

รหัสโครงการ SUT7-710-52-24-76



รายงานการวิจัย

การศึกษาเบื้องต้นการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก
[The Preliminary Study of the Preparation of Polylactic acid
from Lactic acid]

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การศึกษาเบื้องต้นการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก [The Preliminary Study of the Preparation of Polylactic acid from Lactic acid]

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณี ชุมลำโรง

ผู้ร่วมวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิธินาถ ศุภกาญจน์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทิมา ดีประเสริฐกุล

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2552

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2554

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่องการศึกษาเบื้องต้นการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก [The Preliminary Study of the Preparation of Polylactic acid from Lactic acid] นี้ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2552

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้โดยความร่วมมือและสนับสนุนจากผู้ช่วยวิจัย คือ นายสุริยัน รักแม่ และนายศึก ทรงประทีปกุล นักศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และบุคลากรศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปราณี หุมสำโรง

ธันวาคม 2554

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาถึง การเตรียมพอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก โดยเริ่มจากการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น โดยปรับเปลี่ยนตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ระยะเวลาในการกำจัดน้ำออกจากกรดแลคติก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (titanium (IV) butoxide, TNBT) ระยะเวลาในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และขั้นตอนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วใช้เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานต (1,6-hexamethylene diisocyanate, HMDI) เป็นสารเชื่อมต่อโมเลกุลของทั้งพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งแสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเท่ากับ 17,048 กรัมต่อโมล และเปอร์เซ็นต์ของพอลิเมอร์ที่ได้โดยเฉลี่ย (%yield) เท่ากับ 47.93 เปอร์เซ็นต์ คือ การสังเคราะห์แบบที่ใช้ระยะเวลาในการกำจัดน้ำออกจากกรดแลคติกเท่ากับ 2 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมเท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แบ่งการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 ขั้นตอน และระยะเวลาในการสังเคราะห์โดยรวมเท่ากับ 42 ชั่วโมง ค่ากรดโดยเฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่ได้เท่ากับ 10.72 การตรวจสอบทรานสิชันทางความร้อนพบว่า พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) เท่ากับ 47.22 องศาเซลเซียส และมีค่าอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) 139.36 องศาเซลเซียส

ส่วนพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลสังเคราะห์ขึ้นโดยเติมไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) ลงไปในกรดแลคติกที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน และใช้สภาวะปฏิกิริยาควบแน่นที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด จากการทดลองพบว่า DEG เท่ากับ 1.5 mol % เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุด โดยพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 10,790 กรัมต่อโมล %yield เท่ากับ 28.66 เปอร์เซ็นต์ ค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล เท่ากับ 5.35

พอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเท่ากับ 32,566 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (OH) และหมู่ไอโซไซยานต (NCO) เท่ากับ 1:2 ด้วยเวลาการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เท่ากับ 1 ชั่วโมง ส่วนพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมจากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI แสดงการแยกขนาดโมเลกุลอย่างชัดเจน โดยพบว่า สภาวะที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 93,097 กรัมต่อโมล ในสัดส่วนสูงสุด เท่ากับ 33.66% คือ ที่อัตราส่วน OH/NCO เท่ากับ 1:2 และ

ระยะเวลาในการเชื่อมต่อเท่ากับ 1 ชั่วโมง การตรวจสอบทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI พบ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิ cold crystallization (T_{cc}) และ อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ซึ่งมี T_{m1} และ T_{m2} โดยพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI แสดง T_g , T_{cc} , T_{m1} และ T_{m2} ที่อุณหภูมิ 46.60, 96.00, 130.00 และ 141.00 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย HMDI แสดง T_g , T_{cc} , T_{m1} และ T_{m2} ที่อุณหภูมิ 47.28, 96.25, 123.67 และ 133.00 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

Abstract

In this research, the preparation of poly(lactic acid), PLA, from lactic acid was studied. The study started with a preparation of low molecular weight poly(lactic acid), LMPLA and hydroxyl-terminated low molecular weight poly(lactic acid), HO-LMPLA via condensation polymerization. Lactic acid dehydration time, amount of titanium (IV) butoxide, TNBT catalyst, condensation reaction time and catalyst addition step were varied. Hexamethylene diisocyanate, HMDI was then used as chain linking for both LMPLA and HO-LMPLA.

From the results obtained, preparation condition that gave LMPLA with the highest molecular weight of 17,048 g/mol and %yield of 47.93% was 2 h dehydration time, 0.3% w/v total amount of catalyst, 2-step catalyst addition and 42 h overall condensation reaction time. The average acid value of LMPLA was 10.72. LMPLA showed a glass transition temperature, T_g , at 47.22 °C and a melting temperature, T_m , at 139.36 °C.

HO-LMPLA was prepared by mixing diethylene glycol (DEG) with lactic acid in various mole ratios. The mixture was then polymerized using preparation condition that gave the highest molecular weight LMPLA. The preparation results showed that the suitable amount of DEG was 1.5 mol %. This ratio gave the HO-LMPLA with a molecular weight of 10,790 g/mol and % yield of 28.66%. The acid value of HO-LMPLA was 5.35. PLA obtained from chain linking of LMPLA with HMDI showed the highest single molecular weight of 32,566 g/mol when a ratio of hydroxyl group (OH) and isocyanate group (NCO) was 1:2 and linking time was 1 h at 160 °C. In contrast, PLA that obtained from chain linking of HO-LMPLA using HMDI showed clear separation in molecular size. The chain linking condition that gave 33.66% of PLA with the molecular weight of 93,097 g/mol was OH/NCO ratio of 1:2 and 1 h chain linking time at 160 °C. It was found from thermal analysis that PLA prepared from chain linking of LMPLA with HMDI showed T_g , cold crystallization temperature (T_{cc}), T_{m1} and T_{m2} at 46.60, 96.00, 130.00 and 141.00 °C respectively. PLA obtained from chain linking of HO-LMPLA showed T_g , T_{cc} , T_{m1} and T_{m2} at 47.28, 96.25, 123.67 and 133.00 °C respectively.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์	2
บทที่ 2 ความเป็นมาและภูมิหลัง	3
2.1 กรดแลคติก.....	4
2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด.....	5
2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวนแลคไทด์	5
2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นกรดแลคติกโดยตรง	7
2.3 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิด	9
2.3.1 สมบัติทางความร้อน.....	9
2.3.2 สมบัติทางกล	10
2.4 การย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิด.....	12
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	14
3.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำและพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล.....	14
3.1.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง.....	14
3.1.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ	14

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด	15
3.3 การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิแลคติกแอซิด.....	16
3.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด.....	16
3.3.2 การตรวจสอบค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิด.....	16
3.3.3 การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด.....	16
3.3.4 การวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิด.....	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	18
4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ.....	18
4.1.1 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้ ณ สภาวะการทดลอง ต่าง ๆ	18
4.1.2 ผลการติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ให้พอลิแลคติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด	22
4.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนัก โมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดด้วย FTIR.....	23
4.1.4 ผลการวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดด้วยเครื่อง DSC ..	24
4.1.5 ผลการตรวจสอบการผลิตได้ซ้ำ (repeatability) ของวิธีการ สังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนัก โมเลกุลสูงสุด	25
4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล	26
4.2.1 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลาย เป็นหมู่ไฮดรอกซิล	27
4.2.2 ค่ากรด (acid value) ของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล	28
4.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนัก โมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย เทคนิค FTIR.....	29

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วยเฮกซามะทิลีนไดไอโซไซยานเนต (1,6-hexamethylene diisocyanate, HMDI)	30
4.3.1 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI	31
4.3.2 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล	32
4.3.3 เปรียบเทียบ FTIR สเปกตรัมของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล	34
4.3.4 ผลการวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล	35
บทที่ 5 บทสรุป	38
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	39
บรรณานุกรม	41
ประวัติผู้วิจัย.....	42
เอกสารการตีพิมพ์ผลงานวิจัย	48

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแอลแลคติกแอซิด (PLLA) พอลิแอลแลคติกแอซิดที่ผ่านการอบอ่อน (annealing) (Ann.PLLA) และพอลิดีแอลแลคติกแอซิด (PDLLA).....	11
2.2 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิด พอลิสไตรีน พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ และพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต	11
3.1 ชนิด หน้าที่ และแหล่งที่มาของวัสดุที่ใช้ในการทดลอง.....	14
4.1 ผลการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการกำจัดน้ำ (dehydration time) ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด	18
4.2 ผลการปรับเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา [TNBT (v/v %)] ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด	19
4.3 ผลการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction time) ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติก-แอซิด	20
4.4 ผลของการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (โดยเดิมเป็นขั้นที่ 2) และผลการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นหลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นที่สองที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติก-แอซิด	21
4.5 ค่ากรดของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ณ เวลาต่าง ๆ หลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยา TNBT.....	22
4.6 ผลการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยสภาวะที่ให้น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด จำนวน 12 ครั้ง.....	26
4.7 ผลการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมุด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วยสภาวะการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด และปรับเปลี่ยนโมลเปอร์เซ็นต์ของไดเอทิลีนไกลคอล (ปริมาณกรดแลคติกแอซิดที่ใช้เท่ากับ 25 มิลลิลิตร).....	27
4.8 ค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยปฏิกิริยาควบแน่นไดเอทิลีนไกลคอลร่วมกับกรดแลคติกเทียบกับค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกเพียงอย่างเดียว (ปริมาณกรดแลคติกแอซิดที่ใช้เท่ากับ 25 มิลลิลิตร).....	28

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.9 ผลการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้ปริมาณ DEG = 1.5 mol%.....	29
4.10 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI	31
4.11 น้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุดและสัดส่วนของพอลิแลคติกแอซิดที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลนั้น ๆ จากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI.....	33
4.12 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล.....	37

สารบัญญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	3
2.2	4
2.3	4
2.4	5
2.5	6
2.6	7
2.7	10
2.8	12
2.9	13
3.1	15
4.1	23
4.2	24
4.3	25
4.4	30
4.5	31

สารบัญญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 GPC โครมาโตแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมจากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI ที่อัตราส่วน OH/NCO เท่ากับ (a) 1:1 (a) 1:2 และ (c) 1:2.5.....	32
4.7 FTIR สเปกตรัมของ (a) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (b) พอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI (c) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล และ (d) พอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมจากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI	34
4.8 (a) ลักษณะกราฟ DSC ของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI.....	35
4.8 (b) ลักษณะกราฟ DSC ของพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมจากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI.....	36

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

PLA	พอลิแลคติกแอซิด [poly(lactic acid)]
LA	กรดแลคติก (lactic acid)
TNBT	ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ [titanium(IV) butoxide]
DEG	ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol)
HMDI	เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานาต (1,6-hexamethylene diisocyanate)
GPC	เจลเพอร์เมเบิลโครมาโตกราฟี (gel permeable chromatography)
FTIR	ฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform spectroscopy)
DSC	ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (differential scanning calorimetry)
Mw	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight average molecular weight)
Mn	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight)
MWD	การกระจายน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution)
v/v %	เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรต่อปริมาตร
mol %	เปอร์เซ็นต์โดยโมล
OH/NCO	อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไอโซไซยานาต
T_g	อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature)
T_m	อุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature)
T_{cc}	อุณหภูมิการตกผลึกขณะให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า T _g แต่ต่ำกว่า T _m (cold crystallization)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการทำวิจัย

พลาสติกเป็นวัสดุที่มีราคาถูก น้ำหนักเบา ไม่เป็นสนิม ขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์รูปร่างต่าง ๆ ได้ง่ายกว่าโลหะและแก้ว ทำให้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง แต่เนื่องจากพลาสติกที่ใช้กันโดยส่วนใหญ่เป็นประเภทมาจากทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป (nonrenewable resource) ซึ่งปัจจุบันทรัพยากรดังกล่าวมีปริมาณลดลงอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งราคาก็เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้พลาสติกที่มาจากการสังเคราะห์นั้นโดยส่วนใหญ่ย่อยสลายยากจึงก่อให้เกิดปัญหาเรื่องขยะและของเสียซึ่งส่งผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อม ทำให้หลายประเทศมีความตื่นตัวเรื่องปริมาณขยะรวมของโลกที่เพิ่มขึ้น 2 เท่าในทุก ๆ 4-5 ปี [1] จึงได้วางแผนรับมือกับสิ่งแวดล้อมโดยออกกฎหมายและข้อกำหนดต่าง ๆ รวมทั้งมีการวิจัยพัฒนาพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics) ที่สามารถสังเคราะห์จากทรัพยากรประเภททดแทนได้ (renewable resource)

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพและมีต้นกำเนิดจากทรัพยากรประเภททดแทนได้ที่สำคัญชนิดหนึ่ง คือ พอลิแลคติกแอซิด [polylactic acid, PLA] พอลิแลคติกแอซิดได้รับความสนใจเนื่องจากมีสมบัติเชิงกลดี สามารถใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย อาทิเช่น บรรจุภัณฑ์ เส้นใยฟิล์ม และชิ้นส่วนที่ใช้ในทางการแพทย์ [2] มอนอเมอร์เริ่มต้นสำหรับการผลิตพอลิแลคติกแอซิดคือ กรดแลคติกซึ่งได้มาจากการหมักน้ำตาล โดยน้ำตาลนั้นเป็นผลิตภัณฑ์จากผลิตผลทางการเกษตร อันได้แก่ อ้อย ข้าวโพด หรือมันสำปะหลัง ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่สามารถผลิตหรือปลูกทดแทนใหม่ได้และเป็นวัตถุดิบที่มีมากในประเทศไทยเรา ดังนั้นถ้าเราสามารถวิจัยพัฒนาแนวทางการผลิตพอลิแลคติกแอซิดได้เป็นเทคโนโลยีของเราเองก็จะเป็นการผลิตพลาสติกที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม สร้างมูลค่าให้กับผลิตผลทางการเกษตร อีกทั้งเป็นการพัฒนาที่ยั่งยืน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อเพิ่มการใช้ประโยชน์และหาแนวทางการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับผลิตผลทางการเกษตรที่เป็นผลิตผลของประเทศไทย ซึ่งได้แก่ อ้อย ข้าวโพด และมันสำปะหลัง โดยมีจุดประสงค์จำเพาะดังนี้

1. เพื่อหาแนวทางการเตรียมพอลิแลคติกแอซิด ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากกรดแลคติก
2. เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ เช่น น้ำหนักโมเลกุล โครงสร้างทางเคมีและสมบัติการไหลของพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมได้และแนวทางการใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในปีที่ 1 เป็นการศึกษาการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจากกรดแลคติก โดย

1. ปรับเปลี่ยนสภาวะการพอลิเมอไรเซชัน เช่น ขั้นตอนการลดความดัน ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ณ ที่นี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีในทางการค้าเท่านั้น)
2. ศึกษาการดำเนินไปของปฏิกิริยา ณ สภาวะต่าง ๆ ที่ใช้
3. ตรวจสอบคุณลักษณะต่าง ๆ เช่น น้ำหนักโมเลกุล การกระจายน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างทางเคมี ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่าง ๆ และ

ในปีที่ 2 นำผลผลิตพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากงานวิจัยในปีที่ 1 มาเตรียมพอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นโดยใช้ Chain coupling agents และตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ เช่น น้ำหนักโมเลกุล โครงสร้างทางเคมีและสมบัติการไหล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เมื่องานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงคาดว่าจะได้รับประโยชน์ดังต่อไปนี้

1. ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการผลิตพอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก
2. เป็นแนวทางนำไปสู่การสร้างเทคโนโลยีการผลิตในเชิงพาณิชย์
3. เป็นการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศแบบยั่งยืน
4. เป็นการหาแนวทางการใช้ประโยชน์จากทรัพยากรธรรมชาติที่มีในประเทศ

1.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

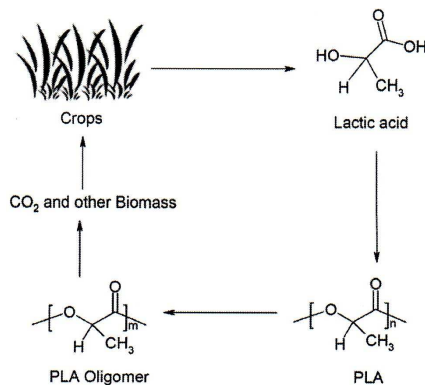
ผลงานวิจัยที่ได้จะเป็นความรู้เบื้องต้นที่สามารถนำไปวิจัยและพัฒนาต่อในระดับที่สูงขึ้น ดังนั้น หน่วยงานแรกที่สามารถนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ โดยใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับโครงการวิจัยในระดับบัณฑิตศึกษา หน่วยงานลำดับต่อมา คือ ผู้ประกอบการอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และเกษตรกรผู้ประกอบการผลิตพืชให้แป้งและน้ำตาล

บทที่ 2

ความเป็นมาและภูมิหลัง

พอลิแลคติกแอซิด เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มเทอร์โมพลาสติกพอลิเอสเตอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และเนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดมีสมบัติเชิงกลดี ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และผลผลิตที่เกิดจากการย่อยสลายไม่เป็นพิษ ทำให้มีการนำไปใช้งานหลากหลาย ทั้งทางด้านการแพทย์ เช่น ใช้เป็นองค์ประกอบในวัสดุควบคุมการปล่อยตัวยา (drug delivery system) [3] ไฮโดรเจล [4] สกรูสำหรับเชื่อมต่อกระดูก [5] นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงยังมีสมบัติเทียบเท่ากับเทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ เช่น พอลิสไตรีนและพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต จึงมีแนวโน้มในการใช้พอลิแลคติกแอซิดทดแทนวัสดุดังกล่าว เช่น ใช้ผลิตเส้นใย [6] ฟิล์มที่ใช้ในการเกษตร รวมทั้งถ้วยจานประเภทใช้ครั้งเดียว

การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด เริ่มจากกรดแลคติกซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่มาจากกระบวนการหมักแป้งหรือน้ำตาล ดังนั้นวงจรชีวิตของพอลิแลคติกแอซิดจึงเริ่มที่การใช้วัสดุที่ปลูกทดแทนได้เป็นวัตถุดิบ เมื่อเสร็จสิ้นการใช้งานแล้วสามารถกำจัดได้โดยใช้สภาวะการหมักทางชีวภาพ (compost) ที่เหมาะสม [1] ได้เป็นมวลชีวภาพ (biomass) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นประโยชน์ต่อพืชเริ่มต้นดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 วงจรชีวิตของพอลิแลคติกแอซิด [7]

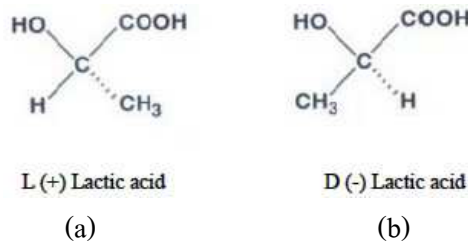
จากรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าการนำพอลิแลคติกแอซิดมาใช้งานต่าง ๆ ไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จากที่กล่าวไป กรดแลคติกซึ่งเป็นมอนอเมอร์เริ่มต้นในการผลิตพอลิแลคติกแอซิดนั้นมาจากกระบวนการหมักแป้งหรือน้ำตาล โดยแป้งและน้ำตาลเป็นผลิตภัณฑ์จากผลิตผลทางการเกษตร อาทิ เช่น อ้อย ข้าวโพด หรือมันสำปะหลัง ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีมากในประเทศไทยเรา ดังนั้นถ้าเราสามารถ

วิจัยพัฒนาแนวทางการผลิตพอลิแลคติกแอซิดได้เป็นเทคโนโลยีของเราเองก็จะเป็นการผลิตพลาสติกที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม สร้างมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร อีกทั้งยังเป็นการพัฒนาที่ยั่งยืน

ในบทนี้จะกล่าวถึงการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับกรดแลคติก กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด และสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด

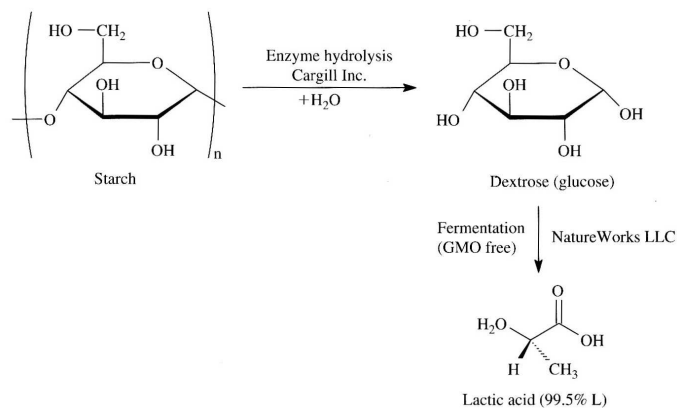
2.1 กรดแลคติก (lactic acid)

กรดแลคติก หรือชื่อตามหลักสากล (IUPAC name) 2-ไฮดรอกซีโพรพิโอนิกแอซิด (2-hydroxy propionic acid) เป็นกรดที่ผลิตได้ทั้งจากกระบวนการสังเคราะห์และกระบวนการหมักแป้งหรือน้ำตาลด้วยจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ โดยมี 2 สเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) ซึ่งเป็นอเนนทิโอเมอร์กัน (enantiomer) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สเตอริโอไอโซเมอร์ของกรดแลคติก (a) แอลไอโซเมอร์ (b) ดีไอโซเมอร์

กรดแลคติกที่ได้จากกระบวนการหมักแป้งและน้ำตาลได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากวัตถุดิบเริ่มต้นของกระบวนการหมักมาจากพืชซึ่งปลูกทดแทนได้ กรดแลคติกโดยส่วนใหญ่ที่ได้จากกระบวนการหมักจะอยู่ในรูปแอลไอโซเมอร์ ดังตัวอย่างการหมักของบริษัทคาร์กิลด์าว (Cargill Dow) [8] ตามที่แสดงในรูปที่ 2.3 จะเห็นได้ว่า ปริมาณแอลไอโซเมอร์นั้นประมาณ 99.5 %



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตกรดแลคติกของบริษัทคาร์กิลด์าว

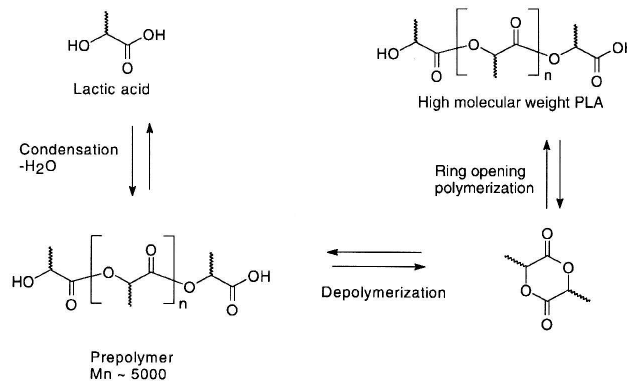
ดังนั้น กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่นักวิจัยและนักอุตสาหกรรมโดยส่วนใหญ่ศึกษาจะใช้กรดแลคติกชนิดแอลเป็นมอนอเมอร์เริ่มต้น

2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด

โดยทั่วไปแล้ว การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดแบ่งออกเป็น 2 แบบหลัก ๆ คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวนแลคไทด์ (ring opening polymerization of lactide) และ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นกรดแลคติกโดยตรง (direct condensation polymerization of lactic acid) อย่างไรก็ตามเพื่อให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ขั้นตอนเพิ่มเติมของการสังเคราะห์แต่ละแบบก็จะแตกต่างกันออกไป

2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวนแลคไทด์ (ring opening polymerization of lactide)

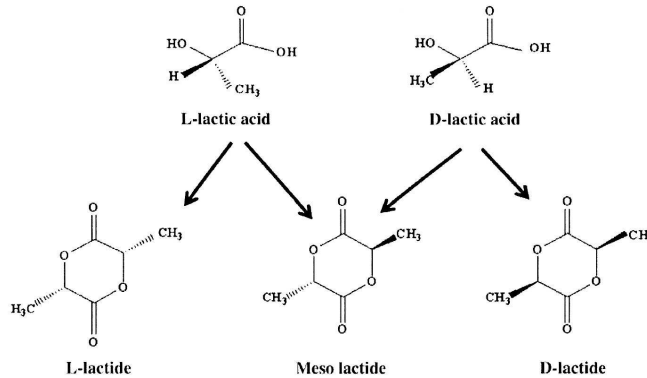
ปัจจุบัน พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงที่ผลิตขึ้นในเชิงพาณิชย์นั้นโดยส่วนใหญ่ผลิตขึ้นด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบเปิดวงแหวนแลคไทด์ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แบบคร่าว ๆ เริ่มจากปฏิกิริยาการควบแน่นกรดแลคติกเป็นพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (prepolymer) (ดูรูปที่ 2.4 ประกอบ)



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดผ่านพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และแลคไทด์ [9]

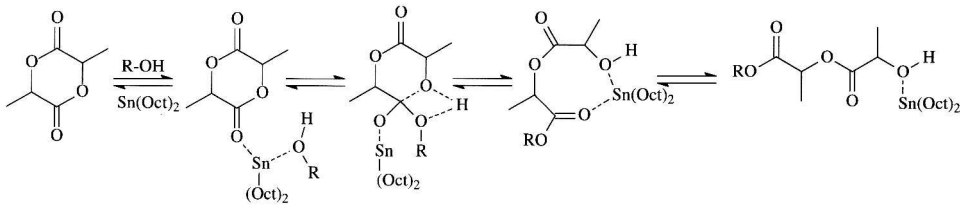
ต่อจากนั้น ใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นวงแหวนไคเมอร์ของกรดแลคติก หรือเรียกว่า แลคไทด์ (lactide) เนื่องจากกรดแลคติกมี 2 ไอโซเมอร์ คือ แอลและดี แลคไทด์ที่เกิดขึ้นอาจเป็น แอลแลคไทด์ (L-lactide) ดีแลคไทด์ (D-Lactide) และเมโซแลคไทด์หรือดี

แอลแลคไทด์ (meso-lactide or D,L-lactide) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 นอกจากนี้ยังมีสารปนเปื้อนอื่น ๆ อยู่ด้วย อาทิเช่น น้ำ กรดแลคติก โอลิโกเมอร์ของกรดแลคติก เพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลและไอโซเมอร์ตามที่ต้องการ จะต้องกลั่นแลคไทด์ให้บริสุทธิ์ก่อน แล้วใช้ปฏิกิริยาเปิดวงแหวนแลคไทด์โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมต่อเป็นพอลิแลคติกแอซิด จากนั้นตอนการสังเคราะห์ที่ผ่านการเกิดแลคไทด์ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวนี้ มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า “พอลิแลคไทด์ (polylactide)”



รูปที่ 2.5 สเตอริโอ ไอโซเมอร์ของแลคไทด์ [10]

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวนแลคไทด์สามารถทำได้ทั้งในสภาวะหลอม สภาวะบัลค์ สภาวะสารละลายและอิมัลชัน รูปแบบของปฏิกิริยาเปิดวงแหวนขึ้นอยู่กับกลไกการเกิดปฏิกิริยาและประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ ปฏิกิริยาแบบไอออนประจุลบ (anionic polymerization) ปฏิกิริยาแบบไอออนประจุบวก (cationic polymerization) และปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนชัน (coordination-insertion mechanism) อย่างไรก็ตาม กลไกปฏิกิริยาที่มีการศึกษากันมากในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง คือ ปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนชัน และมีประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ละลายในแลคไทด์หลอม ได้แก่ tin(II) 2-ethylhexanoate [tin (II) octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$] ซึ่งใช้ร่วมกับสารประเภทแอลกอฮอล์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ แสดงไว้ในรูปที่ 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากแลคไทด์ไปเป็นพอลิแลคไทด์ > 90% (conversion of lactide > 90%) และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงอีนันทิโอเมอร์ (racemization) น้อยกว่า 1% [9]



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนแลคไทด์ด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนชัน [9]

จากที่กล่าวไปข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า กระบวนการสังเคราะห์แบบเปิดวงแหวนแลคไทด์ให้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและสามารถควบคุมการจัดเรียง โมเลกุลให้เป็นไปตามต้องการได้ แต่กระบวนการนี้มีข้อด้อยในเรื่องขั้นตอนการทำให้แลคไทด์บริสุทธิ์ รวมทั้งการปนเปื้อนของแลคไทด์กับพอลิแลคไทด์ที่ได้

2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นกรดแลคติกโดยตรง (direct condensation polymerization of lactic acid)

ปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกโดยตรงทำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและลดความดัน ผลผลิตที่เกิดจากปฏิกิริยาการควบแน่น คือ พอลิแลคติกแอซิดและน้ำ เพื่อให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงตามต้องการจะต้องกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นนั้นออกอย่างสมบูรณ์ แต่เนื่องจากระบบมีความหนืดสูงทำให้การกำจัดน้ำทำได้ยาก พอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากปฏิกิริยานี้จึงมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ อย่างไรก็ตามเพื่อให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากปฏิกิริยาการควบแน่นกรดแลคติกสามารถทำได้โดยวิธีต่าง ๆ ต่อไปนี้

2.2.2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นด้วยสถานะสารละลายคงจุดเดือด (azeotropic condensation polymerization)

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบนี้จะเป็นแบบสารละลาย โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายอินทรีย์ ปฏิกิริยาดำเนินไปภายใต้สภาวะการกลั่นไหลกลับ (reflux condition) ที่มีการลดความดัน การลดความดันทำให้ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทำได้ที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ น้ำซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกนั้นจะถูกพาออกไปด้วยสถานะสารละลายคงจุดเดือด ตัวทำละลายถูกทำให้แห้งและเวียนกลับไปใช้ใหม่ [11] ปัญหาเรื่องการกำจัดน้ำจึงหมดไป การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบนี้สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่ป้องกันการเปลี่ยนไอแนนทิโอเมอร์และป้องกันการปฏิกิริยาย้อนกลับของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้อีกด้วย [7] อย่างไรก็ตามการกำจัดตัวทำละลายอินทรีย์ออกจากพอลิเมอร์อย่างสมบูรณ์นั้นทำ

ไดยาก นอกจากนี้การควบคุมกระบวนการต่าง ๆ มีความยุ่งยากเพิ่มขึ้นส่งผลให้พอลิแลคติกแอซิดที่ได้มีราคาสูงขึ้น

2.2.2.2 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ณ สภาวะของแข็ง (solid state polymerization)

ปฏิกริยานี้ทำโดยให้ความร้อนกับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ณ อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วแต่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ พร้อมด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาและกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นออกโดยวิธีลดความดันหรือเป่าด้วยแก๊สเฉื่อย Moon และคณะ [12] สามารถสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 500,000 Da โดยเริ่มจากการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 13,000 Da จากปฏิกริยาควบแน่นกรดแลคติก หลังจากนั้นให้ความร้อนกับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่อุณหภูมิประมาณ 105 องศาเซลเซียสเพื่อส่งเสริมให้เกิดผลึก และขั้นตอนสุดท้ายเป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียสเพื่อให้เกิดปฏิกริยาควบแน่นเป็นเวลา 10-30 ชั่วโมง

ข้อดีของการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบนี้ คือ อุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่าปฏิกริยาควบแน่นที่สภาวะของเหลว จึงสามารถป้องกันปฏิกริยาข้างเคียง เช่น การเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์จากปฏิกริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเพราะไม่ใช่ตัวทำละลายอินทรีย์ อย่างไรก็ตามข้อเสียของปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบนี้ คือ ปริมาณผลึกในพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะต้องเหมาะสมเพื่อป้องกันการเกาะกลุ่ม (agglomeration) ของอนุภาคพอลิเมอร์

2.2.2.3 การเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำเข้าด้วยกัน (chain-linked low molecular weight polylactic acid)

อีกวิธีหนึ่งที่สามารถใช้ในการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากปฏิกริยาการควบแน่นโดยตรง คือ การเชื่อมต่อสายโซ่ด้วยสารขยายสายโซ่ (chain extender) โดยทั่วไปสารขยายสายโซ่ คือ สารน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ ซึ่งสารขยายสายโซ่ที่เหมาะสมจะไม่ทำให้เกิดผลพลอยได้ (by-product) ที่จะปนเปื้อนพอลิเมอร์หรือต้องกำจัดออก สารขยายสายโซ่สำหรับพอลิเอสเทอร์ ได้แก่ สารที่สามารถทำปฏิกริยากับหมู่ไฮดรอกซิลหรือหมู่คาร์บอกซิล สารขยายสายโซ่ที่มีการศึกษาและพบว่าเหมาะสมสำหรับพอลิเอสเทอร์ ได้แก่ bis-oxazolines, di-isocyanates, bis-epoxides, bis-orthoesters [13] แต่สารที่นิยมใช้มาก คือ ไอโซไซยาเนตเนื่องจากมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกริยาสูง [14, 15, 16]

2.2.2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นภายใต้สภาวะสุญญากาศ (condensation polymerization under vacuum)

Chen และคณะ [17] ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยใช้ไททานเนียมบิวทอกไซด์ [titanium(IV) butoxide] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ควบคุมระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) ขึ้นตอนการลดความดันจาก 760 ทอร์ (Torr) ไปสู่ 1 ทอร์ และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นที่ความดันเท่ากับ 1 ทอร์ คณะผู้วิจัยพบว่า สภาวะที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 130,000 กรัม/โมล คือ สภาวะที่ให้ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเกิดที่ความดันเท่ากับ 760 ทอร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เวลาในการลดความดันไปสู่ 1 ทอร์ เท่ากับ 7 ชั่วโมง และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นที่ความดัน 1 ทอร์ เท่ากับ 40 ชั่วโมง

Achmed และคณะ [18] สังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดโดยปฏิกิริยาควบแน่นโดยตรงภายใต้สภาวะสุญญากาศ [ความดันเท่ากับ 10 มิลลิเมตรปรอท (mmHg) หรือเท่ากับ 10 ทอร์] ซึ่งไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลายและตัวริเริ่มปฏิกิริยาใด ๆ คณะผู้วิจัยพบว่า สภาวะที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 90,000 Da คือ การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 89 ชั่วโมง

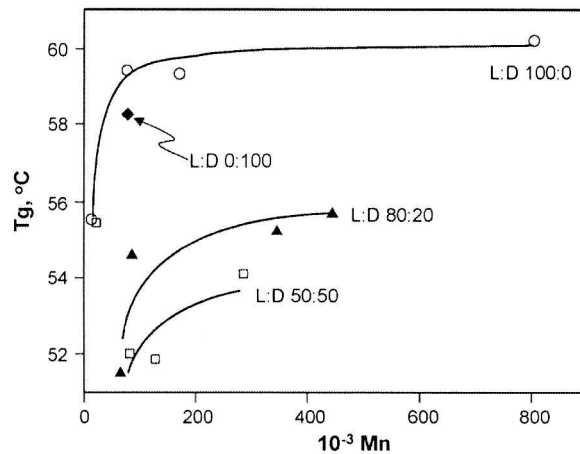
2.3 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิด

โดยทั่วไป สมบัติของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของไอโซเมอร์ที่ปรากฏบนสายโซ่ อุณหภูมิการขึ้นรูป ระยะเวลาการอบอ่อน (annealing time) และ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด

2.3.1 สมบัติทางความร้อน (thermal properties)

พอลิแลคติกแอซิดที่มีเฉพาะดี [poly(D-lactic acid), PDLA] หรือแอลไอโซเมอร์ [poly(L-lactic acid), PLLA] บนสายโซ่จะเป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึกซึ่งมีอุณหภูมิหลอมเหลวประมาณ 180 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วประมาณ 60 องศาเซลเซียส [19] ส่วนพอลิแลคติกแอซิดที่มีทั้งสองไอโซเมอร์ปรากฏบนสายโซ่ [poly(D,L-lactic acid), PDLLA] ซึ่งปริมาณดีไอโซเมอร์มากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์ จะเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วประมาณ 50-60 องศาเซลเซียส [20]

อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณไอโซเมอร์ที่ปรากฏบนสายโซ่ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของพอลิแลคติกแอซิดที่มีปริมาณแอลไอโซเมอร์และน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน [19]

รูปที่ 2.7 แสดงให้เห็นว่า พอลิแลคติกแอซิดที่มีไอโซเมอร์เพียงชนิดเดียวบนสายโซ่จะมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วสูงที่สุด และลดลงเมื่อปริมาณของไอโซเมอร์ที่แตกต่างนั้นเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่า ในช่วงน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 100,000 กรัม/โมล อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนตามน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น

สำหรับอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิดนั้นพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณไอโซเมอร์ที่แตกต่างไปจากไอโซเมอร์หลักบนสายโซ่ โดยอุณหภูมิหลอมเหลวจะลดลงเมื่อไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้น [21]

2.3.2 สมบัติทางกล (mechanical properties)

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกลของพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมขึ้นจากวิธีต่าง ๆ กัน จากตารางแสดงให้เห็นว่า โดยทั่วไป พอลิแลคติกแอซิดที่เป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึกมีสมบัติทางกลดีกว่าพอลิแลคติกแอซิดชนิดที่เป็นพอลิเมอร์ออสัญฐาน และสมบัติทางกลโดยเฉพาะค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกและอุณหภูมิอ่อนตัวไวแคท (vicat softening) มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ Perego และคณะ [22] พบว่าค่ามอดูลัสและความแข็งแรงดึงมีค่าสูงสุดเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (viscosity-average molecular weight, M_v) มากกว่า 55,000 กรัม/โมล

ตารางที่ 2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิด (PLLA) พอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการอบอ่อน (annealing) (Ann. PLLA) และพอลิดีแอลแลคติกแอซิด (PDLLA) [23]

	PLLA ($M_v = 66,000$)	Ann.PLLA ($M_v = 66,000$)	PDLLA ($M_v = 114,000$)
Tensile strength (MPa)	59	66	44
Elongation at break (%)	7.0	4.0	5.4
Modulus of elasticity (MPa)	3750	4150	3900
Yield strength (MPa)	70	70	53
Flexural strength (MPa)	106	119	88
Unnotched Izod impact (J/m)	195	350	150
Notched Izod impact (J/m)	26	66	18
Rockwell hardness	88	88	76
Heat deflection temperature ($^{\circ}\text{C}$)	55	61	50
Vicat penetration ($^{\circ}\text{C}$)	59	165	52

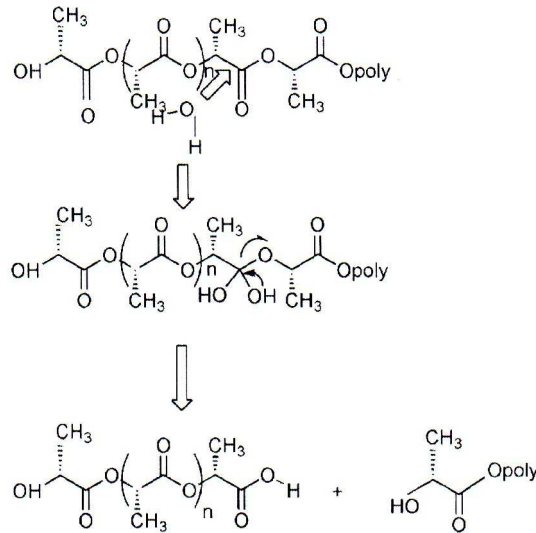
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิสไตรีน (polystyrene, PS) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) และ พอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ซึ่งโดยทั่วไปจะเห็นได้ว่า สมบัติทางกลของพอลิแลคติกแอซิดใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต

ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิด พอลิสไตรีน พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ และ พอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต [24]

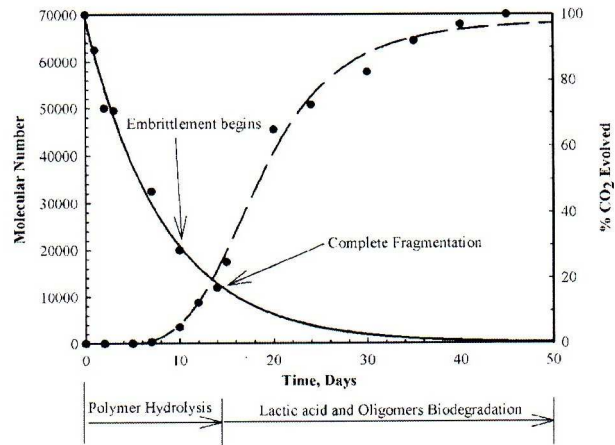
	PLA	PET	PS	LDPE
Tensile strength (MPa)	48-53	48-72	34-50	8-20
Tensile modulus (GPa)	3.5	0.2-4.1	2.3-3.3	0.3-0.5
Elongation at break (%)	30-240	30-300	1.2-2.5	100-1000

2.4 การย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิด (degradation of polylactic acid)

กลไกเริ่มต้นของการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิด คือ ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (ดูรูปที่ 2.8 ประกอบ) โดยขั้นตอนการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิดในธรรมชาติจะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นเริ่มต้น พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงถูกตัดสายโซ่ออกเป็นพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ปฏิกิริยาการแตกพันธะออกนั้นมีการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดหรือด่าง รวมทั้งได้รับผลกระทบจากระดับความชื้นและอุณหภูมิ ขั้นที่สอง น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดจะลดลงไปจนได้เป็นกรดแลคติกและพอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงอีก และจุลินทรีย์ในธรรมชาติจะเริ่มย่อยสลายพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำไปเป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และฮิวมัส รูปที่ 2.9 แสดงการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในขณะเกิดการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิด



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและการตัดสายโซ่ออกของพอลิแลคติกแอซิด [23]



รูปที่ 2.9 การย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด ด้วยสภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [23]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำและพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

ในงานวิจัยนี้ พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำและพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล สังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นโดยตรงด้วยสภาวะบัลค์ (bulk polymerization) วัสดุที่ใช้และรายละเอียดการสังเคราะห์มีดังนี้

3.1.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

รายละเอียดและที่มาของวัสดุที่ใช้ในการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ชนิด หน้าที่ และแหล่งที่มาของวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

วัสดุ	หน้าที่ / แหล่งที่มา
กรดแลคติก [80%-L-lactic acid, LA]	มอนอเมอร์เริ่มต้น / Aldrich
ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ [99%-titanium (IV) butoxide, TNBT]	ตัวเร่งปฏิกิริยา / Acros
ไดเอทิลีนไกลคอล [99%-diethylene glycol, DEG]	โคมอนอเมอร์ / Acros
เมทานอล [methanol]	สารตกตะกอนพอลิเมอร์ / Carlo

3.1.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำทำในขวดแก้วทำปฏิกิริยาชนิด 3 คอ ขนาด 100 มิลลิลิตร การสังเคราะห์เริ่มจากการเติมกรดแลคติกจำนวน 25 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้วทำปฏิกิริยา ติดตั้งอุปกรณ์ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

กำจัดน้ำออกจากกรดแลคติก ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 หรือ 2 ชั่วโมง หลังจากกำจัดน้ำแล้วเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 170 องศาเซลเซียส และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.1 หรือ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ให้ปฏิกิริยาควบแน่นดำเนินไปตามเวลาที่กำหนดภายใต้ความดันบรรยากาศเท่ากับ 800 มิลลิบาร์

พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ต้องการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลนั้น สังเคราะห์โดยใช้มอนอเมอร์ผสมระหว่างกรดแลคติกกับไดเอทิลีนไกลคอลในขวดแก้วทำปฏิกิริยาชนิด 3 คอ ขนาด 100 มิลลิลิตร สภาพที่ใช้ในการสังเคราะห์เหมือนกับสภาพการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งให้น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด โดยตัวแปรที่มีการปรับเปลี่ยน คือ ปริมาณของไดเอทิลีนไกลคอล ที่คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมลของกรดแลคติกที่ใช้

3.2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด

การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดในงานวิจัยนี้ ใช้วิธีการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วยสารเชื่อมต่อสายโซ่ ซึ่งสารที่ใช้ คือ เฮกซามะทิลีนไดไอโซไซยานาต [1,6-hexamethylene diisocyanate, HMDI] จากบริษัท Acros

การสังเคราะห์เริ่มจากนำพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำหรือพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ในปริมาณ 10 กรัม มาหลอมในหลอดแก้วที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นจึงเติม HMDI โดยมีปรับเปลี่ยนปริมาณของ HMDI และ/หรือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

3.3 การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิแลคติกแอซิด

3.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้นั้น วิเคราะห์โดยใช้เครื่องเจลเพอมีเอเบิลโครมาโตกราฟี (GPC/Agilent series) ใช้คลอโรฟอร์มเป็นสารชะ อัตราการไหลของสารชะ คือ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที คงอุณหภูมิของคอลัมน์ไว้ที่ 40 องศาเซลเซียส ส่วนอุณหภูมิของเครื่องวิเคราะห์ผล (detector) เท่ากับ 35 องศาเซลเซียส ใช้พอลิสไตรีนมาตรฐาน (Shodex standard) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 6.59×10^4 , 2.86×10^4 , 9.68×10^3 , 2.96×10^3 และ 1.30×10^3 กรัมต่อโมล สร้างกราฟมาตรฐาน เตรียมตัวอย่างพอลิแลคติกแอซิดโดยละลายในคลอโรฟอร์มที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และกรองก่อนที่จะนำไปฉีด

3.3.2 การตรวจสอบค่ากรด (acid value) ของพอลิแลคติกแอซิด

ค่ากรดในงานวิจัยนี้ หมายถึง น้ำหนักในหน่วยมิลลิกรัมของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทำให้ตัวอย่างพอลิเมอร์ 1 กรัม มีสมบัติเป็นกลางด้วยวิธีการไทเทรต การตรวจสอบทำโดยนำพอลิเมอร์ตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 1 กรัม มาละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างคลอโรฟอร์มกับเมทานอล (อัตราส่วนผสมเท่ากับ 80:20) ปริมาณ 25 มิลลิลิตร แล้วไทเทรตด้วยสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล เข้มข้น 0.01 N และใช้ฟีนอล์ฟทาเลิน (phenolphthalein) เป็นตัวบ่งชี้การเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช และคำนวณค่ากรดได้ตามสมการที่ 3.1

$$\text{mgKOH} = \frac{(V_{\text{KOH}} - V_{\text{blank}})(\text{ml}) \times \text{MW}_{\text{KOH}} (56.1056 \text{ g/N}) \times N_{\text{KOH}} (\text{N/l})}{W_{\text{t sample}}} \quad 3.1$$

โดย V_{KOH} คือ ปริมาตรในหน่วยมิลลิลิตรของสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายพอลิเมอร์ตัวอย่าง V_{blank} คือ ปริมาตรในหน่วยมิลลิลิตรของสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตตัวทำละลายซึ่งไม่มีพอลิเมอร์ตัวอย่างอยู่ N_{KOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยนอร์มอล MW_{KOH} คือ น้ำหนักโมเลกุลของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ และ $W_{\text{t sample}}$ คือ น้ำหนักของตัวอย่างในหน่วยกรัม

3.3.3 การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด

นำพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ด้วยเทคนิคฟูเรียรานฟอร์มนิฟราเรดสเปกโทรสโกปี [Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Perkin-Elmer

/SPECTRUM GX] โดยเตรียมตัวอย่างอยู่ในรูปของเม็ดโปแตสเซียมโบรไมด์ (KBr pellet technique) ช่วงการบันทึกสเปกตรัมอยู่ในช่วงเลขคลื่น $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ และความละเอียดเท่ากับ 4 cm^{-1}

3.3.4 การวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิด

นำพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ประมาณ 10 มิลลิกรัม ไปใส่จานอะลูมิเนียม ตรวจสอบทรานสิชันทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC, Perkin-Elmer DSC 7) โดยตรวจสอบที่อุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 250 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

4.1.1 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้ ณ สภาวะการทดลองต่าง ๆ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่คาดว่าจะส่งผลกระทบท่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาแบบควบแน่นโดยตรงในสภาวะบัลค์ ซึ่งตัวแปรที่ศึกษาประกอบไปด้วย ระยะเวลาที่ใช้ในการกำจัดน้ำออกจากกรดแลคติก (dehydration time) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา [amount of catalyst] ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นนับจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (reaction time) และขั้นตอนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst addition step)

ตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นถึงผลของระยะเวลาที่ใช้ในการกำจัดน้ำ (ณ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส) ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight average molecular weight, Mw) และเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight, Mn) รวมทั้งผลที่มีต่อการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution, MWD) ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.1 ผลของการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการกำจัดน้ำ (dehydration time) ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด

Batch	LA (ml)	TNBT (v/v %)	Dehydration time (h)	Reaction time (h)	Molecular weight (g/mol)		MWD
					Mw	Mn	
D-1	25	0.1	1	12	2667	1721	1.55
D-2	25	0.1	2	12	4614	2585	1.78
D-3	25	0.1	1	24	5325	2819	1.89
D-4	25	0.1	2	24	6703	4892	1.37
D-5	25	0.1	1	48	10108	5283	1.91
D-6	25	0.1	2	48	10928	6346	1.72

จากข้อมูลในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่า ระยะเวลาในการกำจัดน้ำมีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ โดยระยะเวลาการกำจัดน้ำ 2 ชั่วโมง จะให้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า และผลที่ได้มีแนวโน้มเดียวกัน ไม่ว่าจะระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นจะเป็นเท่าใด ส่วนผลของระยะเวลาในการกำจัดน้ำต่อการกระจายน้ำหนักโมเลกุลนั้น ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน อย่างไรก็ตามทุก ๆ การสังเคราะห์ให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างแคบ

ตัวแปรที่ทำการศึกษาลำดับถัดมา คือ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคงระยะเวลาในการกำจัดน้ำไว้ที่ 2 ชั่วโมง ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลของการปรับเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา [TNBT (v/v %)] ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด

Batch	LA (ml)	TNBT (v/v %)	Dehydration time (h)	Reaction time (h)	Molecular weight (g/mol)		MWD
					Mw	Mn	
C-1	25	0.1	2	12	4614	2585	1.78
C-2	25	0.2	2	12	6326	3553	1.78
C-3	25	0.1	2	24	6703	4892	1.37
C-4	25	0.2	2	24	8802	5147	1.71
C-5	25	0.1	2	48	10928	6346	1.72
C-6	25	0.2	2	48	12048	8827	1.36

ข้อมูลในตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นมีผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีค่าสูงขึ้น และผลที่ได้มีแนวโน้มเดียวกัน ไม่ว่าจะระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นจะเป็นเท่าใด ส่วนผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกระจายน้ำหนักโมเลกุลนั้น ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน อย่างไรก็ตามทุก ๆ การสังเคราะห์ให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างแคบ

จากข้อมูลที่กล่าวไปในตารางที่ 4.1-2 จะเห็นได้ว่า ระยะเวลาในการกำจัดน้ำออกจากกรดแลคติกที่เหมาะสม คือ 2 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร (v/v %) ดังนั้นจึงใช้ระยะเวลาการกำจัดน้ำและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในการศึกษาถึงผลของระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด

ผลของระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น ณ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลของการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction time) ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด

Batch	LA (ml)	TNBT (v/v %)	Dehydration time (h)	Reaction time (h)	Molecular weight (g/mol)		MWD
					Mw	Mn	
RT-1	25	0.2	2	4	3489	2599	1.34
RT-2	25	0.2	2	8	4153	3011	1.38
RT-3	25	0.2	2	12	6326	3553	1.78
RT-4	25	0.2	2	16	7852	4228	1.86
RT-5	25	0.2	2	20	8549	4357	1.96
RT-6	25	0.2	2	24	8802	5147	1.71
RT-7	25	0.2	2	48	12048	8827	1.36

จากผลการทดลองที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น และได้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดเท่ากับ 12,048 กรัมต่อโมล ค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1.36 เมื่อใช้ระยะเวลาในการกำจัดน้ำ 2 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเท่ากับ 48 ชั่วโมง

ลำดับถัดมาเป็นการศึกษาว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดนั้นสามารถเพิ่มให้สูงขึ้นโดยไม่ต้องเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ให้นานกว่า 48 ชั่วโมงได้หรือไม่ โดยเลือกปฏิกิริยาที่ RT-6 ซึ่งสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ ใช้ระยะเวลาในการกำจัดน้ำ 2 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเท่ากับ 24 ชั่วโมง และพอลิแลคติกแอซิดที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 8,802 กรัมต่อโมล มาเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่ม โดยเติมต่อเนื่องเป็นขั้นที่ 2 และปรับเปลี่ยนระยะเวลาหลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นที่ 2 ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (โดยเดิมเป็นขั้นที่ 2) และผลของการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นหลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นที่สองที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด (ระยะเวลาในการกำจัดน้ำเท่ากับ 2 ชั่วโมง)

Batch	LA (ml)	1st Step		2nd Step		Molecular weight (g/mol)		MWD
		TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	Mw	Mn	
RT-6	25	0.2	24	-	-	8802	5147	1.71
2S-1	25	0.2	24	0.1	4	9629	6229	1.55
2S-2	25	0.2	24	0.1	8	12821	9352	1.37
2S-3	25	0.2	24	0.1	12	14387	11847	1.21
2S-4	25	0.2	24	0.1	18	17048	12946	1.32
2S-5	25	0.2	24	0.1	19.5	11209	1719	6.26
2S-6	25	0.2	24	0.1	21	10318	1851	5.58
2S-7	25	0.2	24	0.1	22.5	9605	1578	6.09
2S-8	25	0.2	24	0.1	24	6473	2085	3.10

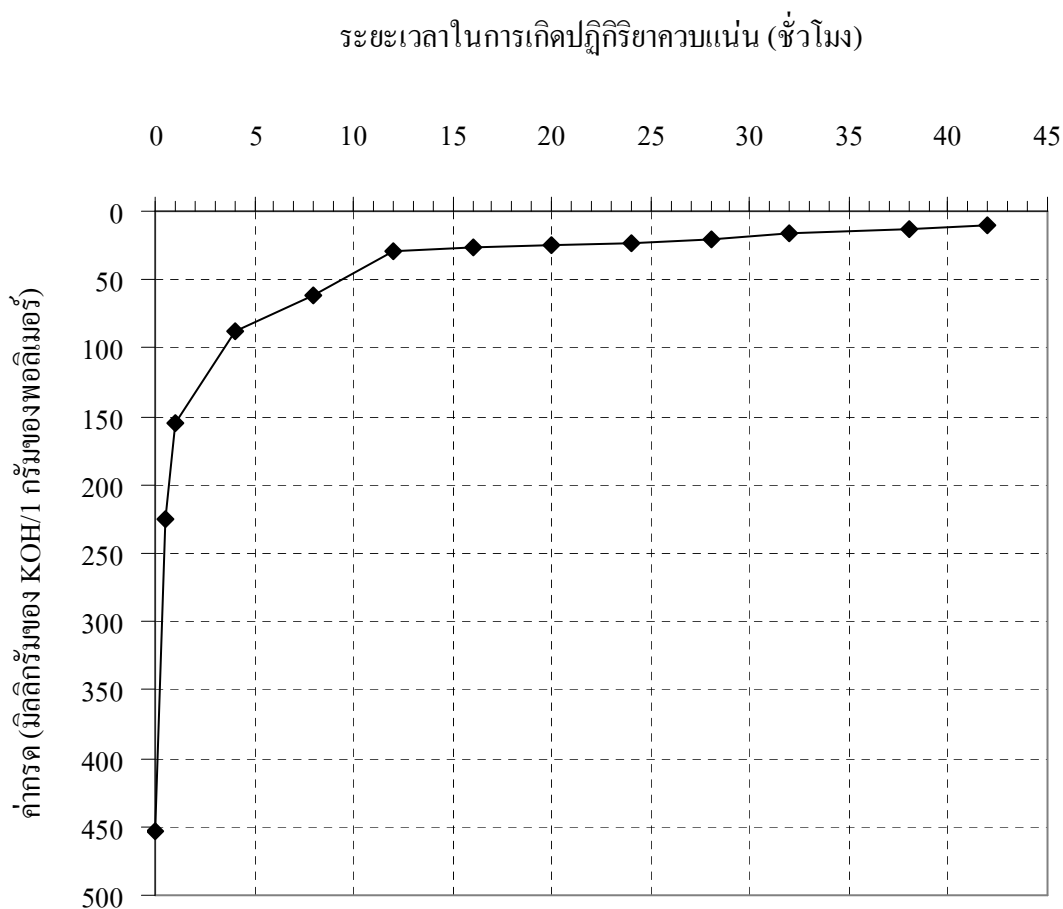
เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 4.4 กับผลที่ได้จากปฏิกิริยาที่ RT-6 (ข้อมูลจากตารางที่ 4.3) จะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และปล่อยให้ปฏิกิริยาการควบแน่นดำเนินไปตามระยะเวลาต่าง ๆ นั้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามเวลาที่เพิ่มขึ้นจนกระทั่งระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นขั้นที่ 2 เท่ากับ 18 ชั่วโมง จึงได้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเท่ากับ 17,048 กรัมต่อ โมล แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปอีก น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดลดลงเรื่อย ๆ และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ดังนั้น สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำในงานวิจัยนี้ คือ การสังเคราะห์แบบที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมเท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยแบ่งการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 ขั้น และระยะเวลาในการสังเคราะห์โดยรวมเท่ากับ 42 ชั่วโมง ซึ่งตรงกับปฏิกิริยาที่ 2S-4 ในตารางที่ 4.4

4.1.2 ผลการติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด

การติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งแสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด (ปฏิกิริยาที่ 2S-4 ในตารางที่ 4.4) ทำโดยตรวจสอบค่ากรด (acid value) ของพอลิเมอร์ ณ เวลาการควบแน่นต่าง ๆ กัน ซึ่ง ค่ากรด หมายถึงปริมาณมิลลิกรัมของโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อจำนวนกรัมของพอลิเมอร์ (mg KOH /g polymer) ที่ได้ ณ เวลาต่าง ๆ ของปฏิกิริยาการควบแน่น โดยแสดงค่ากรดที่ได้ไว้ในตารางที่ 4.5 และแสดงเปรียบเทียบในลักษณะกราฟเส้นตามรูปที่ 4.1

ตารางที่ 4.5 ค่ากรดของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ณ เวลาต่าง ๆ หลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยา TNBT

ระยะเวลาการดำเนินไปของปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ค่ากรดที่ได้
0	453.16
0.5	224.91
1	155.52
4	87.64
8	60.71
12	29.08
16	25.70
20	24.13
24	22.99
28	21.13
32	16.70
38	13.33
42	10.72



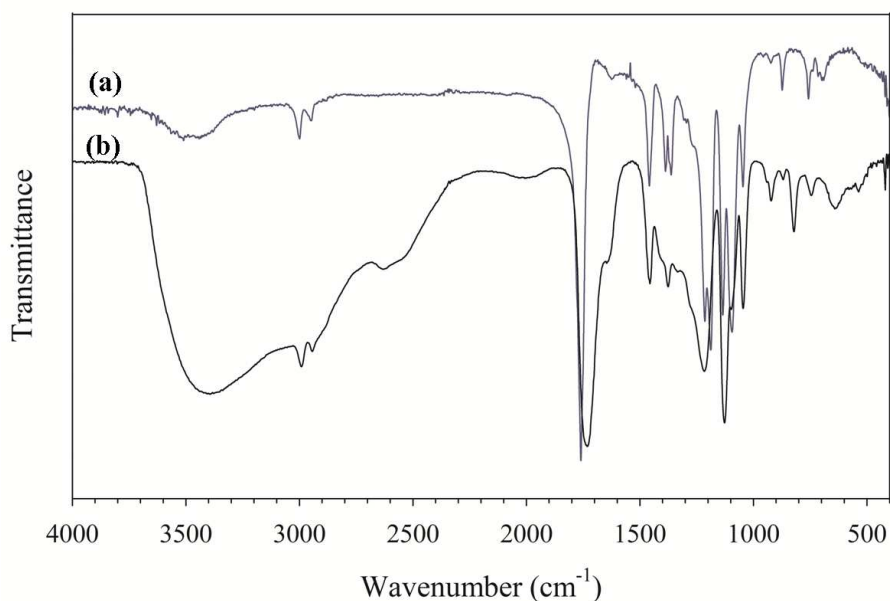
รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากรดกับระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นของกรดแลคติก

ผลการตรวจสอบค่ากรดแสดงให้เห็นว่า ค่ากรดลดลงตามการเพิ่มขึ้นของระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น และในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา (ในช่วง 1 ชั่วโมงแรก) ค่ากรดลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามีค่าสูง หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปเกิน 12 ชั่วโมง ค่ากรดลดลงอย่างช้า ๆ ผลที่ได้นี้อาจมีสาเหตุมาจากความหนืดที่สูงขึ้นของระบบและความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันมีค่าลดลง

4.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดด้วยเทคนิค FTIR

รูปที่ 4.2 แสดง FTIR สเปกตรัมของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเทียบกับสเปกตรัมของกรดแลคติก จะเห็นได้ว่า พีคของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่งประมาณ 3500 cm^{-1} ของพอลิแลคติกแอซิด มีขนาดลดลงจากขนาดพีคของกรดแลคติก และพีค

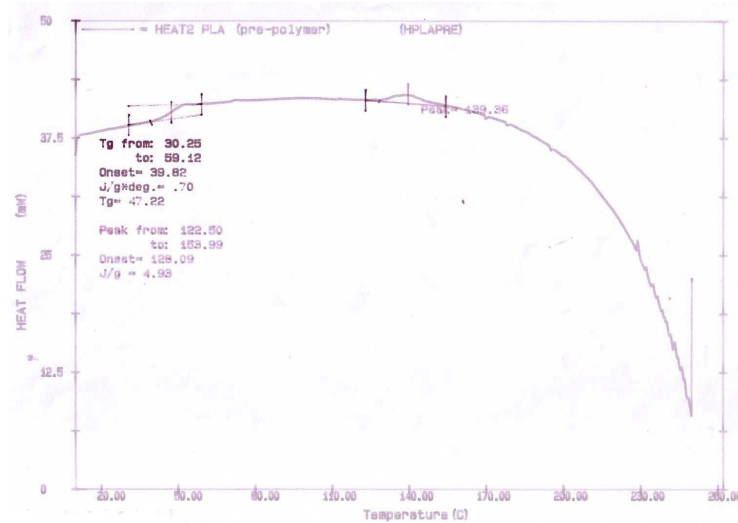
ของหมู่คาร์บอนิล(-C=O) ที่ตำแหน่ง 1756 cm^{-1} ยังต่างกันด้วย ทั้งนี้เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลเกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลและได้เป็นเอสเทอร์ นอกจากนี้ลักษณะพิเศษเฉพาะของพอลิแลคติกแอซิดปรากฏที่ตำแหน่งอื่น ๆ อีก ดังนี้ พีก ตำแหน่ง 2998 cm^{-1} คือ stretching ของหมู่ -CH- ตำแหน่ง 1457 cm^{-1} คือ bend ของหมู่เมทิล (-CH_3) และตำแหน่ง 1093 cm^{-1} คือ -C-O- stretching



รูปที่ 4.2 FTIR สเปกตรัมของ (a) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด และ (b) กรดแลคติก

4.1.4 ผลการวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดด้วยเครื่อง DSC

ผลการวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำแสดงไว้ในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ลักษณะกราฟ DSC ของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด

จากรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่า พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ที่ประมาณ 17000 กรัม/โมล นั้น แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และ อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) โดยมีค่า T_g เท่ากับ 47.22 องศาเซลเซียส และ มีค่า T_m ประมาณ 139.36 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำไม่ชัดเจนนัก

4.1.5 ผลการตรวจสอบการผลิตได้ซ้ำ (repeatability) ของวิธีการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด

เพื่อตรวจสอบว่าวิธีการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด (Batch ที่ 2S-4) นั้น สามารถผลิตได้ซ้ำหรือไม่และเปอร์เซ็นต์พอลิเมอร์ที่ได้เป็นอย่างไร จึงได้ทำการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยสภาวะที่ให้น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเป็นจำนวน 12 ครั้ง ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยสภาวะที่ให้น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดจำนวน 12 ครั้ง

Batch	LA (ml)	1st Step		2nd Step		Molecular weight (g/mol)		MWD	Yield (%)
		TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	Mw	Mn		
2S-4-1	25	0.2	24	0.1	18	17712	12910	1.37	47.25
2S-4-2	25	0.2	24	0.1	18	16916	12386	1.37	48.15
2S-4-3	25	0.2	24	0.1	18	15332	10942	1.40	49.23
2S-4-4	25	0.2	24	0.1	18	16364	12510	1.31	47.34
2S-4-5	25	0.2	24	0.1	18	17443	13204	1.32	48.64
2S-4-6	25	0.2	24	0.1	18	17974	13709	1.31	47.98
2S-4-7	25	0.2	24	0.1	18	14957	10332	1.45	47.82
2S-4-8	25	0.2	24	0.1	18	15915	12455	1.28	47.75
2S-4-9	25	0.2	24	0.1	18	15913	12635	1.26	47.34
2S-4-10	25	0.2	24	0.1	18	17252	13747	1.26	47.28
2S-4-11	25	0.2	24	0.1	18	17316	13704	1.27	48.09
2S-4-12	25	0.2	24	0.1	18	15316	12028	1.27	48.25
Average						16534	12547	1.32	47.93
Standard Deviation						1035	1065	0.06	0.60
%Relative Standard Deviation						6.26	8.49	4.69	1.26

จากผลที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดนั้น เป็นวิธีที่ให้ผลซ้ำ (repeatability) ดังนั้น จัดได้ว่าเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่เชื่อถือได้

4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลนั้น สังเคราะห์ขึ้นเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเชื่อมต่อสายโซ่ด้วยไดไอโซไซยานเนตกับพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่ผ่านการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลาย การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่

ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลนั้นใช้สภาวะการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด ตัวแปรที่มีการปรับเปลี่ยน คือ ปริมาณของไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมลของกรดแลคติกที่ใช้

4.2.1 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

ข้อมูลน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งสังเคราะห์ได้จากการปรับเปลี่ยนปริมาณของไดเอทิลีนไกลคอลแสดงไว้ในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ผลการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วยสภาวะการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด และปรับเปลี่ยนโมลเปอร์เซ็นต์ของไดเอทิลีนไกลคอล (ปริมาณกรดแลคติกที่ใช้เท่ากับ 25 มิลลิกรัม)

Batch	DEG (mol %)	1st Step		2nd Step		Yield (%)	Molecular weight (g/mol)		MWD
		TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	TNBT (v/v %)	Reaction time (h)		Mw	Mn	
DEG-1	0.5	0.2	24	0.1	18	41.32	9222	5195	1.78
DEG-2	1.0	0.2	24	0.1	18	35.58	9327	5801	1.61
DEG-3	1.5	0.2	24	0.1	18	28.80	9838	6622	1.49
DEG-4	2.0	0.2	24	0.1	18	27.19	8824	6429	1.37
DEG-5	2.5	0.2	24	0.1	18	20.35	8757	6802	1.29

จากผลการทดลองที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 จะเห็นว่า การเติมไดเอทิลีนไกลคอลลงไป ในปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกแอซิดนั้น มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ลดลงเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้เพียงกรดแลคติกเพียงอย่างเดียว (Batch ที่ 2S-4 พอลิแลคติกแอซิดที่ได้มี Mw = 17048 และ Mn = 12946) และโดยทั่วไป น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้นของไดเอทิลีนไกลคอล ผลที่ได้นี้เป็นเรื่องปกติเนื่องจากการมีหมู่ไฮดรอกซิลมากเกินไปจะมีผลให้ปฏิกิริยาควบแน่นหยุดเร็วขึ้น และมีผลให้เปอร์เซ็นต์พอลิเมอร์ที่ได้ (% yield) ลดลงด้วยเช่นกัน

4.2.2 ค่ากรด (acid value) ของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

การตรวจสอบว่าหมู่คาร์บอกซิลด้านปลายของสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดถูกปรับเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลนั้น ทำโดยหาค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยการเติมไดเอทิลีน ไกลคอลลงในปฏิกิริยาควบแน่นของกรดแลคติกเทียบกับพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกเพียงอย่างเดียว ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยปฏิกิริยาควบแน่นไดเอทิลีน ไกลคอลร่วมกับกรดแลคติกเทียบกับค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกเพียงอย่างเดียว (ปริมาณกรดแลคติกเท่ากับ 25 มิลลิลิตร)

Batch	DEG (mol %)	1st Step		2nd Step		Acid value (mg KOH/g polymer)
		TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	
2S-4	-	0.2	24	0.1	18	10.72 ± 0.14
DEG-1	0.5	0.2	24	0.1	18	9.63 ± 0.20
DEG-2	1.0	0.2	24	0.1	18	8.18 ± 0.28
DEG-3	1.5	0.2	24	0.1	18	5.35 ± 0.09
DEG-4	2.0	0.2	24	0.1	18	4.05 ± 0.31
DEG-5	2.5	0.2	24	0.1	18	1.64 ± 0.07

จากผลที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.8 จะเห็นได้ว่า ค่ากรดมีค่าลดลงเรื่อย ๆ ตามการเพิ่มขึ้นของไดเอทิลีน ไกลคอล การลดลงของค่ากรดบ่งชี้ว่า หมู่คาร์บอกซิลด้านปลายของสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดถูกปรับเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มมากขึ้น

เมื่อพิจารณาจากเปอร์เซ็นต์พอลิเมอร์ที่ได้ (%yield) ค่ากรด และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลแล้ว พบว่าสภาวะการเตรียมตาม Batch ที่ DEG-3 ซึ่งใช้ DEG เท่ากับ 1.5 mol % นั้น มี %yield และค่ากรดอยู่ในระดับกลางเมื่อเทียบกับสภาวะอื่น ๆ และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ไม่ต่ำจนเกินไปนัก ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณ DEG = 1.5 mol % สำหรับเตรียมพอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณเพิ่มขึ้นและนำไปเชื่อมต่อด้วยไดโอดีไฮดรอกไซด์ต่อไป ตารางที่ 4.9 แสดงผลการสังเคราะห์พอลิ-

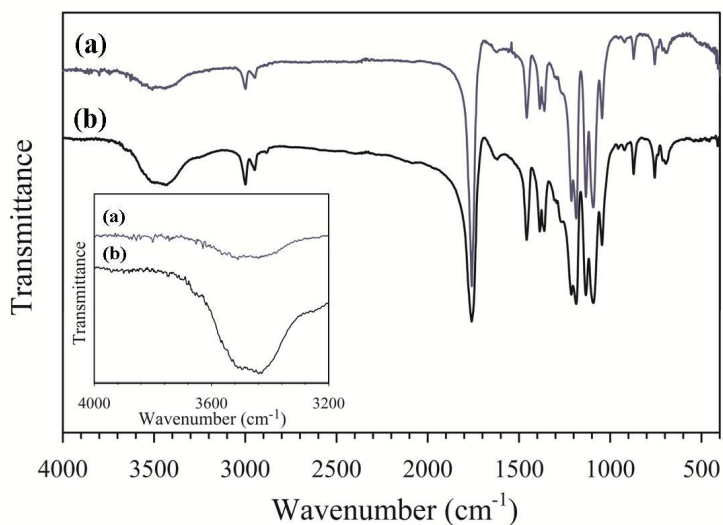
แลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งใช้ปริมาณ DEG = 1.5 mol % จำนวน 5 ครั้ง

ตารางที่ 4.9 ผลการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้ปริมาณ DEG = 1.5 mol %

Batch	LA (ml)	1st Step		2nd Step		Molecular weight (g/mol)		MWD	Yield (%)
		TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	TNBT (v/v %)	Reaction time (h)	Mw	Mn		
DEG-3-1	25	0.2	24	0.1	18	9559	7749	1.28	29.81
DEG-3-2	25	0.2	24	0.1	18	10772	8581	1.26	25.46
DEG-3-3	25	0.2	24	0.1	18	11465	8923	1.28	28.88
DEG-3-4	25	0.2	24	0.1	18	9964	8042	1.13	29.16
DEG-3-5	25	0.2	24	0.1	18	12191	9105	1.28	30.00
Average						10790	8480	1.24	28.66
Standard Deviation						1074	575	0.06	1.84
%Relative Standard Deviation						9.95	6.78	4.84	6.42

4.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วยเทคนิค FTIR

รูปที่ 4.4 แสดง FTIR สเปกตรัมของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลเทียบกับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยสภาวะเดียวกัน



รูปที่ 4.4 FTIR สเปกตรัมของ (a) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักรวมต่ำ (b) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักรวมต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

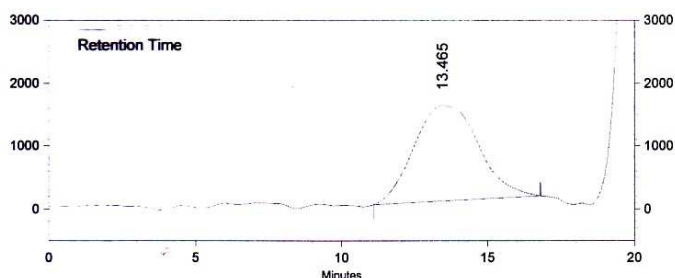
ผล FTIR ที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.4 ซึ่งให้เห็นว่า พอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลนั้น มีลักษณะสเปกตรัมโดยส่วนใหญ่คล้ายกับพอลิแลคติกแอซิด มีเพียงพีคตำแหน่งประมาณ 3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคที่แสดงการ stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เท่านั้นที่ค่อนข้างใหญ่กว่าพีคของพอลิแลคติกแอซิด แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของหมู่ไฮดรอกซิล

4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักรวมต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยานเตต (Hexamethylene diisocyanate, HMDI)

ในการวิจัยนี้ ศึกษาถึงการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักรวมสูงด้วยการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักรวมต่ำที่แสดงน้ำหนักรวมสูงที่สุด (M_w โดยเฉลี่ยเท่ากับ 16534 กรัม/โมล) หรือเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักรวมต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI โดยทำปฏิกิริยาในหลอดแก้ว ณ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และกวนด้วยความเร็วประมาณ 100 รอบต่อนาที ตัวแปรที่ศึกษาประกอบไปด้วย ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อ และอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไอโซไซยานเตต

4.3.1 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติก น้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI

ตัวอย่าง GPC โครมาโตแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่เชื่อมต่อกับ HMDI แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 และผลสรุปน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ณ สภาวะต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.10



รูปที่ 4.5 GPC โครมาโตแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI ด้วยอัตราส่วนระหว่าง OH/NCO เท่ากับ 1:2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อเท่ากับ 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.10 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI

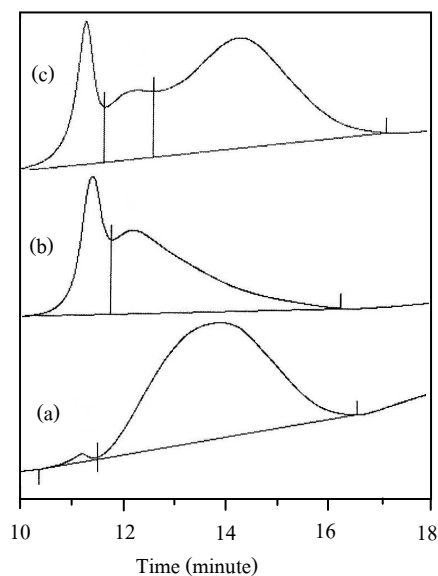
Batch	OH/NCO	Linking time (min)	Molecular weight (g/mol)		MWD
			Mw	Mn	
PLA-1:1-1	1:1	30	22499	16329	1.38
PLA-1:1-2	1:1	45	24180	18227	1.33
PLA-1:1-3	1:1	60	24575	19152	1.28
PLA-1:2-1	1:2	30	30499	22329	1.36
PLA-1:2-1	1:2	45	31499	22329	1.41
PLA-1:2-1	1:2	60	32566	23413	1.39
PLA-1:2-1	1:2	120	20749	13353	1.55

ผลการทดลองที่ได้ตามตารางที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (OH) และไอโซไซยานาต (NCO) และที่อัตราส่วน OH/NCO คงที่ น้ำหนักโมเลกุลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มขึ้นของ

ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อ การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของทุกสภาวะอยู่ในช่วงที่ค่อนข้างแคบ อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าน้ำหนักโมเลกุลจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยา แต่ถ้าใช้เวลานานเกินไปก็อาจมีผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ดังเช่น กรณีที่ใช้อัตราส่วน OH/NCO เท่ากับ 1:2 การเพิ่มเวลาจาก 1 ชั่วโมงเป็น 2 ชั่วโมง มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสายโซ่พอลิเมอร์อาจถูกตัดให้สั้นลงเมื่อได้รับความร้อนเป็นเวลานานเกินไป ดังนั้น ในการวิจัยนี้ สภาวะการทดลองที่ให้น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด ($M_w = 32566$ กรัม/โมล) คือ การใช้อัตราส่วนระหว่าง OH/NCO เท่ากับ 1:2 และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อเท่ากับ 1 ชั่วโมง แต่พอลิแลคติกแอซิดที่ได้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูงไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้งานในกรณีทำเป็นผลิตภัณฑ์โดยตรง

4.3.2 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติก น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI

จากผลการทดลองตามที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.3.1 ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อที่เหมาะสม คือ 1 ชั่วโมง ดังนั้น ในการศึกษานี้ จึงคงเวลาของปฏิกิริยาเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI ไว้ที่ 1 ชั่วโมง และปรับเปลี่ยนอัตราส่วน OH/NCO รูปที่ 4.6 แสดง GPC โครมาโตแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้ ณ สภาวะการทดลองต่าง ๆ



รูปที่ 4.6 GPC โครมาโตแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมจากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI ที่อัตราส่วน OH/NCO เท่ากับ (a) 1:1 (b) 1:2 และ (c) 1:2.5

ผล GPC โครมาโตแกรมแสดงให้เห็นว่า เมื่อเชื่อมต่อกับสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล โดยทำปฏิกิริยาในหลอดแก้ว ณ อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส นั้นมีแนวโน้มได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงซึ่งสอดคล้องกับพีคแรกที่ปรากฏบน GPC แต่สัดส่วนของพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงที่ได้จะเปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนอัตราส่วน OH/NCO น้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุดและสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลนั้น ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 น้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุดและสัดส่วนของพอลิแลคติกแอซิดที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลนั้น ๆ จากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อกับสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI

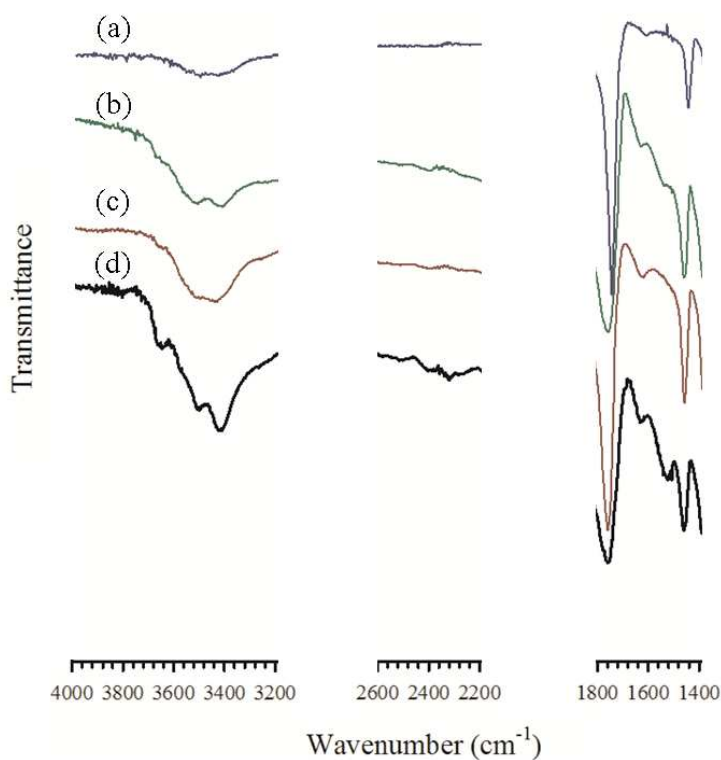
Batch	OH/NCO	Linking time (min)	Molecular weight (g/mol)		Polymer with the highest MW (%)
			Mw	Mn	
PLA-DEG-1:1	1:1	60	126,606	121,249	1.07
PLA-DEG-1:2	1:2	60	93,097	90,295	33.66
PLA-DEG-1:2.5	1:2.5	60	99,062	95,898	18.24

จากผลการทดลองที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.11 จะเห็นได้ว่า สัดส่วน OH/NCO ที่ให้สัดส่วนของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงมากที่สุด คือ 1:2 ดังนั้นอัตราส่วนนี้จึงเหมาะสมที่สุดในการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดจากการเชื่อมต่อกับสายโซ่ด้วย HMDI นอกจากนี้ยังชี้ให้เห็นอีกด้วยว่า การเปลี่ยนหมู่ด้านปลายของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นหมู่ไฮดรอกซิลจะให้ประสิทธิภาพการเชื่อมต่อสูงกว่ากรณีไม่เปลี่ยน เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้ในหัวข้อ 4.3.1

การเชื่อมต่อกับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ด้วยวิธีที่ไม่ยุ่งยากที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีแนวโน้มที่จะสามารถผลิตพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงได้โดยเพิ่มเทคนิคการแยกตามน้ำหนักโมเลกุลเข้ามา

4.3.3 เปรียบเทียบ FTIR สเปกตรัมของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิ-แลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI

รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบ FTIR สเปกตรัมของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล กับพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI (OH/NCO = 1:2 และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อเท่ากับ 1 ชั่วโมง)



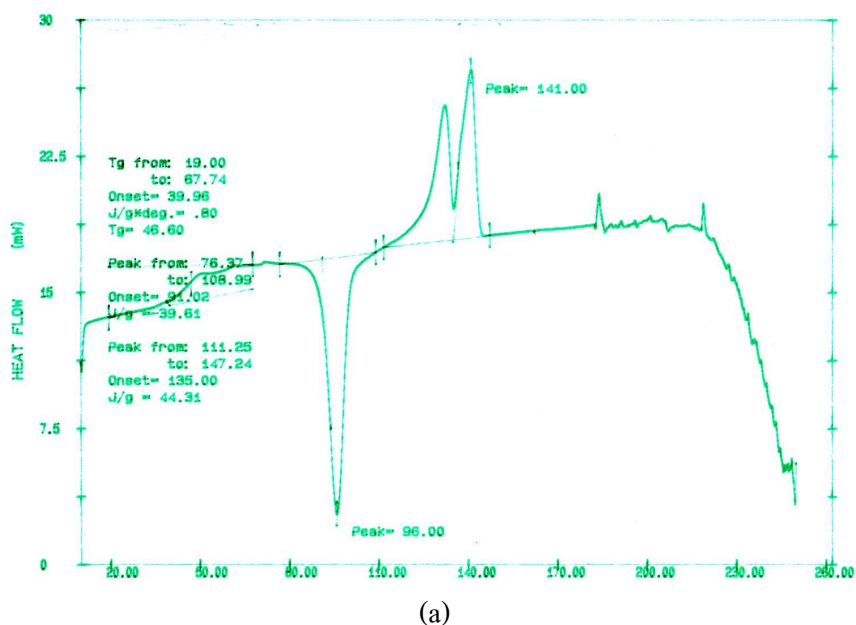
รูปที่ 4.7 FTIR สเปกตรัมของ (a) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (b) พอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI (c) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล และ (d) พอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย HMDI

ผล FTIR ที่ได้ตามรูป 4.7 แสดงให้เห็นว่า เมื่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำทำปฏิกิริยากับ HMDI พีกในช่วง $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ มีความกว้างโดยรวมเพิ่มมากขึ้น ความกว้างของพีกที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของพีก ณ ตำแหน่ง 3500 cm^{-1} ที่แสดงการยืด (stretching) ของหมู่ไฮ-

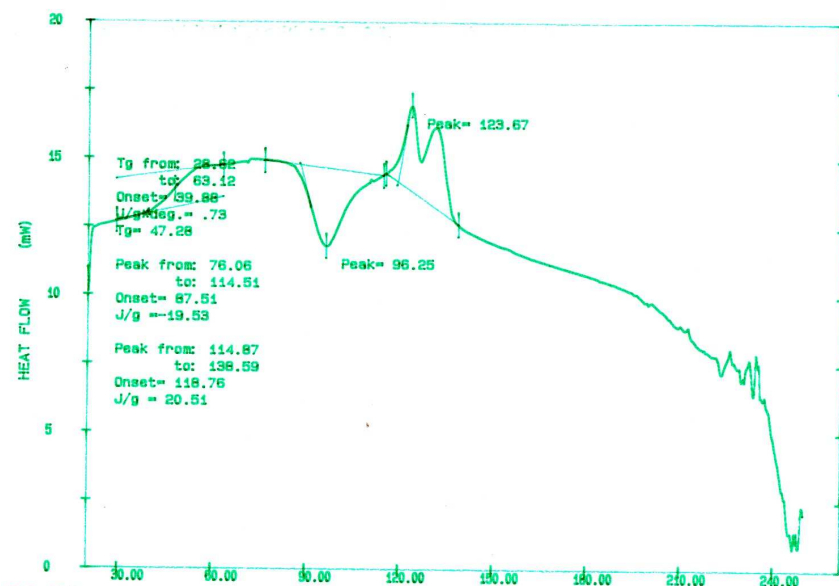
ดรอกซิล (-OH) และพีค NH ของหมู่ยูรีเทน ณ ตำแหน่งประมาณ 3400 cm^{-1} การปรากฏพีค NH ของหมู่ยูรีเทนยืนยันการเกิดปฏิกิริยาของ HMDI กับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เมื่อเปรียบเทียบรูปที่ 4.7(b) และ 4.7(d) จะเห็นได้ว่า พีค NH ของหมู่ยูรีเทนที่ตำแหน่ง 3400 cm^{-1} และ 1540 cm^{-1} ของพอลิแลคติกแอซิดที่เกิดจากการเชื่อมต่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI จะมีความชัดเจนของพีคมากกว่ากรณีการเชื่อมต่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดชนิดดังกล่าวนี้ยังแสดงให้เห็นพีค ณ ตำแหน่งประมาณ 2360 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการยืด (stretching) ของหมู่ NCO ด้วย ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นหมู่ไฮดรอกซิลมีผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยากับ HMDI สูงขึ้น

4.3.4 ผลการวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI ด้วยเครื่อง DSC

ผลการวิเคราะห์ทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลด้วย HMDI ที่อัตราส่วนระหว่าง OH/NCO เท่ากับ 1:2 เวลาการเชื่อมต่อเท่ากับ 1 ชั่วโมง แสดงไว้ในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8(a) ลักษณะกราฟ DSC ของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI



(b)

รูปที่ 4.8(b) ลักษณะกราฟ DSC ของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย HMDI

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิ cold crystallization (T_{cc}) และ อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ซึ่งมี T_{m1} และ T_{m2} โดยพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI แสดง T_g , T_{cc} , T_{m1} และ T_{m2} ที่อุณหภูมิ 46.60, 96.00, 130.00 และ 141.00 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย HMDI แสดง T_g , T_{cc} , T_{m1} และ T_{m2} ที่อุณหภูมิ 47.28, 96.25, 123.67 และ 133.00 องศาเซลเซียส ตามลำดับ T_g และ T_{cc} ของพอลิแลคติกแอซิดทั้งสองไม่แตกต่างกัน แต่ลักษณะ T_{m1} และ T_{m2} ของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI มีค่าสูงกว่า ทั้งนี้จะเป็นเพราะว่า พอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย HMDI นั้นมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นสองส่วน (ดูรูปที่ 4.6 (b) และน้ำหนักโมเลกุลที่เปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 4.12) จึงทำให้เกิดผลึกต่างจากพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI

ตารางที่ 4.12 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (PLA-1:2-1 และ PLA-DEG-1:2 ตามลำดับ) ด้วย HMDI ที่อัตราส่วน OH/NCO = 1:2 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อเท่ากับ 60 นาที

Batch	First molecular weight (g/mol)			Second molecular weight (g/mol)		
	Mw	Mn	MWD	Mw	Mn	MWD
PLA-1:2-1	32566	23413	1.39	-	-	-
PLA-DEG-1:2	93097	90295	1.03	39321	27740	1.42

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการวิจัย

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้ คือ ศึกษาถึง การเตรียมพอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติกด้วยปฏิกิริยาควบแน่น โดยตรงและเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์ด้วยสารเชื่อมต่อโมเลกุล โดยเริ่มจากการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลทดลองปรับเปลี่ยนตัวแปรต่าง ๆ ของปฏิกิริยาควบแน่น ซึ่งคาดว่าจะส่งผลกระทบต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้ โดยตัวแปรที่ปรับเปลี่ยนนั้น ได้แก่ ระยะเวลาในการกำจัดน้ำออกจากกรดแลคติก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมบิวทอกไซด์ (titanium (IV) butoxide, TNBT) ระยะเวลาในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และขั้นตอนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (1,6-hexamethylene diisocyanate, HMDI) เป็นสารเชื่อมต่อโมเลกุลของทั้งพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ไม่มีและมีการปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

จากผลการทดลองพบว่า ทุกตัวแปรที่ศึกษาส่งผลกระทบต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ได้ และสภาวะที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งแสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเท่ากับ 17,048 กรัมต่อโมล และเปอร์เซ็นต์ของพอลิเมอร์ที่ได้โดยเฉลี่ย (%yield) เท่ากับ 47.93 เปอร์เซ็นต์ คือ การสังเคราะห์แบบที่ใช้ระยะเวลาในการกำจัดน้ำออกจากกรดแลคติกเท่ากับ 2 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมเท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แบ่งการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 ขั้นตอน และระยะเวลาในการสังเคราะห์โดยรวมเท่ากับ 42 ชั่วโมง การตรวจสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาควบแน่น พบว่า ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 1 ชั่วโมงแรก และหลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปเกิน 12 ชั่วโมง ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างช้า ๆ ค่ากรดโดยเฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่ได้เท่ากับ 10.72 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) พบลักษณะพิเศษเฉพาะของพอลิแลคติกแอซิดปรากฏที่ตำแหน่งดังนี้ พีคที่ตำแหน่ง 1756 cm^{-1} แสดงหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ที่ตำแหน่ง 2998 cm^{-1} ของหมู่ -CH- ที่ตำแหน่ง 1457 cm^{-1} แสดงหมู่เมทิล (-CH_3) และที่ตำแหน่ง 1093 cm^{-1} ของหมู่ -C-O- การตรวจสอบทรานส์ชันทางความร้อนพบว่า พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) เท่ากับ 47.22 องศาเซลเซียส และมีค่าอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) 139.36 องศาเซลเซียส

ส่วนพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลสังเคราะห์ขึ้น โดยเติมไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) ลงไปในกรดแลคติกที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน และใช้สภาวะปฏิกิริยาควบแน่นที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด จากการทดลองพบว่า DEG เท่ากับ 1.5 mol % เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุด โดย

พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 10,790 กรัมต่อโมล %yield เท่ากับ 28.66 เปอร์เซ็นต์ ค่ากรดของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล เท่ากับ 5.35 ผลจาก FTIR แสดงให้เห็นว่า พอลิแลคติกแอซิดที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลนั้น มีลักษณะสเปกตรัมโดยส่วนใหญ่คล้ายกับพอลิแลคติกแอซิด มีเพียงพีคที่ตำแหน่งประมาณ 3500 cm^{-1} (-OH) เท่านั้นที่ค่อนข้างใหญ่กว่าพีคของพอลิแลคติกแอซิด

พอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI แสดงน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดเท่ากับ 32,566 กรัมต่อโมล ที่อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (OH) และหมู่ไอโซไซยาเนต (NCO) เท่ากับ 1:2 ด้วยเวลาการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เท่ากับ 1 ชั่วโมง ส่วนพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมจากปฏิกิริยาการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย HMDI แสดงการแยกขนาดโมเลกุลอย่างชัดเจน โดยพบว่า สภาวะที่ให้พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 93,097 กรัมต่อโมล ในสัดส่วนสูงสุด เท่ากับ 33.66% คือ ที่อัตราส่วน OH/NCO เท่ากับ 1:2 และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อเท่ากับ 1 ชั่วโมง ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย FTIR พบว่า มีพีค NH ของหมู่ยูรีเทน ณ ตำแหน่งประมาณ 3400 กับ 1540 cm^{-1} เกิดขึ้น โดยกรณีพอลิแลคติกแอซิดที่เกิดจากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลมีความชัดเจนของพีค NH มากกว่า การตรวจสอบทรานสิชันทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI พบ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิ cold crystallization (T_{cc}) และ อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ซึ่งมี T_{m1} และ T_{m2} โดยพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำด้วย HMDI แสดง T_g , T_{cc} , T_{m1} และ T_{m2} ที่อุณหภูมิ 46.60, 96.00, 130.00 และ 141.00 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วย HMDI แสดง T_g , T_{cc} , T_{m1} และ T_{m2} ที่อุณหภูมิ 47.28, 96.25, 123.67 และ 133.00 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการศึกษาข้างชี้ว่า พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลจะมีประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อด้วย HMDI ที่ดีกว่า ดังนั้น การศึกษาในอนาคตควรเน้นที่การเตรียมพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ปรับเปลี่ยนหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งอาจทดลองปรับเปลี่ยนการเติม DEG ในช่วงท้ายของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อผลลัพธ์ที่

ต่อน้ำหนักโมเลกุลก่อนและหลังเชื่อมต่อด้วย HMDI และเพิ่มสเกลในการสังเคราะห์ สำหรับพัฒนา
เพื่อเป็นแนวทางในการนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม

บรรณานุกรม

1. ชนวนดี ลีจังกภัย (2549) พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม, บ. ไทยเอฟเฟคทีฟสตูดิโอ, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), กรุงเทพฯ
2. R.E. Drumright, P.R. Gruber and D.E. Henton (2000) *Adv. Mater.* 12 no.23, p.1841-1846.
3. Y. Hu, X. Jiang, Y. Ding, L. Zhang, C. Yang and J. Zhang (2003) *Biomaterials*, 24, p.2395-2404.
4. S. Li (2003) *Macromol. Biosci.*, 3, p.657-661.
5. I. Kallela, T. Iizuka, A. Salo and C. Lindqvist (2003) *J. Oral Maxillofac Surg*, 57, p.113-118.
6. J.A. Cicero and J.R. Dorgan (2001) *J. Polym. Environ.*, 9(1), p.1-10.
7. A.P. Gupta and V. Kumar (2007) *Eur. Polym. J.*, 43, p. 4053-4074.
8. E. Rudnik (2008) *Compostable polymer materials*, Elsevier, Amsterdam, p.16
9. P. Gruber and M. O'Brien (2001) *Poly lactides "NatureWorkTMPLA" in Biopolymer Vol. 4* edited Y. Doi and A. Steinbüchel, Wiley-VCH.
10. K.M. Nampoothiri, N.R. Nair and R.P. John (2010) *Bioresour. Technol.* 101, p. 8493-8501.
11. M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki and A. Yamaguchi (1995) *J. Environ. Polym. Degr.* 3, p. 225-234.
12. S.-I. Moon, C.-W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto and Y. Kimura (2001) *Polymer*, 42, p. 5059-5062.
13. P. Bonsignore (1995) *Production of high molecular weight polylactic acid*, US5470944.
14. K. Hiltunen, J.V. Seppala and M. Harkonen (1997) *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, p. 1091-1100.
15. J. Ren, Q-F. Wang, S-Y. Gu, N-W. Zhang and T-B. Ren (2006) *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, p. 1045-1049.
16. J. Tuominen, J. Kylma and J. Seppala (2002) *Polymer*, 43, p. 3-10.
17. G.-X Chen, H.-S Kim, E.-S Kim and J.-S Yoon (2006) *Eur. Polym. J.*, 42, p. 468-472.
18. F. Achmad, K. Yamane, Sh. Quan and T. Kokugan (2009) *Chem. Eng. J.*, 151, p. 342-350.
19. L.-T. Lim, R. Aural and M. Rubino (2008) *Prog. Polym. Sci.*, 33, p. 820-852.
20. T. Maharana, B. Mohanty and Y.S. Negi (2009) *Prog. Polym. Sci.*, 34, p. 99-124.
21. M.H. Hartmann (1998) *High molecular weight polylactic acid polymers*. In: D.L. Kaplan editor. *Biopolymers from renewable resources*. Berlin/Heidelberg:Springer-Verlag. p.367-411.
22. G. Perego, G.D. Cella and C. Bastioli (1996) *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, p. 37-43.
23. R. Auras, B. Harte and S. Selke (2004) *Macromol. Biosci.* 4, p. 853-864.
24. M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot and S. Desobry (2010). *Compr. Rev. Food Sci F.*, 9, p. 552-571.

ประวัติผู้วิจัย

1. หัวหน้าโครงการ

ชื่อ	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณี ชุมสำโรง
ประวัติ	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ปราณี ชุมสำโรง ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำสาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ปริญญาโทและเอก สาขา Polymer Science and Technology จาก University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) ประเทศสหราชอาณาจักร มีความชำนาญในสาขา Emulsion Polymerization และ Polymer blends and Composites

ผลงานทางวิชาการ

1. P. Chumsamrong and J. Kluengsamrong (2004) Banana fibres: Extraction and Potential Use as Reinforcement for Polypropylene. *The Third Thailand Materials Science and Technology Conference*, Bangkok, Thailand, 391.
2. P. Chumsamrong (2004). Polymeric Materials by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Suranaree J. Sci. Technol.* 11(3):166-178.
3. ชูพาพร รักสกุลพิวัฒน์, กษมา จารุกำจร, จันทิมา ดีประเสริฐกุล, นิธินาถ สุขกาญจน์, ปราณี ชุมสำโรง, วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ (2547) เส้นใยธรรมชาติ...ทางเลือกใหม่สำหรับโพลีเมอร์เชิงประกอบ, *วิศวกรรมสาร*, 57 (683), 44.
4. W. Sutapan, J. Kluengsamrong, Y. Ruksakulpiwat, K. Jarukamjorn, N. Supakarn and P. Chumsamrong (2004). Studies of Thermal Properties and Surface Characteristic of Pretreated Jute Fibers by Boiling and Soxhlet Extraction. *30th Congress on Science and Technology of Thailand*, Bangkok, Thailand, 175.
5. P. Chumsamrong, S. Wongkrazo and O. Monprasith (2005). Poly(butyl acrylate) Grafted Natural Rubber Latex: Preparation and Film Formation, *31st Congress on Science and Technology of Thailand*, Nakorn Ratchasima, Thailand, 242.
6. P. Chumsamrong, W. Sutapan, S. Kiaw-on and W. Tonukoon (2005). Influence of Alkali Treated Rossells Fibers on The Tensile Properties of Unsaturated Polyester Resin. *31st Congress on Science and Technology of Thailand*, Nakorn Ratchasima, Thailand, 234.
7. P. Chumsamrong and O. Monprasith (2007). Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). *Suranaree J. Sci. Technol.* 14(3):269-276.
8. P. Chumsamrong and J. Mondobyai (2008). Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). *Adv. Mater. Res.* 47-50:1149-1152.

9. N. Prasoetsopha, P. Chumsamrong and N. Suppakarn (2009). Studies of Natural Rubber-Modified Epoxy Resin. *Pure and Applied Chemistry International Conference*, Phitsanulok, Thailand, 254.
10. N. Prasoetsopha, P. Chumsamrong and N. Suppakarn (2009). Effects of type and concentration of initiator on grafting of acrylic monomers onto depolymerized natural rubber. *International Conference on Advance in Materials and Processing Technologies (AMPT 2009)*, Kuala Lumpur, Malaysia, 70.
11. N. Prasoetsopha, P. Chumsamrong and N. Suppakarn (2009). Physical Properties of Modified Natural Rubber/Epoxy Resin Blends. *11th Pacific Polymer Conference 2009 (PPC11)*, Cairns, Australia, P388.
12. S. Srisuwan and P. Chumsamrong (2010). Effects of Fiber orientation and fiber content on physical properties of sisal fiber/epoxy composites. *Pure and Applied Chemistry International Conference*, Ubon Ratchathani, Thailand, 464.
13. P. Juntuek, C. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong and Y. Ruksakulpiwat (2010). The study of using glycidyl methacrylate grafted natural rubber as an impact modifier of polylactic acid. *The TechConnect World Conference and Expo 2010*, Anaheim, California, USA.
14. S. Srisuwan and P. Chumsamrong (2010). Effects of Weave Type and Fiber Content on Physical Properties of Sisal Fiber/Epoxy Composites *Adv. Mater. Res.* 123-125:1139-1142.
15. S. Songprateepkul and P. Chumsamrong (2010). Studies of Natural Rubber Grafted with Acrylic monomers *Adv. Mater. Res.* 123-125:1263-1266.
16. P. Juntuek , C. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong and Y. Ruksakulpiwat (2010). Mechanical Properties of Polylactic acid and Natural rubber blends using Vetiver grass fiber as Filler. *Adv. Mater. Res.* 123-125:1167-1170.
17. N. Prasoetsopha, P. Chumsamrong and N. Suppakarn (2011). Effects of type and concentration of initiator on grafting of acrylic monomers onto depolymerized natural rubber. *Adv. Mater. Res.* 264-265:565-570.
18. P. Juntuek, C. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong, Y. Ruksakulpiwat, "Effect of vetiver grass on biodegradability of polylactic acid and natural rubber blends, *the 3rd International Conference on Biodegradable and biobased polymer (BIOPOL2011)*, August 29- 31,2011, Strasbourg, FRANCE. PO-159.
19. P. Juntuek, C. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong, Y. Ruksakulpiwat, "Mechanical properties of polylactic acid and natural rubber blend using calcium carbonate and vetiver grass fiber as filler" *the 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18)*, August 21- 26,2011, Jeju, Korea. P.2-24.
20. P. Juntuek, C. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong and Y. Ruksakulpiwat (2011). Glycidyl methacrylate grafted natural rubber: Synthesis, characterization, and mechanical property. *J. Appl. Polym. Sci.* 122(5):3152–3159.

2. ผู้ร่วมวิจัย 1

ชื่อ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิธินาถ ศุภกกาญจน์

ประวัติ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ นิธินาถ ศุภกกาญจน์ ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำสาขา วิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี-สุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาเคมี คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปริญญาโท จาก วิทยาลัยปิโตรเลียม และปิโตรเคมี (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ ปริญญาเอกสาขา Macromolecular Science จากมหาวิทยาลัย Case Western Reserve ประเทศสหรัฐอเมริกา มีความชำนาญในสาขา Polymer Characterization และ Polymer Composites

ผลงานวิจัยที่มีการเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ ระหว่างปี 2001-2011

- S. Rakmae, Y. Ruksakulpiwat, W. Sutapun and N. Suppakarn, "Effect of mixing technique and filler content on physical properties of bovine bone based HA/PLA composites" **J Appl Polym Sci**, **122**(4), 2433-2441, 2011.
- S. Rakmae, Y. Ruksakulpiwat, W. Sutapun and N. Suppakarn, "Physical properties and cytotoxicity of surface-modified bovine bone-based hydroxyapatite/poly(lactic acid) composites" **J Comp Mater**, **45**(12), 1259-1269, 2011.
- N. Suppakarn, K. Jarukumjorn, "Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content," **Composites Part B**, **40** (7), 613-618, 2009.
- Y. Ruksakulpiwat, J. Sridee, N. Suppakarn, W. Sutapun, "Improvement of impact property of natural fiber–polypropylene composite by using natural rubber and EPDM rubber," **Composites Part B**, **40** (7), 619-622, 2009.
- K. Jarukumjorn, N. Suppakarn, "Effect of glass fiber hybridization on properties of sisal fiber–polypropylene composites," **Composites Part B**, **40** (7), 623-627, 2009.
- U. Somnuk, N. Suppakarn, W. Sutapun, Y. Ruksakulpiwat, "Shear-induced crystallization of injection molded vetiver grass-polypropylene composites," **J. Appl. Polym. Sci.**, **113**, 4003-4014, 2009.
- S. Rimdusit, N. Kampangsaeree, W. Tanthapanichakoon, T. Takeichi, and N. Suppakarn, "Development of Wood-Substituted Composites from Highly Filled Polybenzoxazine-Phenolic Novolac Alloys," **Polym. Eng. Sci.**, **47**, 140-149, 2007.

- U. Somnuk, G. Eder, P. Phinyocheep, N. Suppakarn, W. Sutapun, and Y. Ruksakulpiwat, "Quiescent Crystallization of Natural Fiber-Polypropylene Composites", **J. Appl. Polym. Sci.**, **106**, 2997-3006, 2007.
- Y. Ruksakulpiwat, N. Suppakarn, W. Sutapun, W. Thomthong, "Vetiver - Polypropylene Composites: Physical and Mechanical Properties," **Composites Part A**, **38**, 590-601, 2007.
- N. Suppakarn, H. Ishida, and J.D. Cawley, "Roles of Poly(propylene glycol) During Solvent-based Lamination of Ceramic Green Tape," **J. Am. Ceram. Soc.**, **84**(2), 289-296, 2001.

3. ผู้ร่วมวิจัย 2

ชื่อ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทิมา ดีประเสริฐกุล

ประวัติ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ จันทิมา ดีประเสริฐกุล ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำสาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษาปริญญาตรีและปริญญาโทจาก ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล และปริญญาเอกสาขา Macromolecular Science จากมหาวิทยาลัย Case Western Reserve ประเทศสหรัฐอเมริกา มีความชำนาญในสาขา Polymer rheology และ Polymer melts, blends and suspensions

ผลงานทางวิชาการ

1. B. Suksut and C. Deeprasertkul, "Effects of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber," *J Polym Environ* (2011) 19(1) 288-296.
2. Ratchanok Thanaman, and Chantima Deeprasertkul, "Linear Viscoelastic Properties of Nanosilica Filled Polyethylene Melts," Proceedings of The 5th International Workshop for East Asian Young Rheologists , Pusan National University, Pusan, Korea, January 21-23 (2010).
3. Buncha Suksut, and Chantima Deeprasertkul, "Effect of Nucleating Agent on Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of Polylactic acid and Natural Rubber Blends," Proceedings of The 4th International Workshop for Far East Asian Young Rheologists (IWFEAYR-4), Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, January 21-23 (2009).
4. Patcharaporn Somdee, Buncha Suksut, and Chantima Deeprasertkul, "Physical Study on Toughening of Polylactic acid with Natural Rubber," Proceedings of The Pure and Applied Chemistry International Conference 2009 (PACCON 2009), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16 (2009), p310-313.
5. J. Sridee, C.Ruksakulpiwat, and C. Deeprasertkul, "Flow Behavior of Natural Rubber Latex Concentrates:Effect of Volume Fraction and Temperature," Proceedings of The 42nd IUPAC World Polymer Congress, Taipei, Taiwan, June 29-July 4, (2008) p.112.

6. พรทิพย์ ประกายมณีวงศ์ ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์ และ จันทิมา ดีประเสริฐกุล. (2550). ความสัมพันธ์ ระหว่างปริมาณของแข็ง ขนาดอนุภาคและสมบัติวิทยากระแสของน้ำยางธรรมชาติ. วารสารวิทยาศาสตร์รมข. 35(4): 239-245.
7. จันทิมา ดีประเสริฐกุล และ ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์. (2549). ผลของการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ยางและปริมาณของแข็งต่อความหนืดของน้ำยางธรรมชาติ. ใน: วิจัยยางพารา เพื่ออนาคตที่ยั่งยืน, วราภรณ์ ขจรไชยกูล. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), กรุงเทพมหานคร, หน้า 269-277.
8. Jatuporn Sridee, Chantima Deeprasertkul, Chaiwat Ruksakulpiwat, "Applicability of Mooney and Krieger-Dougherty equations to natural rubber latex," *31st Congress on Science and Technology of Thailand*, Nakhon Ratchasima, Thailand, Oct.18-20, (2005) p.228
9. C.Deeprasertkul and M.Jakkujan "Effect of Molecular Weight and Comonomer Content on Capillary Flow Instabilities of Metallocene Ethylen/1-Octene Copolymer," *8th Pacific Polymer Conference*, Bangkok, Thailand, Nov. 25-27, (2003) p.133
10. C. Deeprasertkul and M.Jakkujan "Dependence of Temperature and Comonomer Content on Pressure Oscillation of Metallocene Ethylene/Octene Copolymer in Capillary Flow," *29th Congress on Science and Technology of Thailand*, KhonKaen, Thailand, Oct.20-22, (2003) p.210
11. C. Deeprasertkul and S.Yaisang "Flow Instabilities of High Density Polyethylene/Low Density Polyethylene Blends," *29th Congress on Science and Technology of Thailand*, KhonKaen, Thailand, Oct.20-22, (2003) p.215

เอกสารการตีพิมพ์ผลงานวิจัย

-
- 1 ธนาวดี ถีจากภักย์ (2549) พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม, บ. ไทยเอฟเฟกต์สตูดิโอ, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), กรุงเทพฯ
 - 2 R.E. Drumright, P.R. Gruber and D.E. Henton (2000) *Adv. Mater.* 12 no.23, p.1841-1846
 - 3 Y. Hu, X. Jiang, Y. Ding, L. Zhang, C. Yang and J. Zhang (2003) *Biomaterials*, 24, p.2395-2404
 - 4 S. Li (2003) *Macromol. Biosci.*, 3, p.657-661
 - 5 I. Kallela, T. Iizuka, A. Salo and C. Lindqvist (2003) *J. Oral Maxillofac Surg*, 57, p.113-118.
 - 6 J.A. Cicero and J.R. Dorgan (2001) *J. Polym. Environ.*, 9(1), p.1-10.
 - 7 A.P. Gupta and V. Kumar (2007) *Eur. Polym. J.*, 43, p. 4053-4074.
 - 8 E. Rudnik (2008) *Compostable polymer materials*, Elsevier, Amsterdam, p.16
 - 9 P. Gruber and M. O'Brien (2001) *Poly lactides "NatureWorkTMPLA"* in *Biopolymer Vol. 4* edited Y. Doi and A. Steinbüchel, Wiley-VCH
 - 10 K.M. Nampoothiri, N.R. Nair and R.P. John (2010) *Bioresour. Technol.* 101, p. 8493-8501.
 - 11 M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki and A. Yamaguchi (1995) *J. Environ. Polym. Degr.* 3, p. 225-234.
 - 12 S.-I. Moon, C.-W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto and Y. Kimura (2001) *Polymer*, 42, p. 5059-5062.
 - 13 P. Bonsignore (1995) *Production of high molecular weight polylactic acid*, US5470944.
 - 14 K. Hiltunen, J.V. Seppala and M. Harkonen: *J. Appl. Polym. Sci. Vol. 63* (1997) p. 1091.
 - 15 J. Ren, Q-F. Wang, S-Y. Gu, N-W. Zhang and T-B. Ren: *J. Appl. Polym. Sci. Vol. 99* (2006) p. 1045
 - 16 J. Tuominen, J. Kylma and J. Seppala: *Polymer Vol. 43* (2002) p. 3
 - 17 G.-X Chen, H.-S Kim, E.-S Kim and J.-S Yoon (2006) *Eur. Polym. J.*, 42, p. 468-472.
 - 18 F. Achmad, K. Yamane, Sh. Quan and T. Kokugan (2009) *Chem. Eng. J.*, 151, p. 342-350.
 - 19 L.-T. Lim, R. Aural and M. Rubino (2008) *Prog. Polym. Sci.*, 33, p. 820-852.
 - 20 T. Maharana, B. Mohanty and Y.S. Negi (2009) *Prog. Polym. Sci.*, 34, p. 99-124.
 - 21 M.H. Hartmann (1998) *High molecular weight polylactic acid polymers*. In: D.L. Kaplan editor. *Biopolymers from renewable resources*. Berlin/Heidelberg:Springer-Verlag. P.367-411.
 - 22 G. Perego, G.D. Cella and C. Bastioli (1996) *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, p. 37-43.
 - 23 R. Auras, B. Harte and S. Selke (2004) *Macromol. Biosci.* 4, p. 853-864.
 - 24 M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot and S. Desobry (2010). *Compr. Rev. Food Sci F.*, 9, p. 552-571.