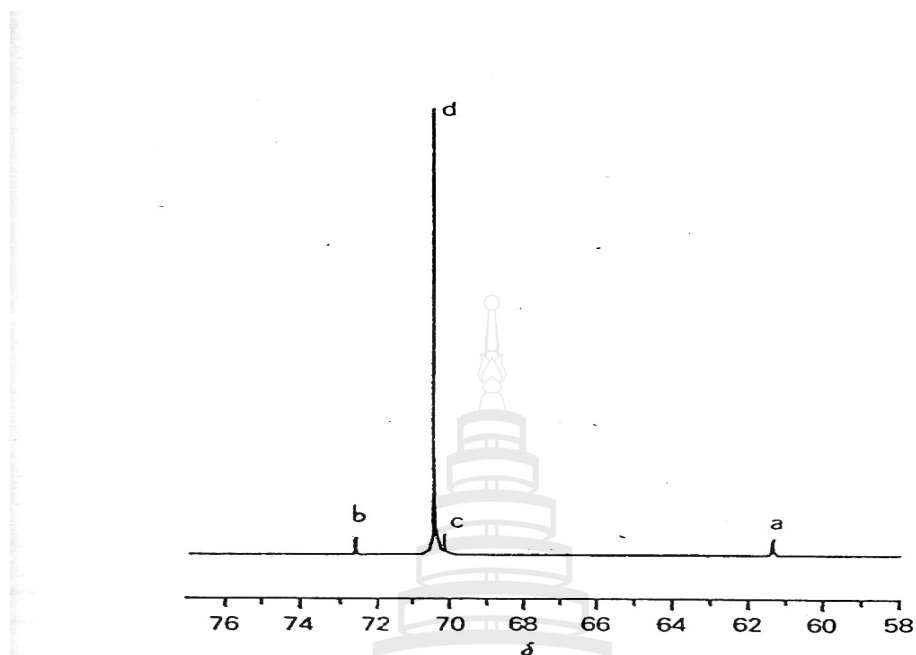


รูปที่ 4.15 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของ PLL ใน CDCl_3 อ้างอิง [7]

ตารางที่ 4.6 ตำแหน่งคาร์บอนที่ให้ฟลักสเปกตรัม ^{13}C -NMR ความถี่ 300 MHz ของ PLL อ้างอิง [7]

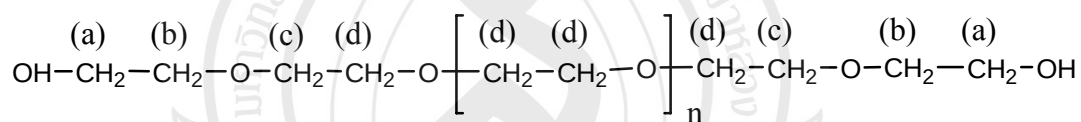


C-13 Assignment	Chemical shift δ (ppm)
a	69.0
b	16.6
c	169.6
CDCl_3 solvent	77.4, 78.0, 76.6

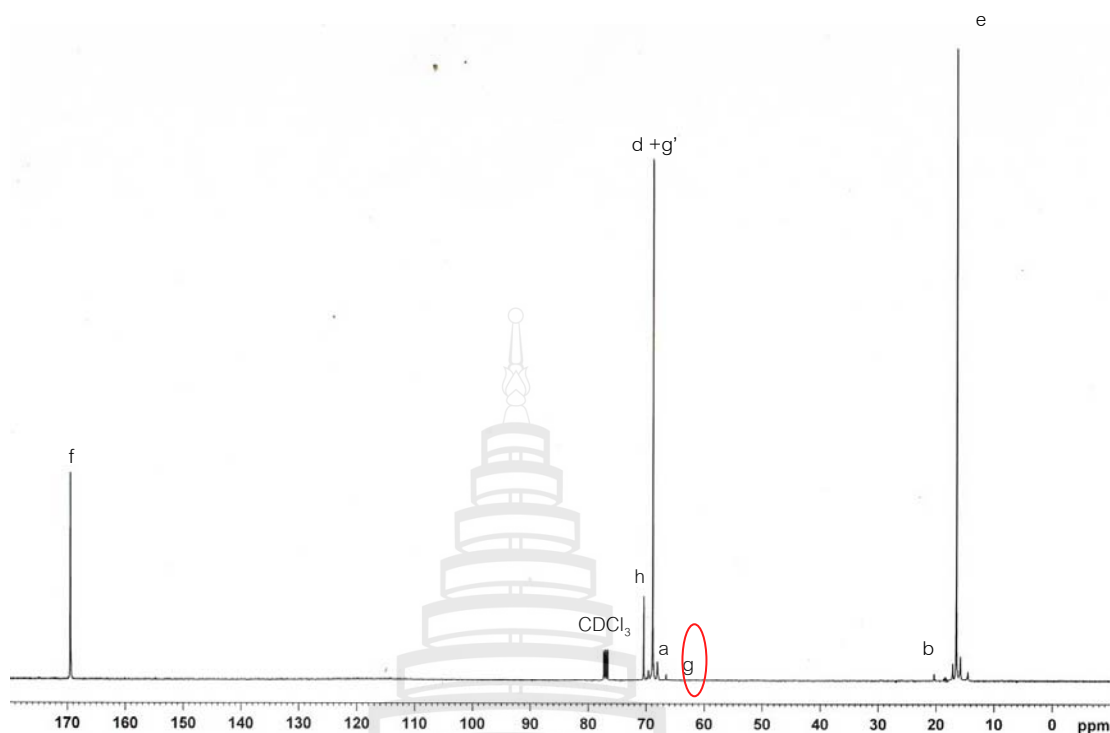


รูปที่ 4.16 สเปกตรัม C^{13} -NMR ของ PEG อ้างอิง [7]

ตารางที่ 4.7 ตำแหน่งคาร์บอนที่ให้ฟีกสเปกตรัม ^{13}C -NMR ของ PEG อ้างอิง [7]

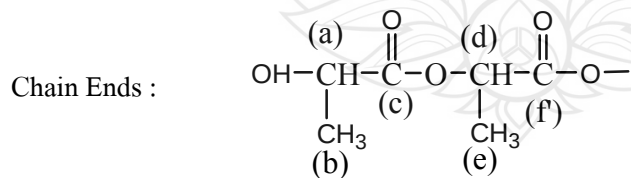
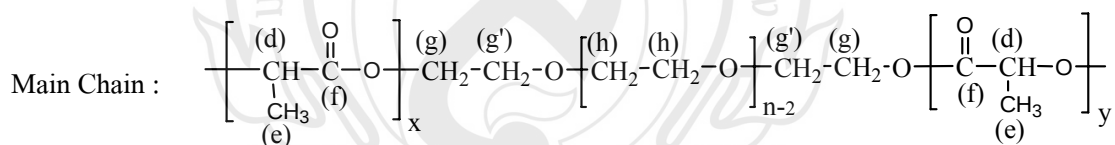


C-13 Assignment	Chemical shift δ (ppm)
a	61.2
b	72.5
c	70.1
d	70.3



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม 400 MHz C^{13} -NMR ของ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) ใน $CDCl_3$

ตารางที่ 4.8 ตำแหน่งคาร์บอนที่ให้ฟลักสเปกตรัม ^{13}C -NMR ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)



C-13 Assignment	Chemical shift δ (ppm)
a	68.08
b	20.36
c	-

ตารางที่ 4.8 ตำแหน่งคาร์บอนที่ให้ฟลักสเปกตรัม ^{13}C -NMR ความถี่ 400 MHz ของ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)

C-13 Assignment	Chemical shift δ (ppm)
d+g'	68.72, 68.92
e	16.54
f	169.48
f'	-
g	66.57
h	70.44
CDCl ₃ solvent	77.37, 76.97, 76.65

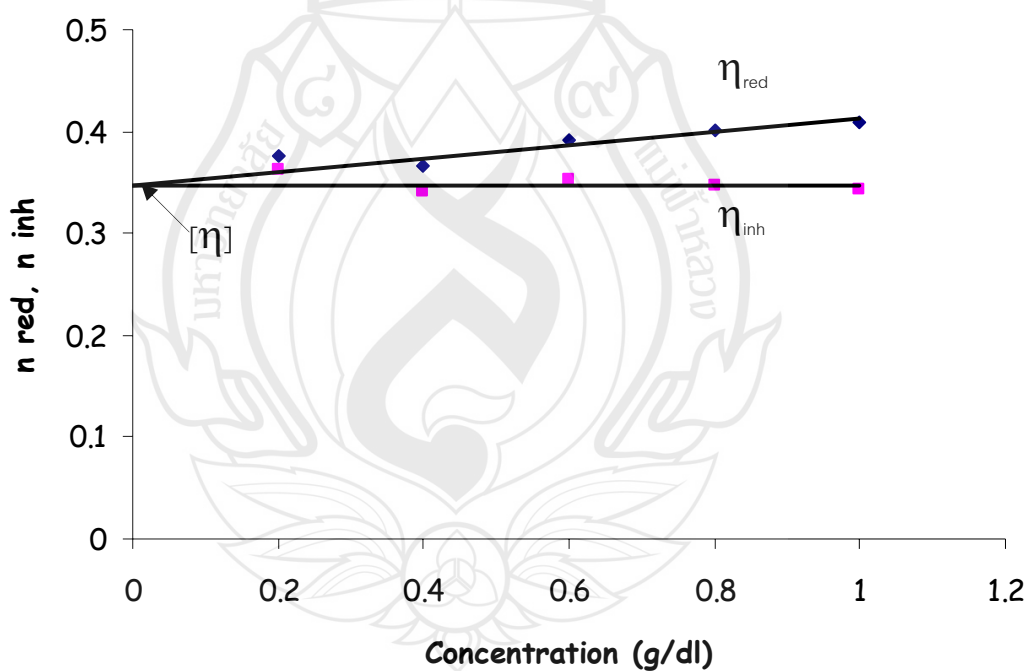
ในงานวิจัยนี้ใช้ผลของ ^{13}C -NMR เพื่อยืนยันการโคพอลิเมอร์กันระหว่าง LL และ PEG ซึ่งสามารถสังเกตได้จาก ตำแหน่ง Chemical shift ที่เกิดขึ้นเมื่อนำ ตำแหน่ง Chemical shift ของโฮ-โมพอลิเมอร์ (PLL และ PEG) แต่ละตัวมาเทียบกับของโคพอลิเมอร์ที่ได้ โดยสามารถบอกได้ว่าตำแหน่ง Chemical shift ที่นอกเหนือจากทั้งสองตัวของโฮโมพอลิเมอร์ อาจจะเป็นตำแหน่งที่ LL มาจับกับ PEG สังเกตจากฟลักในตำแหน่ง g

4.3.2. การหาความหนืดของพอลิเมอร์ในรูปสารละลายเจือจาง (Dilute-solution Viscometry)

จากค่าเวลาการไหลเฉลี่ยที่ได้จากการทดลอง นำมาคำนวณหาความหนืดต่างๆ ตามตารางที่ 3.5 สำหรับ PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ได้จากการสังเคราะห์ ผลการวิเคราะห์ค่าความหนืดอินทรินสิก (η , dl/g) เป็นดังตารางที่ 4.10 โดยมีตัวอย่างข้อมูลการคำนวณ และกราฟความหนืดดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.18 ส่วนตัวอื่นๆ แสดงในภาคผนวก ค

ตารางที่ 4.9 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 131.5$	-	-	-	-
0.2012	140.6	1.076	0.0756	0.3760	0.3624
0.4004	149.2	1.147	0.1466	0.3661	0.3416
0.6000	160.1	1.235	0.2350	0.3916	0.3518
0.8000	170.7	1.321	0.3209	0.4011	0.3478
0.9996	181.6	1.409	0.40889	0.4090	0.3429



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) ในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิ 25 °C

จากสมการที่ 3.12 ได้สามารถนำมาคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลได้จากสมการที่ 3.12 โดยใช้ค่า $K = 0.545 \times 10^{-3}$ และ $a = 0.73$ (ค่าคงที่ของ PLL ที่อุณหภูมิ 25°C) ผลการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลแสดงดังตารางที่ 4.10

$$\begin{aligned}
 \text{จากสมการที่ 3.12} \quad [\eta] &= K \overline{M}_v^a \\
 \overline{M}_v^a &= [\eta] / K \\
 a \log \overline{M}_v &= \log [\eta] / K \\
 \log \overline{M}_v &= \frac{(\log [\eta] / K)}{a} \\
 \overline{M}_v &= 10^{\frac{(\log [\eta] / K)}{a}} \\
 \overline{M}_v &= 10^{\frac{(\log 0.3467 / 0.000545)}{0.73}}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) มีน้ำหนักโมเลกุล $\overline{M}_v = 0.69 \times 10^4$

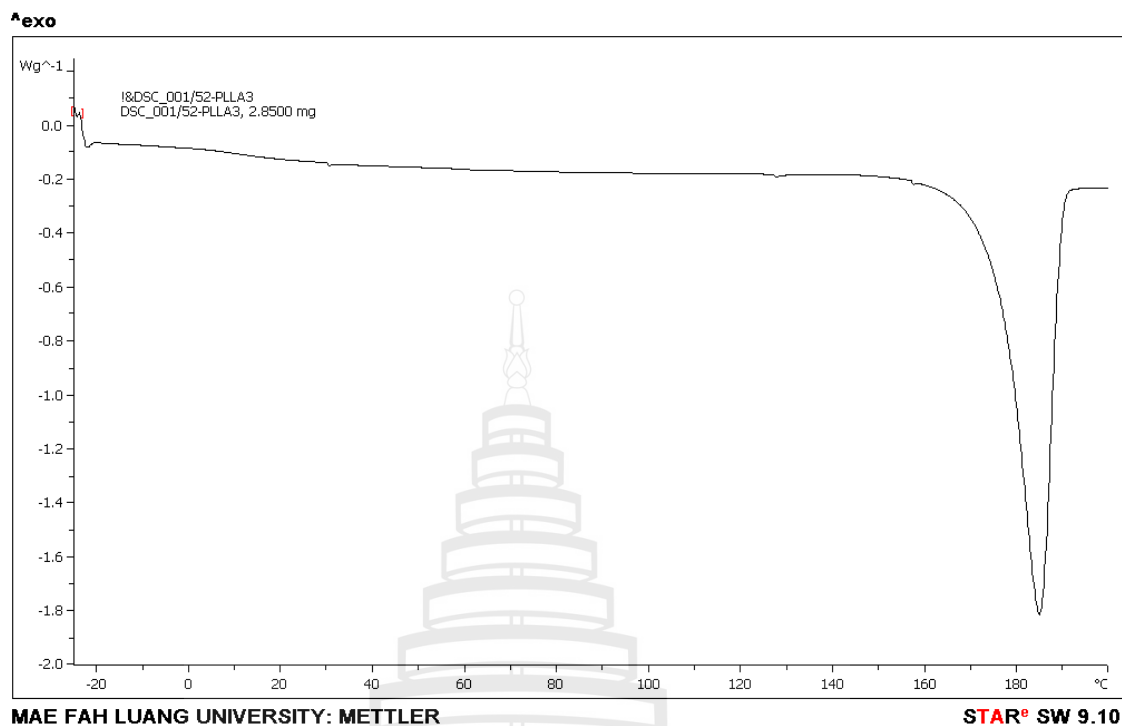
ตารางที่ 4.10 ค่าความหนืดอินทรินสิกของ PLL และ P(LL-co-PEG)

พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ	ความหนืดอิน-	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยคิด
	โคมอนอเมอร์ (mol%)	ทรินสิก	จากความหนืด
	LL : PEG	$[\eta]$ (dl/g)	$(\overline{M}_v)$
PLL	100 : 0	0.6122	1.51×10^4
P(LL-co-PEG ₄₀₀₀)	90 : 10	0.3724	0.76×10^4
P(LL-co-PEG ₆₀₀₀)	90 : 10	0.6351	1.59×10^4
P(LL-co-PEG ₈₀₀₀)	90 : 10	0.3467	0.69×10^4
P(LL-co-PEG ₈₀₀₀)	80 : 20	0.4127	0.88×10^4
P(LL-co-PEG ₈₀₀₀)	70 : 30	0.3719	0.76×10^4
P(LL-co-PEG ₈₀₀₀)	60 : 40	0.4636	1.03×10^4
P(LL-co-PEG ₈₀₀₀)	50 : 50	0.3418	0.68×10^4

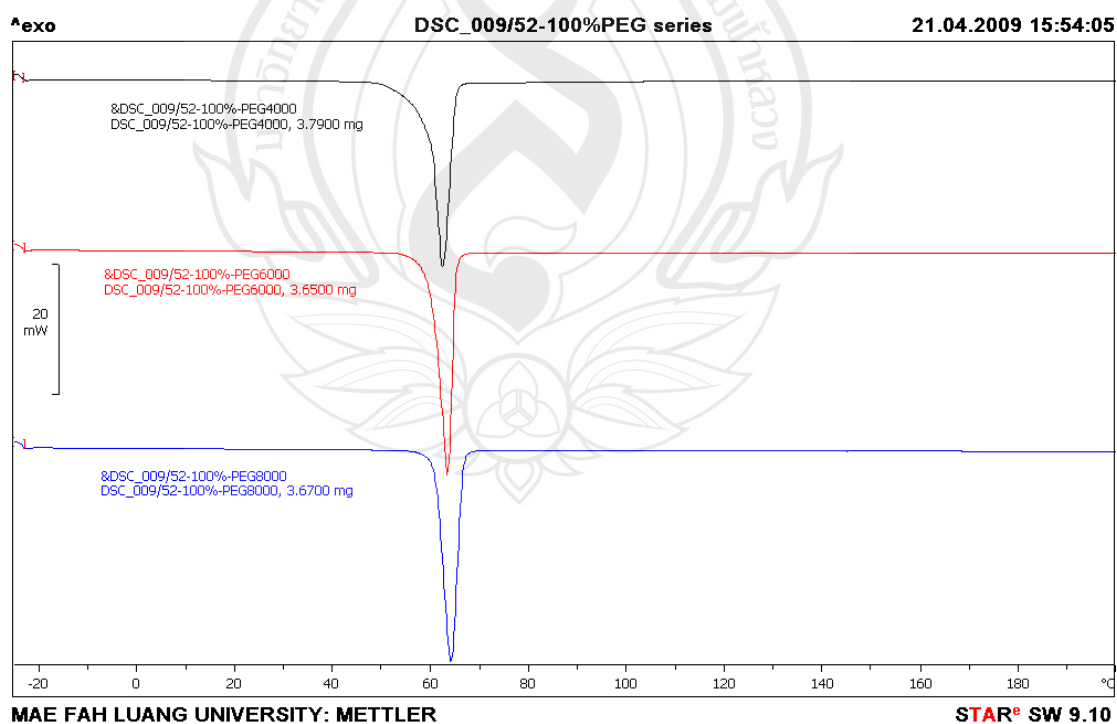
จากผลการหาค่าความหนืดของสารละลายเจือจางของพอลิเมอร์ ดังแสดงตารางที่ 4.10 พบว่า ค่าความหนืดอินทรีนสิก ($[\eta]$) ของพอลิเมอร์แต่ละตัวมีค่าแนวโน้มไม่คงที่ โดยแนวโน้มที่คาดไว้ตามทฤษฎี PLL น่าจะมี $[\eta]$ สูงสุด และลดลงตามปริมาณของ PEG ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ลดลง เพราะเนื่องจาก PEG ในโคพอลิเมอร์ ทำหน้าที่เป็นทั้งคอมอนอเมอร์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยา เมื่อตัวริเริ่มปฏิกิริยามีจำนวนมากขึ้น จำนวนสายโซ่พอลิเมอร์ที่ถูกริเริ่มจะเพิ่มมากขึ้น มีผลทำให้ความยาวของแต่ละสายโซ่ลดลง และในกรณีน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ก็เช่นเดียวกัน เมื่อน้ำหนักของโมเลกุลเพิ่มขึ้น ควรจะมีค่า $[\eta]$ เพิ่มขึ้น แต่ผลไม่เป็นไปตามแนวโน้มดังกล่าว ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า มีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อ $[\eta]$ ของพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถควบคุมได้ ได้แก่ แรงกระทำระหว่างโคพอลิเมอร์ ตัวทำละลายในสารละลาย และ โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ เป็นต้น แม้จะมีการพยายามที่จะควบคุมปัจจัยอื่นๆ ที่สามารถควบคุมได้ เช่น ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ และอุณหภูมิแล้วก็ตาม ดังนั้นจึงไม่สามารถนำค่า $[\eta]$ มาเปรียบเทียบกับกันได้ ในส่วนของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่คิดจากค่าความหนืด ($\overline{M}_v$) ของโคพอลิเมอร์ไม่สามารถคำนวณโดยตรงได้ เนื่องจาก ค่า K และ a ในสมการ Mark-Houwink ไม่ปรากฏในแหล่งอ้างอิงใดๆ แต่ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ค่า K และ a ของ PLL โอลิเมอร์มาคำนวณแทน เพื่อให้ได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยประมาณของโคพอลิเมอร์

4.3.3 การวิเคราะห์ด้วยดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งคัลลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC พอลิเมอร์ที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์ PEG น้ำหนักโมเลกุล 8000 และ P(LL-co-PEG) ทำการวิเคราะห์ตามสถานะในหัวข้อ 3.7.3 ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงดัง DSC เทอร์โมแกรมในรูปที่ 4.19-4.22 และพารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมสรุปได้ดังตารางที่ 4.11-4.13



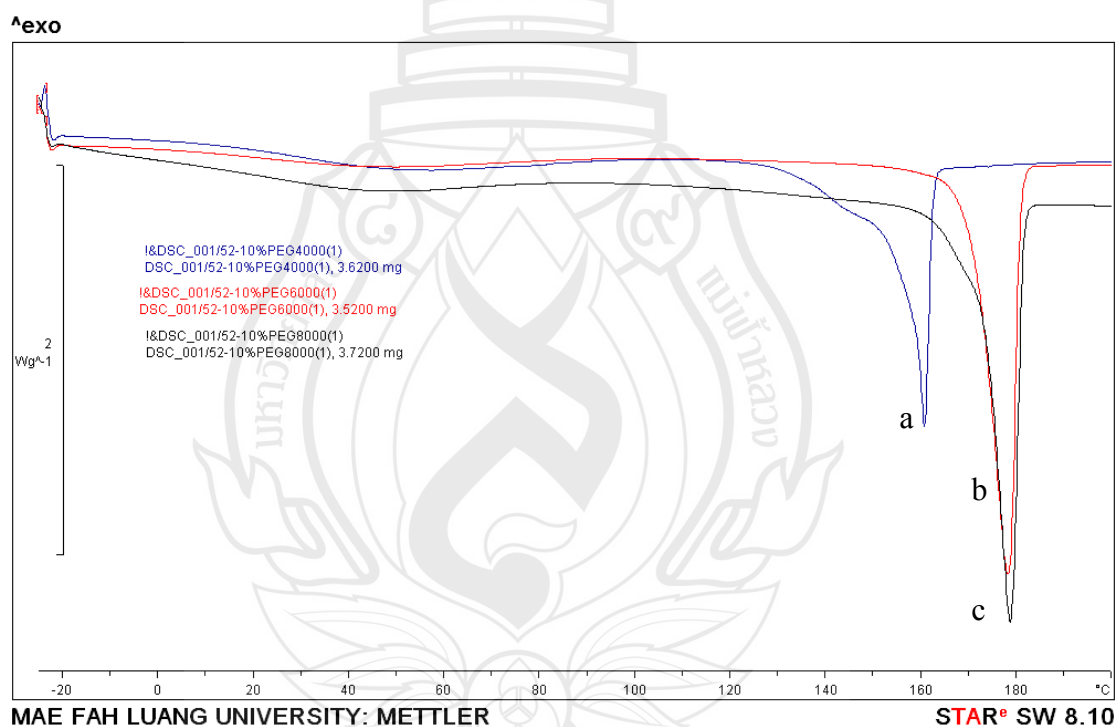
รูปที่ 4.19 DSC เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์



รูปที่ 4.20 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 6000 และ 8000

ตารางที่ 4.11 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์ และ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 6000 และ 8000

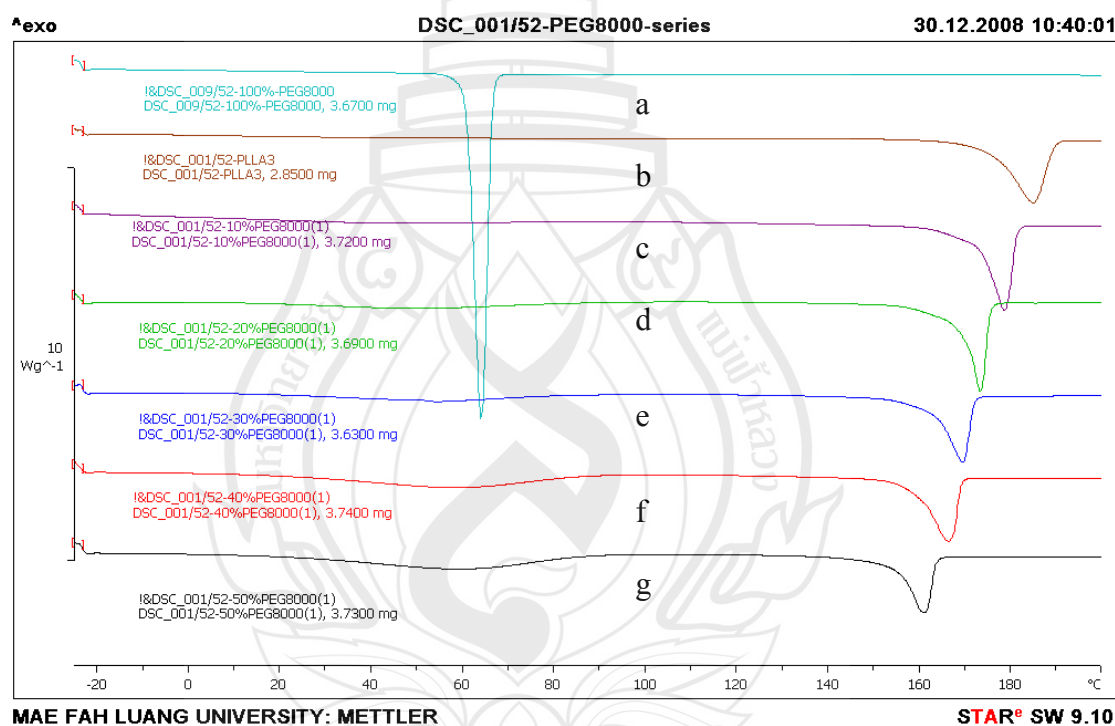
พอลิเมอร์	T _m (°C)
PLL	185
PEG ₄₀₀₀	63
PEG ₆₀₀₀	63
PEG ₈₀₀₀	63



รูปที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG) โดย (a) คือ P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) (b) คือ P(LL-co-10%PEG₆₀₀₀) และ (c) คือ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀)

ตารางที่ 4.12 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG) ที่อัตราส่วนของ PEG เดียวกัน (10% PEG) แต่น้ำหนักโมเลกุลต่างกัน (4000, 6000 และ 8000)

พอลิเมอร์	T _m (°C)
P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀)	161
P(LL-co-10%PEG ₆₀₀₀)	178
P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	179



รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG₈₀₀₀) ที่อัตราส่วนต่างๆ โดย (a) คือ PEG₈₀₀₀ (b) คือ PLL (c) คือ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) (d) คือ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) (e) คือ P(LL-co-30%PEG₈₀₀₀) (f) คือ P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀) และ (g) คือ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀)

ตารางที่ 4.13 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรม ของ P(LL-co-PEG) ที่น้ำหนักโมเลกุลของ PEG เดียวกัน (8000) แต่อัตราส่วนต่างกัน (10, 20, 30, 40 และ 50%)

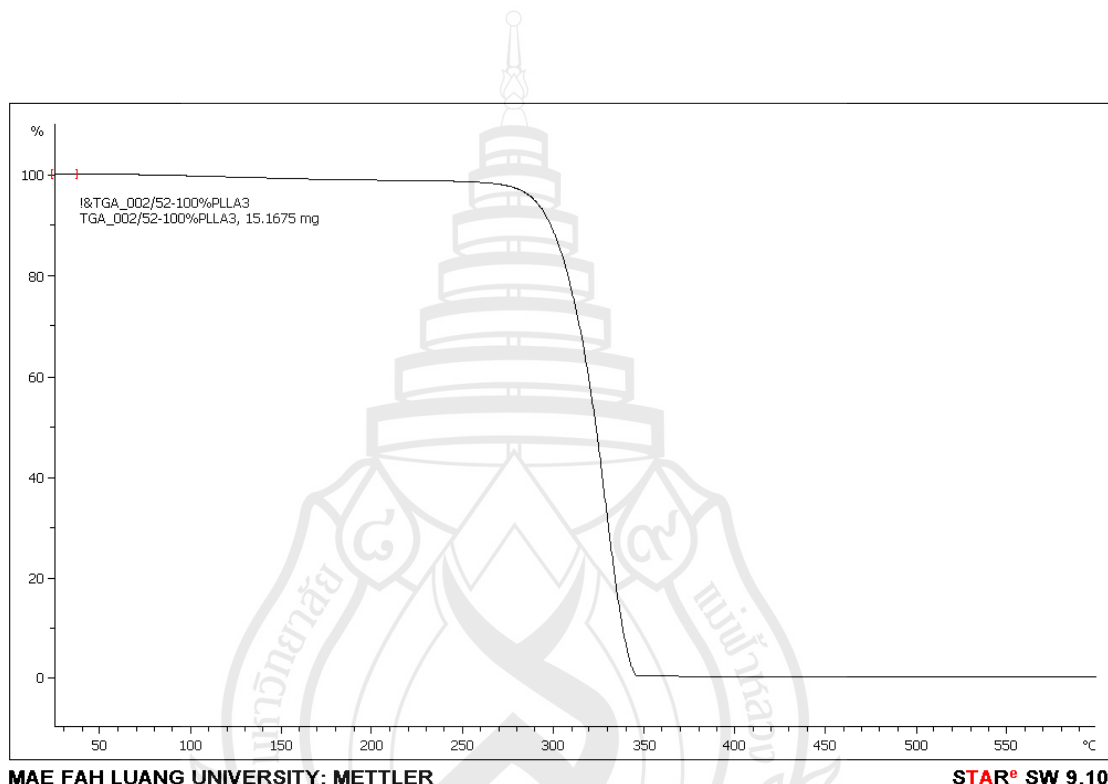
พอลิเมอร์	T_m (°C)
P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	179
P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	174
P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀)	170
P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀)	167
P(LL-co-50%PEG ₈₀₀₀)	160

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC ในการวิเคราะห์หาอุณหภูมิการหลอมตัวของพอลิเมอร์ (T_m) พบว่า ทั้งน้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนของ PEG มีผลต่อ T_m ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ คือ ในทุกๆ อัตราส่วนโดยโมลของโคมอนอเมอร์มีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณของ PEG เพิ่มขึ้น และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ลดลง เมื่อพิจารณาเฉพาะอิทธิพลของปริมาณ PEG (โมล%) ในโคมอนอเมอร์ที่เปลี่ยนแปลง โดยที่น้ำหนักโมเลกุลของ PEG คงที่สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อปริมาณ PEG เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้จำนวนสายโซ่ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น แต่น้ำหนักโมเลกุลของแต่ละสายโซ่ลดลง ซึ่งส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลงด้วยเช่นกัน ยกตัวอย่างเช่น P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) มี $T_m = 179^\circ\text{C}$ ซึ่งสูงที่สุดในโคพอลิเมอร์ที่ใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุล 8000 ในการพอลิเมอไรส์ โดย P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀), P(LL-co-30%PEG₈₀₀₀), P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀) และ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀) มี $T_m = 174^\circ\text{C}$, 170°C , 167°C และ 160°C ตามลำดับ และจากการที่มี T_m เพียงจุดเดียวบ่งบอกได้ว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้น่าจะแสดงความเป็นโคพอลิเมอร์

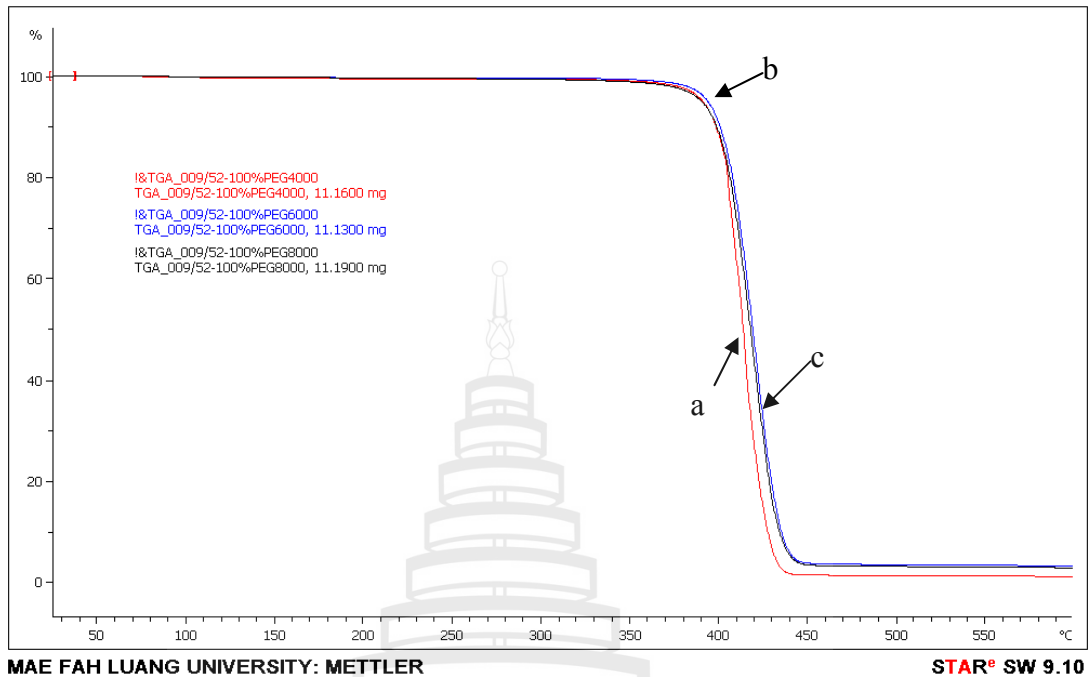
เมื่อพิจารณาเฉพาะอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่เปลี่ยนแปลง โดยปริมาณของ PEG (โมล%) ในโคมอนอเมอร์คงที่ จะมีผลต่อการเกิดผลึกของโคพอลิเมอร์ คือ อาจจะเป็นไปได้ว่า PEG จะไปรบกวนการเกิดเป็นผลึกของ PLL โดยการขัดขวางการเข้ารวมกันของ LL มอนอเมอร์ให้เป็น PLL สายโซ่ยาว จึงทำให้เกิดผลึกยาก ดังนั้นเมื่อ นำ PEG มาโคพอลิเมอไรส์ จึงทำให้ มี T_m ลดลง และเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้นสายโซ่อาจจะยาวขึ้นทำให้สายโซ่ยับไดยากขึ้นจึงทำให้มี T_m สูงขึ้น ยกตัวอย่างเช่น P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) มี $T_m = 179^\circ\text{C}$ ซึ่งสูงกว่า P(LL-co-10%PEG₆₀₀₀) และ P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) ซึ่งมี $T_m = 178^\circ\text{C}$ และ 161°C ตามลำดับ แต่ทุกตัวก็มี T_m ต่ำกว่าพอลิเมอร์ที่เป็น 100%PLL ($=185^\circ\text{C}$)

4.3.4 การวิเคราะห์ด้วยเทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TG)

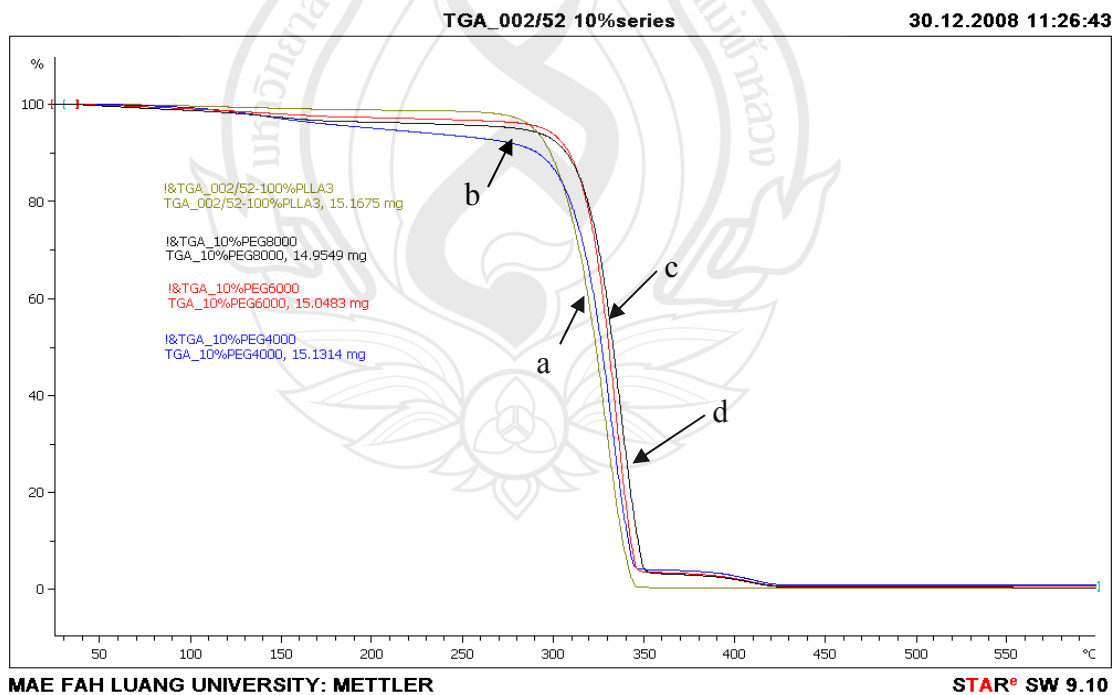
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สมบัติด้านความเสถียรต่อความร้อนของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิค TG พอลิเมอร์ที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ PLL PEG และ P(LL-co-PEG₈₀₀₀) ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยใช้สภาวะในการวิเคราะห์ตามหัวข้อ 3.7.4 ผลการวิเคราะห์แสดงดัง TG เทอร์โมแกรมในรูปที่ 4.23-4.26 และพารามิเตอร์ใน TG เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์แสดงในตารางที่ 4.14



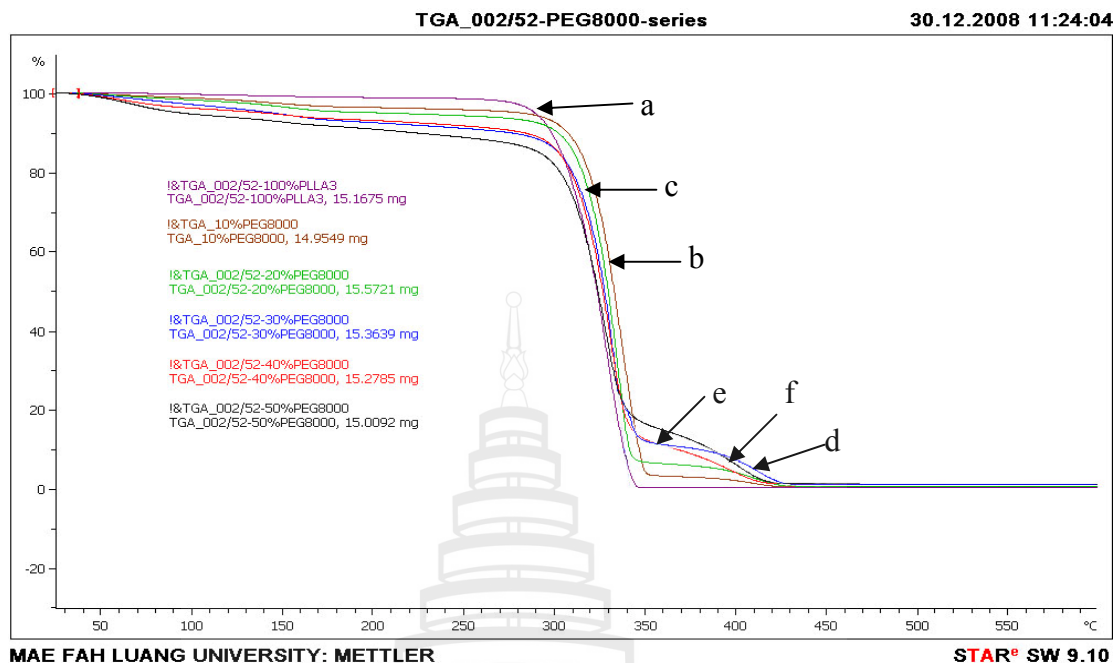
รูปที่ 4.23 TG เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์



รูปที่ 4.24 TG เทอร์โมแกรมของ PEG โดย (a) PEG₄₀₀₀ (b) คือ PEG₆₀₀₀ และ (c) คือ PEG₈₀₀₀



รูปที่ 4.25 TG เทอร์โมแกรมของ PLL และ P(LL-co-PEG) โดย (a) คือ PLL (b) คือ P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) (c) คือ P(LL-co-10%PEG₆₀₀₀) และ (d) คือ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀)



รูปที่ 4.26 TG เทอร์โมแกรมของ P(LL-co-PEG₈₀₀₀) ที่อัตราส่วนต่างๆ โดย (a) คือ PLL (b) คือ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) (c) คือ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) (d) คือ P(LL-co-30%PEG₈₀₀₀) (e) คือ P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀) และ (f) คือ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀)

ตารางที่ 4.14 พารามิเตอร์ใน TG เทอร์โมแกรม ของ PLL PEG และ P(LL-co-PEG) ที่น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนของ PEG ต่างๆ

พอลิเมอร์	การสลายตัวขั้นที่ 1		การสลายตัวขั้นที่ 2	
	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก
PLL	256.0-345.5	98.35	-	-
PEG ₄₀₀₀	320.0-445.0	99.25	-	-
PEG ₆₀₀₀	320.0-445.0	99.20	-	-
PEG ₈₀₀₀	320.0-445.0	99.18	-	-
P(LL-co-10%PEG4000)	105.9-348.4	99.03	351.3-423.5	3.95
P(LL-co-10%PEG6000)	131.9-348.4	98.30	352.3-423.5	3.44

ตารางที่ 4.14 พารามิเตอร์ใน TG เทอร์โมแกรม ของ PLL PEG และ P(LL-co-PEG) ที่น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนของ PEG ต่างๆ (ต่อ)

พอลิเมอร์	การสลายตัวขั้นที่ 1		การสลายตัวขั้นที่ 2	
	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสียน้ำหนัก	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสียน้ำหนัก
P(LL-co-10%PEG8000)	180.9-354.2	96.39	357.1-423.5	3.15
P(LL-co-20%PEG8000)	172.3-345.5	95.34	348.4-423.5	6.70
P(LL-co-30%PEG8000)	140.5-348.4	95.08	351.3-423.5	6.79
P(LL-co-40%PEG8000)	140.5-342.7	94.80	345.5-423.5	13.50
P(LL-co-50%PEG8000)	105.9-339.8	94.33	342.7-423.5	18.32

ความเสถียรต่อความร้อนของพอลิเมอร์ จากตารางที่ 4.14 พบว่าทั้ง PLL และ PEG โพลิเมอร์มีรูปแบบการสูญเสียน้ำหนักเพียงขั้นตอนเดียว ส่วน P(LL-co-PEG) นั้น ในทุกๆ อัตราส่วนโดย โมลของโคพอลิเมอร์ มีรูปแบบการสูญเสียน้ำหนัก 2 ขั้นตอนคล้ายกัน แต่เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในแต่ละขั้นตอนแตกต่างกันตามปริมาณและ น้ำหนักโมเลกุลของ PEG ซึ่งสรุปได้ว่าเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนแรกมีแนวโน้มลดลง (หรือเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนที่ 2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น) เมื่อปริมาณของ PEG ในโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น โดยที่น้ำหนักโมเลกุลของ PEG ไม่เปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่น P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนแรกมากที่สุดและลดลงตามลำดับ

นอกจากนี้เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนแรกมีแนวโน้มลดลง เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณของ PEG ในโคพอลิเมอร์ไม่เปลี่ยนแปลง ยกตัวอย่างเช่น P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนแรกมากกว่า P(LL-co-10%PEG₆₀₀₀) และ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) ตามลำดับ

4.4 การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยวิธี Solvent casting

วัตถุประสงค์ของการขึ้นรูปโดยวิธีนี้ เพื่อให้ได้เป็นแผ่นฟิล์มสำหรับนำไปทดสอบความสามารถในการทนแรงดึง (Tensile testing) ของพอลิเมอร์ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal mechanical testing machine) เริ่มจากขึ้นรูปโคพอลิเมอร์ที่ใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 ที่อัตราส่วนต่างๆ ผลคือ มีเพียง 10% PEG โคพอลิเมอร์ เท่านั้นที่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ อัตราส่วนอื่นๆ แยกเป็นชิ้นเล็ก ชิ้นน้อย (ตารางที่ 4.15) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากน้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิเมอร์โดยรวมต่ำ เพราะยังมีปริมาณของ PEG มากขึ้น จะมีกลุ่มของ OH มากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยา transesterification ทำให้สายโซ่โมเลกุลสั้นลง ทำให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง

จากการขึ้นรูปฟิล์มของโคพอลิเมอร์ในตารางที่ 4.15 นำฟิล์มที่ได้มาหาความหนาของฟิล์มให้ได้ใกล้เคียงกับฟิล์มถุงพลาสติกที่ใช้ในปัจจุบัน ซึ่งการขึ้นรูปในช่วงแรกนั้นเตรียมด้วย พอลิเมอร์เริ่มต้นประมาณ 2.39 กรัม และเทลงในแม่พิมพ์ที่เป็นแผ่นกระจกเคลือบด้วยเทฟลอน ทำให้ได้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีลักษณะหดรัด และหนาประมาณ 0.213 mm ซึ่งไม่ใช่ความหนาที่ต้องการ ดังนั้นจึงทำการลดปริมาณพอลิเมอร์เริ่มต้นลง จนได้ความหนาใกล้เคียงกับที่ต้องการ ดังแสดงในตารางที่ 4.16 ซึ่งความหนาที่ต้องการคือประมาณ 0.03 mm จึงยึดสถานะนี้กับพอลิเมอร์ทุกตัว

ผลการขึ้นรูปฟิล์มของโคพอลิเมอร์ที่ใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุล 8000 พบว่า สามารถขึ้นรูปได้ทุกอัตราส่วนยกเว้นอัตราส่วนที่ใช้ 50% PEG จะเริ่มแตกเป็นชิ้นเล็กๆ แสดงดังตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.15 ลักษณะของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธี solvent casting ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ PEG₄₀₀₀

พอลิเมอร์	Pictures
P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀)	

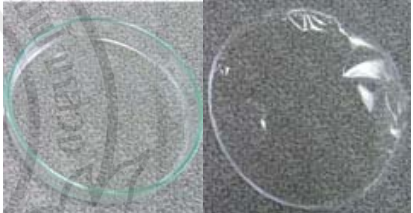
ตารางที่ 4.15 ลักษณะของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวิธี solvent casting ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ PEG₄₀₀₀ (ต่อ)

พอลิเมอร์	Pictures
P(LL-co-20%PEG ₄₀₀₀)	
P(LL-co-30%PEG ₄₀₀₀)	
P(LL-co-40%PEG ₄₀₀₀)	X
P(LL-co-50%PEG ₄₀₀₀)	X

ตารางที่ 4.16 ปริมาณพอลิเมอร์เริ่มต้น ความหนาของฟิล์มที่ผลิตได้ และลักษณะของฟิล์มที่ได้

10% PEG ₄₀₀₀ (g)	ความหนา (mm)	ลักษณะฟิล์ม
2.39	≈ 0.213	

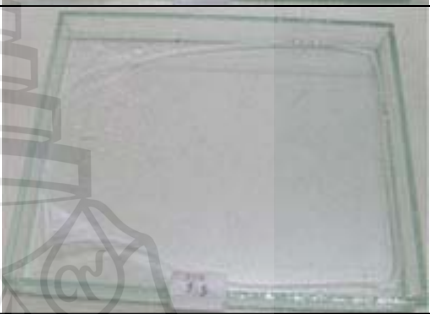
ตารางที่ 4.16 ปริมาณพอลิเมอร์เริ่มต้น ความหนาของฟิล์มที่ผลิตได้ และลักษณะของฟิล์มที่ได้ (ต่อ)

10% PEG ₄₀₀₀ (g)	ความหนา (mm)	ลักษณะฟิล์ม
1.56	≈ 0.109	
1.00	≈ 0.086	
0.50	≈ 0.027	
0.50	≈ 0.031	

ตารางที่ 4.17 ลักษณะของแผ่นฟิล์ม PLL และ P(LL-co-PEG₈₀₀₀) ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ผลิตได้จากวิธี solvent casting

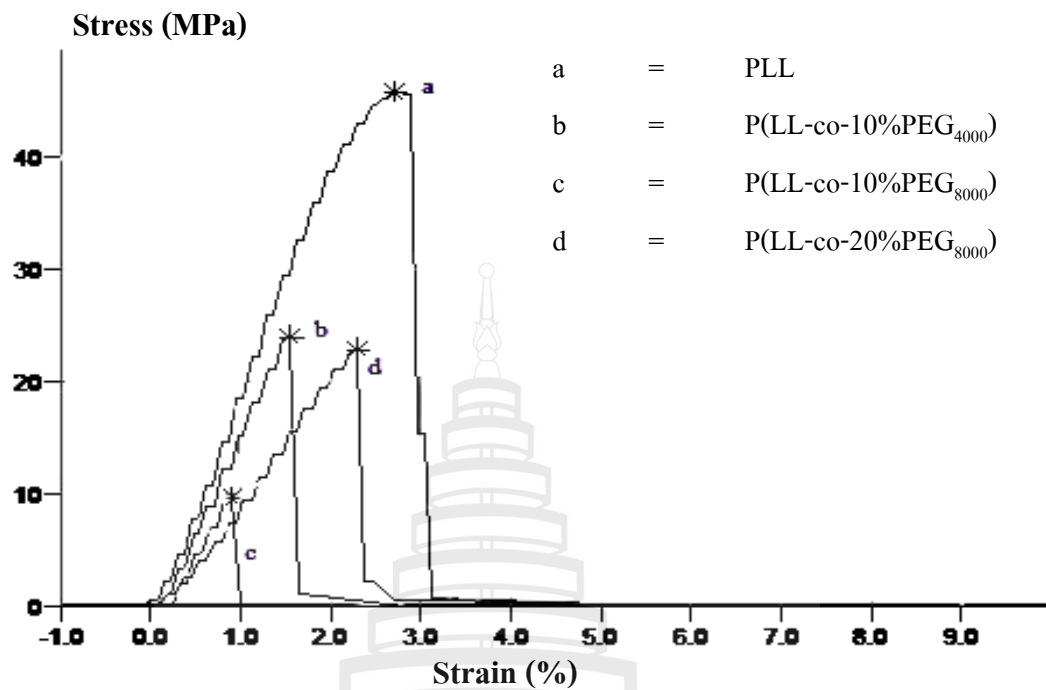
พอลิเมอร์	Pictures
PLL	
P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	
P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	
P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀)	

ตารางที่ 4.17 ลักษณะของแผ่นฟิล์ม PLL และ P(LL-co-PEG₈₀₀₀) ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ผลิตได้จากวิธี solvent casting (ต่อ)

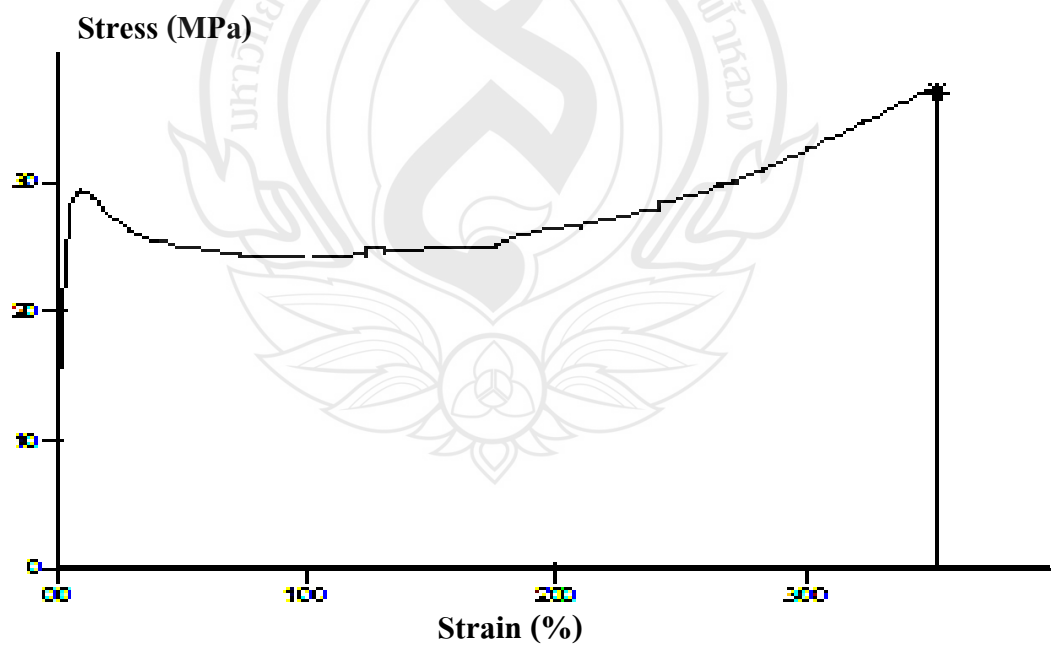
พอลิเมอร์	Pictures
P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀)	
P(LL-co-50%PEG ₈₀₀₀)	

4.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์

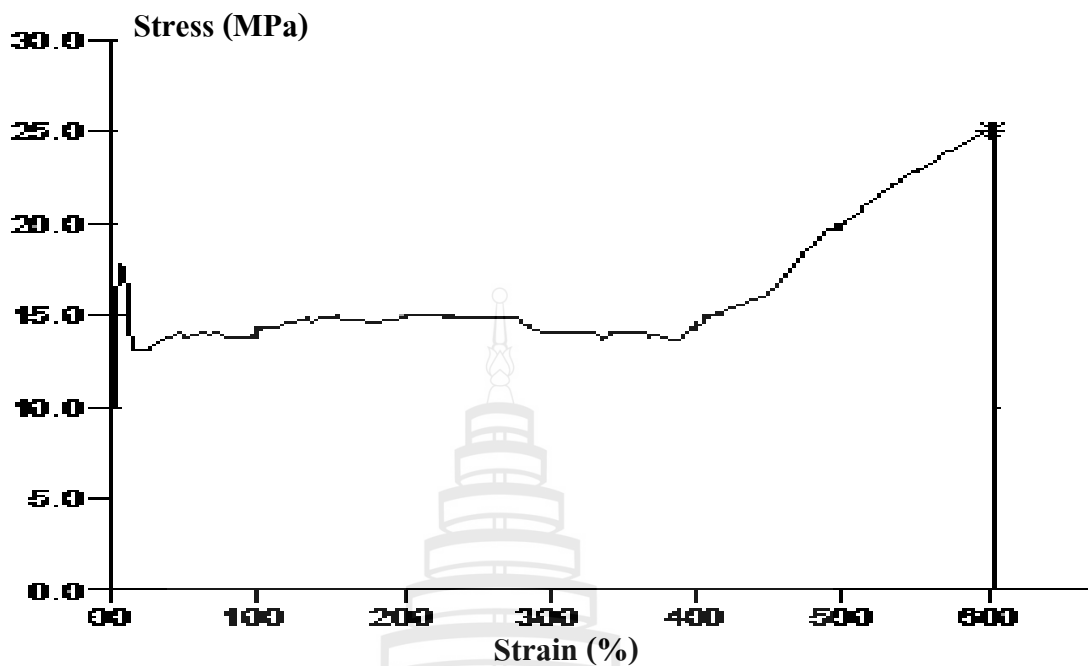
ในงานวิจัยนี้ทำเพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ผลิตได้ โดยนำแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในหัวข้อ 4.4 มาเตรียมฟิล์มแผ่นตัวอย่างดังหัวข้อ 3.9 แล้วนำมาทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal mechanical testing machine ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.18 และรูปที่ 4.27-4.32



รูปที่ 4.27 เส้น โ้ก้งความเค้น-ความเครียดของฟิล์มที่ผลิตได้



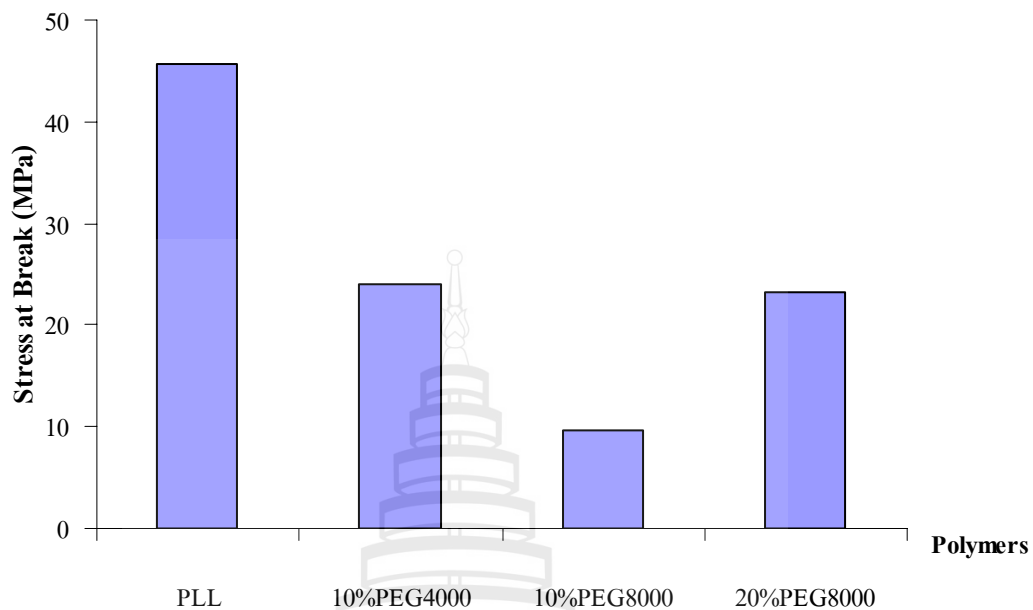
รูปที่ 4.28 เส้น โ้ก้งความเค้น-ความเครียดของฟิล์มที่ผลิตจาก PE



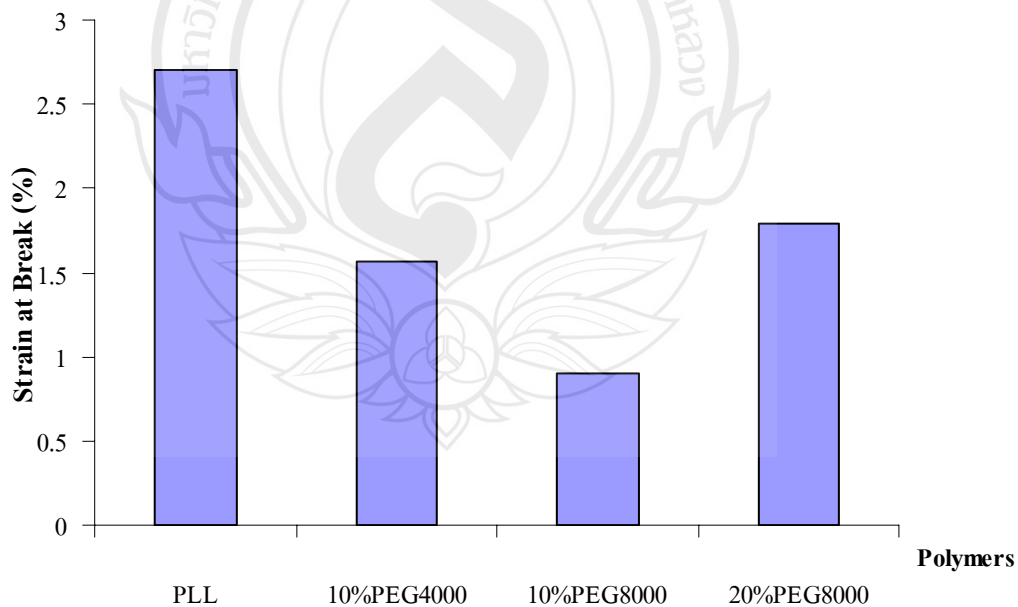
รูปที่ 4.29 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของฟิล์มที่ผลิตจาก PP

ตารางที่ 4.18 สมบัติเชิงกลของ PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วน
ต่างๆ เปรียบเทียบกับ PP และ PE

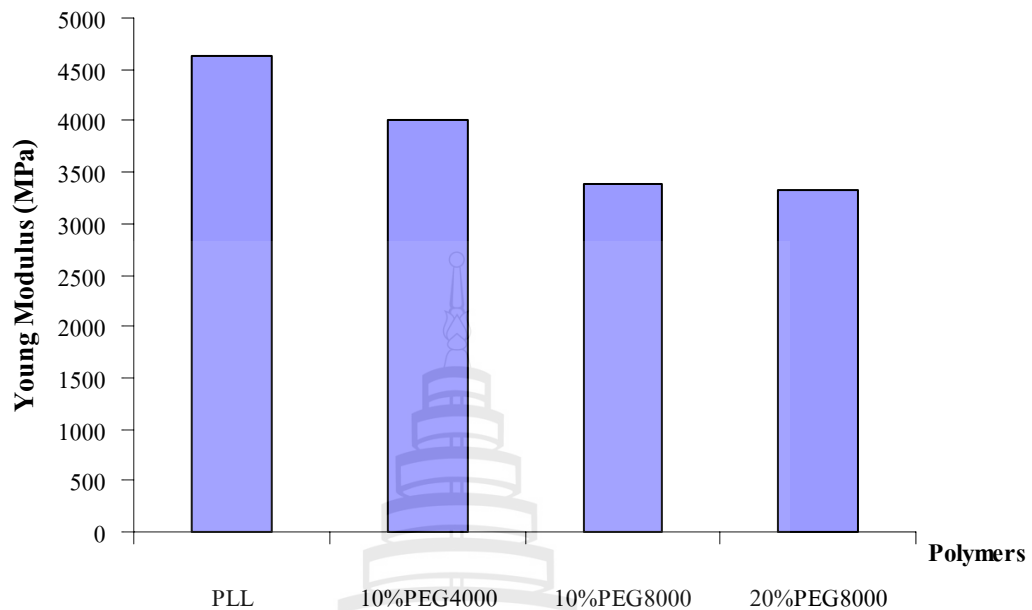
พอลิเมอร์	Thickness (mm)	Stress at break (MPa)	% Strain at break	Young's modulus (MPa)
PLL	0.028	45.71	2.71	4.62×10^3
P(LL-co-10%PEG ₄₀₀₀)	0.028	24.10	1.57	4.00×10^3
P(LL-co-10%PEG ₆₀₀₀)	0.29	-	-	-
P(LL-co-10%PEG ₈₀₀₀)	0.045	9.62	0.90	3.39×10^3
P(LL-co-20%PEG ₈₀₀₀)	0.028	23.28	1.79	3.33×10^3
P(LL-co-30%PEG ₈₀₀₀)	0.027	-	-	-
P(LL-co-40%PEG ₈₀₀₀)	0.028	-	-	-
PE	0.03	36.88	352	1.78×10^3
PP	0.01	2	602	0.78×10^3



รูปที่ 4.30 ค่า Stress at break ของ PLL P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) และ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)



รูปที่ 4.31 ค่า Strain at break ของ PLL P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) และ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)



รูปที่ 4.32 ค่า Young's Modulus ของ PLL P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) และ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)

จากผลการวิเคราะห์ พบว่าเมื่อเทียบความแข็งแรง (Stress at break) ของ PLL กับ โคพอลิเมอร์ คือ โคพอลิเมอร์จะมีความแข็งแรงลดลง และเมื่อเปลี่ยนน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ให้สูงขึ้นค่าความแข็งแรงมีค่าลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณของ PEG โดยน้ำหนักโมเลกุลของ PEG คงที่ ความแข็งแรงของโคพอลิเมอร์กลับเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำน้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิเมอร์ที่คำนวณได้จากการทดลองมาวิเคราะห์ร่วมกันสามารถบอกได้ว่า น้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิเมอร์มีผลต่อความแข็งแรงของโคพอลิเมอร์ที่ได้ คือ โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าจะมีความแข็งแรงมากกว่าโคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า

ค่าความยืดหยุ่น (%Strain at break) มีค่าต่ำลงตามความแข็งแรง และค่ายังมอดูลัส (Young modulus) มีค่าไม่แตกต่างกัน ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลโดยรวมของโคพอลิเมอร์ต่ำจึงทำให้คุณสมบัติต่างๆ มีค่าต่ำไปด้วย อย่างไรก็ตามงานวิจัยครั้งนี้สังเคราะห์โพลิเมอร์ที่สามารถขึ้นรูปฟิล์มตัวอย่างได้จำนวนน้อย ทำให้ผลการศึกษายังไม่ชัดเจน ดังนั้นจึงยังสรุปไม่ได้ว่าฟิล์มที่ผลิตได้มีแนวโน้มของคุณสมบัติเชิงกลเป็นอย่างไร

ฟิล์ม PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนต่างๆ ที่ผลิตได้นำมาเปรียบเทียบกับความใส กับฟิล์มที่ใช้ทางการค้าอยู่ในปัจจุบัน เช่น ถุงพลาสติกจาก PP และ PE

ได้ผลดังตารางที่ 4.19 ผล คือ फिल्मที่ผลิตได้มีความใสใกล้เคียงกับฟิล์มจาก PE ที่ใช้ทำเป็นถุงพลาสติกใสของในปัจจุบัน

ตารางที่ 4.19 เปรียบเทียบความใสของฟิล์มจาก PLL และ P(LL-co-PEG) ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนต่างๆ กับ PP และ PE

พอลิเมอร์	ความใส
PLL	+++
P(LL-co-10%PEG4000)	+++
P(LL-co-10%PEG6000)	+++
P(LL-co-10%PEG8000)	+++
P(LL-co-20%PEG8000)	+++
P(LL-co-30%PEG8000)	+++
P(LL-co-40%PEG8000)	+++
PE	+++
PP	++++

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเตอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เพื่อนำไปใช้เป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ โดยพอลิเมอร์ที่ทำการศึกษา คือ พอลิ(แอล-แลคไทด์) โดยพิจารณาถึงสมบัติของ PLL โสโมพอลิเมอร์ ที่มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) $\approx 65^\circ\text{C}$ ซึ่งทำให้วัสดุมีความแข็งกระด้าง ไม่เหมาะกับการนำไปใช้เป็นวัสดุประเภทฟิล์ม ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติให้ดีขึ้นโดยเลือกใช้วิธี “โคพอลิเมอร์เชน” โดยการนำมอนอเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดมาพอลิเมอร์ไรซ์เข้าด้วยกัน พอลิเมอร์ที่ได้จะมีคุณสมบัติที่แปรผันตามสัดส่วนของมอนอเมอร์ และโครงสร้างทางจุลภาคของพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่ให้ทางเลือกที่หลากหลายมากขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับมอนอเมอร์ 2 ชนิด โดยเลือกใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ในการโคพอลิเมอร์ไรซ์ร่วมกับแอล-แลคไทด์ ทั้งนี้เนื่องจาก PEG มีค่า T_g ต่ำ เมื่อพอลิเมอร์ไรซ์ร่วมกับแอล-แลคไทด์ คาดว่าจะสามารถช่วยลด T_g และเพิ่มความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ นอกจากนี้ PEG สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพและไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นฟิล์มจากโคพอลิเมอร์ยังคงมีสมบัติย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

โดยการทดลองเริ่มจากการสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) น้ำหนักโมเลกุลต่ำจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นก่อน จากนั้นทำการสลายตัวด้วยความร้อนได้เป็นแอล-แลคไทด์ ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มสีขาว มีอุณหภูมิหลอมผลึก 96.84°C ดังรูปที่ 4.3 และนำ PEG น้ำหนักโมเลกุล (4000, 6000 และ 8000) ปริมาณ และสัดส่วนต่างๆ มาทำการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์ โดยใช้สแตนนัสออกไซด์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$) เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) เทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ด้วยวิธีวัดความหนืด โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย ศึกษา ณ อุณหภูมิ 25°C จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มด้วยวิธี Solvent casting และทำการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกล และความใส โดย

คาดหวังว่าน้ำหนักโมเลกุล ปริมาณ และสัดส่วนของ PEG จะทำให้พอลิเมอร์มีคุณสมบัติความยืดหยุ่นดีขึ้น

ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. องค์ประกอบสุดท้าย (โมล%) ของ P(LL-co-PEG) ที่หาโดย $^1\text{H-NMR}$ มีบางตัวที่มีค่าใกล้เคียงกับองค์ประกอบของโคมอนอเมอร์เริ่มต้น และบางตัวมีค่าต่างออกไป
2. น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนของ PEG มีผลต่อ T_m ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ (ปริมาณของ PEG เพิ่มขึ้น และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ลดลง มีผลทำให้ T_m ลดลง)
3. ความเสถียรต่อความร้อนของโคพอลิเมอร์ มีรูปแบบการสูญเสียน้ำหนักเป็น 2 ขั้นตอน โดยเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักขึ้นกับทั้งปริมาณ และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG (%การสูญเสียน้ำหนักขั้นตอนแรกลดลง เมื่อปริมาณ และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้น)
4. ค่าความหนืดอินทรีนสิก ($[\eta]$) ของพอลิเมอร์แต่ละตัวมีค่าไม่คงที่ ไม่เป็นแนวโน้มดังที่คาดไว้ ทำให้ในการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล ได้ค่าไม่คงที่ เช่นกันดังนั้น จึงไม่สามารถนำค่าน้ำหนักโมเลกุล มาเปรียบเทียบกันได้
5. ปริมาณ และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG มีผลต่อการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ (ปริมาณของ PEG เพิ่มขึ้น ทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ และเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG สูงขึ้น สามารถขึ้นรูปฟิล์มได้มากอัตราร้อยขึ้น)
6. การวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถขึ้นรูปฟิล์มตัวอย่างได้จำนวนน้อยทำให้เห็นแนวโน้มไม่ชัดเจน จึงไม่สามารถสรุปได้ว่าฟิล์มที่ได้มีแนวโน้มของคุณสมบัติเชิงกลเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร

ข้อเสนอแนะในการทำงานวิจัยต่อไป

1. ควรใช้น้ำหนักโมเลกุลของ PEG สูงขึ้น เพื่อให้โคพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และสามารถขึ้นรูปฟิล์มได้มากอัตราร้อยขึ้น เพราะอาจจะทำให้เห็นผลของคุณสมบัติเชิงกลชัดเจนขึ้น
2. ควรใช้แอล-แลคไทด์ที่สังเคราะห์ได้ชุดเดียวกันในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์ เพื่อง่ายต่อการเปรียบเทียบผล เพราะการสังเคราะห์ในแต่ละครั้งได้ความบริสุทธิ์แตกต่างกัน ซึ่งอาจส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่น้ำหนักโมเลกุล คลาดเคลื่อนจากความเป็นจริง ซึ่งมีผลสัมพันธ์กับสมบัติต่างๆ ได้ แต่ก็ยังมีอีกหลายปัจจัยที่ทำให้เกิดผลดังกล่าวได้

3. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ และโคพอลิเมอร์ในแต่ละครั้งได้คุณสมบัติต่างกัน เนื่องจากมีหลายปัจจัยที่มีผลกระทบ เช่น ความบริสุทธิ์ของมอนอเมอร์ ความชื้นใน glove box ขนาดของแท่งแม่เหล็ก ความเร็วรอบของแท่งแม่เหล็ก ตำแหน่งการจุ่มในอ่างน้ำมัน ความบริสุทธิ์ของแอล-แลคไทด์ อุนหภูมิ เป็นต้น จึงอาจจะต้องมีการควบคุมสถานะเหล่านี้เพิ่มมากขึ้น



เอกสารอ้างอิง

- [1] ปกรณ์ โอภาประกาศิต. พลาสติกจากข้าวโพด. 2005 [6 ธันวาคม 2551] แหล่งที่มา <http://www.vcharkarn.com/varticle/277/1>
- [2] Bosiers L, Engelmann S. Thermoformed packaging made of PLA. *Kunststoffe* 2003;12:48-51.
- [3] Avérous L, Martin O. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 2001;42:6209-6219.
- [4] สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช) และสำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ (สนช.). การสัมมนาเพื่อระดมความคิด เรื่อง กรอบการวิจัยพลาสติกชีวภาพของประเทศไทย. กรุงเทพมหานคร; 2525. 14 มีนาคม.
- [5] รายงานการศึกษาพอลิเอสเทอร์ที่สามารถสลายตัวทางชีวภาพ เพื่อใช้ในด้านศัลยกรรม ปีงบประมาณ 2532. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2532.
- [6] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC). เทคโนโลยีวัสดุ. กรุงเทพฯ; 2547;34:41-42. มกราคม- มีนาคม.
- [7] มานิตา ดุมกลาง. การออกแบบโครงสร้างโมเลกุล การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของไดรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ตัวใหม่สำหรับประยุกต์ใช้ทางการแพทย์. (วิทยานิพนธ์) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2545.
- [8] Kuchaiyaphum P. Preparation of bioactive degradable composites for use as scaffolds in bone tissue regeneration. Chiang Mai University of Thailand; 2552.
- [9] Middleton JC, Tipton AJ. Synthetic Biodegradable Polymers as Medical Devices. 2004 [25 พฤษภาคม 2549]. Available from: <http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/03/002.html>,
- [10] Wolfram S. Polymer Degradation. USA: Macmillan Publishing Inc.; 1981.
- [11] Greenware. Greenware® Products. 2008 [9 กันยายน 2551]. Available from: <http://www.printeddrinkware.com/new2008/greenware.php>.

- [12] Zhong W. Study on biodegradable polymer materials based on poly(lactic acid). I. Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science* 1999;74:2546-2551.
- [13] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.). วารสารการบรรจุภัณฑ์. กรุงเทพฯ 2547;3:28-30.
- [14] อำนาจ ดันตวันิช. หลักสเทอริโอเคมีของสารอินทรีย์. พิมพ์ครั้งที่ 1, กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์ภาพพิมพ์; 2533.
- [15] L-lactic acid. [3 มกราคม 2545]. Available from: <http://www.jy.js.cn/jjkfq2/item.htm>.
- [16] The Lactic Acid Universe. [3 พฤศจิกายน 2544]. Available from: http://www.lactic.com/lactic_acid.htm.
- [17] นฤมล กุลกิจวานิช. วิทยาการล้ำสมัยสู่พลาสติกย่อยสลายทางชีวภาพ. เทคโนโลยีฝรั่งเศส MTEC ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ พ.ศ.2543;18
- [18] พันัส บุรณศิริปิ่น. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี วารสารการวิจัยและพัฒนา. พลาสติกจากพืช 2545;17(1)
- [19] Perrin DE, English JP. *Handbook of Biodegradable Polymer*. Amsterdam: Overseas Publishers Association; 1997.
- [20] Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability* 1998;59:145-152.
- [21] Yoda S, Bratton D, Howdle SM. Direct synthesis of poly(L-lactic acid) in supercritical carbon dioxide with dicyclohexyldimethylcarbodiimide and 4-dimethylaminopyridine. *Polymer* 2004;45:7839-7843.
- [22] Yoon JS, Chen GX, Kim HS, Kim ES. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. *European Polymer* 2005.
- [23] Chen CC, Yu TL, Wu CC, Huang BH, Jincai W, Lin CC. Catalysts for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide and the mechanistic study. *Polymer* 2005; 46:5909-5917.
- [24] Clarke HT, Haynes B. *A handbook of organic analysis : qualitative and quantitative*. 5th ed. Northern Ireland: Edward Arnold; 1975

- [25] The Merck Index: An Encyclopedia of Chemical and Drugs. 10th ed. U.S.A.: Merck & Co. Inc.; 1983.
- [26] PLGA-PEG Block Copolymers for Drug Formulations. [19 มีนาคม 2547]. Available from: <http://www.drugdeliverytech.com/ME2/dirmod.asp?sid=&nm=&type=Publishing&mod=Publications%3A%3AArticle&mid=8F3A7027421841978F18BE895F87F791&tier=4&id=BB85E8579021481EACBC7C3F0674348F>.
- [27] Resorbable Orthopedic Fixation System. [26 ธันวาคม 2544]. Available from: <http://www.biomet.com/resorbables/technology.com>.
- [28] Wooding C. New developments in biodegradable nonwoven. UK; 2002.
- [29] Altaf Md, Naveena BJ, Venkateshwar M, Vijay KE, Reddy G. Single step fermentation of starch to L(+) lactic acid by *Lactobacillus amylophilus* GV6 in SSF using inexpensive nitrogen sources to replace peptone and yeast extract- Optimization by RSM. Process Biochemistry 2005;Article in press.
- [30] Atala A, Mooney DJ. Synthetic Biodegradable Polymer Scaffolds. U.S.A: Brikhauser Boston; 1997.
- [31] Greg2 : Skils. 1998 [19 เมษายน 2543]. Available from: <http://pharmal.curarchamps.fr/~guy/greg2.html>.
- [32] Allcock HR, Lampe FW. Contemporary Polymer Chemistry. Enlewood Cliffs: Prentice Hall; 1981.
- [33] ปรีชา พหลเทพ. โพลีเมอร์. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยรามคำแหง; 2536(7).
- [34] เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร. วัสดุศาสตร์มูลฐาน. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2543(2).
- [35] Allen G, Bevington JC. Comprehensive Polymer Science, Vol 5: The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers. Great Britain: Pergamon Press; 1989.
- [36] Shalaby SW, Johnson RA. Biomedical Polymers Designed-to-Degrade System : Synthetic Absorbable Polyesters. Munich Vienna New York: Carl Hanser Verlag; 1994
- [37] Biodegradable and Biorenewable Materials Based on Lactic Acid. [15 ธันวาคม 2544]. Available from: <http://www.cem.msu.edu/~smithmr/Lactide.htm>.

- [38] Waraegsiri B. A study of the Reaction Profile in the Bulk Polymerization of L-Lactide. Chiang Mai University of Thailand; 2002.
- [39] Wang C, Li H, Zhao X. Ring opening polymerization of L-lactide initiated by creatinine. *Biomaterials* 2004;25:5797-5801.
- [40] SPI Supplies - MSDS Safety-Catalyst for Wet Replica Kit. (11 มีนาคม 2545). Available from: <http://www.2spi.com/catalog/msds/msds01090a.html>.
- [41] Biochemicals Organic Compounds Diagnostic Reagent. SIGMA Chemical Company; 1993.
- [42] Filo Chemical Stannous Octoate, $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$. [15 ธันวาคม 2544]. Available from: <http://www.filochemical.com/page16.html>.
- [43] Chemical name information: Stannous Octoate. [14 ธันวาคม 2544]. Available from: http://www.infochems.com/chemical/materialinfo.asp?material_id=20132.
- [44] Tin(II)2-ethylexanoate. [11 มีนาคม 2545]. Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distributed/HahtShop/Hahtshop.htx;start=HSFrame-setMain>.
- [45] Material Safety Data sheet Fascat 2003 Catalyst. 2003 [11 มีนาคม 2545]. Available from: <http://www.atofinchemicals.com/plants/Canada/pdf/ds/41.PDF>.
- [46] MSDS-Material Safety Data Sheet: Silicon Rubber Catalyst. [11 มีนาคม 2545]. Available from: <http://www.sirchie.com/MSDS/html.pdf>.
- [47] Material Safety Data sheet Fascat 2001 Catalyst. 2001 [11 มีนาคม 2545]. Available from: <http://www.atofinchemicals.com/plants/Canada/pdf/ds/49.PDF>.
- [48] Stannous 2-ethylhexoate. [11 มีนาคม 2545]. Available from: <http://www.harcourt.com/dictionary/def/9/7/7/1/9771500.html>.
- [49] Tin Chemicals Stannous Octoate. [11 มีนาคม 2545]. Available from: <http://www.pechiney.co.uk/Chemicals/Tin/Stanoctoate.htm>.
- [50] Studies on the Synthesis and Thermal Stability of Poly(L-lactide). [11 มีนาคม 2545]. Available from: http://www.pku.edu.cn/academic/xb/2001/_01e223.html.
- [51] Si-licones. [11 มีนาคม 2545]. Available from: <http://www.gesilicones.com/silicones/Americas/business/portfolio/rtv/workshops/1787.shtml>.

- [52] Lactide Ring-opening Polymerization. [27 เมษายน 2548]. Available from:
http://www.qventas.com/PLA_rate.htm.
- [53] Pattawong N, Kinetic Studies of the Ring Opening Bulk Polymerization of ϵ -Caprolactone Using a Novel Tin(II) Alkoxide Initiator. Chiang Mai University of Thailand; 2008.
- [54] Peesan M, Supaphol P, Rujiravanit R. Preparation and characterization of hexanoyl chitosan/polylactide blend films. Carbohydrate Polymer 2005;60:343-350.
- [55] Cohn D, Salomon AH. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers. Biomaterials 2005;26:2297-2305.
- [56] Cohn D, Salomon AH. Biodegradable multiblock PEO/PLA thermoplastic elastomers: molecular design and properties. Biomaterials 2005;46:2068-2075.
- [57] Lee JH, Go AK, Oh SH, Lee KE, Yuk SH. Tissue anti-adhesion potential of ibuprofen-loaded PLLA-PEG diblock copolymer films. Biomaterials 2005;26:671-678.
- [58] Sawadeemit C. A Study of The Molecular Design and Synthesis of Biodegradable Modified Polymers. Chiang Mai University of Thailand; 1993.
- [59] Encyclopedia of Chemical Technology. 3th ed. New York: John Wiley & Sons Inc; 1982(18).
- [60] ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์. โพลีเมอร์เชิงพาณิชย์. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์: O.S. Printing House; 2526.
- [61] ดำรง พุทธสุกร. ศัพท์วิทยาศาสตร์และศัพท์ทางวิชาการ. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2544(92).
- [62] แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2533(1).
- [63] การุณ กลั่นกลิ่น. การหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์โดยวิธีสเปกโตรสโคปี. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2533.
- [64] Campbell D, White JR. Polymer Characterization. New York: Chapman Hall; 1989.
- [65] กัญญรัตน์ สุทธภักดี. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารประกอบออร์กาโนทินบางตัวที่ใช้เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบ โคออร์ดิเนชัน-อินเซอร์ชัน ในการเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวงของ แอล-แลคไทด์. (วิทยานิพนธ์) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2546.
- [66] Shalaby SW. Biomedical Polymer. New York: Carl Hanser Verlag; 1994.
- [67] Parker DBV. Polymer Chemistry. New York: Applied Science Publishers Ltd.; 1974.

- [68] Molloy R, Molloy N. Polymer Chemistry Laboratory I. Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University; 1998.
- [69] Sandler SR, Karo W, Bonesteel JA. Polymer Synthesis and Characterization. New York: Academic Press Inc.; 1998.
- [70] สุคนธ์ พานิชพันธ์. การนำนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปีมาใช้ในเคมี. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2541.
- [71] Dellon AL, Mackinnon SE. Plastic and Reconstructive Surgery. 1998;82:849.
- [72] Cassidy PE. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker Inc.; 1980.
- [73] Holland SJ, Tighe BJ, Gould PL. Polymer for biodegradable medical devices. 1. The potential of polyesters as controlled macromolecular release systems. Journal of Controlled Release 1986;4:155-180.
- [74] Kroschwitz JO. Polymer: Biomaterials and Medical Application. USA: John Wiley & Son Ins.; 1986.
- [75] พงมาน สมสมัคร. การสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะและผลิตรกรรมของพอลิเอสเทอร์ทางชีวการแพทย์เพื่อใช้เป็นท่อนำเส้นประสาทที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ. (วิทยานิพนธ์) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2550.
- [76] เสาร์จัน ช่วยจุลจิตร์. Polymer Science. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2535.
- [77] นิทัศน์ จีรอรุณ. วัสดุพอลิเมอร์. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2543.
- [78] บริษัท Cargill siam Ltd. พฤษจิกายน. 2548.
- [79] สุภาพ บุญเกิด. การสังเคราะห์และการผลิตเส้นใยพอลิเอสเทอร์สลายตัวทางชีวภาพเพื่อให้มีศักยภาพในการใช้เป็นไหมละลายชนิดเส้นเดี่ยว. (วิทยานิพนธ์) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2550.



ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของแลคไทด์ทางทฤษฎี

การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของสารประกอบอินทรีย์ โดยเทคนิค DSC ใช้พื้นฐานที่ว่าปริมาณของสิ่งปลอมปนเพียงเล็กน้อย มีผลทำให้ช่วงของการหลอมตัวกว้างขึ้น และอุณหภูมิของการหลอมตัว (T_m) ต่ำกว่าจุดหลอมตัวของสารที่มีความบริสุทธิ์สูงมากๆ (T_0) ดังนั้น ถ้าสารมีสิ่งปลอมปนอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน จะมีผลของการหลอมตัว และอุณหภูมิของการหลอมตัวที่วิเคราะห์โดย DSC แตกต่างกัน

ในการหาค่าเกี่ยวกับปริมาณของสิ่งปลอมปนของสารอินทรีย์ จะพิจารณาจาก พิกของอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และความร้อนในการหลอมเหลว (ΔH_m) ที่ได้จากพิกของ DSC ซึ่งเป็นการตรวจวัดปริมาณของพลังงานที่ถูกดูดกลืนเข้าไป หรือถูกปลดปล่อยออกมาโดยสารตัวอย่าง (dq/dt) โดยตรง ซึ่งสามารถแสดงโดยสมการ ดังนี้

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dT_s}{dt} \times \frac{dq}{dT_s} \quad (1)$$

$$\text{เมื่อ } \frac{dT_s}{dt} = \text{อัตราเร็วของการตรวจวัด (Scanning rate, } ^\circ\text{C/min)}$$

$$\frac{dq}{dT_s} = \text{ความจุความร้อนของสารตัวอย่างหรือพลังงานที่ต้องการเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความร้อน (J/} ^\circ\text{C)}$$

โดยเทอมของความจุความร้อนในสมการ (1) จะให้ข้อมูลที่มีความสำคัญเกี่ยวกับลักษณะพิกของอุณหภูมิหลอมเหลว

จากสมการ Van't Hoff ที่อธิบายว่า อัตราการหลอมตัวของสารประกอบเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของสาร จะทำให้ได้ความสัมพันธ์ของความร้อนที่ไหลเข้าปยังสารตัวอย่างหรือความร้อนที่ไหลออกมาจากสารตัวอย่าง และการลดลงของจุดหลอมตัวของสารตัวอย่างอันเนื่องมาจากการมีสิ่งปลอมปน โดยมีความสัมพันธ์แสดงดังสมการ (2) และ (3)

$$\frac{dq}{dT_s} = \frac{\Delta q(T_0 - T_m)}{(T_0 - T_s)^2} \quad (2)$$

เมื่อ Δq = ความจุความร้อนทั้งหมดของการหลอมตัวของสารตัวอย่าง (J)
 T_0 = จุดหลอมตัวของสารตัวอย่างที่มีความบริสุทธิ์ 100%
 T_m = จุดหลอมตัวของสารตัวอย่าง
 $T_0 - T_m$ = การลดลงของจุดหลอมตัวอันเนื่องมาจากสิ่งปลอมปน
 T_s = อุณหภูมิของสารตัวอย่าง

การลดลงของจุดหลอมตัวอันเนื่องมาจากสิ่งปลอมปน ($T_0 - T_m$) สามารถแสดงได้ดังนี้

$$T_0 - T_m = \frac{RT_0^2 X_2}{\Delta H_m} \quad (3)$$

เมื่อ R = ค่าคงที่ของก๊าซเท่ากับ 8.314 J/mole.K
 X_2 = สัดส่วนโดยโมลของสิ่งปลอมปน
 ΔH_m = ความร้อนในการหลอมเหลว (J/mole)

ความสัมพันธ์พื้นฐานของ Van't Hoff (สมการ (2) และ (3)) การหาความบริสุทธิ์ของสารในทางทฤษฎี โดย DSC สามารถทำได้โดยการอินทิเกรตสมการ (2) ผลที่ได้แสดงถึงสัดส่วนของสารตัวอย่างที่มีการหลอมตัวที่อุณหภูมิใดๆ บนเส้นกราฟของการหลอมตัว ดังแสดงในสมการที่ (4) และสมการที่ (5)

$$F = \frac{T_0 - T_m}{-(T_0 - T_s)} \quad (4)$$

จัดสมการ (4) ใหม่ จะได้

$$T_s = T_0 - \frac{(T_0 - T_m)}{F} \quad (5)$$

เมื่อ F = สัดส่วนของการหลอม (Fraction melted)

T_s = อุณหภูมิของสารตัวอย่าง

แทนค่าสมการ (3) ในสมการ (5) จะได้สมการเส้นตรงสำหรับการหาความบริสุทธิ์โดย DSC ดังสมการที่ (6)

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 X_2}{\Delta H_m} \times \frac{1}{F} \quad (6)$$

เมื่อสมการ (6) เป็นสมการเส้นตรง การเขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิของสารตัวอย่าง (T_s) กับส่วนกลับของสัดส่วนของการหลอมตัวของสารตัวอย่าง ที่อุณหภูมินั้น ($1/F$) จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับการลดลงของจุดหลอมตัว (ความชัน = $RT_0^2 X_2 / \Delta H_m$) และจุดตัดบนแกน Y คือ T_0

การเขียนกราฟเส้นตรงนี้ เรียกว่า การเขียนกราฟแบบ Van't Hoff สัดส่วนของการหลอมตัวของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิใดๆ สามารถหาได้โดยตรงจากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ของเครื่อง DSC ซึ่งจะเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ใต้พีคของเส้นกราฟที่อุณหภูมินั้น โดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์จะกำหนดช่วงที่ใช้หาความบริสุทธิ์ที่จะวิเคราะห์ จากพีค T_m โดยแบ่งเป็นสัดส่วนย่อยๆ 20 ส่วน ในช่วง 6-59% ของการหลอม ทำให้สามารถคำนวณหาความบริสุทธิ์ของสารได้

ภาคผนวก ข

ข้อมูลการคำนวณ ปริมาณสารที่ต้องเตรียมในการสังเคราะห์ PLL และ P(LL-co-PEG)

1. การสังเคราะห์ PLL ปริมาณ 10 กรัม (PLL มี $M_w = 144.14$)

$$\begin{array}{lll} \text{ต้องการ 10 กรัม} & 1 \times 10 = 10 \text{ กรัม} & \\ \text{คิดเป็น mol \%} & 10/144.14 = & 0.0694 \text{ mole} \end{array}$$

ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)

$$\begin{array}{llll} \text{คือ ในพอลิเมอร์ 100} & \text{mole} & \text{มี } \text{Sn}(\text{Oct})_2 \text{ อยู่} & 0.1 \text{ mole} \\ \text{ถ้า ในพอลิเมอร์ 0.0694} & \text{mole} & \text{มี } \text{Sn}(\text{Oct})_2 \text{ อยู่} & \frac{0.0694 \times 0.1}{100} \\ & & & 6.9377 \times 10^{-5} \text{ mole} \end{array}$$

$$\text{ทำให้เป็นกรัมโดย} \quad (6.9377 \times 10^{-5}) \times 405.1 = 0.0281 \text{ กรัม}$$

ดังนั้น ใช้ LL = 10 กรัม $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0281$ กรัม

2. การสังเคราะห์ P(LL-co-PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4000 6000 และ 8000 ปริมาณ 10 กรัม (PEG มี $M_w = 44$)

อัตราส่วน LL:PEG คือ 9:1

$$\begin{array}{llllll} \text{LL} & : & \text{PEG} & & & \\ 9 \times 144.14 = 1297.26 & + & 1 \times 44 = 44 & & & \text{รวม 1341.26} \\ \text{ต้องการ 10 กรัม} & \frac{1297.26 \times 10}{1341.26} & : & \frac{44 \times 10}{1341.26} & & \\ & 9.6719 & : & 0.3281 & \text{กรัม} & \\ \text{คิดเป็น mol \%} & 9.6719/144.14 = 0.0671 & + & 0.3281/44 = 0.0075 & & \text{รวม 0.0746} \end{array}$$

ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)

คือ ในพอลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	0.1 mole
ถ้า ในพอลิเมอร์ 0.0746	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	$\frac{0.0746 \times 0.1}{100}$
			7.4556×10^{-5} mole

ทำให้เป็นกรัมโดย $(7.4556 \times 10^{-5}) \times 405.1 = 0.0302$ กรัม

ดังนั้น ใช้ LL = 9.6719 กรัม PEG = 0.3281 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0302$ กรัม

อัตราส่วน LL:PEG คือ 8:2

LL	:	PEG	
$8 \times 144.14 = 1153.12$	+	$2 \times 44 = 88$	รวม 1241.12
ต้องการ 10 กรัม $\frac{1153.12 \times 10}{1241.12}$	:	$\frac{44 \times 10}{1241.12}$	
9.2909	:	0.7090	กรัม
คิดเป็น mol % $9.2909/144.14 = 0.0645$	+	$0.7090/44 = 0.0161$	รวม 0.0806

ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)

คือ ในพอลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	0.1 mole
ถ้า ในพอลิเมอร์ 0.0806	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	$\frac{0.0806 \times 0.1}{100}$
			8.05×10^{-5} mole

ทำให้เป็นกรัมโดย $(8.05 \times 10^{-5}) \times 405.1 = 0.0326$ กรัม

ดังนั้น ใช้ LL = 9.2909 กรัม PEG = 0.7090 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0326$ กรัม

อัตราส่วน LL:PEG คือ 7:3

LL	:	PEG	
$7 \times 144.14 = 1008.98$	+	$3 \times 44 = 132$	รวม 1140.98
ต้องการ 10 กรัม $\frac{1008.98 \times 10}{1140.98}$	:	$\frac{132 \times 10}{1140.98}$	
8.8431	:	1.1569	กรัม
คิดเป็น mol % $8.8431/144.14 = 0.0614$	+	$1.1569/44 = 0.0263$	รวม 0.0876

ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)

คือ ในพอลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	0.1 mole
ถ้า ในพอลิเมอร์ 0.0876	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	$\frac{0.0876 \times 0.1}{100}$
			8.76×10^{-5} mole

ทำให้เป็นกรัมโดย $(8.76 \times 10^{-5}) \times 405.1 = 0.0355$ กรัม

ดังนั้น ใช้ LL = 8.8431 กรัม PEG = 1.1569 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0355$ กรัม

อัตราส่วน LL:PEG คือ 6:4

LL	:	PEG	
$6 \times 144.14 = 864.84$	+	$4 \times 44 = 176$	รวม 1040.84
ต้องการ 10 กรัม $\frac{864.84 \times 10}{1040.84}$	:	$\frac{176 \times 10}{1040.84}$	
8.3091	:	1.6909	กรัม
คิดเป็น mol % $8.3091/144.14 = 0.0576$	+	$1.6909/44 = 0.0384$	รวม 0.0961

ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)

คือ ในพอลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	0.1 mole
ถ้า ในพอลิเมอร์ 0.0961	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	$\frac{0.0961 \times 0.1}{100}$
			9.6×10^{-5} mole

ทำให้เป็นกรัมโดย $(9.6 \times 10^{-5}) \times 405.1 = 0.0389$ กรัม

ดังนั้น ใช้ LL = 8.3091 กรัม PEG = 1.6909 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0389$ กรัม

อัตราส่วน LL:PEG คือ 5:5

LL	:	PEG	
$5 \times 144.14 = 720.7$	+	$5 \times 44 = 220$	รวม 940.7
ต้องการ 10 กรัม $\frac{720.7 \times 10}{940.7}$	:	$\frac{220 \times 10}{940.7}$	
7.6613	:	2.3387	กรัม
คิดเป็น mol % $7.6613/144.14 = 0.0532$	+	$2.3387/44 = 0.0532$	รวม 0.1064

ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)

คือ ในพอลิเมอร์ 100 mole มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่ 0.1 mole

ถ้า ในพอลิเมอร์ 0.1064 mole มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่ $\frac{0.1064 \times 0.1}{100}$

10.64×10^{-5} mole

ทำให้เป็นกรัมโดย $(10.64 \times 10^{-5}) \times 405.1 = 0.0431$ กรัม

ดังนั้น ใช้ LL = 7.6613 กรัม PEG = 2.3387 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0431$ กรัม



ภาคผนวก ค

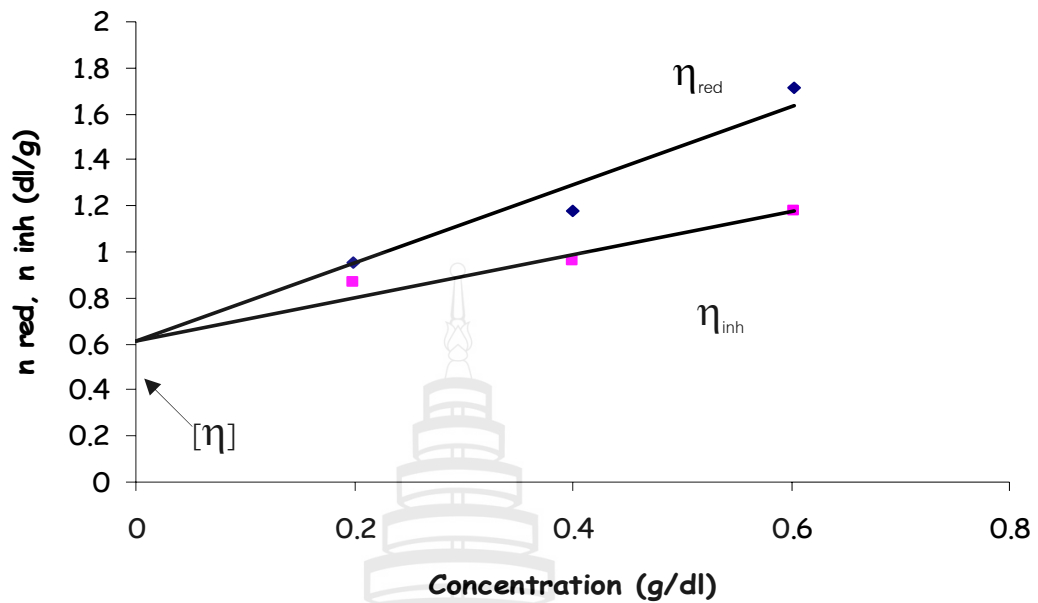
ข้อมูลการคำนวณ และกราฟความหนืดของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์

ผลการทดลอง และผลการคำนวณค่าความหนืดต่างๆ ของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 1 และรูปที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLL ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 153.7$	-	-	-	-
0.1996	181.5	1.190	0.1900	0.9517	0.8714
0.4008	223.2	1.471	0.4713	1.1760	0.9635
0.6024	306.8	2.031	1.0306	1.7108	1.1759

จากตารางที่ 1 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูปที่ 1

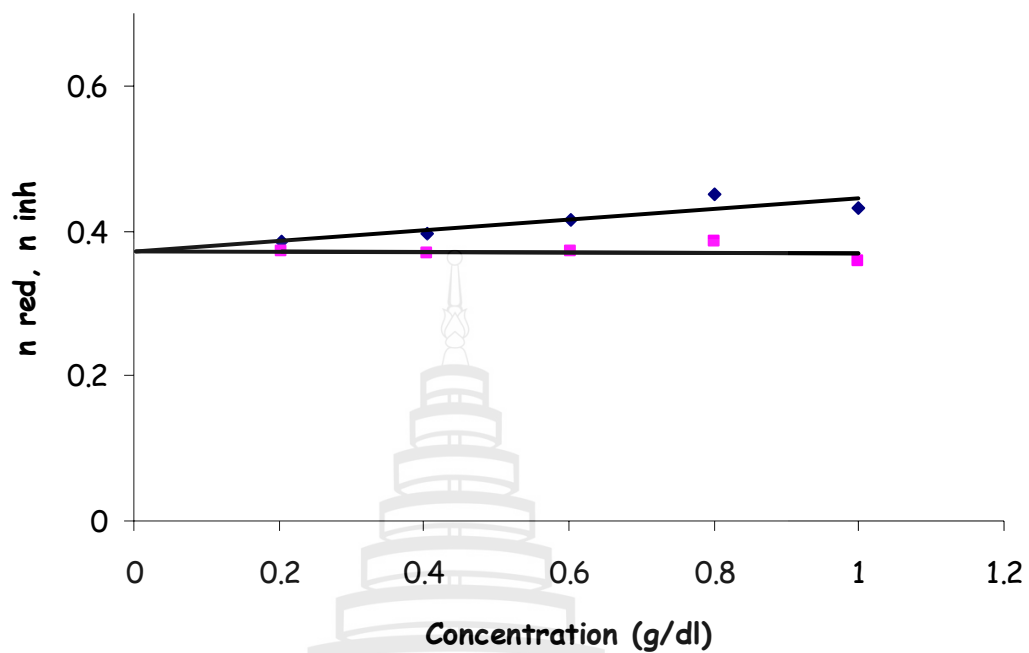


รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLL ในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิ 25°C

ผลการทดลอง และผลการคำนวณค่าความหนืดต่างๆ ของ P(LL-co-PEG) ที่ได้จากการสังเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 2-8 และรูปที่ 2-8

ตารางที่ 2 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

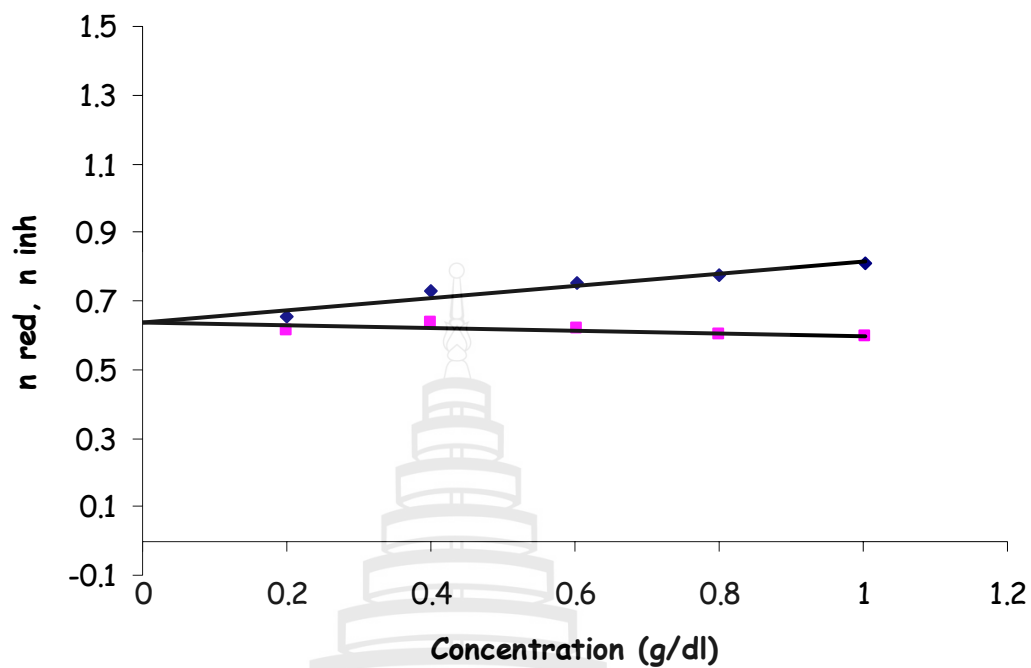
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 153.9$	-	-	-	-
0.2036	165.4	1.078	0.0784	0.3849	0.3705
0.4036	177.4	1.160	0.1604	0.3974	0.3686
0.6016	190.6	1.250	0.2501	0.4158	0.3711
0.8016	207.1	1.361	0.3610	0.4504	0.3845
0.9996	217.7	1.432	0.4323	0.4325	0.3595



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-10%PEG₄₀₀₀)

ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-10%PEG₆₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

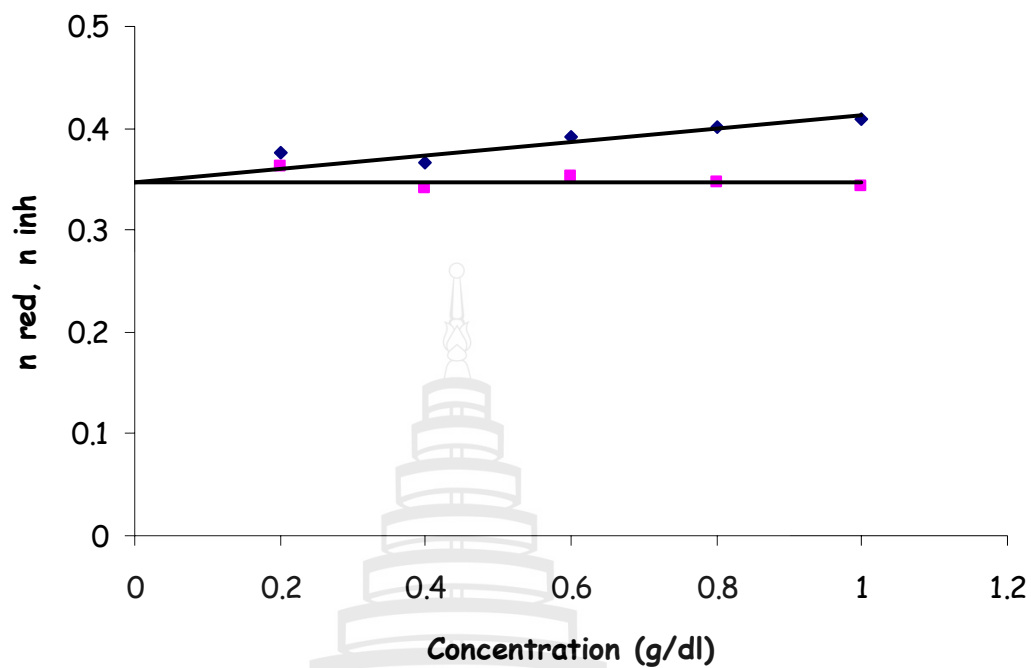
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 153.9$	-	-	-	-
0.2012	173.1	1.131	0.1312	0.6521	0.6127
0.4008	196.8	1.291	0.2915	0.7273	0.6382
0.6016	220.9	1.454	0.4538	0.7543	0.6220
0.8008	245.6	1.619	0.6191	0.7731	0.6017
1.0016	274.6	1.813	0.8128	0.8115	0.5939



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-10%PEG₆₀₀₀)

ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

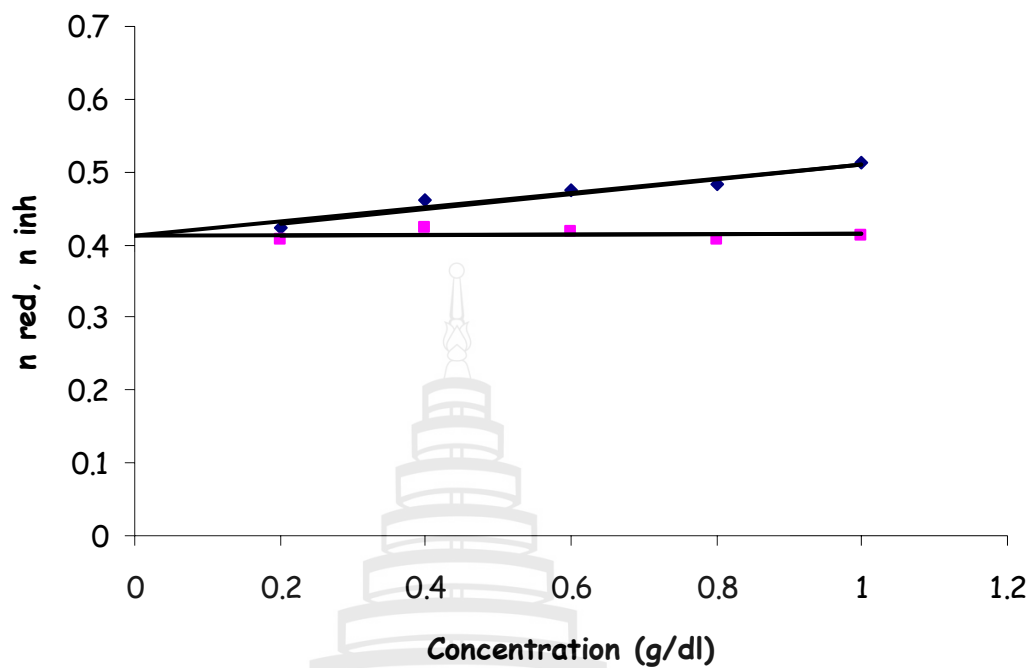
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 131.5$	-	-	-	-
0.2012	140.6	1.076	0.0756	0.3760	0.3624
0.4004	149.2	1.147	0.1466	0.3661	0.3416
0.6000	160.1	1.235	0.2350	0.3916	0.3518
0.8000	170.7	1.321	0.3209	0.4011	0.3478
0.9996	181.6	1.409	0.40889	0.4090	0.3429



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-10%PEG₈₀₀₀)

ตารางที่ 5 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

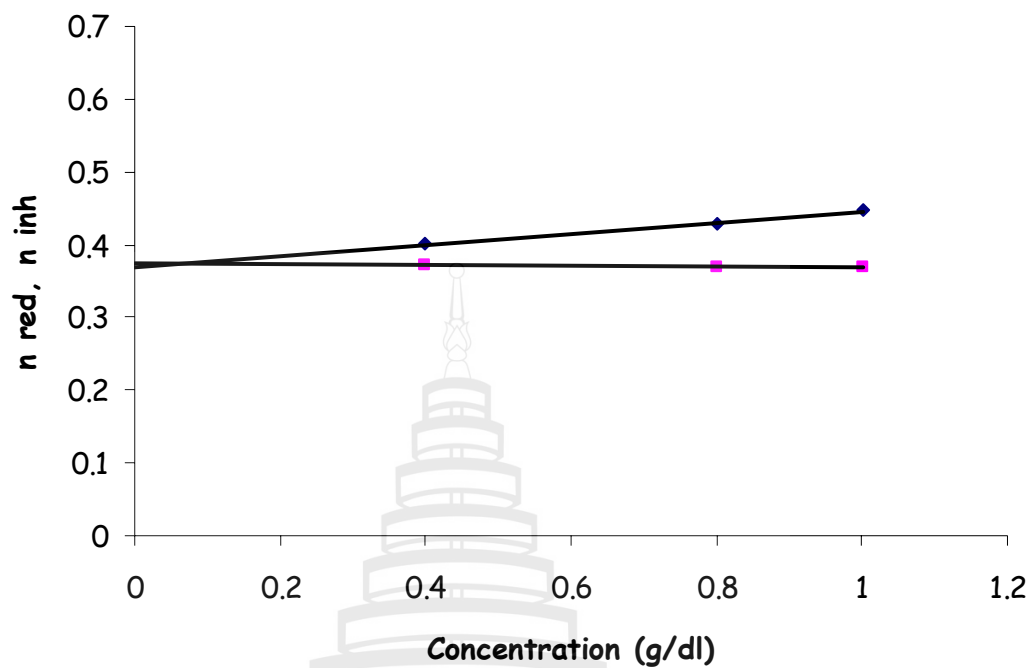
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 131.5$	-	-	-	-
0.1996	141.7	1.085	0.0847	0.4243	0.4073
0.4004	153.9	1.185	0.1849	0.4619	0.4238
0.6008	166.2	1.285	0.2845	0.4736	0.4168
0.8000	178.8	1.386	0.3863	0.4829	0.4083
1.0000	194.42	1.512	0.5118	0.5118	0.4133



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)

ตารางที่ 6 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-30%PEG₈₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

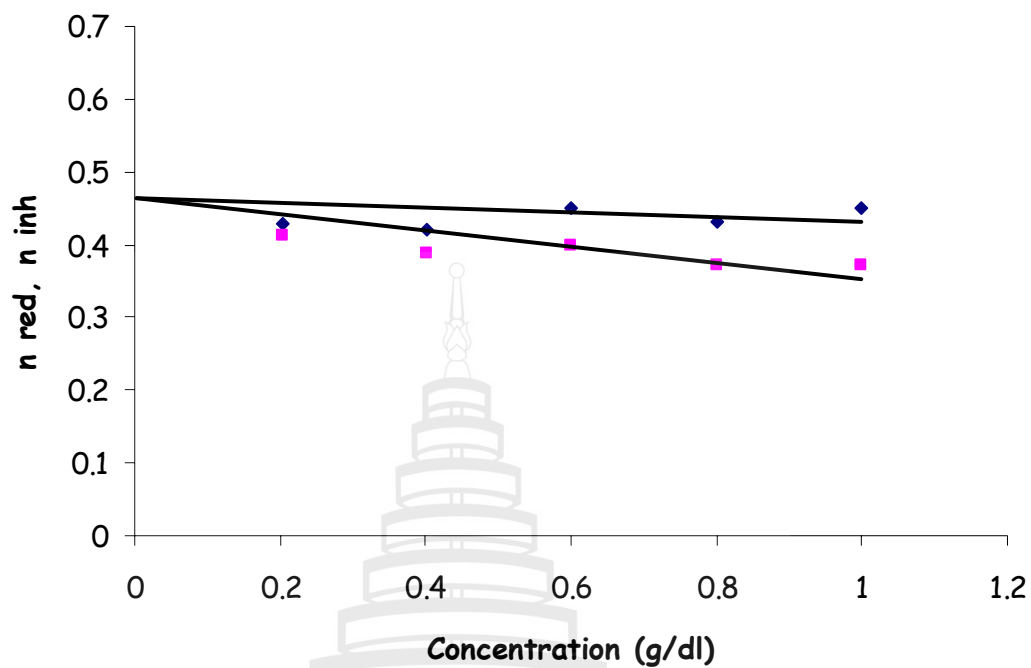
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 134.9$	-	-	-	-
0.4000	154.9	1.160	0.1604	0.4011	0.3720
0.7996	178.0	1.342	0.3424	0.4282	0.3683
1.0008	191.5	1.447	0.4473	0.4470	0.3694



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-20%PEG₈₀₀₀)

ตารางที่ 7 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

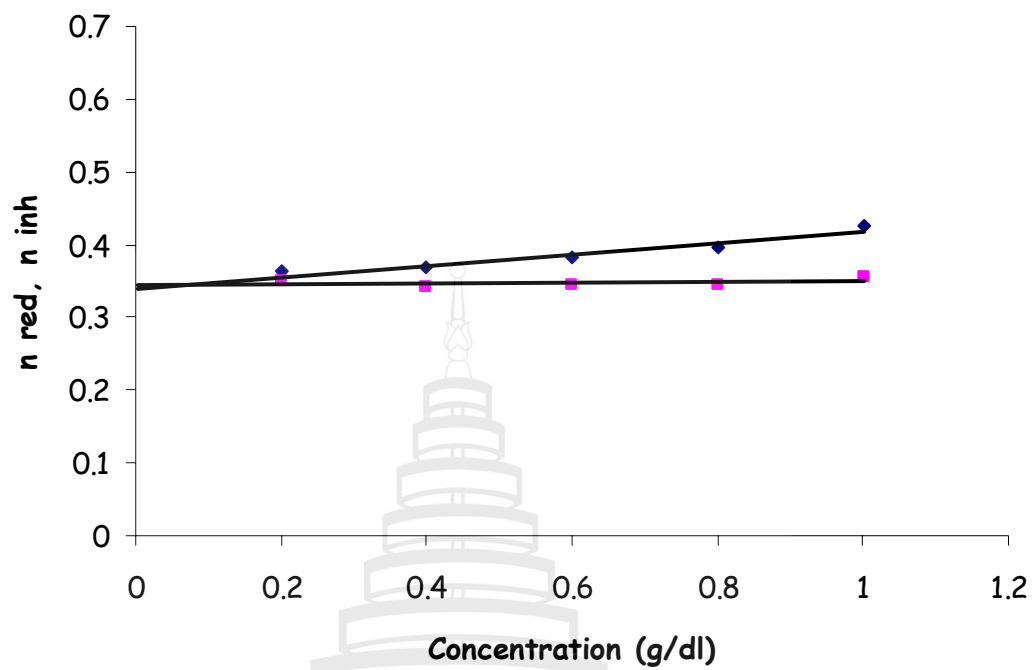
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 134.0$	-	-	-	-
0.2024	144.7	1.087	0.0869	0.4292	0.4116
0.4020	154.9	1.1688	0.1688	0.4198	0.3879
0.6012	167.8	1.271	0.2713	0.4513	0.3993
0.8020	177.4	1.347	0.3470	0.4326	0.3714
1.0004	190.5	1.450	0.4500	0.4499	0.3714



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-40%PEG₈₀₀₀)

ตารางที่ 8 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 130.6$	-	-	-	-
0.2016	139.3	1.073	0.0731	0.3625	0.3499
0.3996	148.2	1.147	0.1469	0.3677	0.3431
0.6000	158.2	1.229	0.2294	0.3823	0.3442
0.8012	169.0	1.318	0.3175	0.3963	0.3442
1.0008	182.5	1.427	0.4273	0.4270	0.3555



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ P(LL-co-50%PEG₈₀₀₀)

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ

นางสาวอัญชลี เพชรเทียนชัย

วัน เดือน ปี เกิด

1 มกราคม 2525

ประวัติการศึกษา

ระดับปริญญาตรี

วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีการอาหาร
มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง พ.ศ. 2546

