

สัญญาเลขที่ 01/2551

รหัสโครงการวิจัย 51101050001

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มโพลีแลคไทด์โดยการ
โคโพลิเมอร์กับโพลีเอทิลีนไกลคอล

**Improvement of Flexibility of Polylactide
Film by Copolymerization with
Polyethylene glycol**

โดย

ชุลีพร ธนอมศิลป์

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

ประจำปี พ.ศ. 2551

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยทุนสนับสนุนงานวิจัยจากมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง ผู้วิจัยขอแสดงความขอบคุณ อาจารย์ ดร. โรเบิร์ต มอลลอย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษาที่มีประโยชน์อย่างยิ่ง ขอขอบคุณหน่วยวิจัย พอลิเมอร์และเทคโนโลยีทางการแพทย์ที่เอื้อเพื่อสถานที่และอุปกรณ์บางส่วนในการทำวิจัยนี้ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวงช่วยสนับสนุนการวิเคราะห์บางส่วน ท้ายสุดขอขอบคุณ นางสาวอัญชลี เพชรเทียนชัย สำหรับส่วนร่วมในการทำงานวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จ

ชุลีพร ถนอมศิลป์

สิงหาคม 2553



บทสรุปผู้บริหาร

Executive Summary

เนื่องจากปริมาณขยะพลาสติกที่เพิ่มมากขึ้นจนเป็นปัญหาไปทั่วโลก ส่งผลทำให้ความต้องการพลาสติกชีวภาพมีมากขึ้น โพลีแลคไทด์ (PLA) สามารถนำมาผลิตเป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความนิยมสูงมาก และมีการนำมาใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์หลายประเภท อย่างไรก็ตาม PLA มีความยืดหยุ่นต่ำ การเตรียมโคโพลิเมอร์จาก PLA และ PEG น่าจะเป็นวิธีหนึ่งที่จะได้ฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นดีขึ้น ทั้งนี้สมบัติของฟิล์มที่ได้จากโคโพลิเมอร์ขึ้นกับอัตราส่วนของโพลิเมอร์แต่ละชนิด ดังนั้นจึงต้องทำการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มจากโคโพลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนของ PLA:PEG ต่าง ๆ กัน โดยคาดว่าสมบัติความยืดหยุ่นของฟิล์มจะแปรผันตามปริมาณของ PEG ที่เพิ่มขึ้น และอาจขึ้นกับปัจจัยน้ำหนักโมเลกุลของ PEG อีกด้วย

โครงการวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติของฟิล์มพลาสติกจากโคโพลิเมอร์ระหว่างโพลีแลคไทด์และโพลีเอทิลีนไกลคอล (PLA-co-PEG) เปรียบเทียบกับฟิล์มพลาสติกจากโพลีแลคไทด์ (PLA) โดยเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนของ PLA/PEG และผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อคุณสมบัติของโคโพลิเมอร์และสมบัติของฟิล์มโพลิเมอร์

ขั้นตอนการวิจัยเริ่มจากกระบวนการสังเคราะห์โพลิเมอร์แลคไทด์ จากนั้นนำไปโคโพลิเมอร์กับ PEG โดยใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน คือ 4000, 8000, 12000 และ 20000 และมีการศึกษาถึงผลของปริมาณ PEG ที่ใช้ในการโคโพลิเมอร์ด้วย คือระหว่าง 10 – 50 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นได้ทำการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีทางวิทยาศาสตร์ต่าง ๆ ได้แก่ NMR สเปกโตรสโคปี การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ด้วยวิธีวิสโคเมตรี การศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนด้วย DSC และ TGA หลังจากนั้นได้ทำการขึ้นรูปฟิล์มโพลิเมอร์โดยใช้กระบวนการ solution casting ฟิล์มที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ทดสอบค่าคุณสมบัติเชิงกลเพื่อศึกษาความยืดหยุ่นของฟิล์ม

ผลการวิจัยพบว่าคุณสมบัติของฟิล์มพลาสติกจากโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG มีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับ PLA อย่างไรก็ตามผลที่ได้ในการวิจัยนี้ยังคงมีกรณีที่ต้องทำการศึกษา

ค้นคว้าต่อไปเนื่องจากคุณสมบัติของโคโพลิเมอร์ขึ้นกับการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์เป็นอย่างมาก จำเป็นต้องมีการควบคุมสถานะของการสังเคราะห์เป็นอย่างดีมาก ค่าน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีค่าอยู่ในช่วงที่ต่ำ หากสามารถสังเคราะห์โพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ได้ น่าจะทำให้การขึ้นรูปเป็นฟิล์มดีขึ้น สืบเนื่องไปถึงคุณสมบัติเชิงกลที่น่าจะดีขึ้นด้วย



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG โดยผ่านวิธีการเปิดวงแลคไทด์ ผลการศึกษาด้วย NMR สเปกโตรสโคปี พบว่าได้โคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสัดส่วนของ PLA:PEG ใกล้เคียงกับค่าที่ต้องการจากปริมาณโมโนเมอร์เริ่มต้นที่ใช้ ทั้งนี้ได้ทำการศึกษาคูณสมบัติของโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากการเปลี่ยนน้ำหนักโมเลกุลของ PEG (4000, 8000, 12000, 20000) และปริมาณของ PEG (10 – 50%) พบว่าค่าน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่ใช้ แต่ผลของปริมาณ PEG ต่อน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ยังไม่ชัดเจน ผลวิเคราะห์จากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) พบว่าโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG แสดงค่าอุณหภูมิการหลอม (T_m) ต่ำกว่าโพลิเมอร์ PLA แต่อุณหภูมิที่เริ่มสลายตัว (T_d) วิเคราะห์จากเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) มีค่าใกล้เคียงกัน ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มพลาสติกพบว่าโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG ที่ได้จาก PEG20000 และสัดส่วน PEG ระหว่าง 20 - 30 % มีความยืดหยุ่นที่ดีกว่าฟิล์ม PLA

Abstract

The PLA-co-PEG copolymers have been synthesized by ring opening polymerization between lactide monomer and PEG. The PEG used in this research are varied by both the molecular weight (4000, 8000, 12000 and 20000) and percent added into the copolymers (10 - 50%). The copolymers were successfully obtained and proved by the NMR spectrum that the ratio of PLA:PEG in the copolymer PLA-co-PEG are closed to the initial values of monomers added. The molecular weight of the polymers analysed via viscometry methods showed no obvious trends but the higher molecular weight of PEG gave the higher molecular weight of copolymers. The DSC and TGA results showed that the copolymers have lower T_m than the PLA but the thermal degradation temperatures are similar. Both PLA and PLA-co-PEG polymers were used to produce plastic films by solution casting methods. The films were then tested for the tensile properties. Among the tested copolymers, the films produced from PEG20000 with the percentage of PEG at 20 -30 % showed acceptable results in that the flexibility of the film was increased by adding PEG.

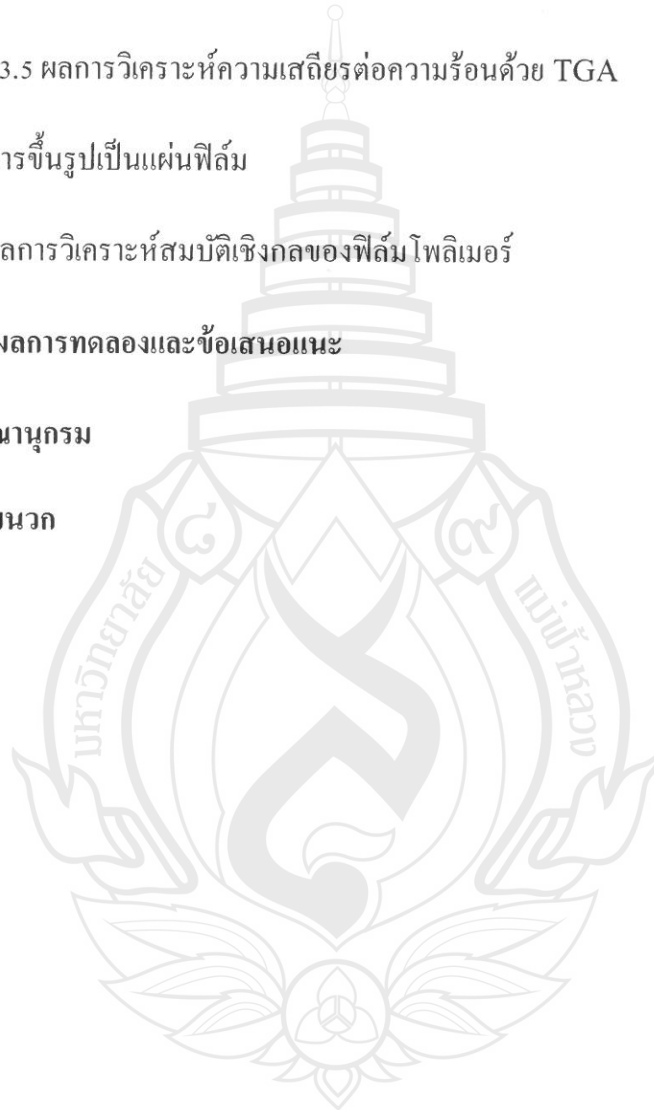


สารบัญ

		หน้า
บทที่ 1	บทนำ	
	1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำวิจัย	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
	1.3 ทฤษฎี สมมติฐานหรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework) ของโครงการวิจัย	2
	1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
	1.5 ระยะเวลาในการดำเนินงาน	3
	1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
	1.7 คณะนักวิจัย	4
	1.7.1 ที่ปรึกษาโครงการวิจัย	4
	1.7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย	4
บทที่ 2	ทบทวนเอกสาร	5
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย	
	3.1 สังเคราะห์แลคไทด์โดยกระบวนการควบแน่นของแลคติกแอซิดตามด้วยการสลายโซ่โพลิเมอร์	
	3.1.1 การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น	9
	3.1.2 การใช้ความร้อนสลาย PLA เพื่อให้เกิดวงแลคไทด์	10
	3.1.3 การหาค่าความบริสุทธิ์ของแลคไทด์	11

	หน้า
3.2 สังเคราะห์โพลีแลคไทด์ (PLA) โดยกระบวนการเปิดวงของแลคไทด์	12
3.3. สังเคราะห์โคโพลิเมอร์ โพลีแลคไทด์โคโพลิเอธิลีนไกลคอล (PLA-co-PEG)	15
3.4 การวิเคราะห์สมบัติของโพลีแลคไทด์ และ โคโพลิเมอร์	
3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR)	16
3.4.2 การวิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยวิธีการหาความหนืดของสารละลาย (Dilute-solution Viscometry)	17
3.4.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริ-เมตรี (Differential Scanning Calorimetry; DSC)	18
3.4.4 การวิเคราะห์ค่าความเสถียรต่อความร้อน โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TGA)	20
3.5 เตรียมฟิล์มโพลิเมอร์โดยวิธี solution casting	22
3.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มโพลิเมอร์	22
บทที่ 4 ผลการทดลอง	
4.1 ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของแลคไทด์	24
4.2 ลักษณะทางกายภาพของโพลิเมอร์และโคโพลิเมอร์	25
4.3 สมบัติของโพลีแลคไทด์และโคโพลิเมอร์	26
4.3.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย ¹ H-NMR	26

	หน้า
4.3.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย $^{13}\text{C-NMR}$	34
4.3.3 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์	37
4.3.4 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วย DSC	41
4.3.5 ผลการวิเคราะห์ความเสถียรต่อความร้อนด้วย TGA	45
4.4 การขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม	51
4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มโพลีเมอร์	55
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	59
บรรณานุกรม	61
ภาคผนวก	63



สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 3-1	ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์โพลีเมอร์ปริมาณ 10 กรัม	14
ตารางที่ 3-2	ค่าความเข้มข้นและน้ำหนักโพลีเมอร์ที่ใช้ในการหาความหนืด	18
ตารางที่ 4-1	ตารางแสดงปริมาณของ PLA : PEG ในโคโพลีเมอร์ที่ศึกษา	33
ตารางที่ 4-2	ผลการทดลองการหาค่าความหนืดของสารละลาย สำหรับ 10PEG ₈₀₀₀	38
ตารางที่ 4-3	ตารางแสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์จากการคำนวณค่าความหนืด	39
ตารางที่ 4-5	ค่าอุณหภูมิและเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก ที่วิเคราะห์จากเทอร์โมแกรมของโพลีเมอร์	50
ตารางที่ 4-6	ผลการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มของโคโพลีเมอร์ (PLA-co-PEG)	53
ตารางที่ 4-7	สมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA-co-PEG ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนต่างๆ เปรียบเทียบกับ PP และ PE	55

สารบัญภาพ

	หน้า	
ภาพที่ 2-1	โครงสร้างของโพลีแลคไทด์	5
ภาพที่ 2-2	วงจรการผลิตโพลีแลคไทด์	5
ภาพที่ 2-3	วิธีการสังเคราะห์โพลีแลคไทด์	6
ภาพที่ 2-4	โครงสร้างทางเคมีของโพลีเอทิลีน ไกลคอล	7
ภาพที่ 3-1	การจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์แลคไทด์ ชั้นที่ 1	10
ภาพที่ 3-2	การจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์แลคไทด์ ชั้นที่ 2	11
ภาพที่ 3-3	ลักษณะผลึกของ แลคไทด์ ที่สังเคราะห์ได้ก่อนนำไปทำให้บริสุทธิ์	12
ภาพที่ 3-4	ภาพแสดงการตกผลึกซ้ำและผลึกแลคไทด์หลังทำให้บริสุทธิ์	12
ภาพที่ 3-5	ผู้ควบคุมความชื้นที่ใช้ในการเตรียมสารเพื่อสังเคราะห์โพลิเมอร์	13
ภาพที่ 3-6	การจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์โพลิเมอร์	13
ภาพที่ 3-7	ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโคโพลิเมอร์ระหว่างแลคไทด์และโพลีเอทิลีน ไกลคอล	15
ภาพที่ 3-8	หลอดบรรจุสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR (กุมภาพันธ์ 2546)	16
ภาพที่ 3-9	ลักษณะ โดยทั่วไปของเทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์โพลิเมอร์	19
ภาพที่ 3-10	ลักษณะ โดยทั่วไปของเทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตรี	21
ภาพที่ 3-11	ลักษณะแม่พิมพ์และแผ่นฟิล์ม โพลิเมอร์ที่เตรียมได้	22
ภาพที่ 3-12	(ก) แผ่นฟิล์ม โพลิเมอร์สำหรับทดสอบ, (ข) เครื่องมือที่ใช้ทดสอบ, (ค) ภาพแสดง การทดสอบสมบัติเชิงกลของ โพลิเมอร์	23
ภาพที่ 4-1	เทอร์โมแกรมของแลคไทด์ที่ผ่านการตกผลึกซ้ำ	24
ภาพที่ 4-2	ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของแลคไทด์โดยสมการ Van't Hoff	25
ภาพที่ 4-3	ภาพแสดงลักษณะของ (ก) PLA (ข) 10PEG ₈₀₀₀	25
ภาพที่ 4-4	¹ H-NMR สเปกตรัมของ โพลีแลคไทด์ (PLA)	27
ภาพที่ 4-5	¹ H-NMR สเปกตรัมของ โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG	27
ภาพที่ 4-6	¹ H-NMR สเปกตรัมของ โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG8000	28

	หน้า	
ภาพที่ 4-7	¹ H-NMR สเปกตรัมของ โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG12000	29
ภาพที่ 4-8	¹ H-NMR สเปกตรัมของ โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG20000	30
ภาพที่ 4-9	¹ H-NMR สเปกตรัมของ โคโพลิเมอร์ 20PEG _{MW}	31
ภาพที่ 4-10	¹³ C-NMR สเปกตรัมของ PLA	35
ภาพที่ 4-11	¹³ C-NMR สเปกตรัมของ PEG	35
ภาพที่ 4-12	¹³ C-NMR สเปกตรัมของ PLA-co-PEG (20PEG ₈₀₀₀)	36
ภาพที่ 4-13	¹³ C-NMR สเปกตรัมของ PLA-co-PEG (20PEG ₁₂₀₀₀)	36
ภาพที่ 4-14	¹³ C-NMR สเปกตรัมของ PLA-co-PEG (20PEG ₂₀₀₀₀)	37
ภาพที่ 4-15	กราฟระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้นของสารละลายเพื่อหาค่า $[\eta]$ ของ โพลิเมอร์	38
ภาพที่ 4-16	แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อ น้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	39
ภาพที่ 4-17	แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบผลของปริมาณของ PEG ต่อ น้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	40
ภาพที่ 4-18	DSC เทอร์โมแกรมของ PLA	41
ภาพที่ 4-19	DSC เทอร์โมแกรมของ PEG ที่มี MW ต่างกัน	42
ภาพที่ 4-20	DSC เทอร์โมแกรมของ PEG ₈₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	42
ภาพที่ 4-21	DSC เทอร์โมแกรมของ PEG ₁₂₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	43
ภาพที่ 4-22	DSC เทอร์โมแกรมของ PEG ₂₀₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	43
ภาพที่ 4-23	แผนภูมิแสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณของ PEG ต่อค่าอุณหภูมิการหลอมตัว (T_m) ของโพลิเมอร์	45
ภาพที่ 4-24	TGA เทอร์โมแกรมของ PLA	46
ภาพที่ 4-25	TGA เทอร์โมแกรมของ PEG ที่น้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ	46
ภาพที่ 4-26	TGA เทอร์โมแกรมของ PEG ₄₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	47
ภาพที่ 4-27	TGA เทอร์โมแกรมของ PEG ₈₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	47

		หน้า
ภาพที่ 4-28	TGA เทอร์โมแกรมของ PEG ₁₂₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	48
ภาพที่ 4-29	TGA เทอร์โมแกรมของ PEG ₂₀₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ	48
ภาพที่ 4-30	TGA เทอร์โมแกรมของ 10PEG ที่ MW ต่าง ๆ	49
ภาพที่ 4-31	ฟิล์มที่ได้จาก PLA	52
ภาพที่ 4-32	แผนภูมิแสดงผล Tensile strength ของ โพลีเมอร์และโคโพลิเมอร์	56
ภาพที่ 4-33	แผนภูมิแสดงผล %Elongation at break ของ โพลีเมอร์และโคโพลิเมอร์	57
ภาพที่ 4-34	แผนภูมิแสดงผล Young's modulus ของ โพลีเมอร์ และ โคโพลิเมอร์	58



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำวิจัย

ทุกวันนี้ ในชีวิตประจำวันของทุกคนมีความเกี่ยวข้องกับพลาสติกอยู่ตลอดเวลา พลาสติกเข้ามาทดแทนวัสดุธรรมชาติเกือบทุกชนิด สร้างความสะดวกสบายมากมาย แต่ปัญหาใหญ่ของพลาสติกที่ทั่วโลกกำลังประสบอยู่ในปัจจุบันคือ ขยะพลาสติก เนื่องจากพลาสติกเป็นวัสดุที่ย่อยสลายยากต้องใช้เวลายาวนานเป็นร้อย ๆ ปี กว่าที่พลาสติกชิ้นหนึ่ง ๆ จะสลายไปหมด

การพัฒนาเกี่ยวกับพลาสติกชีวภาพ เป็นเทคโนโลยีใหม่ในการแปรรูปผลิตภัณฑ์จากพืช เช่น มันสำปะหลัง หรือข้าวโพด ให้เปลี่ยนเป็นเม็ดพลาสติกซึ่งสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกนานาชนิด เช่น บรรจุภัณฑ์ภาชนะ ชิ้นส่วนอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ชิ้นส่วนยานยนต์ โดยจุดเด่นสำคัญของพลาสติกชีวภาพ คือ ผลิตขึ้นจากวัตถุดิบธรรมชาติที่สร้างขึ้นใหม่ได้สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ ซึ่งนวัตกรรมพลาสติกชีวภาพจะเป็นนวัตกรรมที่สำคัญ ที่จะเข้ามาปฏิวัติอุตสาหกรรมเกษตร และเข้ามาทดแทนพลาสติกจากปิโตรเคมี ซึ่งย่อยสลายยากและก่อให้เกิดปัญหาขยะล้นโลกอีกด้วย

พลาสติกชีวภาพผลิตได้จากโพลิเมอร์หลายชนิด เช่น โพลีแลคไทด์ (Polylactide, PLA), โพลีไกลโคลิกแอซิด (Polyglycolic acid, PGA), โพลีไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Polyhydroxyalkanoate, PHA), โพลีไฮดรอกซีบิวทิเรต (Polyhydroxybutyrate, PHB), โพลีคาโปรแลคโตน (Polycaprolactone, PCL) โพลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ PLA เนื่องจากมีสารตั้งต้นเป็นกรดแลคติกซึ่งได้จากกระบวนการหมักวัตถุดิบการเกษตรโดยทั่วไป สามารถปลูกทดแทนได้ เช่น ข้าวโพด, อ้อย, หรือแป้ง ในปัจจุบัน PLA เป็นโพลิเมอร์ที่นิยมนำไปใช้งานทางด้านการแพทย์ และผลิตบรรจุภัณฑ์พลาสติกชีวภาพ PLA มีคุณสมบัติที่ดีหลายประการเช่น มีความแข็งแรงสูง มีความใสมาก อุณหภูมิการใช้งานค่อนข้างกว้าง และแนวโน้มราคาที่จะลดลง อย่างไรก็ตามการนำ PLA ไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ประเภทฟิล์มนั้นจำเป็นต้องมีการปรับให้โพลิเมอร์มี

ความยืดหยุ่นมากขึ้น เนื่องจาก PLA เป็นโพลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิสภาพแก้วสูง (high Tg) ซึ่งเป็นผลทำให้โพลิเมอร์มีความเปราะที่อุณหภูมิห้อง

วิธีการปรับค่า Tg ของโพลิเมอร์นั้นทำได้หลายวิธีเช่น วิธีการเตรียมโพลิเมอร์เบลนด์ (polymer blend) วิธีการเตรียมโคโพลิเมอร์ (copolymerization) และการเติมพลาสติกไซเซอร์ (addition of plasticizer) โดยพลาสติกไซเซอร์หรือโพลิเมอร์ที่จะนำมาผสมนั้นจะต้องมี Tg ต่ำกว่า PLA พลาสติกไซเซอร์ที่ได้รับความสนใจคือ โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) เนื่องจาก PEG มี Tg ต่ำมาก (-50 °C) และมีราคาถูก โดยในงานวิจัยนี้เลือกวิธีการปรับค่า Tg ของ PLA โดยการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ของ PLA-PEG ซึ่งคาดว่าโคโพลิเมอร์จะมีค่า Tg ที่ลดลงอันเป็นผลทำให้ฟิล์มของโคโพลิเมอร์มีความยืดหยุ่นมากขึ้น นอกจากนี้สมบัติของฟิล์มก็ไม่ควรเปลี่ยนแปลงตามระยะเวลาใช้งานมากเหมือนกัน โพลิเมอร์ที่ได้จากการเติมพลาสติกไซเซอร์หรือโพลิเมอร์เบลนด์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

ศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มพลาสติกจากโคโพลิเมอร์ระหว่าง โพลีแลคติกแอซิด (PLA-co-PEG) เปรียบเทียบกับฟิล์มพลาสติกจากโพลีแลคติกแอซิด (PLA)

1.3 ทฤษฎี สมมติฐานหรือกรอบแนวคิด (Conceptual Framework) ของโครงการวิจัย

เนื่องจากปริมาณขยะพลาสติกที่เพิ่มมากขึ้นจนเป็นปัญหาไปทั่วโลก ส่งผลทำให้ความต้องการพลาสติกชีวภาพมีมากขึ้น โพลีแลคไทด์ (PLA) สามารถนำมาผลิตเป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความนิยมสูงมาก และมีการนำมาใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์หลายประเภท อย่างไรก็ตาม PLA มีอุณหภูมิสภาพแก้วสูง (high glass transition temperature (Tg)) ซึ่งทำให้เกิดข้อเสียคือทำให้ฟิล์มมีความยืดหยุ่นต่ำ ถ้าทำให้โพลิเมอร์มี Tg ต่ำลงก็จะทำให้ฟิล์มมีความยืดหยุ่นสูงขึ้น ดังนั้นการเตรียมโคโพลิเมอร์จาก PLA และ PEG น่าจะเป็นวิธีหนึ่งที่จะได้ฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นดีขึ้น เนื่องจาก PEG เป็นโพลิเมอร์ที่ใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) อยู่แล้ว เนื่องจากมี Tg ต่ำ ทั้งนี้สมบัติของฟิล์มที่ได้จากโคโพลิเมอร์ขึ้นกับอัตราส่วนของโพลิเมอร์แต่ละชนิด ดังนั้นจึงต้องทำการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มจากโคโพลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนของ PLA:PEG ต่าง ๆ กัน โดยคาด

ว่าสมบัติความยืดหยุ่นของฟิล์มจะแปรผันตามปริมาณของ PEG ที่เพิ่มขึ้น ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อสมบัติและการขึ้นรูปฟิล์มคือน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ โดยทั่วไปถ้าน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์สูงจะทำให้ขึ้นรูปฟิล์มได้ง่ายและฟิล์มมีคุณสมบัติการคงรูปที่ดี ดังนั้นการใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นน่าจะทำให้ขึ้นรูปฟิล์มได้ง่ายขึ้นและฟิล์มมีการคงรูปดีขึ้น แต่น้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นอาจมีผลทำให้ความยืดหยุ่นของฟิล์มลดลงได้ จึงต้องทำการศึกษาถึงอัตราส่วนและน้ำหนักโมเลกุลที่เหมาะสมของ PEG เพื่อให้ได้โคโพลิเมอร์ที่ผลิตเป็นฟิล์มตามคุณสมบัติที่ต้องการ

โครงการวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติของฟิล์มพลาสติกจากโคโพลิเมอร์ระหว่างโพลิแลคไทด์และโพลิเอทิลีนไกลคอล (PLA-co-PEG) เปรียบเทียบกับฟิล์มพลาสติกจากโพลิแลคไทด์ (PLA) โดยเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนของ PLA/PEG และผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อคุณสมบัติของโคโพลิเมอร์และสมบัติของฟิล์มโพลิเมอร์

1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย

โครงการวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติของฟิล์มพลาสติกจากโคโพลิเมอร์ระหว่างโพลิแลคไทด์และโพลิเอทิลีนไกลคอล (PLA-co-PEG) เปรียบเทียบกับฟิล์มพลาสติกจากโพลิแลคไทด์ (PLA) โดยเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนของ PLA/PEG และผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อคุณสมบัติของโคโพลิเมอร์และสมบัติของฟิล์มโพลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการ solution casting

1.5 ระยะเวลาในการดำเนินงาน

ระยะเวลาการดำเนินงานวิจัย	เดือนที่											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1) ทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง	←→	←→										
2) สังเคราะห์แลคไทด์		←→	←→	←→								
3) สังเคราะห์โพลิแลคไทด์			←→	←→	←→							

4) สังเคราะห์โคโพลิเมอร์(PLA-co-PEG)				←	→	←	→				
5) ศึกษาสมบัติของโพลิแลคไทด์และโคโพลิเมอร์ (PLA-co-PEG)				←	→						
6) เตรียมฟิล์มโพลิเมอร์โดยวิธี solution casting				←	→	←	→				
7) ศึกษาสมบัติของฟิล์ม				←	→						
8) รวบรวมข้อมูลและประเมินผล				←	→	←	→				
9) จัดทำรายงานสรุปการวิจัย										←	→

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ฟิล์มโพลิเมอร์ย่อยสลายได้ PLA-co-PEG ซึ่งสามารถนำไปใช้งานแทนฟิล์มพลาสติกที่มีขายในท้องตลาดได้

1.7 คณะนักวิจัย

1.7.1 ที่ปรึกษาโครงการวิจัย

ชื่อ ดร. โรเบิร์ต มอลลอย
 หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 ที่อยู่ อ.เมือง จ.เชียงใหม่
 โทรศัพท์ 0-5394-3406

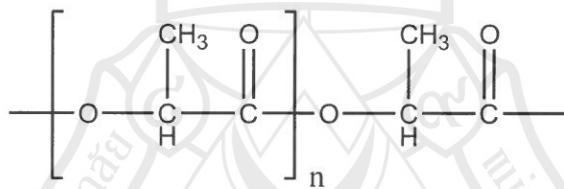
1.7.2 หัวหน้าโครงการวิจัย

ชื่อ ดร. ชุติพร ถนอมศิลป์
 สัดส่วนงานวิจัย 100%
 หน่วยงาน สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง
 ที่อยู่ 333 ต.ท่าสูด อ.เมือง จ.เชียงราย
 โทรศัพท์ 0-5391-6794

บทที่ 2

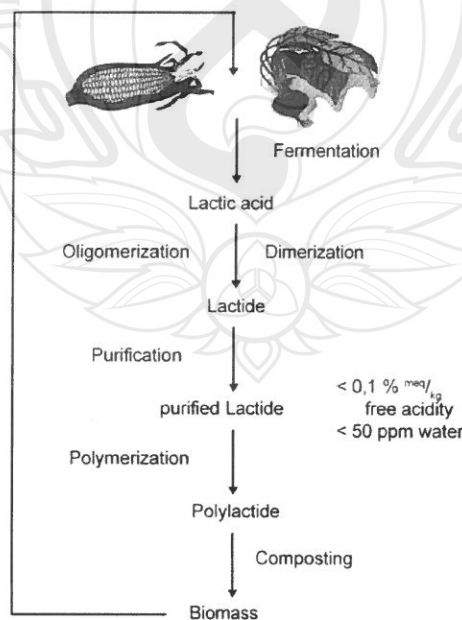
บททวนเอกสาร

Poly(lactic acid) หรือ Polylactide (PLA) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีที่ประกอบด้วยกลุ่มเอสเทอร์อยู่บนสายโมเลกุลดังภาพที่ 2-1 PLA สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งเตรียมได้จากการหมักของวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนได้หลายชนิด ได้แก่ ข้าวโพด, อ้อย หรือแป้ง นอกจากนี้ PLA สามารถสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์กลับไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชต่อไป ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า PLA ทำให้เกิดวงจรของธรรมชาติที่สมบูรณ์ ดังแสดงในภาพที่ 2-2 (Jacobsen, Fritz et al. 2000)



ภาพที่ 2-1

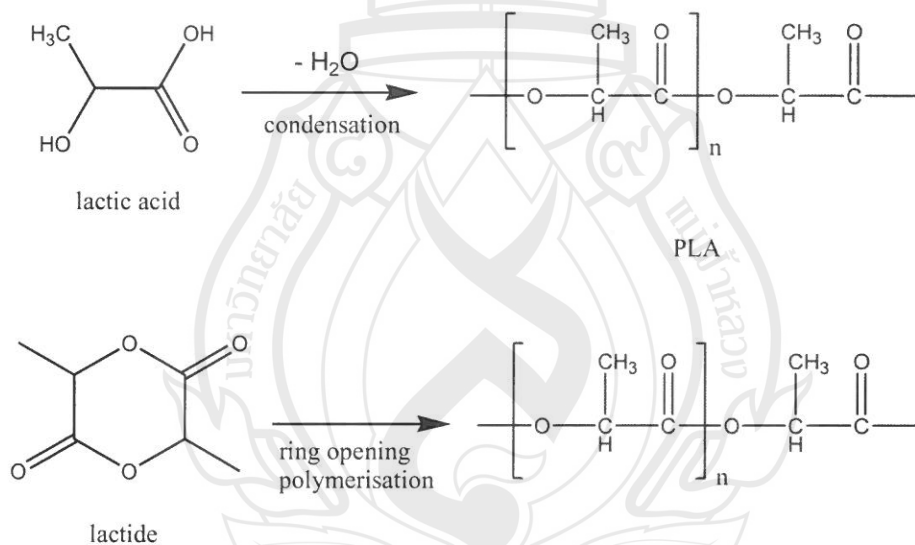
โครงสร้างของโพลีแลคไทด์



ภาพที่ 2-2

วงจรการผลิตโพลีแลคไทด์

การสังเคราะห์ PLA จากกรดแลคติกแบ่งได้เป็น 2 วิธีใหญ่ ๆ คือ การสังเคราะห์แบบควบแน่น (condensation polymerization) และการสังเคราะห์โดยการเปิดวงแลคไทด์ (Ring opening polymerization of lactide) ดังแสดงในภาพที่ 2-3 (Hu, Rogunova et al. 2003; Narayanan, Roychoudhury et al. 2004) การสังเคราะห์แบบควบแน่นนั้น PLA ที่ได้มักจะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ ยกเว้นว่าจะมีการควบคุมระบบให้เป็นสูญญากาศและกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการออกให้มากที่สุด (Narayanan, Roychoudhury et al. 2004) ดังนั้นวิธีการที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ PLA จึงเป็นการเปิดวงแลคไทด์ ซึ่งได้จากสลายตัวของ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจากกระบวนการควบแน่น วิธีการสังเคราะห์โดยการเปิดวงแลคไทด์มีข้อดีคือแลคไทด์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาก่อนข้างสูงทำให้ได้โพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

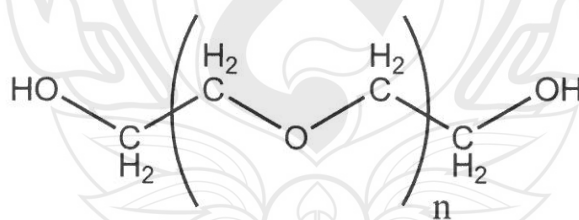


ภาพที่ 2-3 วิธีการสังเคราะห์โพลิแลคไทด์

ปัจจุบันนี้ PLA ถูกนำไปใช้งานทางด้านทางการแพทย์เป็นส่วนใหญ่ เช่นการทำไหมเย็บแผล (suture material) การควบคุมการให้ยา (controlled drug delivery system) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการนำ PLA มาใช้งานทางด้านบรรจุภัณฑ์ด้วยแต่ก็ยังคงถูกจำกัดเนื่องจาก PLA มีความแข็งแรงสูง และความยืดหยุ่นต่ำ (Perepelkin 2002; Bosiers and Engelmann 2003; Hu, Rogunova et al. 2003) มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาวิธีการปรับปรุงสมบัติความยืดหยุ่นของ PLA เช่น การเติม

พลาสติกไซเซอร์ (addition of plasticizer) (Ljungberg and Wesslen 2003; Ljungberg and Wesslen 2005; Kulinski, Piorkowska et al. 2006; Piorkowska, Kulinski et al. 2006) การเตรียมโพลิเมอร์เบลนด์ (polymer blend) (Ljungberg and Wesslen 2004; Zhang and Sun 2004) และการเตรียมโคโพลิเมอร์ (K. J. Zhu 1990; Jacobsen, Fritz et al. 2000; Bechtold, Hillmyer et al. 2001; Ren, Hong et al. 2006) โดยพบว่าวิธีการเตรียมโคโพลิเมอร์ของ PLA กับ โมนอเมอร์อื่น เป็นวิธีที่สามารถปรับให้ได้คุณสมบัติของโพลิเมอร์ที่ต้องการได้มากมาย อย่างไรก็ตามวิธีการเตรียมโคโพลิเมอร์ของ PLA กับ โมนอเมอร์อื่นนั้น โดยส่วนใหญ่ยังคงเป็นการศึกษาเพื่อนำไปใช้งานด้านการแพทย์ (Kim, Lee et al. 2006; Lee, Li et al. 2006; Lee, Zhang et al. 2007) งานวิจัยในการนำไปเป็นบรรจุภัณฑ์นิยมใช้วิธีการเติมพลาสติกไซเซอร์หรือการเตรียมโพลิเมอร์เบลนด์ แต่ทั้งสองวิธีนี้ยังมีปัญหาในเรื่องการเปลี่ยนแปลงสมบัติของโพลิเมอร์ตามเวลาการใช้งาน (Hu, Rogunova et al. 2003) เนื่องจากพลาสติกไซเซอร์สามารถที่จะเคลื่อนที่ไปอยู่ที่ผิวของชิ้นงานได้ทำให้สมบัติของโพลิเมอร์เปลี่ยนไป การเตรียมเป็นโคโพลิเมอร์น่าจะเป็นวิธีที่แก้ปัญหาดังกล่าวได้เนื่องจาก โมนอเมอร์สองชนิดมีการสร้างพันธะเคมีซึ่งกันและกัน ทำให้การแยกกันเกิดขึ้นได้ยาก โคโพลิเมอร์จึงควรมีสมบัติที่เสถียรมากขึ้น

สำหรับโพลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) นั้นมีสูตรโครงสร้างดังภาพที่ 2-4



ภาพที่ 2-4 โครงสร้างทางเคมีของโพลิเอทิลีนไกลคอล

PEG สามารถละลายน้ำได้ และเป็นโพลิเมอร์ที่ไม่เป็นพิษ จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมายในรูปของฟิล์มห่อผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ และแคปซูลเม็ดยา เป็นต้น

PEG มีน้ำหนักโมเลกุลที่หลากหลายและมีสถานะแตกต่างกันไป PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในช่วง 200 – 600 จะมีสถานะเป็นของเหลวหนืด ใช้ในส่วนผสมในน้ำหมึกและสีน้ำมัน

หากมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นไปอยู่ในรูปที่เป็นของแข็ง มีความเป็นผลึกสูง มีอุณหภูมิการหลอมตัวของผลึกที่ประมาณ 62 – 67 องศาเซลเซียส

โครงการวิจัยนี้ต้องการศึกษาการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ของ PLA และ PEG เพื่อนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ประเภทฟิล์มซึ่งต้องการความยืดหยุ่นสูง PEG เป็นโมโนเมอร์ที่มีอุณหภูมิสภาพแก้วต่ำ เมื่อนำมาผสมกับ PLA จะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มได้ ทั้งนี้จะศึกษาสมบัติของฟิล์มพลาสติกจากโคโพลิเมอร์ เปรียบเทียบกับฟิล์มพลาสติกจากโพลิแลคไทด์ (PLA) โดยเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนของ PLA/PEG และผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อคุณสมบัติของโคโพลิเมอร์และสมบัติของฟิล์มโพลิเมอร์



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้มีขั้นตอนการวิจัยทั้งหมดดังต่อไปนี้

- การสังเคราะห์แลคไทด์เพื่อเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการโพลิเมอไรเซชัน
- การสังเคราะห์โพลิแลคไทด์ (PLA)
- การสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ โพลิแลคไทด์โคโพลิเอธิลีนไกลคอล (PLA-co-PEG)
- การวิเคราะห์สมบัติของโพลิแลคไทด์ และ โคลิโพลิเมอร์
- การขึ้นรูปฟิล์มโพลิเมอร์
- การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มโพลิเมอร์

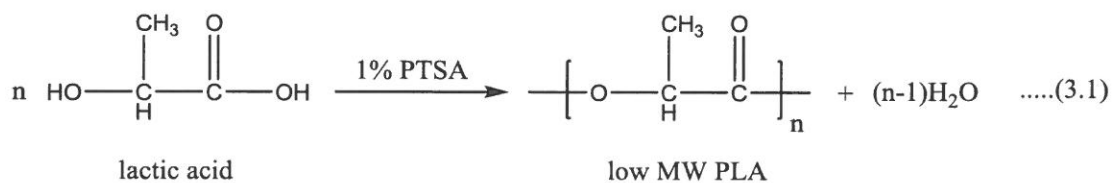
โดยมีรายละเอียดในแต่ละขั้นตอน ดังต่อไปนี้

3.1 สังเคราะห์แลคไทด์โดยกระบวนการควบแน่นของแลคติกแอซิด ตามด้วยการสลายโซ่โพลิเมอร์

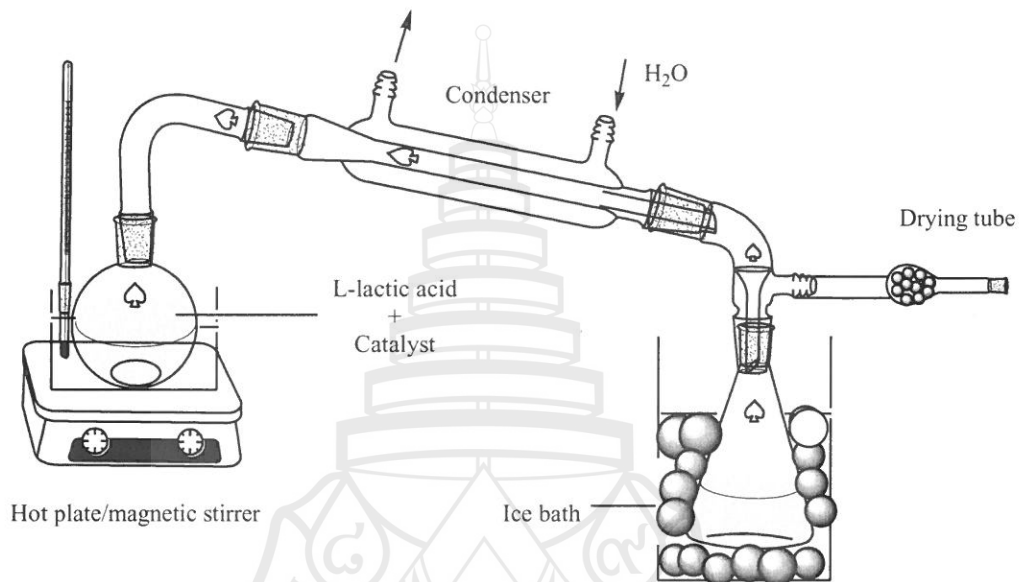
วิธีการสังเคราะห์ แลคไทด์ มี 2 ขั้นตอนคือ

3.1.1 การพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น

การพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) ของ L-lactic acid ใช้กรดพารา-โทลูอินซัลโฟนิก (p-toluene sulfonic acid ; PTSA) 1% โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยผสมสารทั้งสองในขวดก้นกลมพร้อมแท่งคนแม่เหล็ก และจัดตั้งอุปกรณ์การทดลองดังภาพที่ 3-1 และให้ความร้อนจนอุณหภูมิคงที่ 160 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังสมการที่ 3.1



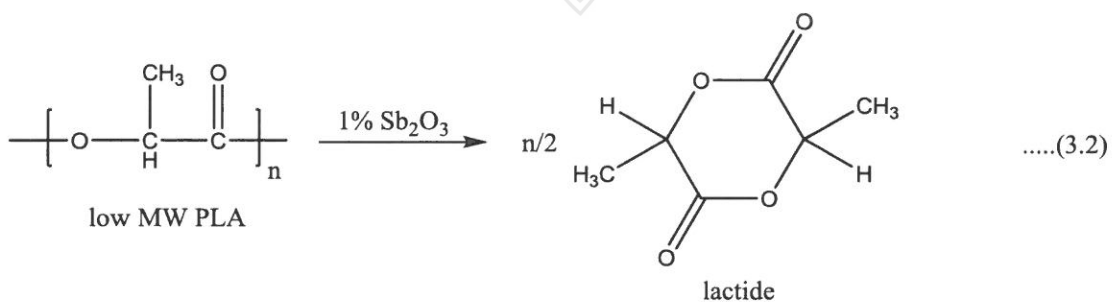
จากสมการที่ 3.1 จะเห็นว่าขั้นตอนนี้จะได้น้ำเป็นผลผลิตร่วมกับโพลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low MW PLA) ไอน้ำที่เกิดขึ้นจะถูกควบแน่นลงในภาชนะรองรับ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีและได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณมากจึงต่อระบบเข้ากับปั๊มสุญญากาศเพื่อเป็นการกำจัดน้ำออก โดยใช้เวลาในขั้นตอนนี้ทั้งหมดประมาณ 7-8 ชั่วโมง

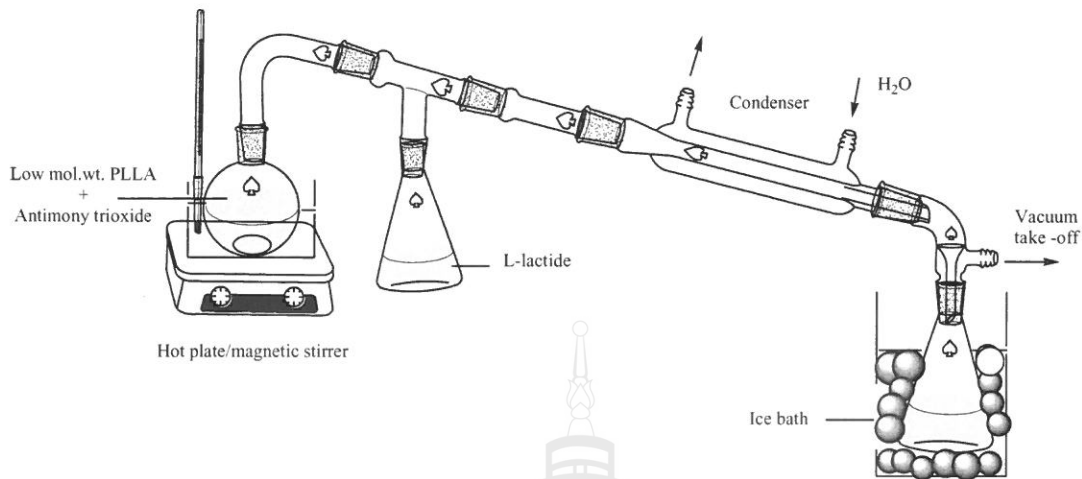


ภาพที่ 3-1 การจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์แลคไทด์ ขั้นที่ 1

3.1.2 การใช้ความร้อนสลาย PLA เพื่อให้เกิดวงแลคไทด์

ในขั้นตอนนี้ low MW PLA จากขั้นที่ 1 จะถูกสลายด้วยความร้อน (Thermal decomposition) โดยใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Antimony trioxide, Sb_2O_3) 1% โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จัดตั้งอุปกรณ์ดังภาพที่ 3-2 แล้วให้ความร้อนกับน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 220-230 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันประมาณ 3-5 มม.ปรอท เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 3.2



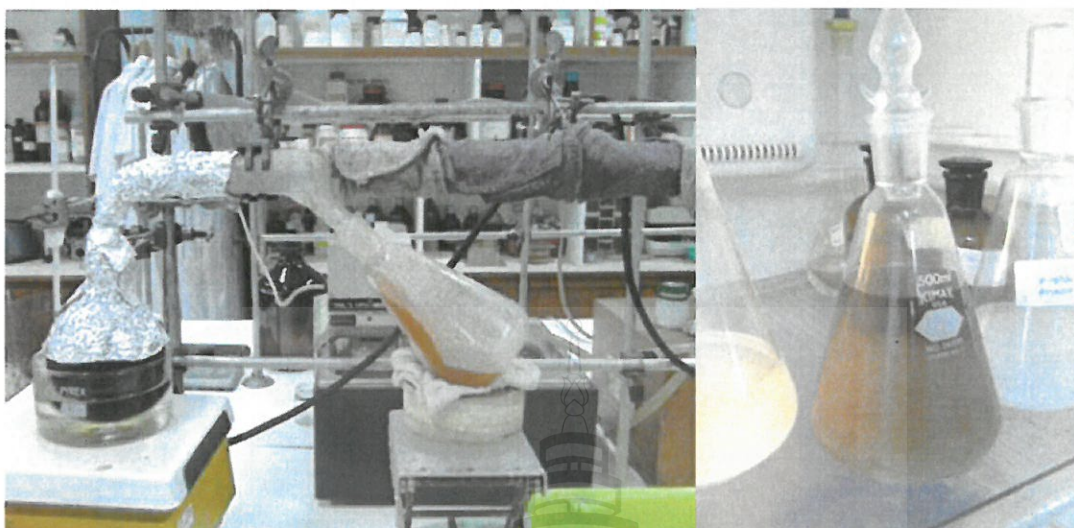


ภาพที่ 3-2 การจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์แลคไทด์ ขั้นที่ 2

3.1.3 การหาค่าความบริสุทธิ์ของแลคไทด์

แลคไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกสีขาวอมน้ำตาลซึ่งมีความบริสุทธิ์ต่ำ (ภาพที่ 3-3) ในการสังเคราะห์โพลิเมอร์นั้นจำเป็นต้องใช้แลคไทด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 99.5 ดังนั้นจะต้องทำให้แลคไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น โดยวิธีการตกผลึกซ้ำ (recrystallisation) โดยใช้เอทิลอะซิเตท (Ethyl acetate) เป็นตัวทำละลาย ปล่อยให้แลคไทด์ตกผลึกใหม่ ในงานวิจัยนี้จำเป็นต้องทำการตกผลึกซ้ำ 2 – 3 ครั้งจะได้แลคไทด์ที่มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มสีขาว (ภาพที่ 3-4) นำไปอบให้แห้งในตู้อบสูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลานานประมาณ 72 ชั่วโมง และเก็บแลคไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไว้ในบรรยากาศที่แห้งตลอดเวลา ก่อนนำไปสังเคราะห์โพลิเมอร์

การวัดค่าความบริสุทธิ์ของแลคไทด์ทำโดยใช้การวิเคราะห์ด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry) โดยใช้หลักการ Van't Hoff (ดูรายละเอียดในภาคผนวก ก) ค่าความบริสุทธิ์ของแลคไทด์ที่ผ่านการตกผลึกซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้งจะมีค่าสูงกว่า 99% ซึ่งสามารถนำไปสังเคราะห์โพลิเมอร์ในขั้นตอนต่อไปได้



ภาพที่ 3-3 ลักษณะผลิตภัณฑ์ของ แลคไทด์ ที่สังเคราะห์ได้ก่อนนำไปทำให้บริสุทธิ์

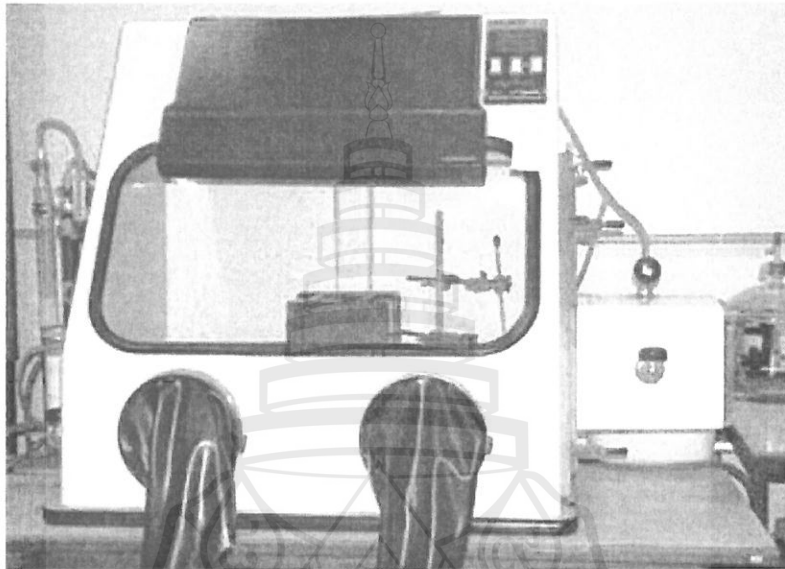


ภาพที่ 3-4 ภาพแสดงการตกผลึกซ้ำและผลิตภัณฑ์แลคไทด์หลังทำให้บริสุทธิ์

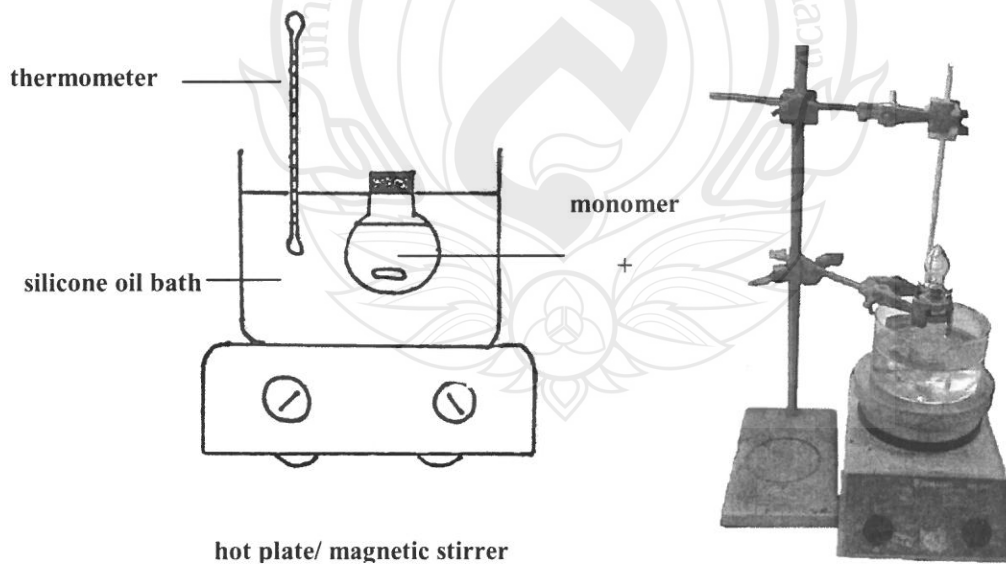
3.2 สังเคราะห์โพลีแลคไทด์ (PLA) โดยกระบวนการเปิดวงของแลคไทด์

การสังเคราะห์ PLA ทำโดยผ่านกระบวนการบัลค์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (bulk ring-opening polymerization) โดยซังแลคไทด์จากข้อ 3.1 ลงในขวดก้นกลมใช้สแตนเลส ออกโทเอท (stannous octoate; $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) 0.1 mol % (ตารางที่ 1) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา การผสมสารทั้งหมดทำในตู้ควบคุมความชื้น (ภาพที่ 3-5) ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนแห้ง ปิดด้วย vacuum stopcock เพื่อนำไปตั้งในอ่างน้ำมันซิลิโคน (silicone oil bath) ที่อุณหภูมิ 120

องศาเซลเซียส เพื่อให้หลอมพร้อมคนสารให้เข้ากันด้วยแท่งคนแม่เหล็กจนได้ของแข็ง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ภาพที่ 3-6) หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น นำโพลิเมอร์ออกจากขวด ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้สูญญากาศ เพื่อกำจัด โมโนเมอร์ที่เหลือในปฏิกิริยาออกให้หมด แล้วเก็บไว้ในบรรยากาศสูญญากาศจนกว่าจะใช้งาน



ภาพที่ 3-5 ตู้ควบคุมความชื้นที่ใช้ในการเตรียมสารเพื่อสังเคราะห์โพลิเมอร์



ภาพที่ 3-6 การจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์โพลิเมอร์

ตารางที่ 3-1 ปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์โพลิเมอร์ปริมาณ 10 กรัมⁱ

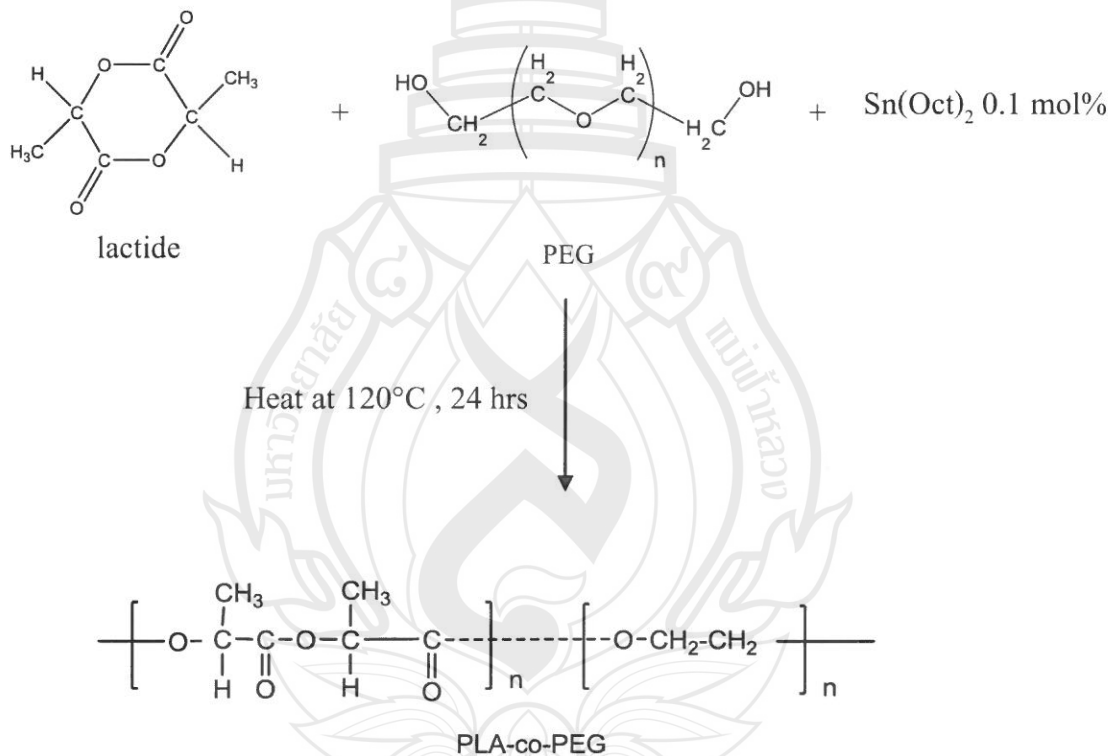
Polymer code	lactide: PEG (mol%)	โมโนเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนัก (g)
PLA	100:0	L-lactide	10.0000
		Sn(Oct) ₂	0.0281
10PEG _{MW} ⁱⁱ	90:10	L-lactide	9.6719
		Polyethylene glycol	0.3281
		Sn(Oct) ₂	0.0302
20PEG _{MW}	80:20	L-lactide	9.2909
		Polyethylene glycol	0.7090
		Sn(Oct) ₂	0.0326
30PEG _{MW}	70:30	L-lactide	8.8431
		Polyethylene glycol	1.1569
		Sn(Oct) ₂	0.0355
40PEG _{MW}	60:40	L-lactide	8.3091
		Polyethylene glycol	1.6909
		Sn(Oct) ₂	0.0389
50PEG _{MW}	50:50	L-lactide	7.6613
		Polyethylene glycol	2.3387
		Sn(Oct) ₂	0.0431

ⁱ (ดูการคำนวณ ภาคผนวก ข)

ⁱⁱ MW หมายถึงค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PEG ซึ่งจะมีค่าต่างๆ เป็น 4000 8000 12000 และ 20000

3.3 สังเคราะห์โคโพลิเมอร์ โพลิแลคไทด์โคโพลิเอธิลีนไกลคอล (PLA-co-PEG)

การสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ ของ แลคไทด์และ PEG ในอัตราส่วนต่างๆ ตามที่กำหนด ทำโดยผ่านกระบวนการบัตช์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (bulk ring-opening polymerization) เช่นเดียวกับการสังเคราะห์โพลิแลคไทด์ในข้อ 3.2 โดยขังสารที่เกี่ยวข้องดังตารางที่ 3-1 ผสมลงในขวดก้นกลม อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 120 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำโพลิเมอร์ออกจากขวด ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศสุญญากาศ เก็บไว้ในบรรยากาศสุญญากาศ จนกว่าจะใช้งาน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 3-7



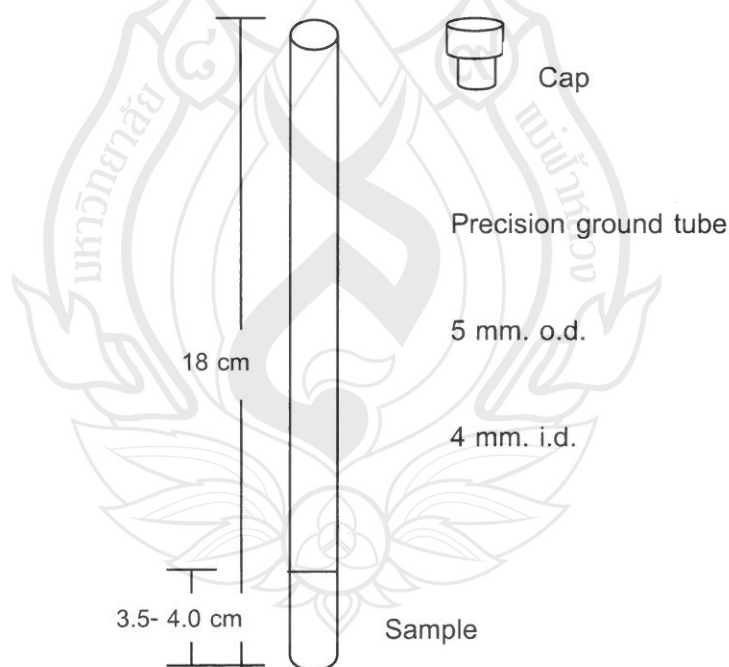
ภาพที่ 3-7 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโคโพลิเมอร์ระหว่างแลคไทด์และโพลีเอธิลีนไกลคอล

3.4 การวิเคราะห์สมบัติของโพลีแลคไทด์ และ โคลิโพลิเมอร์

PLA และ PLA-co-PEG ที่เตรียมได้จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR)

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เพื่อวิเคราะห์หาอัตราส่วนโมลของโมโนเมอร์ต่างชนิดกันในโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ และใช้เทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ วิเคราะห์หาลักษณะการจัดลำดับของโมโนเมอร์ต่างๆ บนสายโซ่โพลิเมอร์ โดยเตรียมสารตัวอย่างในรูปของสารละลายที่มี CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย (โพลิเมอร์ 30-60 mg) ในขวดเล็กๆ กรองสารละลายด้วยสำลีก่อนนำไปใส่หลอด NMR ปรับความสูงของสารละลายให้มีความสูงประมาณ 3.5-4 ซม. (ภาพที่ 3-8) นำไปวิเคราะห์ด้วย NMR spectrometer (Bruker 400 MHz)



ภาพที่ 3-8 หลอดบรรจุสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR (กฤษฎรัตน์ 2546)

3.4.2 การวิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยวิธีการหาความหนืดของสารละลาย (Dilute-solution Viscometry)

การหาความหนืดของสารละลายโพลิเมอร์ เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการประมาณค่าน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับความสามารถของโพลิเมอร์ในการเพิ่มความหนืดของตัวทำละลายเฉพาะที่อุณหภูมิที่กำหนด โดยให้ข้อมูลที่สัมพันธ์กับขนาดของโพลิเมอร์ในสารละลายที่เป็นผลมาจากรูปร่างของสายโซ่ รูปร่างโมเลกุล ดัชนีของพอลิเมอร์ไรเซชัน และอันตรกิริยาระหว่างโพลิเมอร์กับตัวทำละลาย (Shalaby 1994; แม้น อมรสิทธิ์ 2533) ในสารละลายเจือจางของโพลิเมอร์ อุปกรณ์ที่ใช้และทฤษฎีที่เกี่ยวข้องแสดงในส่วนภาคผนวก ง

ในงานวิจัยนี้ ใช้วิสโคมิเตอร์ชนิดยูเบ โลฮ์ดต่อเข้ากับ Schott-Gerate AVs 300 Automatic Viscosity Measuring System โดยใช้ที่จับยึดวิสโคมิเตอร์ให้อยู่ในแนวตั้งฉาก และแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ เพื่อศึกษาหาความหนืดของสารละลายโพลิเมอร์ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ความเข้มข้นต่างๆ ดังตารางที่ 3-2 ความเข้มข้นละปริมาณ 25 มล. ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1 องศาเซลเซียส

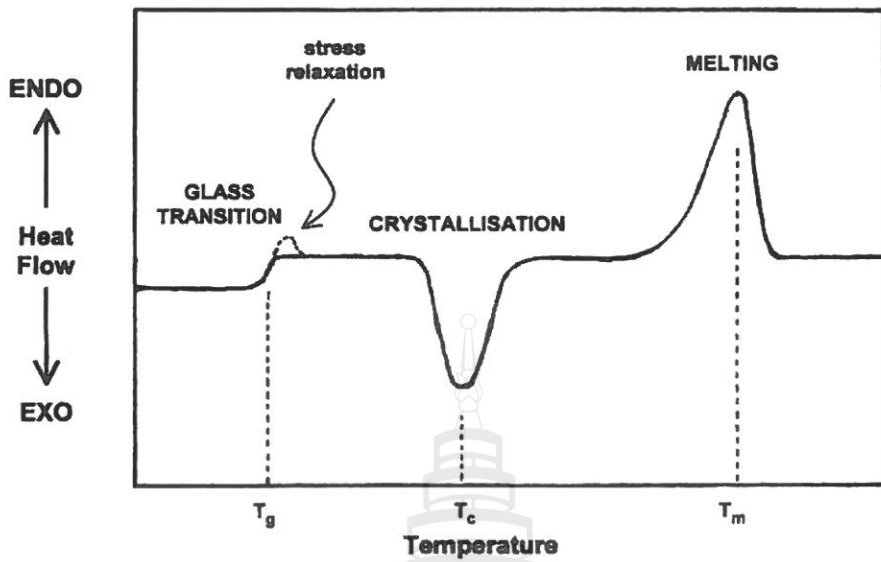
การทดลองเริ่มจากการเตรียมสารละลายโพลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ โดยชั่งโพลิเมอร์ตัวอย่างใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 ml ละลายด้วยคลอโรฟอร์มที่กั่นและกรองแล้ว เขย่าจนโพลิเมอร์ละลายเป็นเนื้อเดียวกันหมด จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายโพลิเมอร์ ทำการวัดเวลาการไหลของตัวทำละลาย (t_0) โดยเทคลอโรฟอร์มใส่ลงในวิสโคมิเตอร์ที่สะอาด จนถึงระดับที่ทำเครื่องหมายไว้ นำวิสโคมิเตอร์ไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 25 ± 0.1 องศาเซลเซียส เมื่อทำการวิเคราะห์ จดค่าที่ได้ใกล้เคียงกันที่สุด 3 ค่า โดยมีความคลาดเคลื่อนไม่เกินร้อยละ ± 0.2 นำค่ามาเฉลี่ยกัน จากนั้นเทตัวทำละลายออกจากวิสโคมิเตอร์ ใส่สารละลายโพลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่ำสุดลงไปแทน ทำการวัดเวลาการไหลของสารละลายโพลิเมอร์ (t) ขั้นตอนต่อไปคือ ล้างวิสโคมิเตอร์ให้สะอาดด้วยตัวทำละลาย แล้วจึงเปลี่ยนเป็นสารละลายโพลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นตามลำดับ บันทึกเวลาของการไหลที่ความเข้มข้นต่างๆ นำค่าที่ได้ไปคำนวณหาความหนืดต่อไป

ตารางที่ 3-2 ค่าความเข้มข้นและน้ำหนัก โพลีเมอร์ที่ใช้ในการหาความหนืด

ความเข้มข้น (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	น้ำหนักโพลีเมอร์ (กรัม)
0.2	0.05
0.4	0.10
0.6	0.15
0.8	0.20
1.0	0.25

3.4.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry; DSC)

DSC เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Thermal transitions) ของโพลีเมอร์ เมื่อให้ความร้อนแก่สาร ณ อุณหภูมิต่างๆ ในทางปฏิบัติจะเป็นการวัดความแตกต่างของพลังงานที่ให้แก่สารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานหรือวัสดุเฉื่อยอ้างอิง (inert reference material) (Cassidy 1980; Sandler, Karo et al. 1998) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของโพลีเมอร์ ซึ่งอาจเป็นการให้พลังงานความร้อนเข้าไป หรือปล่อยพลังงานออกจากสารตัวอย่างก็ได้ ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงนั้นว่าเป็นการดูดหรือคายความร้อน ผลการศึกษาแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่สารดูดเข้าไป หรือคายออกจากสารตัวอย่างกับอุณหภูมิ เรียกว่าเทอร์โมแกรมดังแสดงในภาพที่ 3-9 ในภาพนี้แสดงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของโพลีเมอร์ เช่น อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิของการเกิดผลึก (Crystallisation temperature, T_c) อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (Melting temperature, T_m) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ขึ้นอยู่กับความเป็นผลึกและประวัติทางความร้อน (Thermal history) ของโพลีเมอร์ที่ใช้ศึกษา



ภาพที่ 3-9 ลักษณะโดยทั่วไปของเทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์โพลีเมอร์

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Mettler DSC 822^o สำหรับวิเคราะห์โพลีเมอร์ การเตรียมสารตัวอย่างทำโดย นำโพลีเมอร์ที่ต้องการวิเคราะห์มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ บรรจุลงในภาดอะลูมิเนียม แล้วนำไปชั่งน้ำหนักปริมาณ 3-5 มิลลิกรัม จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยสภาวะดังต่อไปนี้

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

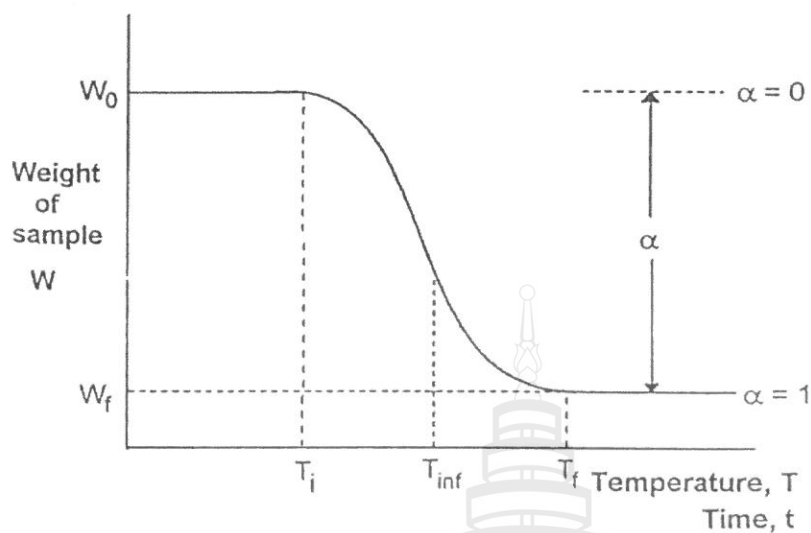
3.4.4 การวิเคราะห์ค่าความเสถียรต่อความร้อนโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TGA)

เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TGA) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ศึกษาเกี่ยวกับความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) ของโพลิเมอร์ โดยการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของโพลิเมอร์เป็นฟังก์ชันกับเวลาหรืออุณหภูมิ เมื่อมีการควบคุมอุณหภูมิของสารตัวอย่างให้เป็นไปตามที่กำหนด (Holland, Tighe et al. 1986; Molloy and Molloy 1998)

โดยทั่วไปเทคนิคนี้แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ Isothermal thermogravimetry ซึ่งเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารที่สัมพันธ์กับเวลาที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ และ Non-isothermal Thermogravimetry หรือเรียกว่า Dynamic thermogravimetry ซึ่งเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร ที่สัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของเวลาและอุณหภูมิ ในขณะที่ควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ (Kroschwite 1986)

TG สามารถบันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นต่อเนื่องจากการกำจัดน้ำ (Dehydration) การเสื่อมสภาพ (Decomposition) และการออกซิเดชัน (Oxidation) ของโพลิเมอร์เทียบกับเวลาและอุณหภูมิได้โดยตรง โดยผลที่ได้แสดงในรูปของเทอร์โมแกรม ดังภาพที่ 3-10 โดยตัวแปรต่างๆ มีความหมายดังนี้ W_0 = น้ำหนักเริ่มต้นของสารตัวอย่าง W_f = น้ำหนักสุดท้ายของสารตัวอย่าง T_i = อุณหภูมิที่เริ่มสูญเสียน้ำหนัก T_f = อุณหภูมิเมื่อเกิดการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด $T_i - T_f$ = ช่วงอุณหภูมิระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก T_{inf} = อุณหภูมิที่มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด และ α = สัดส่วนของการสูญเสียน้ำหนัก

เทอร์โมแกรม TGA จะแสดงลักษณะที่เฉพาะของโพลิเมอร์แต่ละชนิด กล่าวคือ โพลิเมอร์ต่างชนิดกันจะมีความเสถียรต่อความร้อนต่างกัน และอาจแสดงการสลายตัวได้หลายขั้นตอน (ภาพที่ 3-10 แสดงการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว) ดังนั้น TGA จึงใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เพื่อจำแนกชนิดของโพลิเมอร์ และ TGA ยังสามารถใช้วิเคราะห์หาส่วนประกอบที่มีอยู่ในโพลิเมอร์ เช่น สารเติมแต่งต่างๆ เป็นต้น นอกจากนี้ เทอร์โมแกรม TGA ยังให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องทางเทอร์โมไดนามิกส์ และกลไกของปฏิกิริยาต่างๆ รวมทั้งข้อมูลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์สุดท้ายของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน



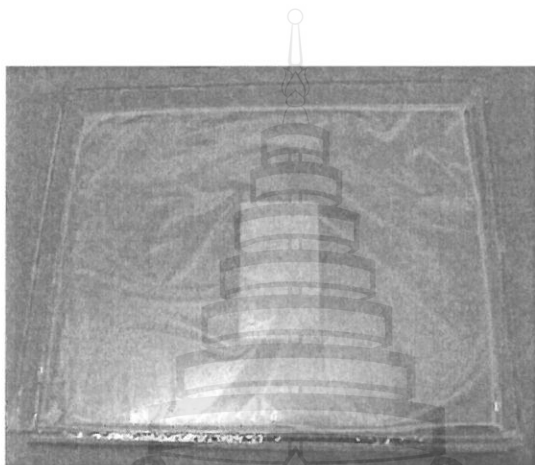
ภาพที่ 3-10 ลักษณะโดยทั่วไปของเทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตรี

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Mettler Toledo TGA-SDTA 851^e ในการศึกษาความเสถียรต่อความร้อนของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยวิธี Non- isothermal thermogravimetry ซึ่งตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของโพลีเมอร์เทียบกับอุณหภูมิ 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

3.5 เตรียมฟิล์มโพลิเมอร์โดยวิธี solution casting

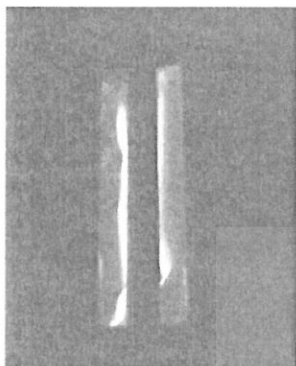
การขึ้นรูปทำโดยการละลายโพลิเมอร์ 0.5 กรัม ในคลอโรฟอร์มจนมีน้ำหนักโดยรวมประมาณ 20 กรัม เทสารละลายในแม่พิมพ์ที่เป็นแผ่นกระจก ดังภาพที่ 3-11 ทิ้งไว้จนสารละลายระเหยเหลือเป็นแผ่นฟิล์ม นำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง เพื่อไล่สารละลายออก



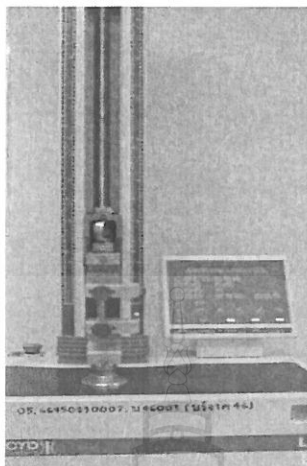
ภาพที่ 3-11 ลักษณะแม่พิมพ์และแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์ที่เตรียมได้

3.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มโพลิเมอร์

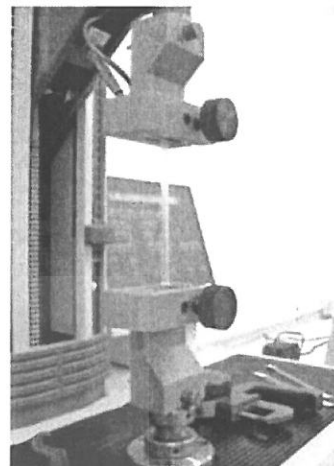
ในงานวิจัยนี้ ได้นำแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์ที่เตรียมได้ในหัวข้อ 3.5 มาตัดเป็นชิ้นให้มีขนาด 1×10 เซนติเมตร (ภาพที่ 3-12(ก)) วัดความหนาของแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์ด้วยไมโครมิเตอร์ (Micrometer) ที่มีความละเอียด 0.001 มิลลิเมตร แล้วนำมาทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal mechanical testing machine (ภาพที่ 3-12(ข)) ใช้ grips หนีบปลายทั้งสองด้านของแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์ให้แน่นพอดีเพื่อไม่ให้หลุด ที่ระยะ initial gauge length (ระยะห่างระหว่าง grips ก่อนทดสอบ) 50 มิลลิเมตร ดังแสดงในภาพที่ 3-12(ค) ดึงแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์ด้วยอัตราเร็ว 100 มิลลิเมตร/นาที ในบรรยากาศห้องทดลองที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส (ASTM: D 882)



(ก)



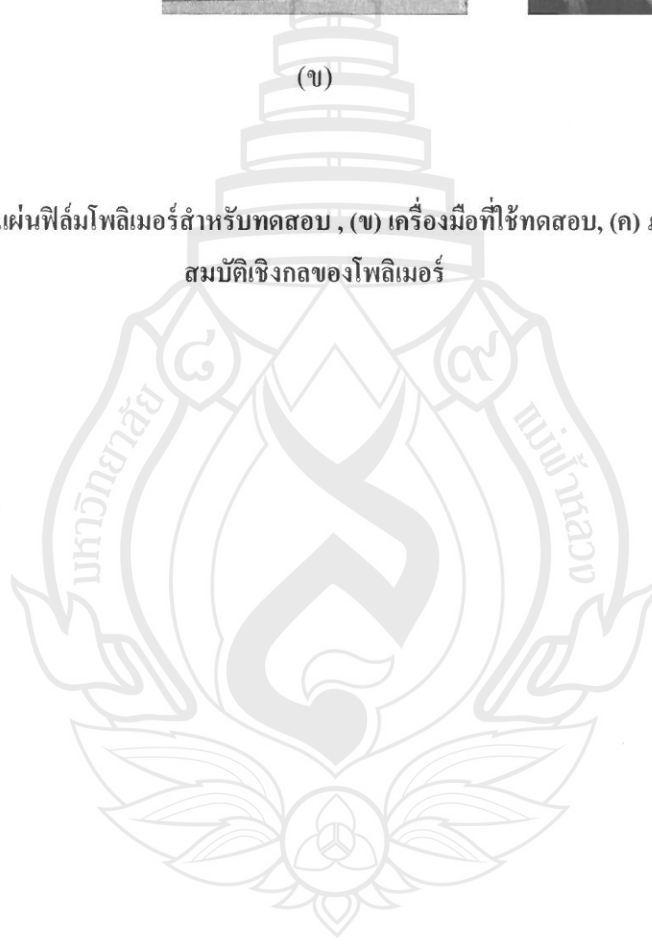
(ข)



(ค)

ภาพที่ 3-12

(ก) แผ่นฟิล์มโพลีเมอร์สำหรับทดสอบ, (ข) เครื่องมือที่ใช้ทดสอบ, (ค) ภาพแสดงการทดสอบ
สมบัติเชิงกลของโพลีเมอร์



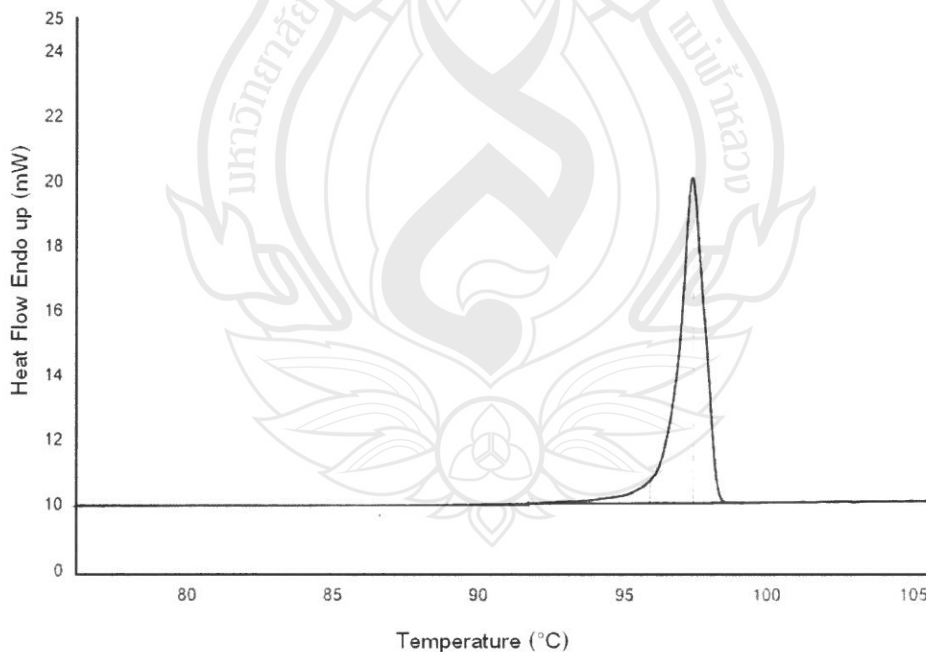
บทที่ 4

ผลการทดลอง

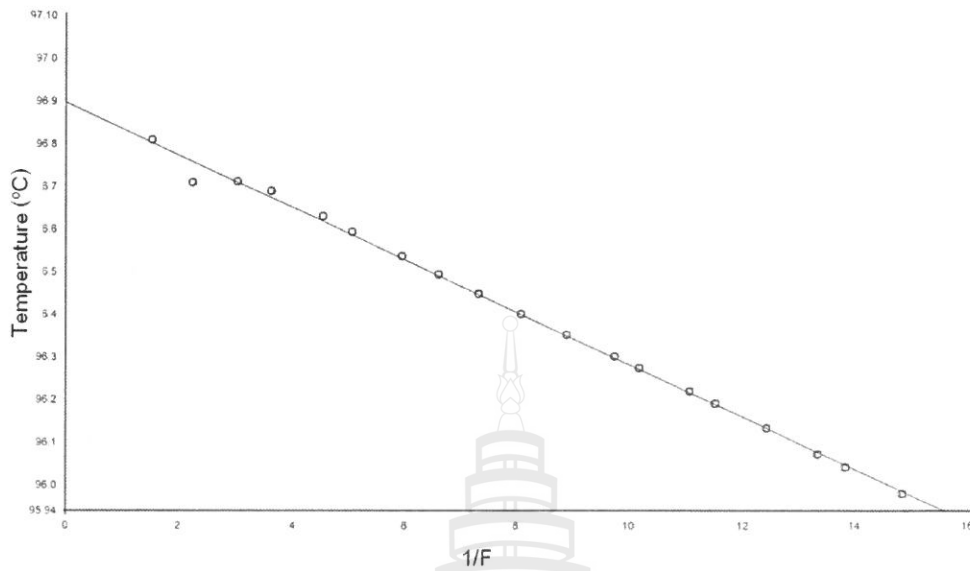
4.1 ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของแอลไทด์

แอลไทด์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะมีลักษณะเป็นผลึกสีขาวอมน้ำตาล (ภาพที่ 3-3) เมื่อนำมาตกผลึกใหม่ (Recrystallisation) 3-4 ครั้ง จะได้ผลึกรูปเข็ม สีขาว (ภาพที่ 3-4) และเมื่อนำแอล-แอลไทด์ที่ผ่านการกรองและอบตามสภาวะในหัวข้อ 3.1.3 ไปวิเคราะห์หาร้อยละของความบริสุทธิ์โดยใช้หลักการ Van't Hoff (ดูภาคผนวก ก) ในการคำนวณ โดยใช้เครื่อง DSC พบว่าได้ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.91 ดังแสดงในภาพที่ 4-1 และ ภาพที่ 4-2 ซึ่ง

การสังเคราะห์แอล-แอลไทด์ในแต่ละครั้งนั้น จะได้ความบริสุทธิ์แตกต่างกัน ขึ้นกับสภาวะแวดล้อม เช่น ความชื้น ซึ่งถ้าความบริสุทธิ์ของ แอล-แอลไทด์น้อยกว่าร้อยละ 99.5 สามารถแก้ไขได้โดยนำแอล-แอลไทด์ไปตกผลึกใหม่ ความบริสุทธิ์จะเพิ่มขึ้น



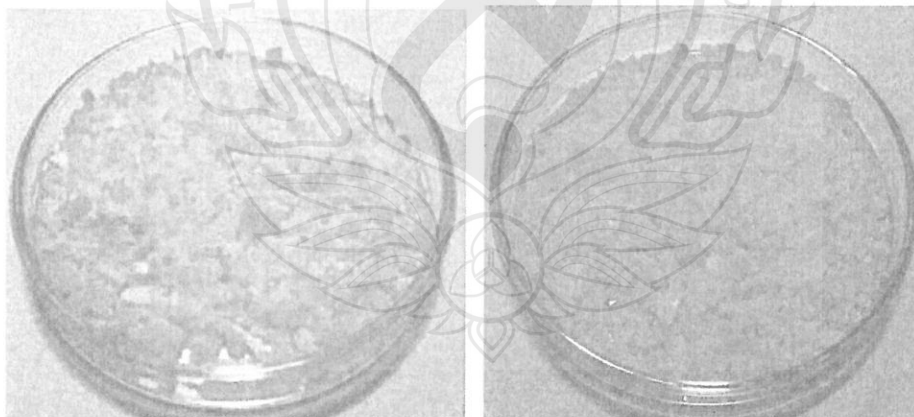
ภาพที่ 4-1 เทอร์โมแกรมของแอลไทด์ที่ผ่านการตกผลึกซ้ำ



ภาพที่ 4-2 ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของแลคไทด์โดยสมการ Van't Hoff

4.2 ลักษณะทางกายภาพของโพลีเมอร์และโคโพลีเมอร์

จากการสังเคราะห์ตามสภาวะในข้อที่ 3.2 และ 3.3 จะได้โพลีเมอร์ และโคโพลีเมอร์ที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว และแสดงตัวอย่างลักษณะทางกายภาพของ PLA และ 10PEG₈₀₀₀ ที่ได้ดังภาพที่ 4-3



(ก)

(ข)

ภาพที่ 4-3 ภาพแสดงลักษณะของ (ก) PLA (ข) 10PEG₈₀₀₀

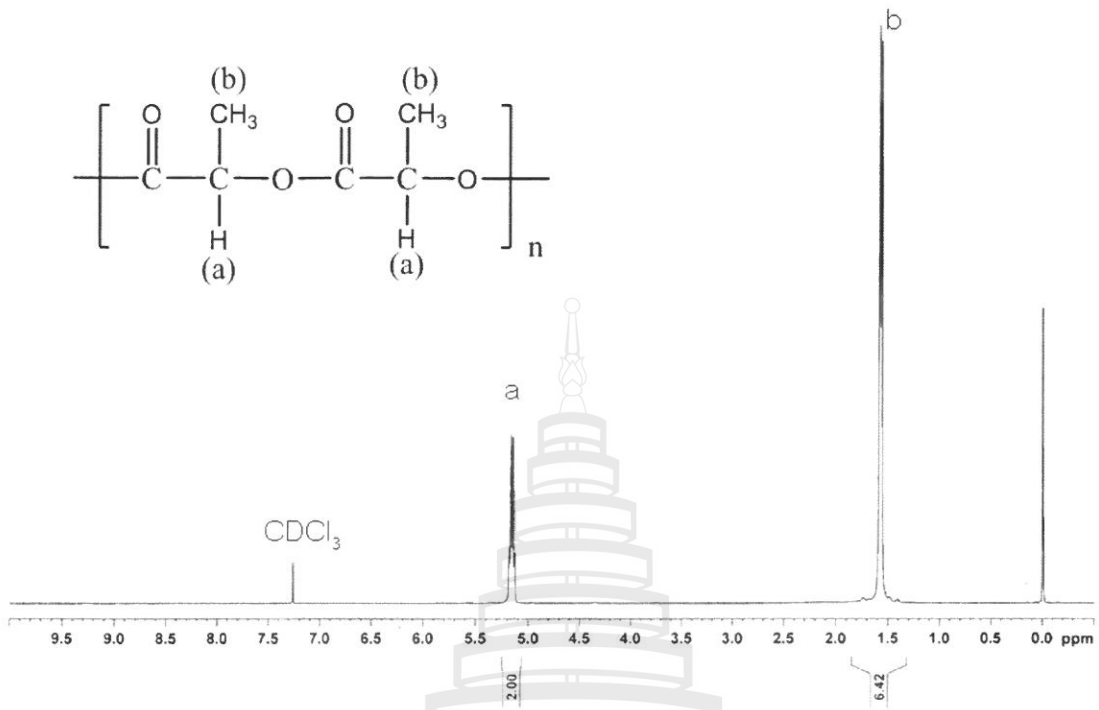
4.3 สมบัติของโพลีแลคไทด์และโคโพลิเมอร์

4.3.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$

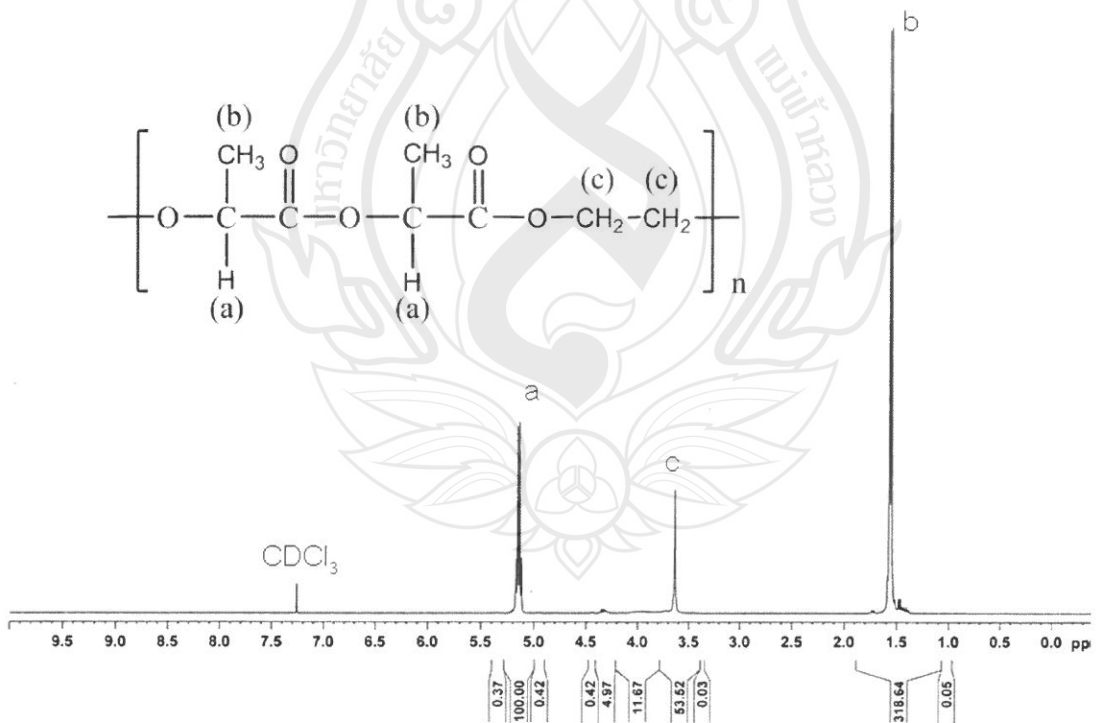
การศึกษาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างโพลิเมอร์โดยการพิจารณาสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ จะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของโคโพลิเมอร์ เนื่องจากพื้นที่ใต้พีคจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับจำนวนของโปรตอนที่เกี่ยวข้อง (Relative peak intensity)

ภาพที่ 4-4 และ ภาพที่ 4-5 แสดง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ โพลีแลคไทด์ และ โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG ตามลำดับ จะเห็นว่าในโคโพลิเมอร์ (ภาพที่ 4-5) จะพบพีคที่ตำแหน่ง c เพิ่มขึ้นมาจาก พีคในตำแหน่ง a และ b ซึ่งพบใน PLA (ภาพที่ 4-4) นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง c นี้จะมีความสูงมากขึ้นตามปริมาณของ PEG ที่ใช้ในการสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ดังแสดงในภาพที่ 4-6 - ภาพที่ 4-8 นอกจากนี้น้ำหนักโมเลกุลของ PEG ไม่ส่งผลกระทบต่อตำแหน่งของพีคที่แสดงบน NMR สเปกตรัม (ภาพที่ 4-9)

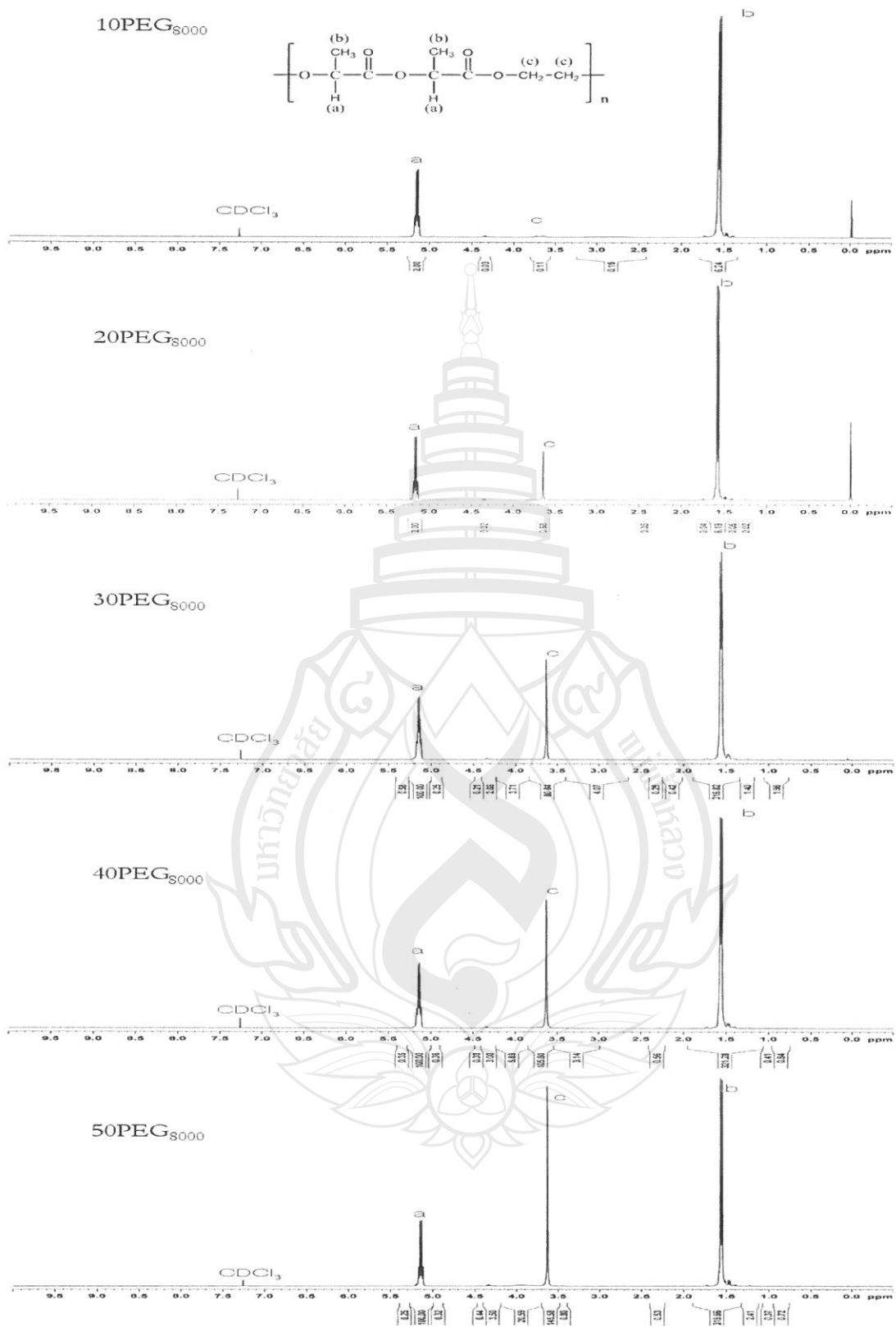
ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้พีคสามารถนำมาใช้ในการคำนวณปริมาณสัดส่วนของ PLA ต่อ PEG ในโคโพลิเมอร์ได้ โดยการคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของ methine proton ใน lactyl unit ของ แลคไทด์ (ตำแหน่ง a) ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta = 5.2$ ppm และ methylene proton ใน ethylene oxide unit ของ PEG (ตำแหน่ง c) ที่ปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta = 3.6$ ppm เนื่องจากโปรตอนเหล่านี้แสดงพีคใน $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมที่บ่งบอกตำแหน่งได้ชัดเจน และไม่ซ้อนทับกับโปรตอนอื่น โดยจะพิจารณาเฉพาะโปรตอนที่อยู่บนสายโซ่หลักเท่านั้น เนื่องจาก relative peak intensity ของโปรตอนที่บริเวณปลายสายโซ่ถือว่ามียุทธศาสตร์น้อยมาก และมีแนวโน้มที่จะซ้อนทับกับพีคข้างเคียงอื่นๆ ทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณทำได้ยาก



ภาพที่ 4-4 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของโพลิลแลกไทด์ (PLA)

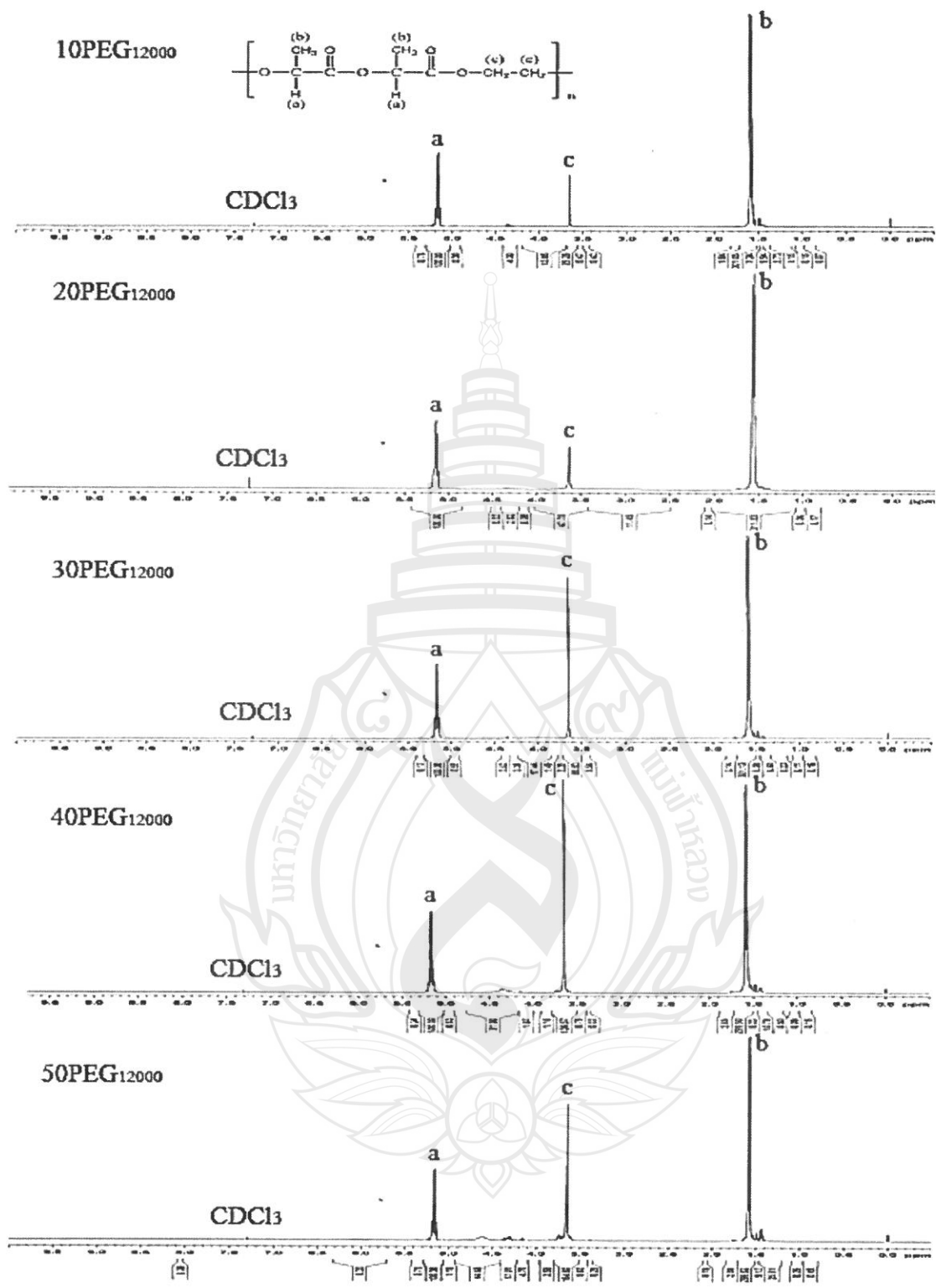


ภาพที่ 4-5 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG

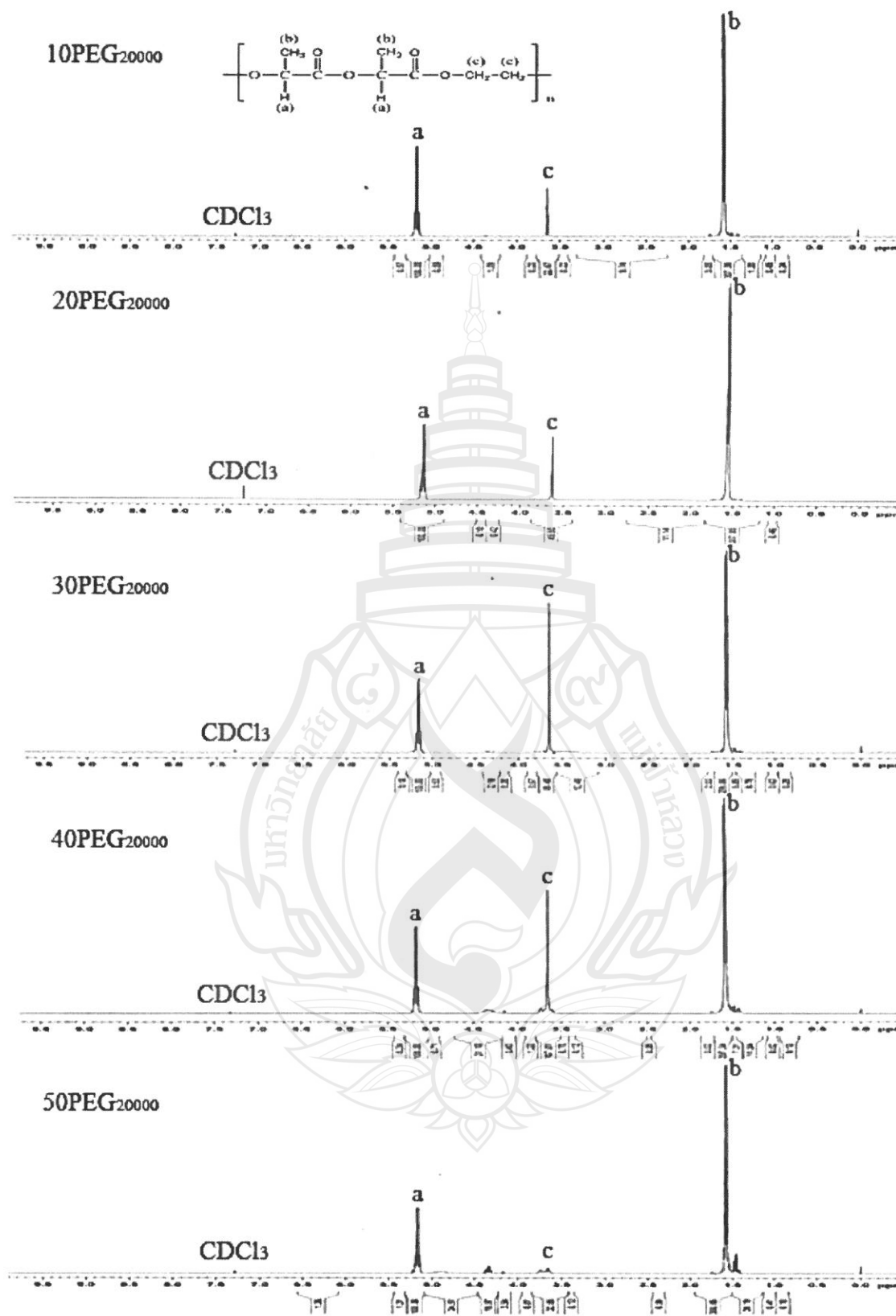


ภาพที่ 4-6

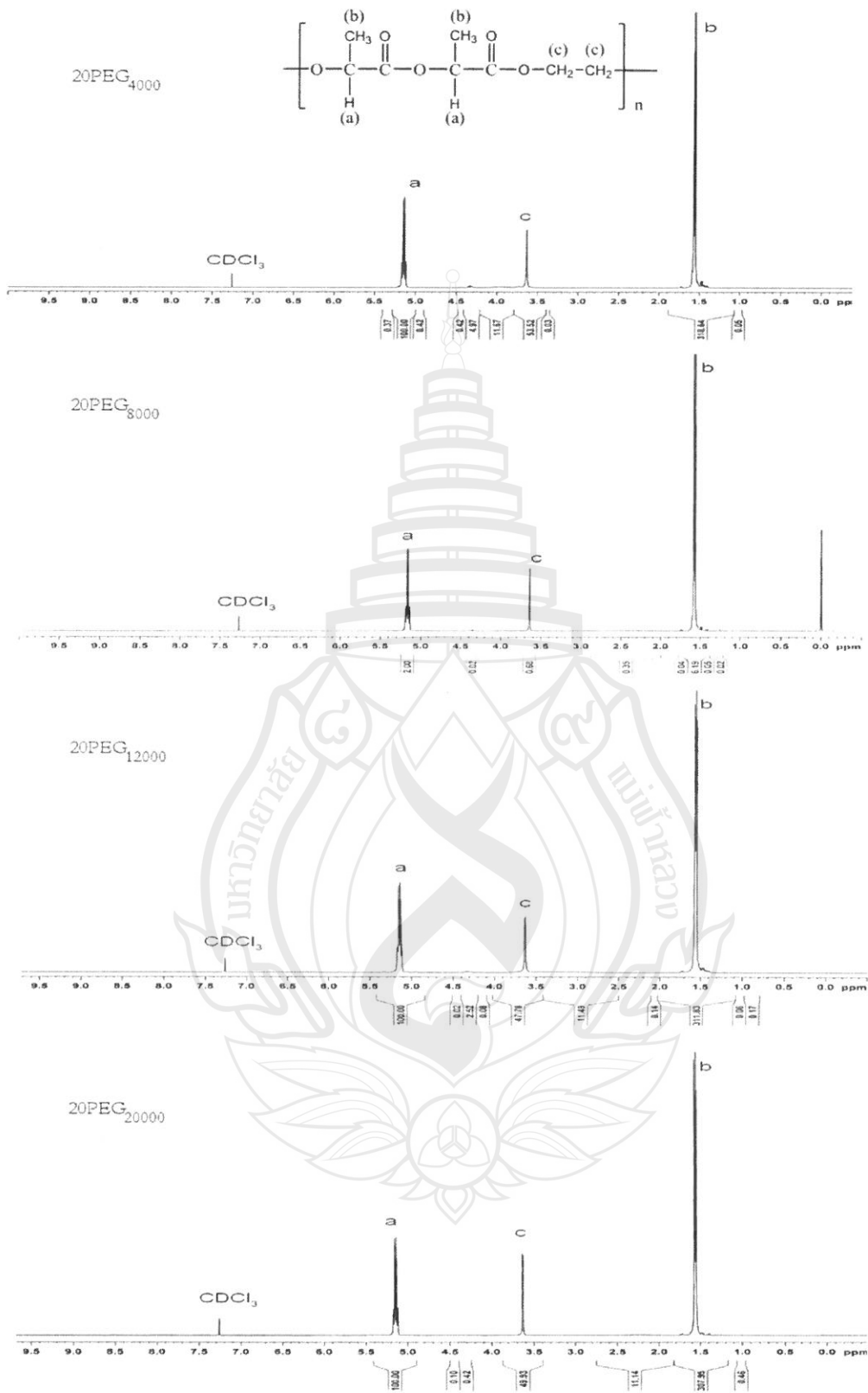
¹H-NMR สเปกตรัมของโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG8000



ภาพที่ 4-7 ¹H-NMR สเปกตรัมของโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG₁₂₀₀₀

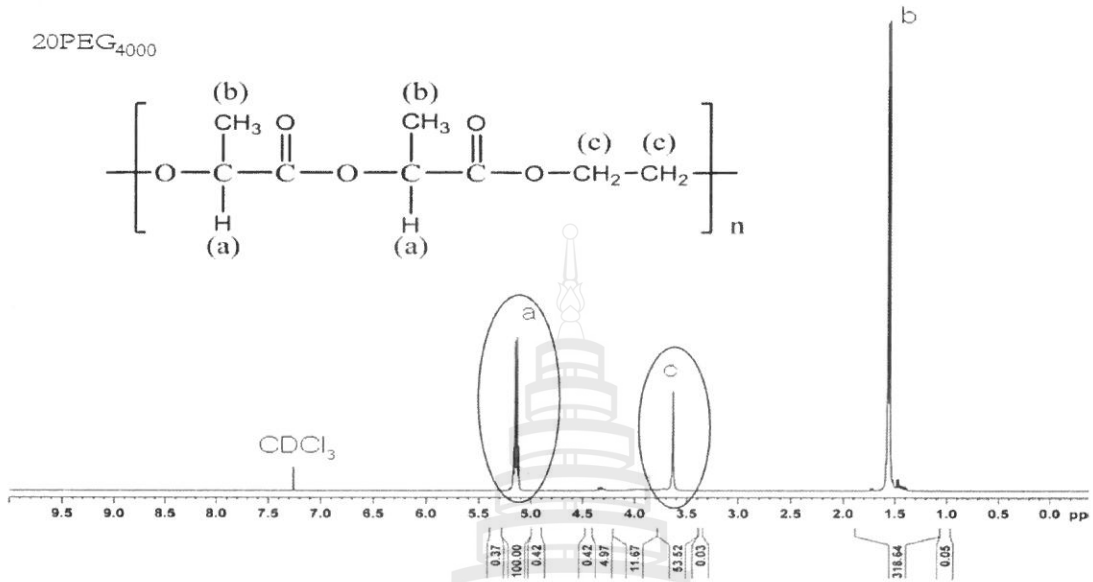


ภาพที่ 4-8 ¹H-NMR สเปกตรัมของโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG₂₀₀₀₀



ภาพที่ 4-9 ¹H-NMR สเปกตรัมของโคโพลิเมอร์ 20PEG_{MW}

ตัวอย่างการคำนวณ



จากสเปกตรัมของโคโพลิเมอร์ 20PEG₄₀₀₀ นำข้อมูลพีคตำแหน่ง a และ c มาพิจารณาหาปริมาณของ PLA : PEG ได้ดังนี้

	PLA	PEG
	$\text{---O---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}}\text{---C(=O)---O---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---C(=O)---}$	$\text{---}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{---}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{---O---}$
Relative peak intensity	100	53.52
Intensity/proton	$100/2 = 50$	$53.52/4 = 13.38$
คิดเป็นร้อยละ	$(50/(50+13.38)) \times 100 = 78.89$	$(13.38/(50+13.38)) \times 100 = 21.11$

การหาองค์ประกอบของ PLA-co-PEG อื่นๆ สามารถคำนวณได้โดยใช้วิธีเดียวกัน (ดูภาคผนวก ก) ซึ่งผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 ตารางแสดงปริมาณของ PLA : PEG ในโคโพลิเมอร์ที่ศึกษา

โคโพลิเมอร์	ปริมาณสัดส่วนที่วิเคราะห์ได้จาก $^1\text{H-NMR}$	
	PLA	PEG
20PEG ₄₀₀₀	78.89	21.11
10PEG ₈₀₀₀	97.32	2.68
20PEG ₈₀₀₀	85.47	14.53
30PEG ₈₀₀₀	71.21	28.79
40PEG ₈₀₀₀	65.40	34.60
50PEG ₈₀₀₀	57.87	42.13
10PEG ₁₂₀₀₀	88.79	11.21
20PEG ₁₂₀₀₀	80.71	19.29
30PEG ₁₂₀₀₀	69.24	30.76
40PEG ₁₂₀₀₀	59.42	40.58
50PEG ₁₂₀₀₀	54.82	45.18
10PEG ₂₀₀₀₀	89.81	10.19
20PEG ₂₀₀₀₀	80.03	19.97
30PEG ₂₀₀₀₀	69.33	30.67
40PEG ₂₀₀₀₀	64.98	35.02
50PEG ₂₀₀₀₀	85.95	14.05

ผลจากตารางที่ 4-1 แสดงว่าปริมาณของ PLA : PEG ในโคโพลิเมอร์จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ส่วนใหญ่มีค่าใกล้เคียงกับองค์ประกอบของโคโพลิเมอร์เริ่มต้น อย่างไรก็ตามก็อาจจะสังเกตได้ว่าในบางกรณีจะพบว่าปริมาณของ PEG มีสัดส่วนต่ำกว่าเปอร์เซ็นต์ PEG เริ่มต้นมาก โดยพบว่าค่าความคลาดเคลื่อนนี้ พบในกรณีของ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและเปอร์เซ็นต์ต่ำ เช่น 10PEG₈₀₀₀ หรือ กรณีของ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและเปอร์เซ็นต์สูง เช่น 50PEG₁₂₀₀₀ , 40PEG₂₀₀₀₀ , 50PEG₂₀₀₀₀

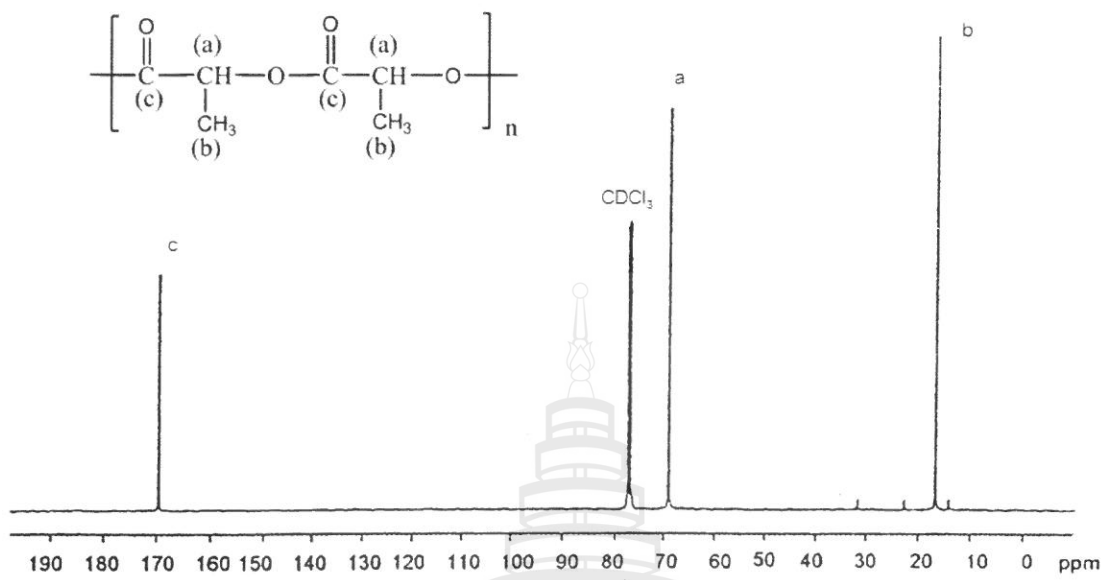
ในงานวิจัยนี้ยังไม่สามารถอธิบายถึงสาเหตุดังกล่าวได้ คาดว่าน่าจะเกี่ยวข้องกับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของโมโนเมอร์แลคไทด์กับ PEG โดยความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของโมโนเมอร์แลคไทด์กับ PEG อาจแตกต่างกัน เมื่อใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน ซึ่งอาจจะต้องทำการศึกษาต่อไป

4.3.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย $^{13}\text{C-NMR}$

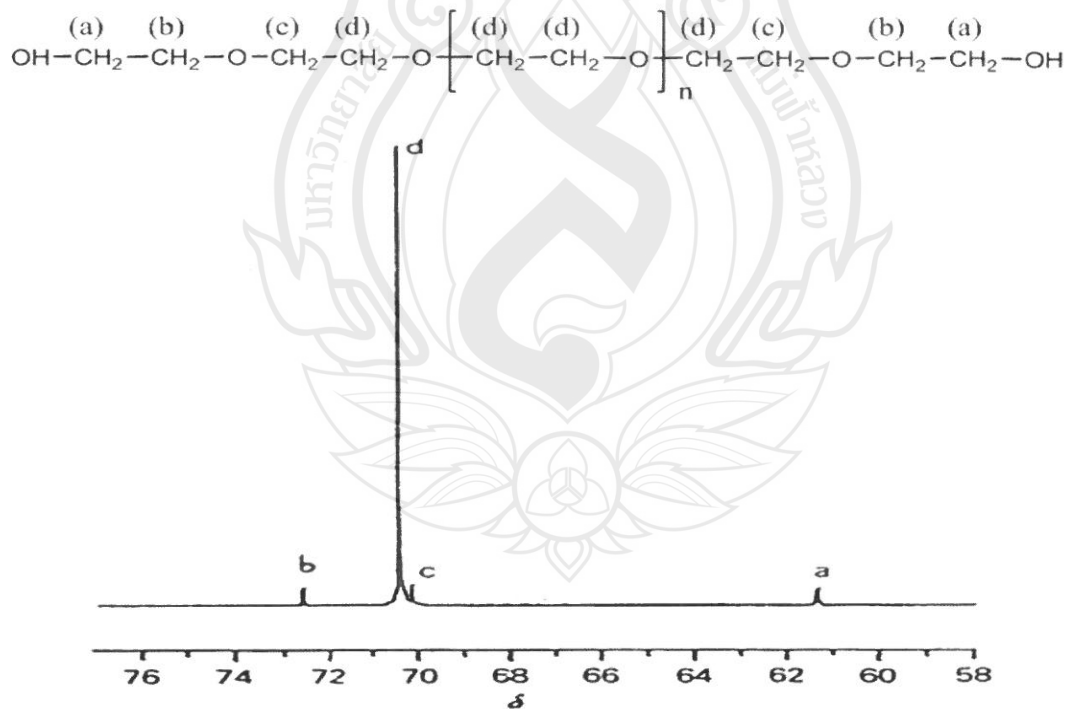
วัตถุประสงค์ในการวิเคราะห์โพลีเมอร์ในงานวิจัยนี้ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ คือเพื่อศึกษาและยืนยันว่าโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยแลคไทด์และ PEG เกิดเป็นโคโพลีเมอร์ PLA-co-PEG โดย $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของ PLA, PEG, 20PEG₈₀₀₀, 20PEG₁₂₀₀₀ และ 20PEG₂₀₀₀₀ แสดงในภาพที่ 4-10 ถึง ภาพที่ 4-14 ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของโฮโมโพลีเมอร์ PLA และ PEG กับโคโพลีเมอร์ (PLA-co-PEG) จะสังเกตเห็นได้ว่าตำแหน่งพีคที่แสดงการเชื่อมต่อกันระหว่าง PLA และ PEG อยู่ที่ตำแหน่ง g (ภาพที่ 4-12 - ภาพที่ 4-14) ถึงแม้ว่าพีคที่ตำแหน่งนี้จะมีความเข้มไม่มากนัก แต่ก็สามารถใช้เป็นตัวบอกได้ว่า PLA สามารถเกิดโคโพลีเมอร์กับ PEG ได้จริงและผลจาก DSC ก็สามารถยืนยันได้เช่นเดียวกัน โดยสังเกตได้จากการที่โคโพลีเมอร์แสดงตำแหน่งของ T_m ที่ตำแหน่งเดียว

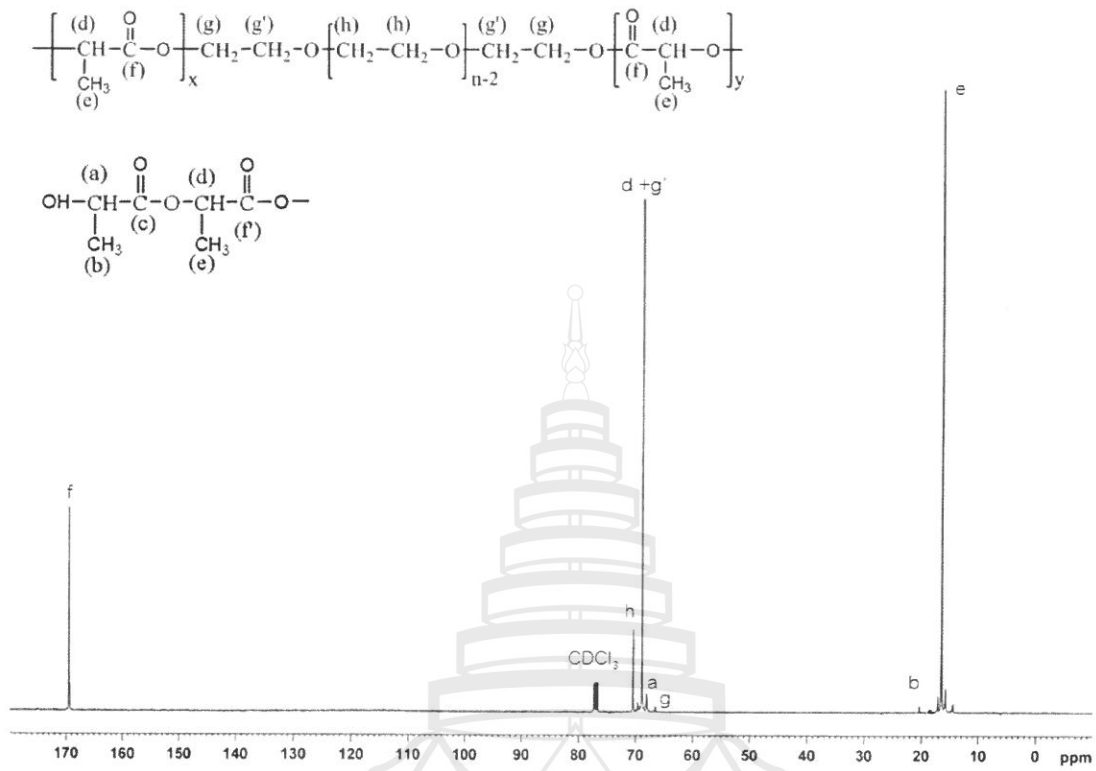
นอกจากนี้อาจจะสังเกตเห็นได้เพิ่มเติมว่าตำแหน่งพีคที่เป็นส่วนปลายของ PEG ที่ตำแหน่ง a และ b (ภาพที่ 4-11) นั้นไม่ปรากฏในสเปกตรัมของโคโพลีเมอร์ (ภาพที่ 4-12 - ภาพที่ 4-14) จึงอาจจะพอที่แสดงได้ว่าโคโพลีเมอร์ที่เกิดขึ้นเป็นลักษณะของ block copolymer ที่มี PLA ปิดหัวท้ายสายโซ่โพลีเมอร์ และมี PEG อยู่ตรงกลาง อย่างไรก็ตามหากต้องการทราบลักษณะโครงสร้างทางเคมีโดยละเอียดจะต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป



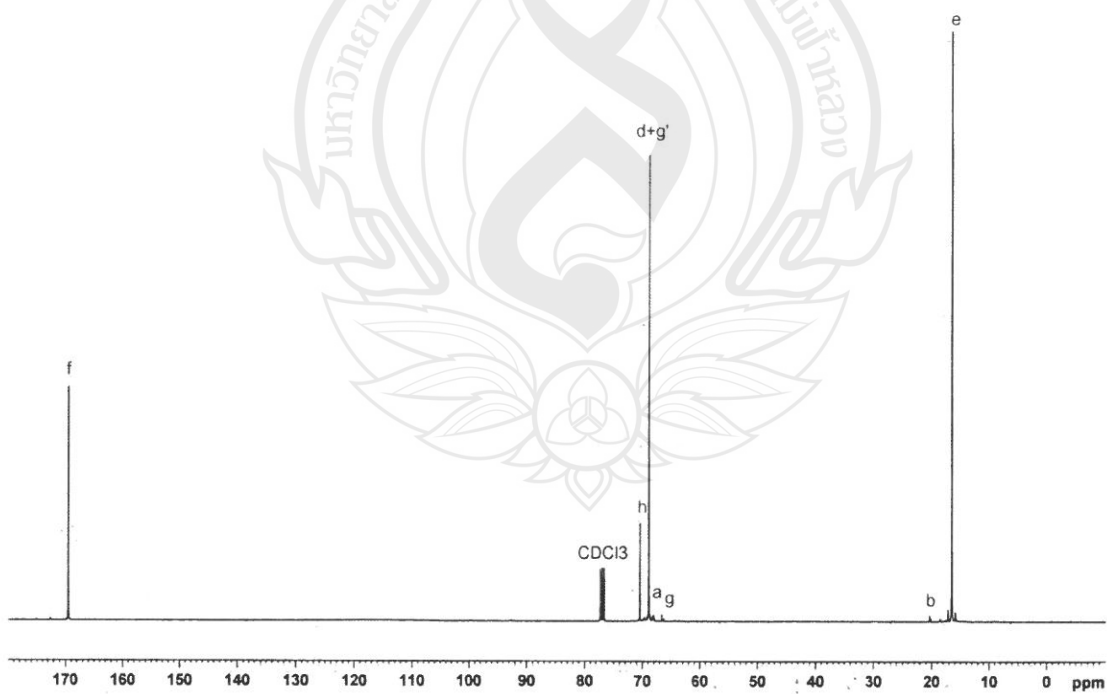
ภาพที่ 4-10 ¹³C-NMR สเปกตรัมของ PLA



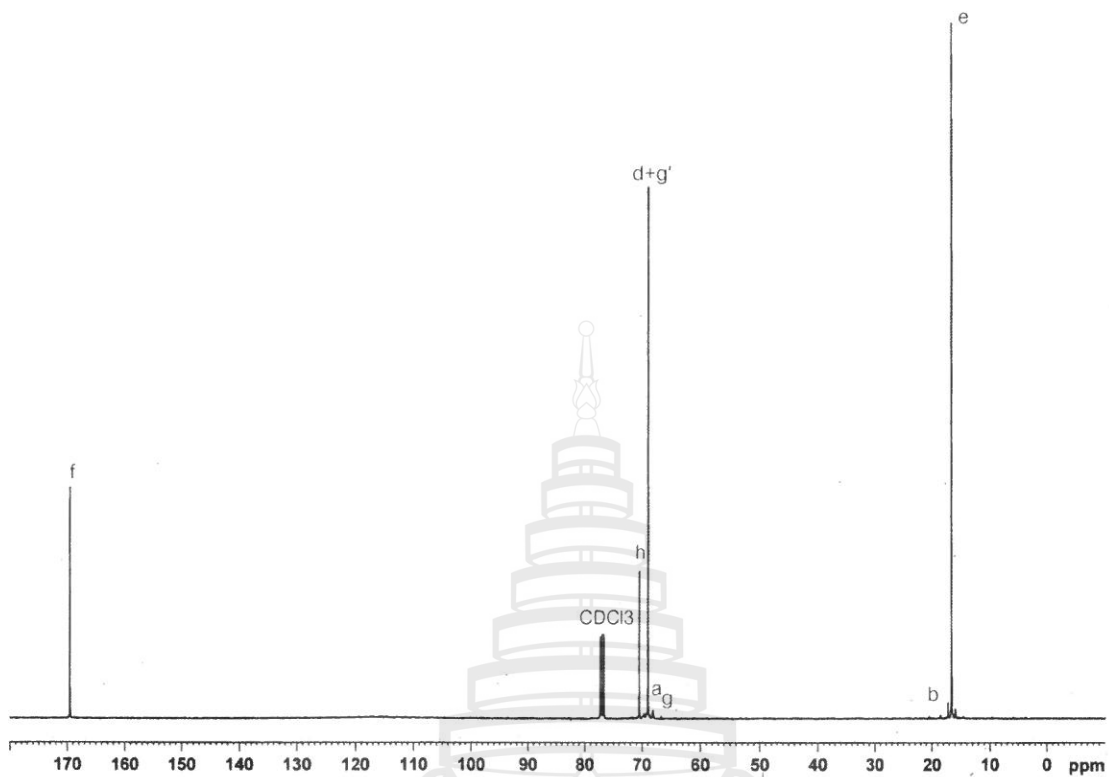
ภาพที่ 4-11 ¹³C-NMR สเปกตรัมของ PEG



ภาพที่ 4-12 $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของ PLA-co-PEG (20PEG₈₀₀₀)



ภาพที่ 4-13 $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของ PLA-co-PEG (20PEG₁₂₀₀₀)



ภาพที่ 4-14 $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของ PLA-co-PEG (20PEG₂₀₀₀₀)

4.3.3 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์

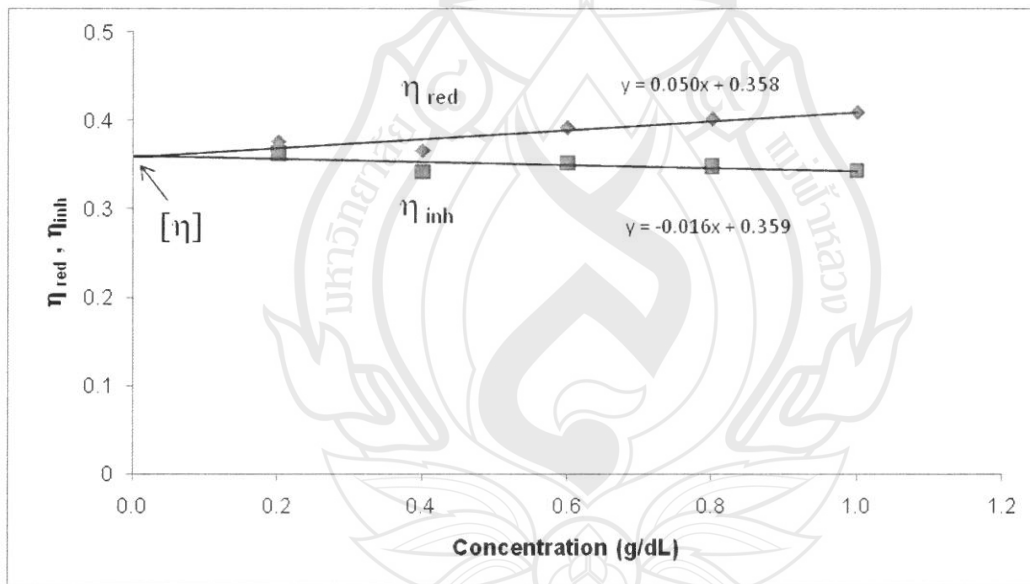
การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการหาค่าความหนืดของสารละลายโพลิเมอร์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ตามรายละเอียดใน 3.4.2 ผลการทดลองสำหรับ 10PEG₈₀₀₀ แสดงดังตารางที่ 4-2 และ ภาพที่ 4-15 สำหรับผลของโพลิเมอร์อื่น ๆ แสดงไว้ในภาคผนวก ง

จากกราฟในภาพที่ 4-15 เมื่อได้ค่า $[\eta]$ แล้ว สามารถนำมาคำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์จากความสัมพันธ์ $[\eta] = K\bar{M}_v^a$ โดยจะใช้ค่า K และ a สำหรับ PLA ที่อุณหภูมิ 25°C ซึ่งมีค่าดังนี้ $K = 0.545 \times 10^{-3}$ และ $a = 0.73$ เนื่องจากไม่สามารถหาค่าคงที่ K และ a สำหรับโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG ได้

ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสำหรับโพลิเมอร์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 4-3

ตารางที่ 4-2 ผลการทดลองการหาค่าความหนืดของสารละลาย สำหรับ 10PEG₈₀₀₀

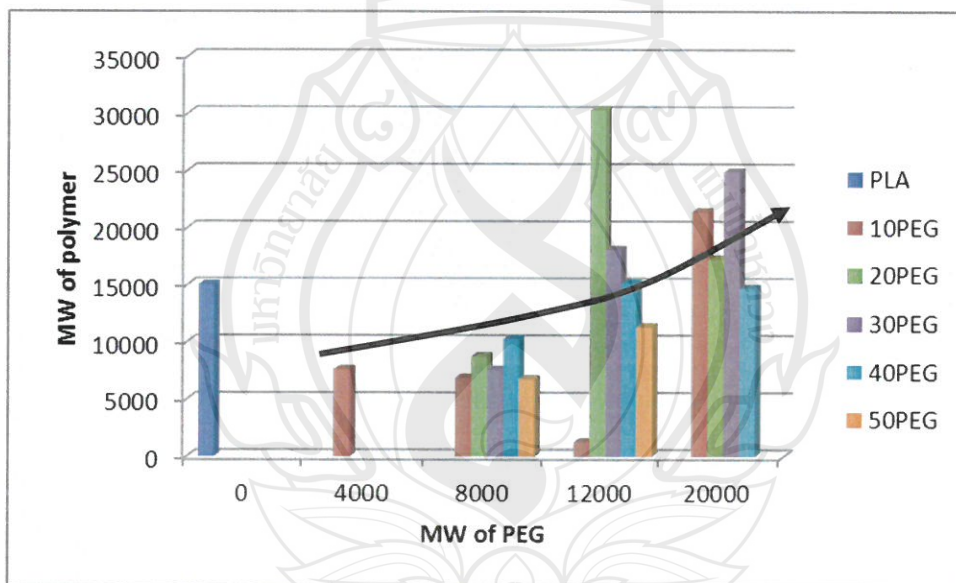
ความเข้มข้น (g/dL)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dL/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dL/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 131.5$	-	-	-	-
0.2012	140.6	1.076	0.0756	0.3760	0.3624
0.4004	149.2	1.147	0.1466	0.3661	0.3416
0.6000	160.1	1.235	0.2350	0.3916	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



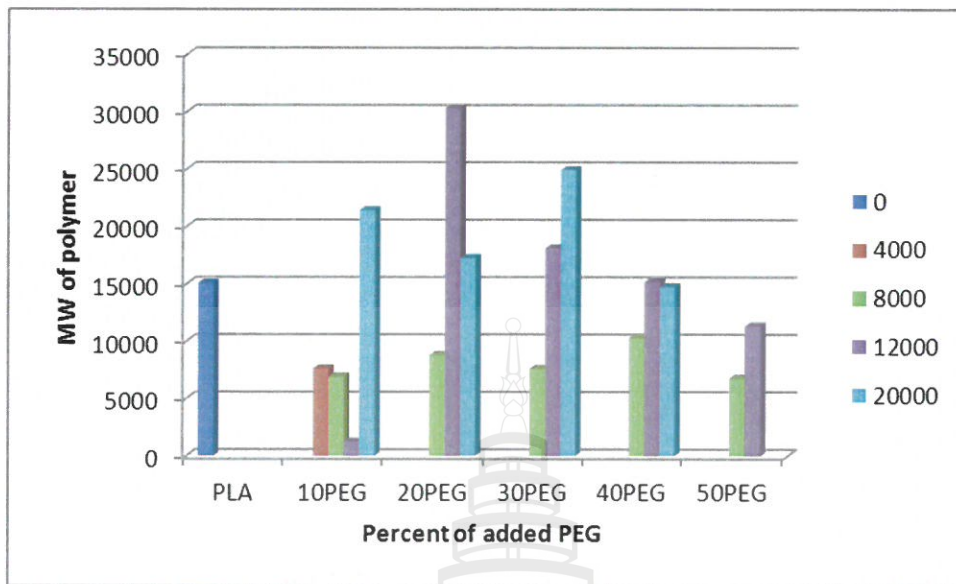
ภาพที่ 4-15 กราฟระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้นของสารละลายเพื่อหาค่า $[\eta]$ ของโพลิเมอร์

ตารางที่ 4-3 ตารางแสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์จากการคำนวณค่าความหนืด

น้ำหนัก โมเลกุล ของ PEG	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์					
	PLA	10PEG	20PEG	30PEG	40PEG	50PEG
	15093					
4000		7639				
8000		6926	8793	7625	10312	6792
12000		1265	30339	18138	15201	11340
20000		21443	17288	24954	14753	



ภาพที่ 4-16 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อ น้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

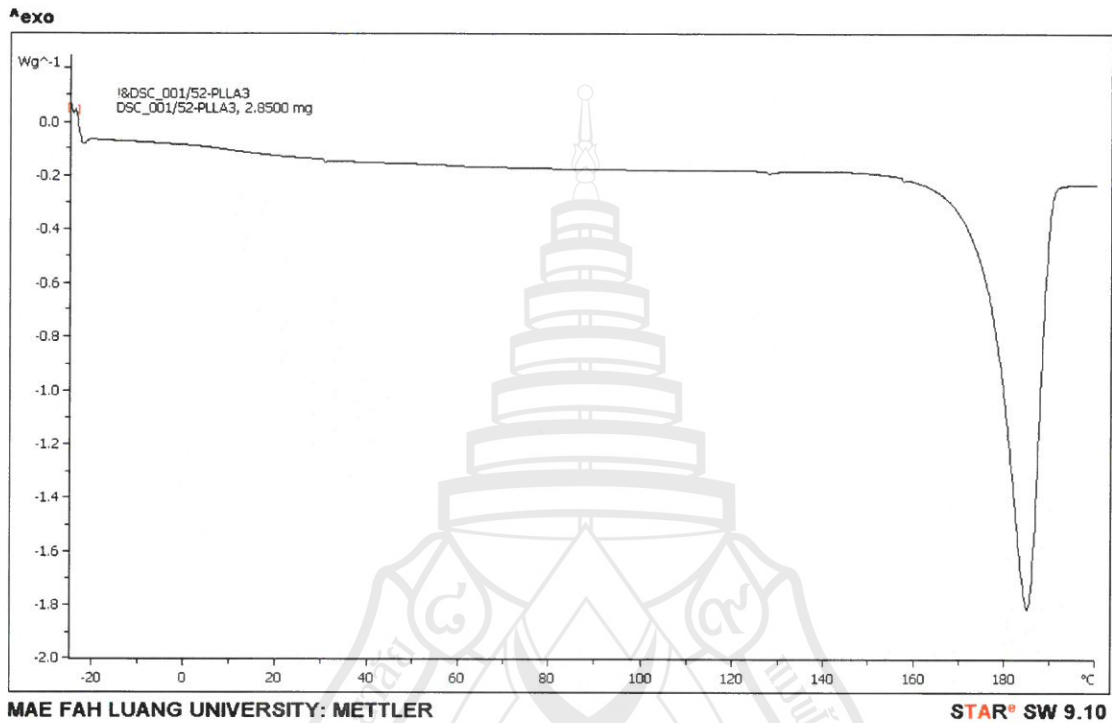


ภาพที่ 4-17 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบผลของปริมาณของ PEG ต่อ น้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

จากตัวเลขค่าน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ในตารางที่ 4-3 เมื่อนำมาสร้างแผนภูมิเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นั้น พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้น (ภาพที่ 4-16) ถึงแม้ว่าผลที่แสดงจะยังมีการคลาดเคลื่อนขึ้นลงอยู่บ้าง และเมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณ PEG ที่ใช้ต่อน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ตามภาพที่ 4-17 พบว่ามีแนวโน้มที่ไม่ชัดเจนอย่างไรก็ดีสัดส่วนที่ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ที่มีค่าสูงคือ 20 – 30 เปอร์เซ็นต์ โดยเฉพาะเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG มีค่า 12000 และ 20000

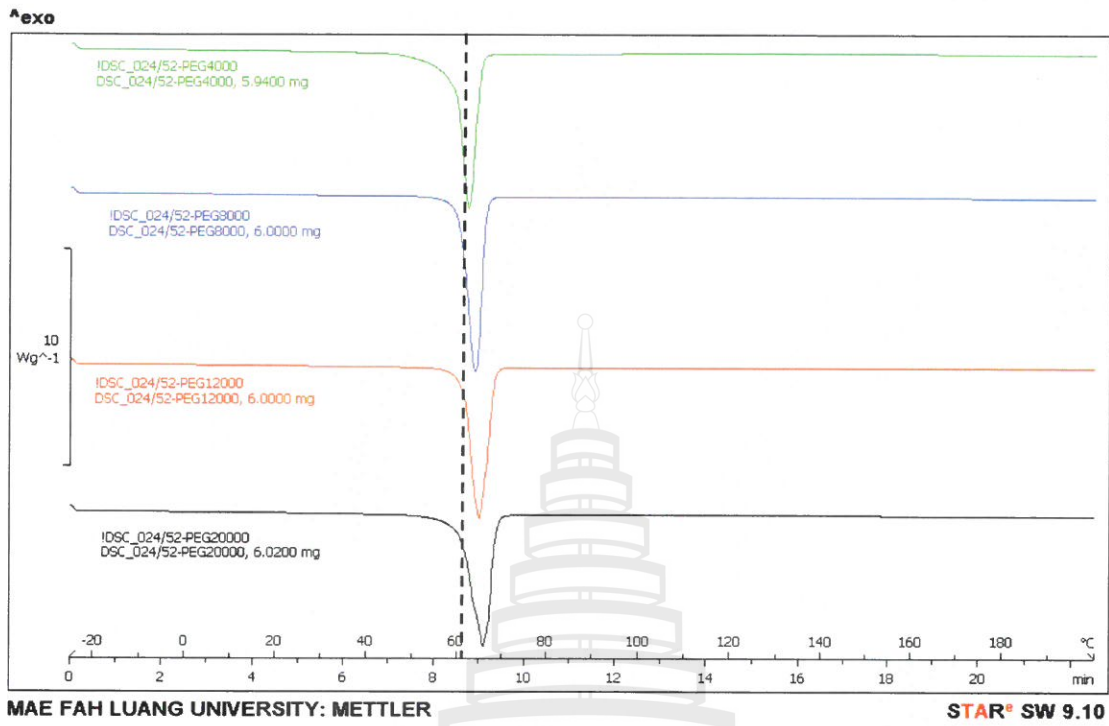
4.3.4 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วย DSC

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ โพลีเมอร์ด้วยเทคนิค DSC ตามสภาวะในหัวข้อ 3.4.3 แสดงด้วยเทอร์โมแกรมดังภาพที่ 4-18 - ภาพที่ 4-22

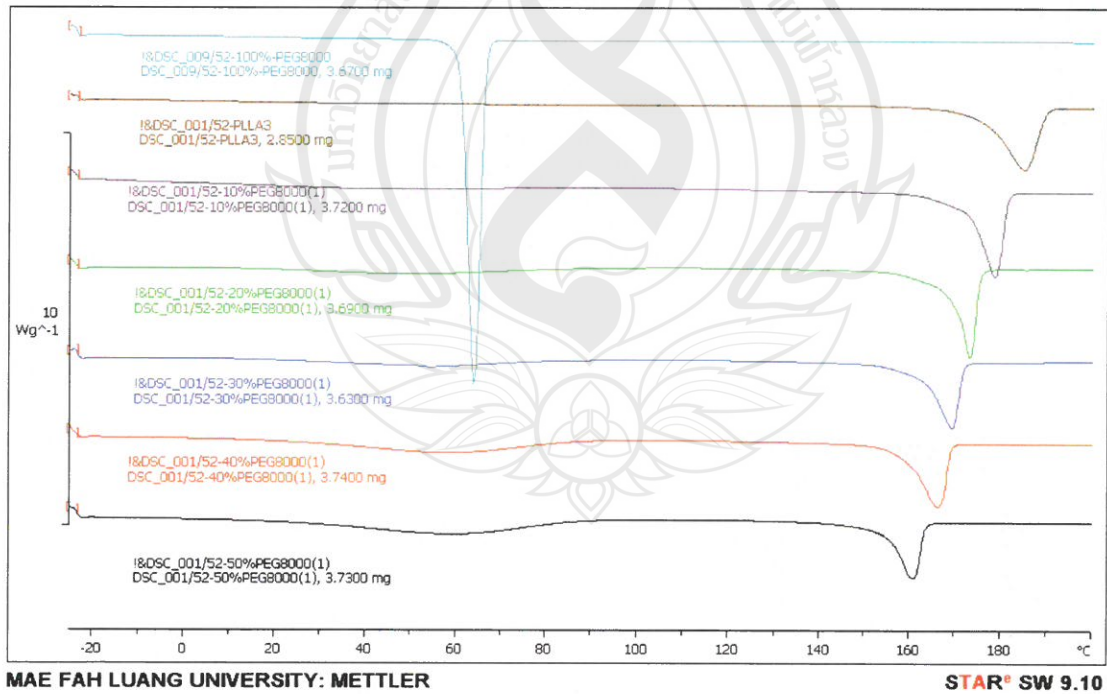


ภาพที่ 4-18

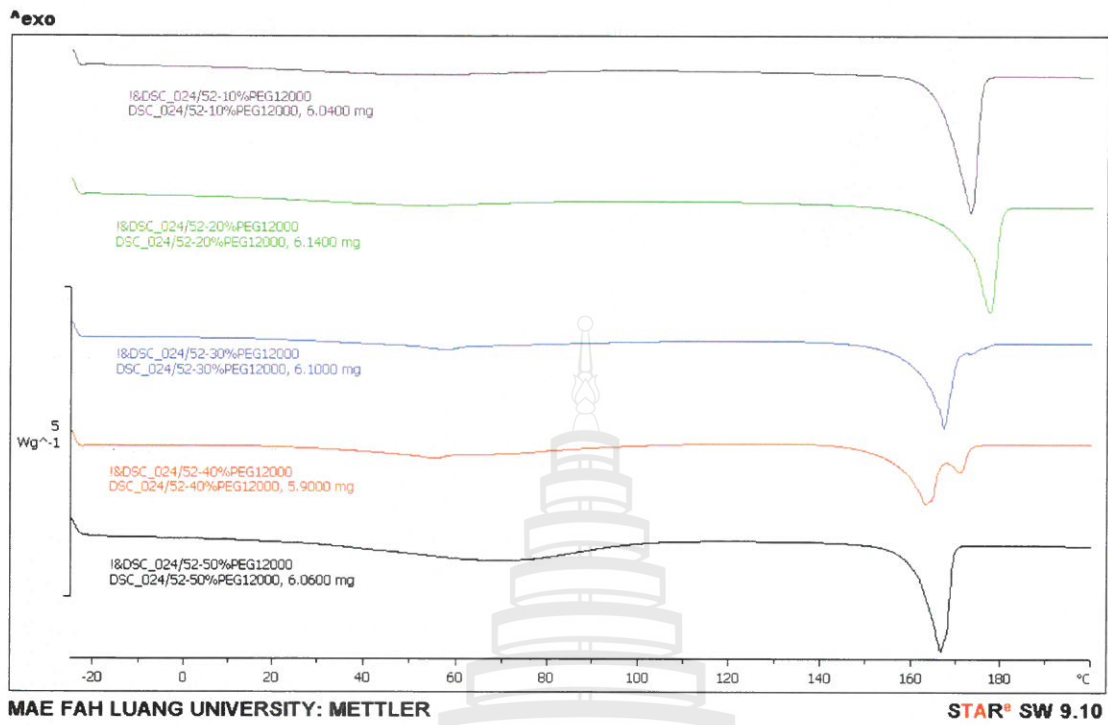
DSC เทอร์โมแกรมของ PLA



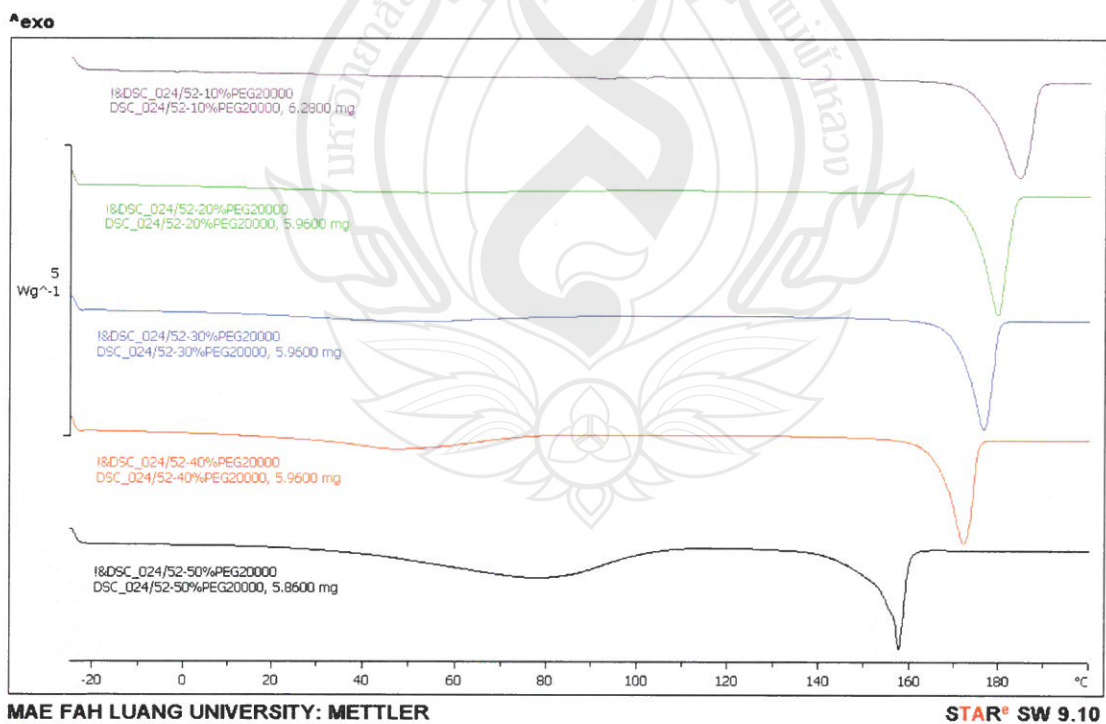
ภาพที่ 4-19 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG ที่มี MW ต่างกัน



ภาพที่ 4-20 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG₈₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ



ภาพที่ 4-21 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG₁₂₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ



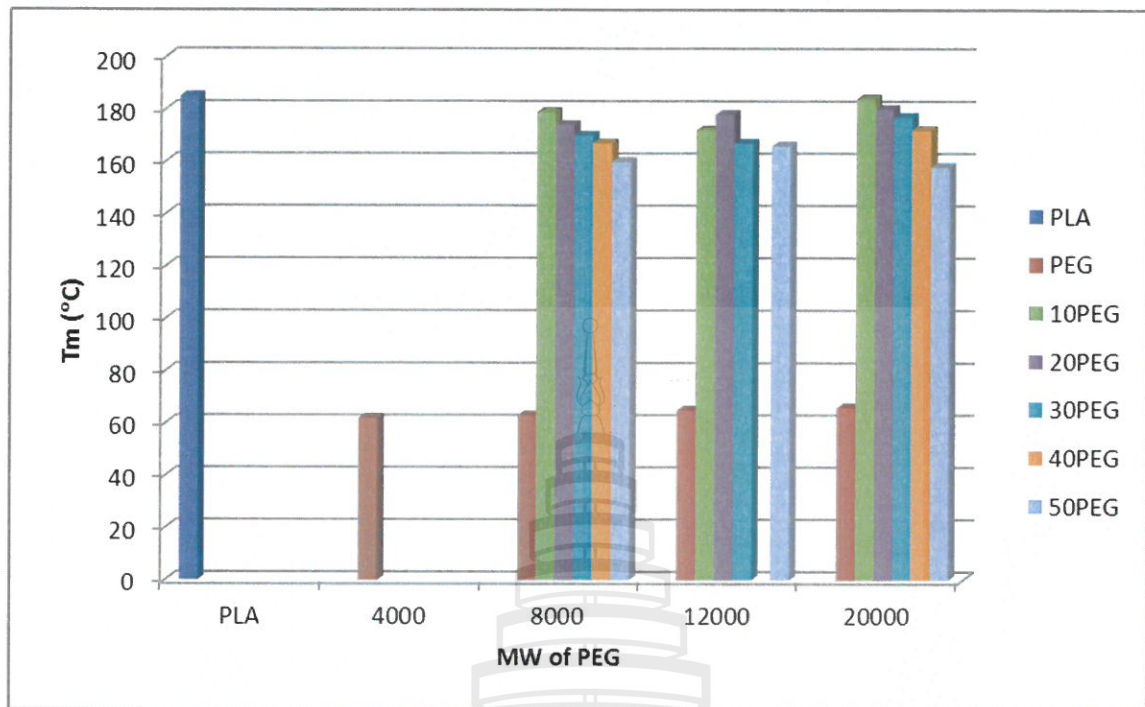
ภาพที่ 4-22 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG₂₀₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ

ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค DSC แสดงด้วยเทอร์โมแกรมดังภาพที่ 4-18 - ภาพที่ 4-22 พบว่าอุณหภูมิการหลอมตัว (T_m) ของโคโพลิเมอร์มีค่าแตกต่างจาก T_m ของ PLA และ PEG โดยพบว่า โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG แสดงค่า T_m อยู่ระหว่าง T_m ของ PLA และ PEG และมีตำแหน่งที่ชัดเจนอยู่ตำแหน่งเดียวในกรณีที่เปอร์เซ็นต์ PEG น้อยกว่า 40% เมื่อเปอร์เซ็นต์ PEG มากขึ้น โดยเฉพาะที่ 50% จะสังเกตเห็นตำแหน่งพีกที่กว้างที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับ T_m ของ PEG แสดงให้เห็นว่าอาจจะมี PEG หลงเหลืออยู่ ซึ่งสอดคล้องกับผลจาก NMR ที่พบว่าเปอร์เซ็นต์ของ PEG ในโคโพลิเมอร์มีค่าต่ำกว่าค่าเริ่มต้น

เมื่อพิจารณาแนวโน้มของค่า T_m อันเนื่องมาจากปริมาณของ PEG ที่ใช้ พบว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG คงที่ ค่า T_m แสดงแนวโน้มไปในทิศทางที่ลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์ของ PEG เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4-4 และภาพที่ 4-23 และเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG มีค่าสูงขึ้น ค่า T_m ของโคโพลิเมอร์เปลี่ยนแปลงมีแนวโน้มไม่ชัดเจนเหมือนผลของปริมาณ PEG โดยค่า T_m เพิ่มขึ้นเล็กน้อย สอดคล้องกับค่า T_m ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยของ PEG บริสุทธิ์เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4-4 ตารางแสดงค่าอุณหภูมิการหลอมตัว (T_m) ของโพลิเมอร์

น้ำหนักโมเลกุลของ PEG	อุณหภูมิการหลอมตัวของโพลิเมอร์ (T_m) °C						
	PLA	PEG	10PEG	20PEG	30PEG	40PEG	50PEG
PLA	185						
4000		62					
8000		63	179	174	170	167	160
12000		65	172	178	167		166
20000		66	184	180	177	172	158

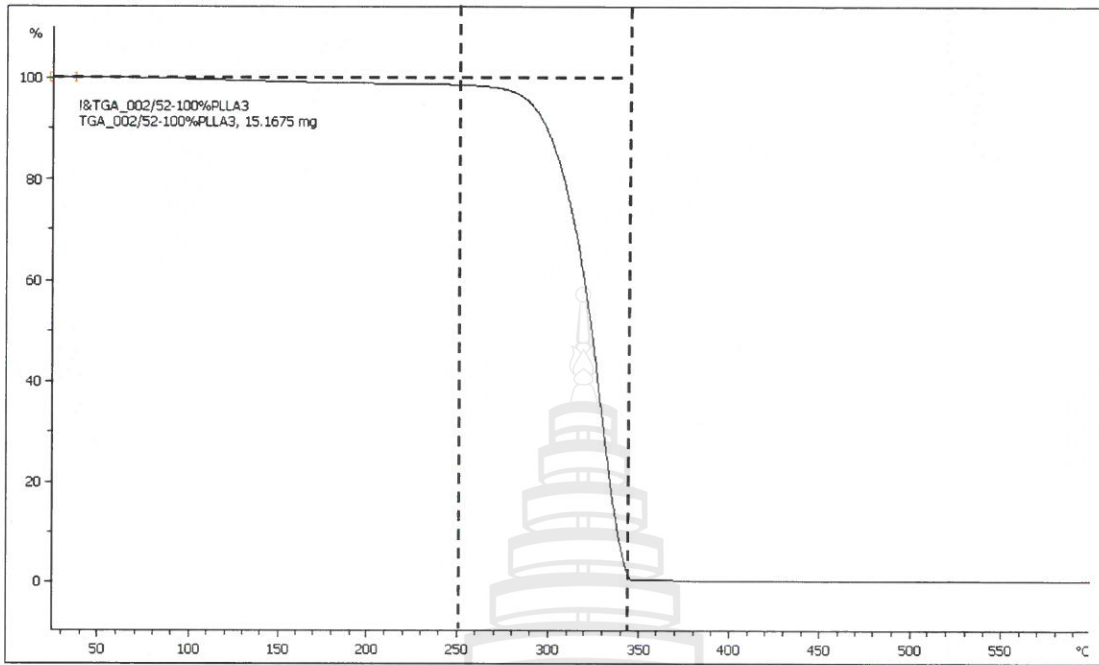


ภาพที่ 4-23 แผนภูมิแสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณของ PEG ต่อค่าอุณหภูมิการหลอมตัว (T_m) ของ โพลีเมอร์

4.3.5 ผลการวิเคราะห์ความเสถียรต่อความร้อนด้วย TGA

ผลการวิเคราะห์ความเสถียรต่อความร้อนของโพลีเมอร์ด้วยเทคนิค TGA ตามสภาวะใน หัวข้อ 3.4.4 แสดงด้วยเทอร์โมแกรมดังภาพที่ 4-24 ถึง ภาพที่ 4-30

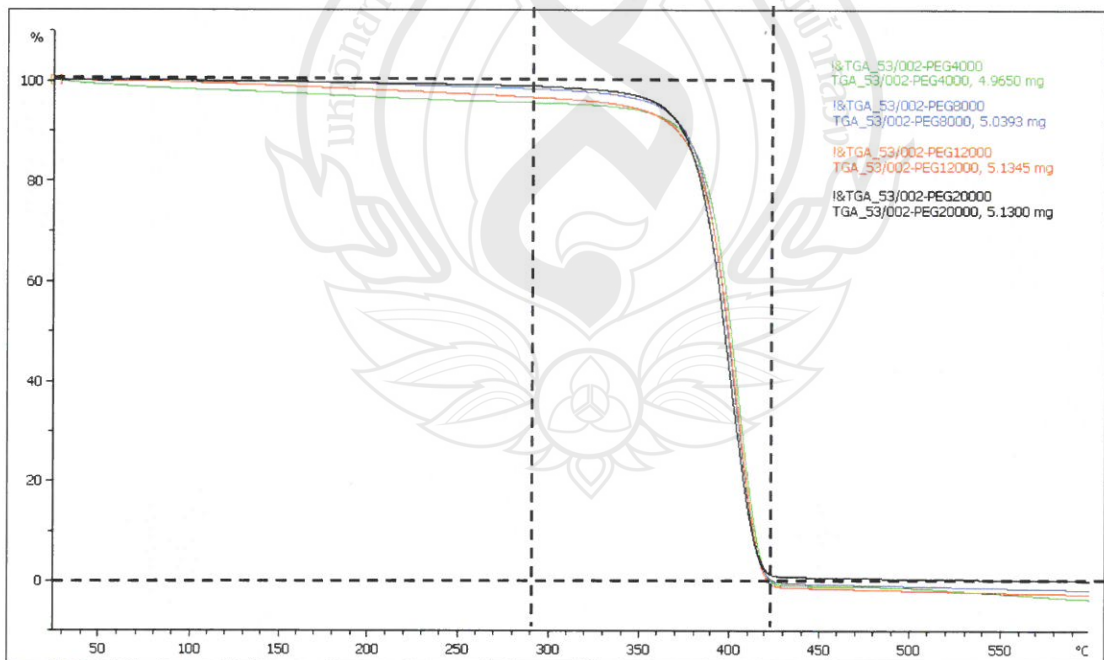
ตารางที่ 4-5 แสดงค่าอุณหภูมิและเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก ที่วิเคราะห์จากเทอร์โม-แกรมของโพลีเมอร์ที่ศึกษาทั้งหมด



MAE FAH LUANG UNIVERSITY: METTLER

STAR® SW 9.10

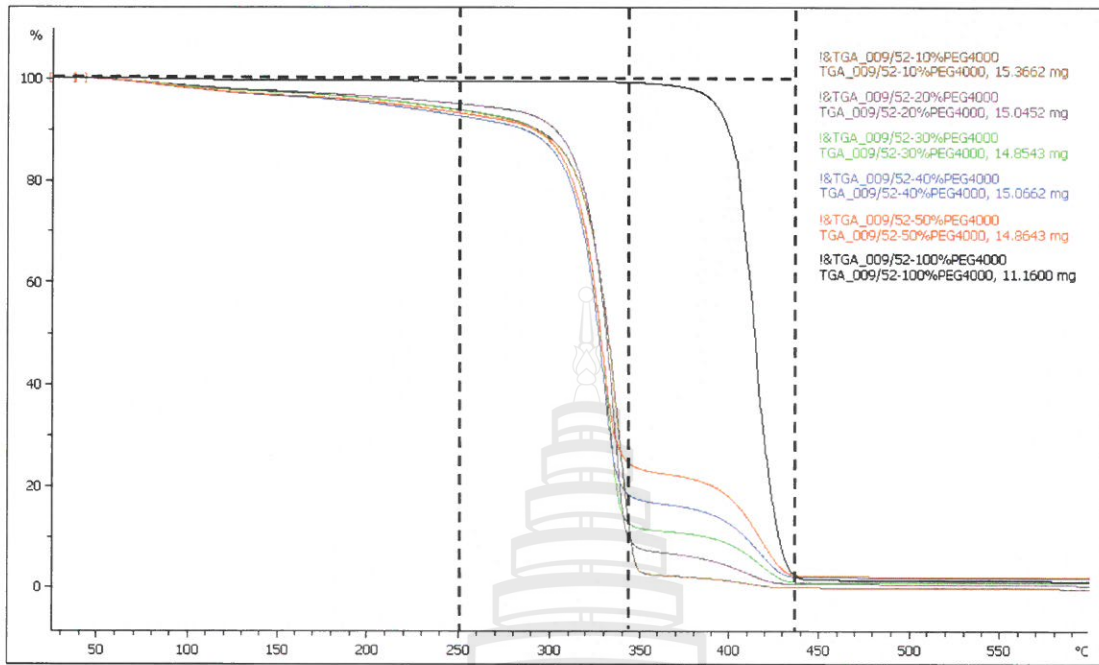
ภาพที่ 4-24 TGA เทอร์โมแกรมของ PLA



MAE FAH LUANG UNIVERSITY: METTLER

STAR® SW 9.10

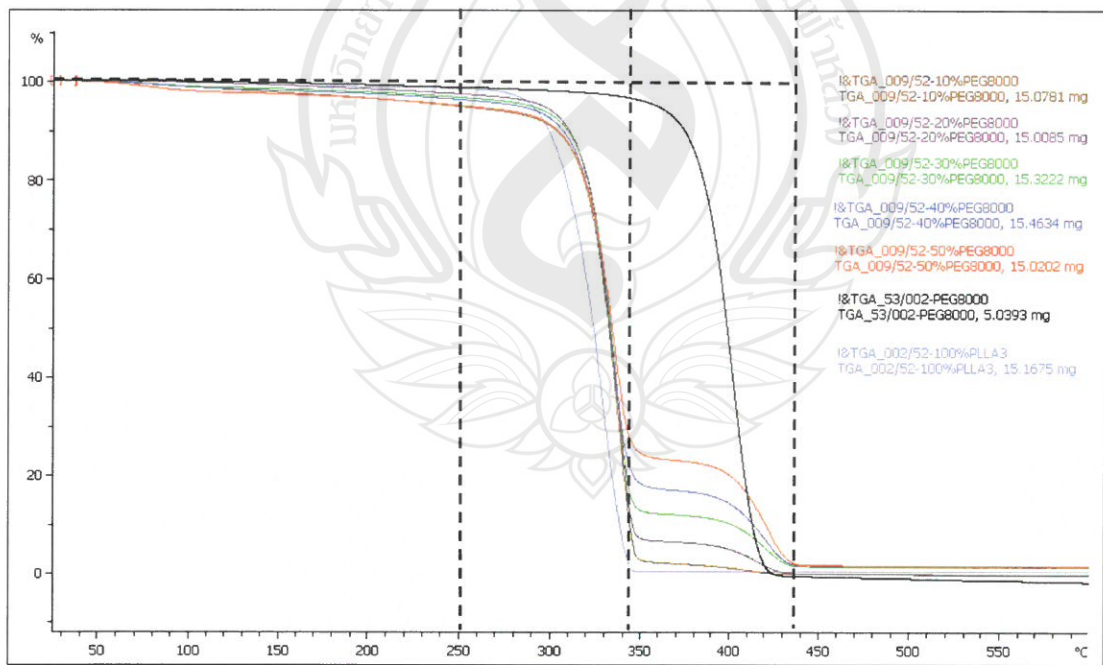
ภาพที่ 4-25 TGA เทอร์โมแกรมของ PEG ที่น้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ



MAE FAH LUANG UNIVERSITY: METTLER

STAR® SW 9.10

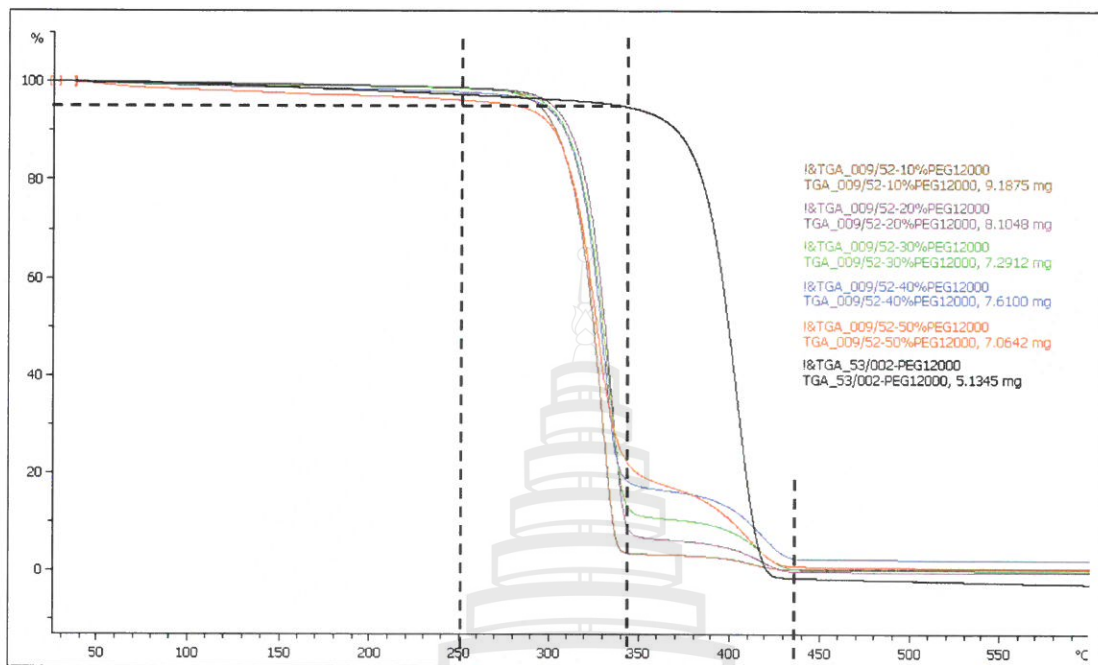
ภาพที่ 4-26 TGA เทอร์โมแกรมของ PEG₄₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ



MAE FAH LUANG UNIVERSITY: METTLER

STAR® SW 9.10

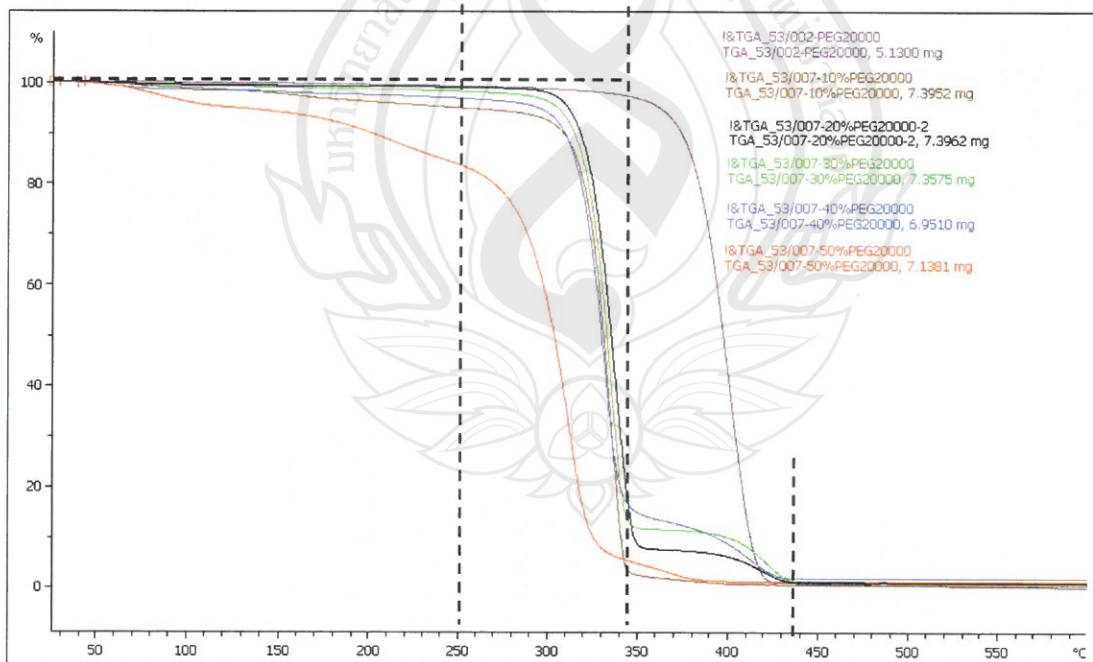
ภาพที่ 4-27 TGA เทอร์โมแกรมของ PEG₈₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ



MAE FAH LUANG UNIVERSITY: METTLER

STAR® SW 9.10

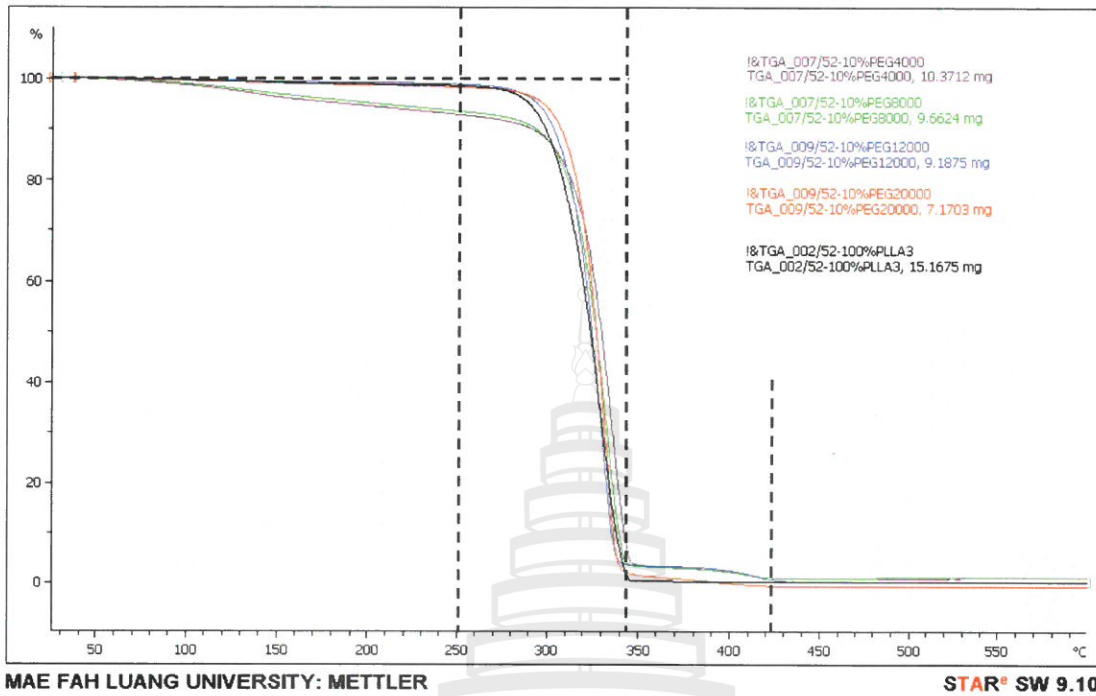
ภาพที่ 4-28 TGA เทอร์โมแกรมของ PEG₁₂₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆ



MAE FAH LUANG UNIVERSITY: METTLER

STAR® SW 9.10

ภาพที่ 4-29 TGA เทอร์โมแกรมของ PEG₂₀₀₀₀ ที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆ



ภาพที่ 4-30 TGA เทอร์โมแกรมของ 10PEG ที่ MW ต่าง ๆ

จากภาพที่ 4-24 และ ภาพที่ 4-25 แสดงเทอร์โมแกรมของ PLA และ PEG ที่น้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ ตามลำดับ จากภาพทั้งสองแสดงให้เห็นว่า PEG มีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่า PLA โดย PEG แสดงการสลายตัวเริ่มที่อุณหภูมิ 290 °C ขณะที่ PLA แสดงการสลายตัวเริ่มที่อุณหภูมิ 250 °C

TGA เทอร์โมแกรมของโคโพลิเมอร์แสดงการสลายตัวด้วยความร้อนเป็น 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของส่วนที่เป็น PLA อยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 250 – 350 °C และในช่วงที่สองเป็นการสลายตัวของส่วนที่เป็น PEG อยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 350 – 400 °C ทั้งนี้แสดงให้เห็นว่าโคโพลิเมอร์มีค่าความเสถียรต่อความร้อนเท่าเทียมกับ PLA

เมื่อวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในแต่ละขั้นนั้น เมื่อปริมาณของ PEG เพิ่มขึ้น (ภาพที่ 4-26 ถึง ภาพที่ 4-29) เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในขั้นตอนแรก (ส่วนของ PLA) นั้นมีค่าลดลง แสดงถึงปริมาณของ PLA ที่ลดลง ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในขั้นที่สอง (ส่วนของ PEG) มีค่าเพิ่มขึ้น สอดคล้องตามเปอร์เซ็นต์ของ PEG ที่เพิ่มขึ้นและเป็นแนวโน้มเดียวกันกับปริมาณสัดส่วนของ PLA:PEG ที่ได้จากการวิเคราะห์ NMR สเปกตรัม

(ตารางที่ 4-1) ในขณะที่ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่ใช้นั้นไม่ส่งผลต่อความเสถียรต่อความร้อนของโคโพลิเมอร์ ยืนยันจากเทอร์โมแกรมในภาพที่ 4-30

ตารางที่ 4-5 ค่าอุณหภูมิและเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก ที่วิเคราะห์จากเทอร์โมแกรมของโพลิเมอร์

โพลิเมอร์	การสลายตัวขั้นที่ 1		การสลายตัวขั้นที่ 2	
	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก
PLA	250.25-345.54	98.43	-	-
PEG ₄₀₀₀	290.67-420.55	95.39	-	-
PEG ₈₀₀₀	290.57-423.35	98.17	-	-
PEG ₁₂₀₀₀	290.52-420.43	96.48	-	-
PEG ₂₀₀₀₀	290.58-538.56	98.73	-	-
10PEG ₄₀₀₀	251.29-347.79	93.41	351.10-401.68	2.35
20PEG ₄₀₀₀	251.47-348.75	94.73	351.88-422.16	6.98
30PEG ₄₀₀₀	252.55-337.30	93.47	340.70-435.11	12.58
40PEG ₄₀₀₀	252.73-338.18	92.24	341.47-455.52	18.14
50PEG ₄₀₀₀	252.70-338.18	92.88	341.41-475.62	24.42
10PEG ₈₀₀₀	251.79-344.59	95.60	348.18-423.51	3.53
20PEG ₈₀₀₀	251.64-345.72	94.08	349.00-423.51	6.52
30PEG ₈₀₀₀	251.80-348.43	90.82	351.32-423.51	6.79
40PEG ₈₀₀₀	251.74-346.41	91.46	349.55-423.51	12.07
50PEG ₈₀₀₀	251.92-346.83	88.50	349.90-423.51	16.04

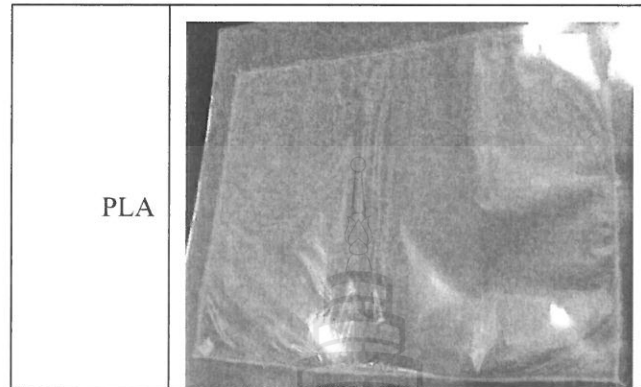
ตารางที่ 4-5 (ต่อ) ค่าอุณหภูมิและเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก ที่วิเคราะห์จากเทอร์โมแกรมของโพลีเมอร์

โพลีเมอร์	การสลายตัวขั้นที่ 1		การสลายตัวขั้นที่ 2	
	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก
10PEG ₁₂₀₀₀	250.12-338.36	98.70	341.56-438.00	3.59
20PEG ₁₂₀₀₀	249.08-339.98	98.73	343.19-428.11	7.67
30PEG ₁₂₀₀₀	249.24-340.42	98.51	343.54-439.56	12.07
40PEG ₁₂₀₀₀	249.02-340.49	97.75	343.55-445.17	17.77
50PEG ₁₂₀₀₀	249.23-340.88	96.16	343.89-497.26	20.97
10PEG ₂₀₀₀₀	250.18-345.83	94.83	348.68-414.95	2.37
20PEG ₂₀₀₀₀	250.25-347.51	98.89	350.67-443.86	7.95
30PEG ₂₀₀₀₀	250.15-344.61	98.07	347.73-452.42	11.74
40PEG ₂₀₀₀₀	250.18-344.87	96.71	347.89-449.53	14.92
50PEG ₂₀₀₀₀	250.40-327.90	83.49	330.87-420.69	7.20

4.4 การขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม

โพลีเมอร์และโคโพลีเมอร์ที่เตรียมได้ ได้นำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มโดยวิธี solution casting ตามหัวข้อ 3.5 จะเห็นได้ว่า โพลีเมอร์ PLA สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้เป็นอย่างดี (ภาพที่ 4-31) ในส่วนของโคโพลีเมอร์ (PLA-co-PEG) นั้น ความสามารถในการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของ PEG และปริมาณสัดส่วนของ PEG โดยพบว่า PEG4000 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้หากใช้ปริมาณสัดส่วน PEG ต่ำนั้นคือ 10% เมื่อเปลี่ยนน้ำหนักโมเลกุลให้สูงขึ้นทำให้โคโพลีเมอร์ที่ได้ สามารถขึ้นเป็นแผ่นฟิล์มได้ดีขึ้นและสามารถเพิ่มปริมาณสัดส่วน PEG ให้สูงขึ้นได้ โดยยังคงสามารถทำเป็นฟิล์มได้ ดังรูปในตารางที่ 4-6 และฟิล์มที่ขึ้นรูปได้ทั้งหมดเป็นฟิล์มใส มีลักษณะใกล้เคียงกับฟิล์มที่ได้จาก PE ที่ใช้กัน

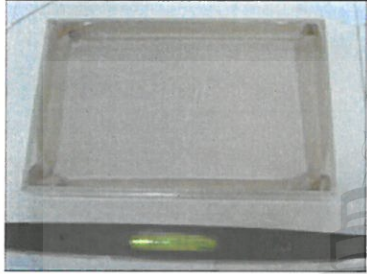


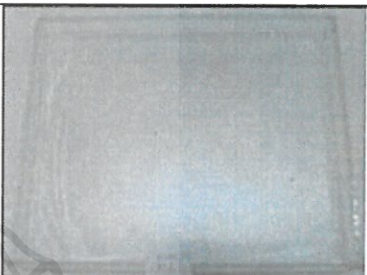




ในทางการค้าทั่วไปในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามจะพบว่าไม่สามารถขึ้นรูปฟิล์มของ 10PEG12000 ได้
ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่มีค่าต่ำดังผลที่แสดงในภาพที่ 4-16




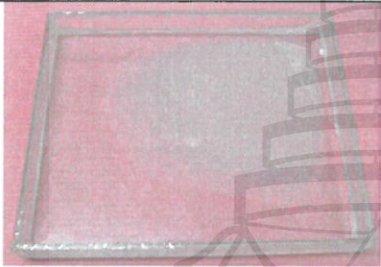
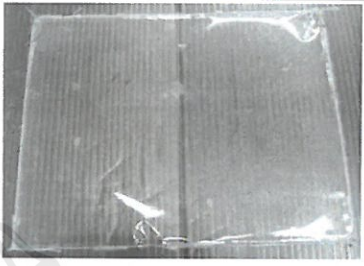



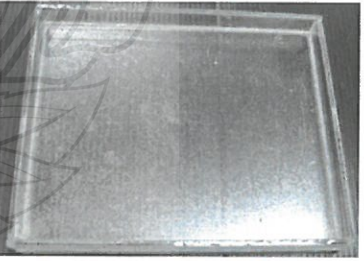
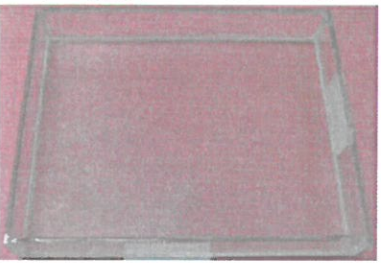

ภาพที่ 4-31 ฟิล์มที่ได้จาก PLA



ตารางที่ 4-6 ผลการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มของโคโพลิเมอร์ (PLA-co-PEG)

โคโพลิเมอร์ (PLA-co-PEG)				
%PEG		PEG4000		PEG8000
10	✓		✓	
20	×		✓	
30	×		✓	
40	×	—	✓	
50	×	—	✓	

ตารางที่ 4-6 (ต่อ) ผลการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มของโคโพลิเมอร์ (PLA-co-PEG)

โคโพลิเมอร์ (PLA-co-PEG)				
%PEG		PEG12000		PEG20000
10	×		✓	
20	✓		✓	
30	✓		✓	
40	✓		✓	
50	✓		✓	

4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มโพลีเมอร์

การวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ผลิตได้ ทำโดยนำแผ่นฟิล์มโพลีเมอร์ที่เตรียมได้ในข้อ 3.5 มาเตรียมแผ่นฟิล์มตัวอย่างดังหัวข้อ 3.6 แล้วนำมาทดสอบคุณสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal mechanical testing machine (UTM) ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มพบว่าฟิล์มที่ขึ้นรูปได้ไม่สามารถนำมาวิเคราะห์สมบัติเชิงกลได้ทั้งหมด เนื่องจากฟิล์มมีคุณสมบัติไม่ดีพอ เช่นขาดได้ง่าย โดยไม่ต้องใช้แรงมาก

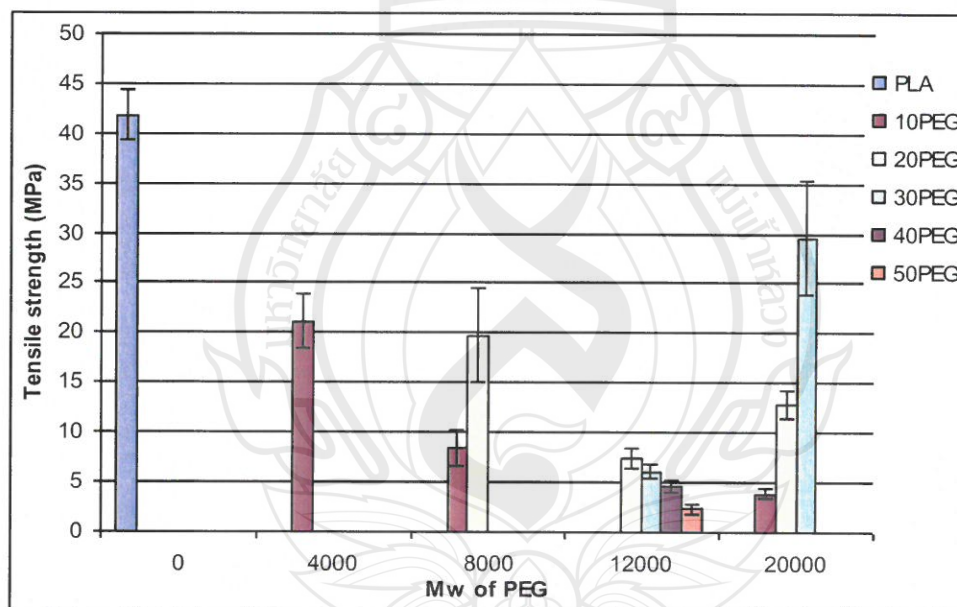
ผลการวิเคราะห์ของฟิล์มที่สามารถจะทดสอบได้ทั้งหมดแสดงในตารางที่ 4-7

ตารางที่ 4-7 สมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA-co-PEG ที่ PEG น้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนต่างๆ เปรียบเทียบกับ PP และ PE

โพลีเมอร์	ความหนา (มม.)	TS (MPa)	%EB	YM (MPa)
PLA	0.028	41.85 ± 2.50	3.04 ± 0.69	4337.23 ± 382.60
10PEG ₄₀₀₀	0.028	21.18 ± 2.80	1.43 ± 0.22	3626.13 ± 257.01
10PEG ₈₀₀₀	0.045	8.35 ± 1.80	0.76 ± 0.20	2200.92 ± 602.61
20PEG ₈₀₀₀	0.028	19.75 ± 4.76	1.88 ± 0.32	2680.42 ± 457.83
20PEG ₁₂₀₀₀	0.027	7.45 ± 1.05	5.08 ± 1.59	243.97 ± 27.68
30PEG ₁₂₀₀₀	0.033	6.04 ± 0.70	5.29 ± 1.23	220.63 ± 31.69
40PEG ₁₂₀₀₀	0.031	4.52 ± 0.60	3.94 ± 0.88	172.78 ± 9.05
50PEG ₁₂₀₀₀	0.030	2.36 ± 0.51	1.95 ± 0.42	156.46 ± 12.15
10PEG ₂₀₀₀₀	0.026	3.91 ± 0.43	10.61 ± 0.64	1353.72 ± 91.90
20PEG ₂₀₀₀₀	0.029	12.81 ± 1.36	8.16 ± 0.37	1449.26 ± 50.99
30PEG ₂₀₀₀₀	0.025	29.61 ± 5.67	3.89 ± 0.40	1264.39 ± 54.24
PE	0.03	26.74 ± 4.81	263.40 ± 43.05	1312.38 ± 86.99
PP	0.01	14.87 ± 3.48	451.57 ± 42.86	787.18 ± 58.23

สมบัติเชิงกลที่ต้องการของฟิล์มพลาสติกที่ได้จากโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA คือควรจะมีค่า tensile strength (TS) ใกล้เคียงกันไม่ต่ำกว่า TS ของ PLA มากนัก ค่า Young's modulus (YM) ของโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG ควรมีค่าลดลงและค่า %Elongation at break (%EB) ควรจะมีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นการแสดงถึงความยืดหยุ่นของฟิล์มที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA

ผลการทดลองในงานวิจัยนี้ ตามตารางที่ 4-7 พบว่าค่าที่วัดได้มีแนวโน้มที่ไม่ชัดเจน เช่นเดียวกับผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ และค่าที่ได้จากการวัดยังมีความคลาดเคลื่อนสูงอีกด้วย ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากการขึ้นรูปเป็นฟิล์มโดยใช้วิธี solution casting นั้น อาจทำให้แผ่นฟิล์มที่ได้มีคุณสมบัติไม่สม่ำเสมอเนื่องจากการปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยไปเอง ไม่มีการใช้แรงกด อาจจะทำให้แผ่นฟิล์มมีฟองอากาศเล็ก ๆ ที่มองไม่เห็นอยู่ได้

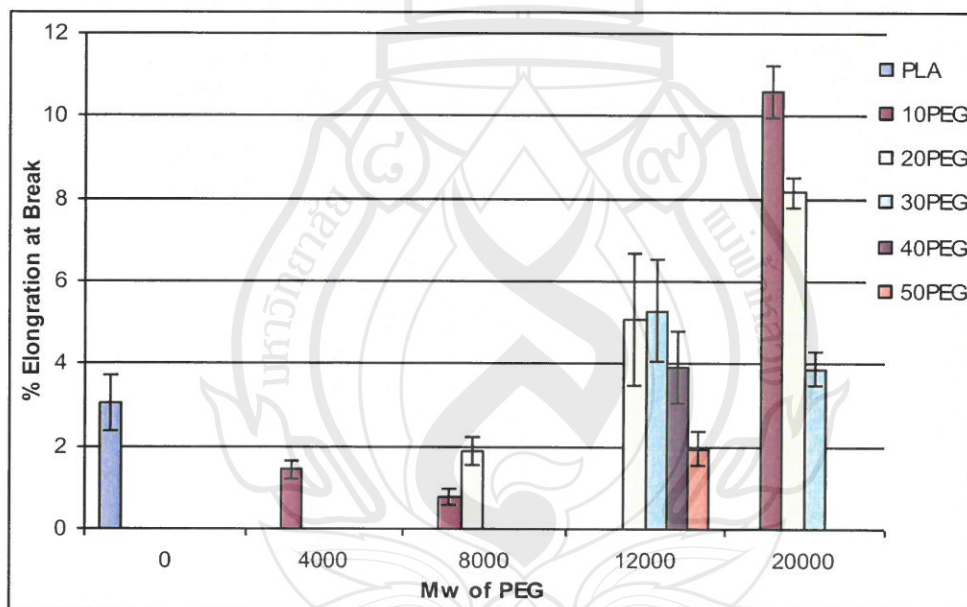


ภาพที่ 4-32 แผนภูมิแสดงผล Tensile strength ของ โพลิเมอร์และโคโพลิเมอร์

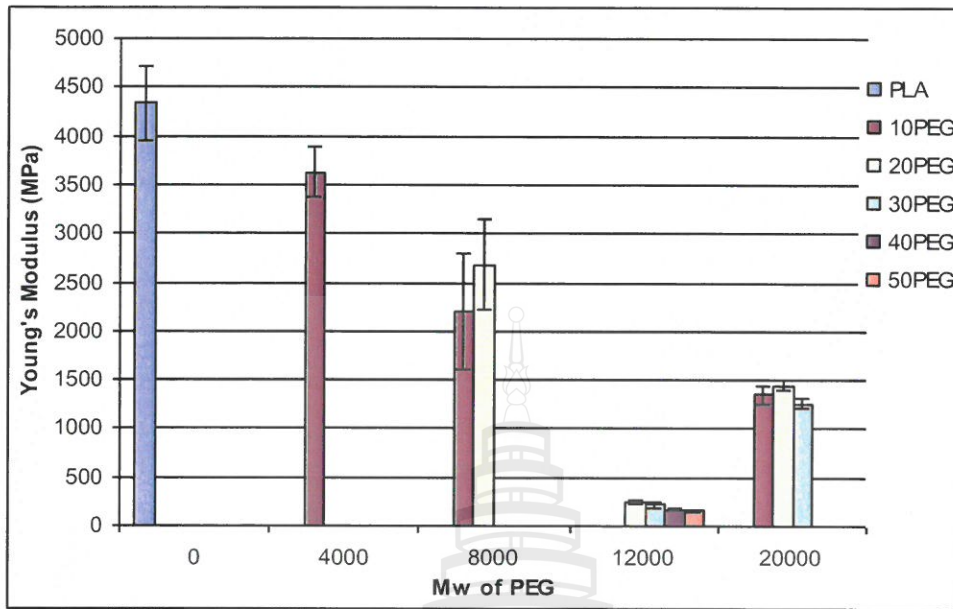
เมื่อนำค่าที่วิเคราะห์ได้มาสร้างเป็นแผนภูมิเปรียบเทียบดังภาพที่ 4-32 ถึง ภาพที่ 4-34 ผลการทดลองที่ได้พอที่แสดงได้ว่า โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG มีค่า tensile strength ต่ำกว่า PLA ทั้งหมด (ภาพที่ 4-32) แต่ผลการทดลองไม่สามารถสรุปแนวโน้มของผลจากปริมาณและน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่ใช้ได้ ค่า Young's modulus ของโคโพลิเมอร์นั้นก็ให้ผลในแนวเดียวกับค่า

tensile strength (ภาพที่ 4-34) สำหรับค่า %Elongation at break นั้น โคลิโพลิเมอร์ PLA-co-PEG แสดงค่าที่สูงกว่า มี PLA เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เป็น 12000 และ 20000 (ภาพที่ 4-33)

จากการวิเคราะห์ผลที่ได้ในงานวิจัยนี้ทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าโคลิโพลิเมอร์ PLA-co-PEG นั้นมีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นได้หากน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณของ PEG เหมาะสม ซึ่งในงานวิจัยนี้ ค่าที่ดีที่สุดนั้นอยู่ที่น้ำหนักโมเลกุล PEG 20000 ปริมาณ PEG ที่ใช้อยู่ในช่วง 20 -30 เปอร์เซ็นต์ ค่า tensile strength และ Young's modulus เปรียบเทียบได้กับฟิล์ม PE และ PP ที่มีขายตามท้องตลาด แต่ค่า %Elongation at break ยังต่ำกว่าฟิล์มทั้งสองมาก



ภาพที่ 4-33 แผนภูมิแสดงผล %Elongation at break ของ โพลิเมอร์และโคลิโพลิเมอร์



ภาพที่ 4-34 แผนภูมิแสดงผล Young's modulus ของ โพลิเมอร์ และโคโพลิเมอร์



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยทั้งหมดสามารถสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG ได้ โดยยืนยันผลได้จาก NMR สเปกตรัม โดยพบว่าน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณของ PEG มีผลต่อการสังเคราะห์โพลิเมอร์ และสมบัติของโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ หากน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่ำ จะต้องใช้ปริมาณของ PEG ที่เปอร์เซ็นต์ต่ำ จึงจะสามารถนำโคโพลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ น้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นของ PEG ส่งผลให้สามารถสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ที่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ โดยใช้ปริมาณของ PEG ที่เปอร์เซ็นต์สูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้ พบว่าโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 20000 ปริมาณที่เติม 20 – 30 เปอร์เซ็นต์ ให้ผลดีที่สุด เนื่องจากสามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ดี สัดส่วน PLA:PEG ในโคโพลิเมอร์ใกล้เคียงกับสัดส่วนเริ่มต้นก่อนทำปฏิกิริยา ผลจาก DSC แสดง T_m ที่ตำแหน่งเดียว ยืนยันถึงการเกิดเป็นโคโพลิเมอร์ นอกจากนี้ยังสามารถทนความร้อนได้เท่าเทียมกับ PLA และมีคุณสมบัติเชิงกลที่ตามที่ต้องการมากที่สุด

อย่างไรก็ตาม การวิจัยนี้ไม่สามารถยืนยันผลน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ เนื่องจากวิธีที่ใช้ในการหาน้ำหนักโมเลกุลเป็นการหาค่าความหนืดจากสารละลายโพลิเมอร์ และต้องใช้ค่าคงที่ของ PLA ในการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์ PLA-co-PEG ทำให้ผลที่ได้ อาจมีความคลาดเคลื่อนมาก

ข้อเสนอแนะในการทำวิจัยต่อไปได้แก่ ในขั้นตอนการสังเคราะห์โพลิเมอร์และสังเคราะห์โคโพลิเมอร์นั้น จะต้องมีการควบคุมสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่การควบคุมความชื้น การควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นอย่างดี เนื่องจากเป็นกระบวนการที่สำคัญในการกำหนดคุณภาพของโพลิเมอร์และโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ในการวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษากระบวนการในการเกิดโคโพลิเมอร์ระหว่างแลคไทด์และ PEG อย่างลึกซึ้ง ซึ่งเป็นจุดที่น่าสนใจในการทำวิจัยต่อไปเพื่อจะสามารถอธิบายถึงผลของน้ำหนัก

โมเลกุลและปริมาณของ PEG ที่ใช้ได้ชัดเจนขึ้น นอกจากนี้อาจจะต้องใช้วิธีวิเคราะห์หาค่าน้ำหนักโมเลกุลของโคโพลิเมอร์เป็นวิธีอื่น เพื่อให้ผลที่ชัดเจน อันจะนำไปสู่การวิเคราะห์เปรียบเทียบสมบัติของโพลิเมอร์ได้ดีขึ้น

ในการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มนั้นอาจจะต้องศึกษาการขึ้นรูปด้วยวิธีอื่นเช่นการขึ้นรูปด้วยความร้อนและใช้แรงอัด อาจจะทำให้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติสม่ำเสมอมากขึ้นแต่อย่างไรก็ดีอาจจะต้องใช้แรงอัดสูงเพื่อให้ได้ฟิล์มบางตามที่ต้องการ



บรรณานุกรม

- กัญญรัตน์ สุทธภักดี (2546). การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารประกอบออร์กาโนทินบางตัวที่ใช้เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนชัน-อินเซอร์ชัน ในการเกิดโพลิเมอร์แบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์. วิทยานิพนธ์. ภาควิชาเคมี. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- แม่น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม, (2533). หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพมหานคร, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Bechtold, K., M. A. Hillmyer, et al. (2001). "Perfectly alternating copolymer of lactic acid and ethylene oxide as a plasticizing agent for polylactide." Macromolecules 34(25): 8641-8648.
- Bosiers, L. and S. Engelmann (2003). "Thermoformed packaging made of PLA." Kunststoffe-Plast Europe 93(12): 48-+.
- Cassidy, P. E. (1980). Thermally Stable Polymers. New York, Marcel Dekker Inc.
- Holland, S. J., B. J. Tighe, et al. (1986). "Polymer for biodegradable medical devices. 1. The potential of polyesters as controlled macromolecular release systems." Journal of Controlled Release 4: 155-180.
- Hu, Y., M. Rogunova, et al. (2003). "Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity." Polymer 44(19): 5701-5710.
- Jacobsen, S., H.-G. Fritz, et al. (2000). "New developments on the ring opening polymerisation of polylactide." Industrial Crops and Products 11(2-3): 265-275.
- K. J. Zhu, L. X., Yang Shilin, (1990). "Preparation, characterization, and properties of polylactide (PLA)-poly(ethylene glycol) (PEG) copolymers: A potential drug carrier." Journal of Applied Polymer Science 39(1): 1-9.
- Kim, H. W., H. H. Lee, et al. (2006). "Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapatite/poly(lactic acid) for bone regeneration." Journal of Biomedical Materials Research Part A 79A(3): 643-649.
- Kroschwite, J. O. (1986). Biomaterials and Medical Application. USA, John Wiley & Son.
- Kulinski, Z., E. Piorkowska, et al. (2006). "Plasticization of poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)." Biomacromolecules 7(7): 2128-2135.

- Lee, S. H., Z. P. Zhang, et al. (2007). "Nanoparticles of poly(lactide) - Tocopheryl polyethylene glycol succinate (PLA-TPGS) copolymers for protein drug delivery." Biomaterials 28(11): 2041-2050.
- Lee, W. C., Y. C. Li, et al. (2006). "Amphiphilic poly(D,L-lactic acid)/poly(ethylene glycol)/poly(D,L-lactic acid) nanogels for controlled release of hydrophobic drugs." Macromolecular Bioscience 6(10): 846-854.
- Ljungberg, I. and B. Wesslen (2004). "Thermomechanical film properties and aging of blends of poly(lactic acid) and malonate oligomers." Journal of Applied Polymer Science 94(5): 2140-2149.
- Ljungberg, N. and B. Wesslen (2003). "Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging." Polymer 44(25): 7679-7688.
- Ljungberg, N. and B. Wesslen (2005). "Preparation and properties of plasticized poly(lactic acid) films." Biomacromolecules 6(3): 1789-1796.
- Molloy, R. and N. Molloy (1998). Polymer Chemistry Laboratory I. Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University.
- Narayanan, N., P. K. Roychoudhury, et al. (2004). "L (+)lactic acid fermentation and its product polymerization." Electronic Journal of Biotechnology 7(2): 167-U2.
- Perepelkin, K. E. (2002). "Polylactide fibres: Fabrication, properties, use, prospects. a review." Fibre Chemistry 34(2): 85-100.
- Piorkowska, E., Z. Kulinski, et al. (2006). "Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)." Polymer 47(20): 7178-7188.
- Ren, J., H. Y. Hong, et al. (2006). "Preparation and characterization of magnetic PLA-PEG composite nanoparticles for drug targeting." Reactive & Functional Polymers 66(9): 944-951.
- Sandler, S. R., W. Karo, et al. (1998). Polymer Synthesis and Characterization. New York, Academic Press Inc.
- Shalaby, S. W. (1994). Biomedical Polymer. New York, Carl Hanser Verlag.
- Zhang, J. F. and X. Z. Sun (2004). "Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/starch blends with dioctyl maleate." Journal of Applied Polymer Science 94(4): 1697-1704.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก การคำนวณค่าปริมาตรของโมโนเมอร์แลคไทด์

การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของสารประกอบอินทรีย์ โดยเทคนิค DSC ใช้พื้นฐานที่ว่า ปริมาณของสิ่งปลอมปนเพียงเล็กน้อย มีผลทำให้ช่วงของการหลอมตัวกว้างขึ้น และอุณหภูมิของการหลอมตัว (T_m) ต่ำกว่าจุดหลอมตัวของสารที่มีความบริสุทธิ์สูงมากๆ (T_0) ดังนั้น ถ้าสารมีสิ่งปลอมปนอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน จะมีพีคของการหลอมตัว และอุณหภูมิของการหลอมตัวที่วิเคราะห์โดย DSC แตกต่างกัน

ในการหาค่าเกี่ยวกับปริมาณของสิ่งปลอมปนของสารอินทรีย์ จะพิจารณาจาก พีคของ อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และความร้อนในการหลอมเหลว (ΔH_m) ที่ได้จากพีคของ DSC ซึ่งเป็นการตรวจวัดปริมาณของพลังงานที่ถูกดูดกลืนเข้าไป หรือถูกปลดปล่อยออกมาโดยสารตัวอย่าง (dq/dt) โดยตรง ซึ่งสามารถแสดงโดยสมการ ดังนี้

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

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

$\frac{dq}{dT_s}$ = ความจุความร้อนของสารตัวอย่างหรือพลังงานที่ต้องการเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความร้อน (J/°C)

โดยเทอมของความจุความร้อนในสมการ (1) จะให้ข้อมูลที่มีความสำคัญเกี่ยวกับลักษณะพีคของอุณหภูมิหลอมเหลว

จากสมการ Van't Hoff ที่อธิบายว่า อัตราการหลอมตัวของสารประกอบเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของสาร จะทำให้ได้ความสัมพันธ์ของความร้อนที่ไหลเข้าไปยังสารตัวอย่างหรือความร้อนที่ไหลออกมาจากสารตัวอย่าง 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 = ค่าคงที่ของแก๊สเท่ากับ 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 PLA และ PLA-co-PEG

1. การสังเคราะห์ PLA ปริมาณ 10 กรัม (PLA มี Mw = 144.14)

ต้องการ 10 กรัม	$1 \times 10 = 10$ กรัม			
คิดเป็น mol %	$10/144.14$	=	0.0694 mole	
ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)				
คือ ในโพลิเมอร์ 100 mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่		0.1 mole	
ถ้า ในโพลิเมอร์ 0.0694 mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่		$\frac{0.0694 \times 0.1}{100}$	
			6.9377×10^{-5} mole	
ทำให้เป็นกรัมโดย	$(6.9377 \times 10^{-5}) \times 405.1$	=	0.0281 กรัม	
ดังนั้น ใช้ LL = 10 กรัม	$\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0281$ กรัม			

2. การสังเคราะห์ PLA-co-PEG ปริมาณ 10 กรัม (MW PEG = 44, Lactide = 144.14)

อัตราส่วน Lactide:PEG คือ 9:1

	Lactide	:	PEG	
	$9 \times 144.14 = 1297.26$	+	$1 \times 44 = 44$	รวม 1341.26
ต้องการ 10 กรัม	$\frac{1297.26 \times 10}{1341.26}$:	$\frac{44 \times 10}{1341.26}$	
	9.6719	:	0.3281	กรัม
คิดเป็น mol	$9.6719/144.14 = 0.0671$	+	$0.3281/44 = 0.0075$	รวม 0.0746

ใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.1 %mol ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 405.1)				
คือ ในโพลิเมอร์ 100 mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่		0.1 mole	
ถ้า ในโพลิเมอร์ 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 Lactide = 9.6719 กรัม PEG = 0.3281 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0302$ กรัม

อัตราส่วน Lactide:PEG คือ 8:2

	Lactide	:	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 ในโพลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่		0.1 mole
ถ้า ในโพลิเมอร์ 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 Lactide = 9.2909 กรัม PEG = 0.7090 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0326$ กรัม

อัตราส่วน Lactide:PEG คือ 7:3

	Lactide	:	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 ในโพลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่		0.1 mole
ถ้า ในโพลิเมอร์ 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 Lactide = 8.8431 กรัม PEG = 1.1569 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0355$ กรัม

อัตราส่วน Lactide:PEG คือ 6:4

	Lactide	:	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 ในโพลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	0.1 mole
ถ้า ในโพลิเมอร์ 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 Lactide = 8.3091 กรัม PEG = 1.6909 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0389$ กรัม

อัตราส่วน Lactide:PEG คือ 5:5

	Lactide	:	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)

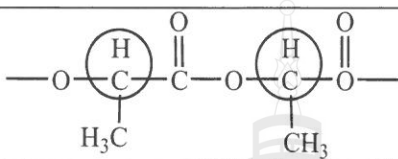
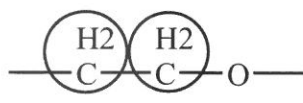
คือ ในโพลิเมอร์ 100	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	0.1 mole
ถ้า ในโพลิเมอร์ 0.1064	mole	มี $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ อยู่	$\frac{0.1064 \times 0.1}{100}$
			10.64×10^{-5} mole

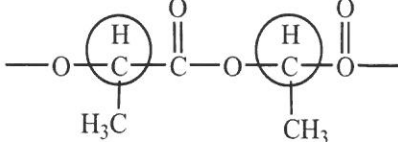
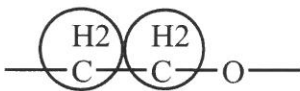
ทำให้เป็นกรัมโดย $(10.64 \times 10^{-5}) \times 405.1 = 0.0431$ กรัม

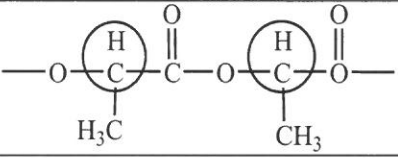
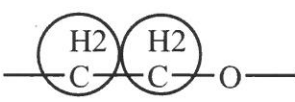
ดังนั้น ใช้ Lactide = 7.6613 กรัม PEG = 2.3387 กรัม และ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 0.0431$ กรัม

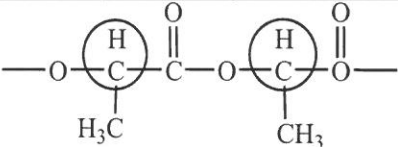
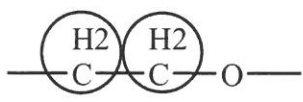
ภาคผนวก ก การคำนวณหาองค์ประกอบของ PLA-co-PEG

จากสเปกตรัมของโคโพลิเมอร์ (PLA-co-PEG) นำข้อมูลพีคที่ตำแหน่ง a และ c มาพิจารณาหาปริมาณของ PLA : PEG ได้ดังตารางต่อไปนี้

	PLA	PEG
20PEG ₄₀₀₀		
Relative peak intensity	100	53.52
Intensity/proton	100/2 = 50	53.52/4 = 13.38
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+13.38)] \times 100 = 78.89$	$[13.38/(50+13.38)] \times 100 = 21.11$
10PEG ₈₀₀₀		
Relative peak intensity	100	5.50
Intensity/proton	100/2 = 50	5.50/4 = 1.38
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+1.38)] \times 100 = 97.32$	$[1.38/(50+1.38)] \times 100 = 2.68$
20PEG ₈₀₀₀		
Relative peak intensity	100	34.00
Intensity/proton	100/2 = 50	34.00/4 = 8.50
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+8.50)] \times 100 = 85.47$	$[8.50/(50+8.50)] \times 100 = 14.53$
30PEG ₈₀₀₀		
Relative peak intensity	100	80.84
Intensity/proton	100/2 = 50	80.84/4 = 20.21
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+20.21)] \times 100 = 71.21$	$[20.21/(50+20.21)] \times 100 = 28.79$

	PLA	PEG
40PEG ₈₀₀₀		
Relative peak intensity	100	105.80
Intensity/proton	100/2 = 50	105.80/4 = 26.45
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+26.45)] \times 100 = 65.40$	$[26.45/(50+26.45)] \times 100 = 34.60$
50PEG ₈₀₀₀		
Relative peak intensity	100	145.58
Intensity/proton	100/2 = 50	145.58/4 = 36.40
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+36.40)] \times 100 = 57.87$	$[36.40/(50+36.40)] \times 100 = 42.13$
10PEG ₁₂₀₀₀		
Relative peak intensity	100	25.25
Intensity/proton	100/2 = 50	25.25/4 = 6.31
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+6.31)] \times 100 = 88.79$	$[6.31/(50+6.31)] \times 100 = 11.21$
20PEG ₁₂₀₀₀		
Relative peak intensity	100	47.78
Intensity/proton	100/2 = 50	47.78/4 = 11.95
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+11.95)] \times 100 = 80.71$	$[11.95/(50+11.95)] \times 100 = 19.29$
30PEG ₁₂₀₀₀		
Relative peak intensity	100	88.83
Intensity/proton	100/2 = 50	88.83/4 = 22.21
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+22.21)] \times 100 = 69.24$	$[22.21/(50+22.21)] \times 100 = 30.76$

	PLA	PEG
40PEG ₁₂₀₀₀		
Relative peak intensity	100	136.57
Intensity/proton	100/2 = 50	136.57/4 = 34.14
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+34.14)] \times 100 = 59.42$	$[34.14/(50+34.14)] \times 100 = 40.58$
50PEG ₁₂₀₀₀		
Relative peak intensity	100	164.82
Intensity/proton	100/2 = 50	164.82/4 = 41.21
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+41.21)] \times 100 = 54.82$	$[41.21/(50+41.21)] \times 100 = 45.18$
10PEG ₂₀₀₀₀		
Relative peak intensity	100	22.67
Intensity/proton	100/2 = 50	22.67/4 = 5.67
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+5.67)] \times 100 = 89.81$	$[5.67/(50+5.67)] \times 100 = 10.19$
20PEG ₂₀₀₀₀		
Relative peak intensity	100	49.93
Intensity/proton	100/2 = 50	49.93/4 = 12.48
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+12.48)] \times 100 = 80.03$	$[12.48/(50+12.48)] \times 100 = 19.97$
30PEG ₂₀₀₀₀		
Relative peak intensity	100	88.48
Intensity/proton	100/2 = 50	88.48/4 = 22.12
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+22.12)] \times 100 = 69.33$	$[22.12/(50+22.12)] \times 100 = 30.67$

	PLA	PEG
40PEG ₂₀₀₀₀		
Relative peak intensity	100	107.81
Intensity/proton	100/2 = 50	107.81/4 = 26.95
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+26.95)] \times 100 = 64.98$	$[26.95/(50+26.95)] \times 100 = 35.02$
50PEG ₂₀₀₀₀		
Relative peak intensity	100	32.66
Intensity/proton	100/2 = 50	32.66/4 = 8.17
คิดเป็นร้อยละ	$[50/(50+8.17)] \times 100 = 85.95$	$[8.17/(50+8.17)] \times 100 = 14.05$



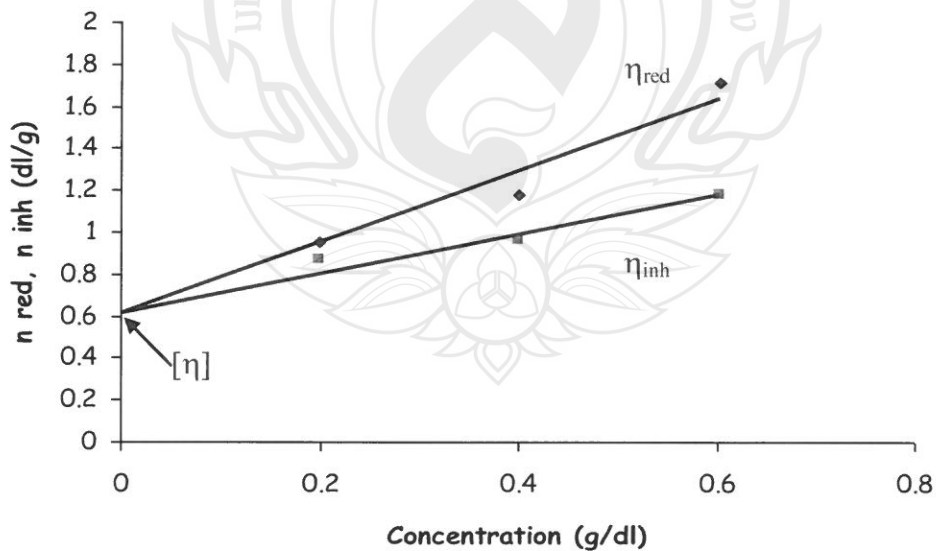
ภาคผนวก ข้อมูลการคำนวณ และกราฟความหนืดของโพลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์

ผลการทดลอง และผลการคำนวณค่าความหนืดต่างๆ ของ PLA ที่ได้จากการสังเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 1 และภาพที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLA 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 $[\eta]$ ดังภาพที่ 1

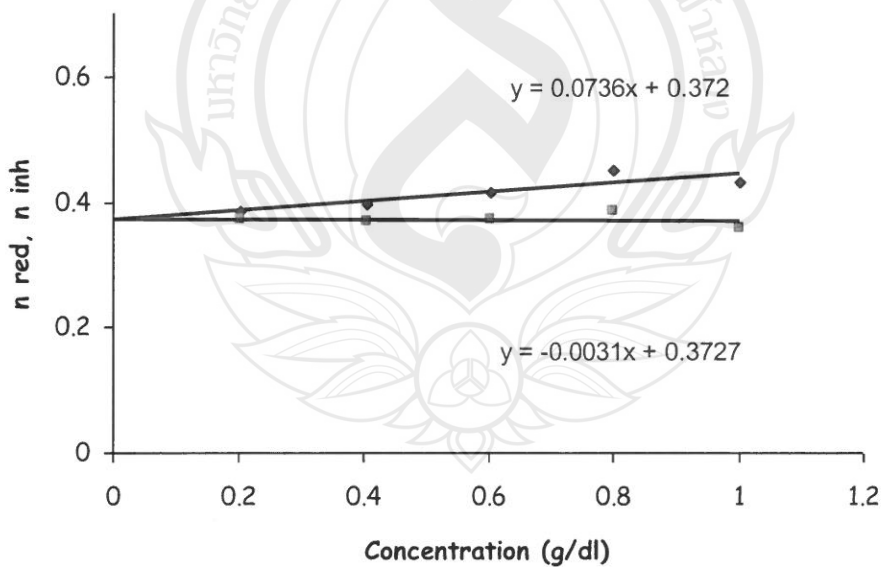


ภาพที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLA

ผลการทดลอง และผลการคำนวณค่าความหนืดต่างๆ ของ PLA-co-PEG ที่ได้จากการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 2 ถึงตารางที่ 16 และภาพที่ 2 ถึงภาพที่ 16

ตารางที่ 2 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 10PEG₄₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

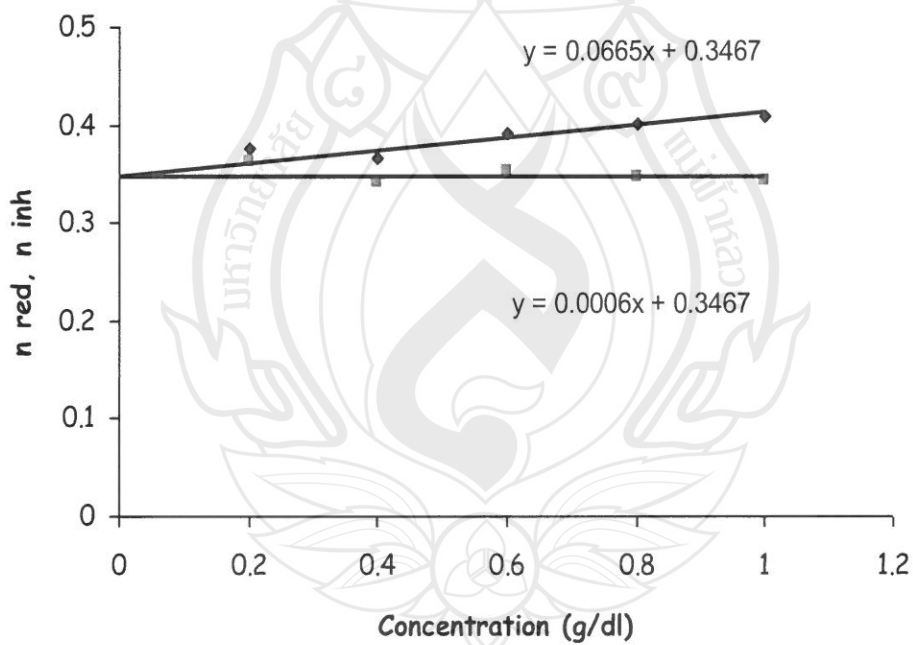
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 153.9$	-	-	-	-
0.2036	165.4	1.078	0.0784	0.3849	0.3705
0.4036	177.4	1.160	0.1604	0.3974	0.3686
0.6016	190.6	1.250	0.2501	0.4158	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



ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 10PEG₄₀₀₀

ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 10PEG₈₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

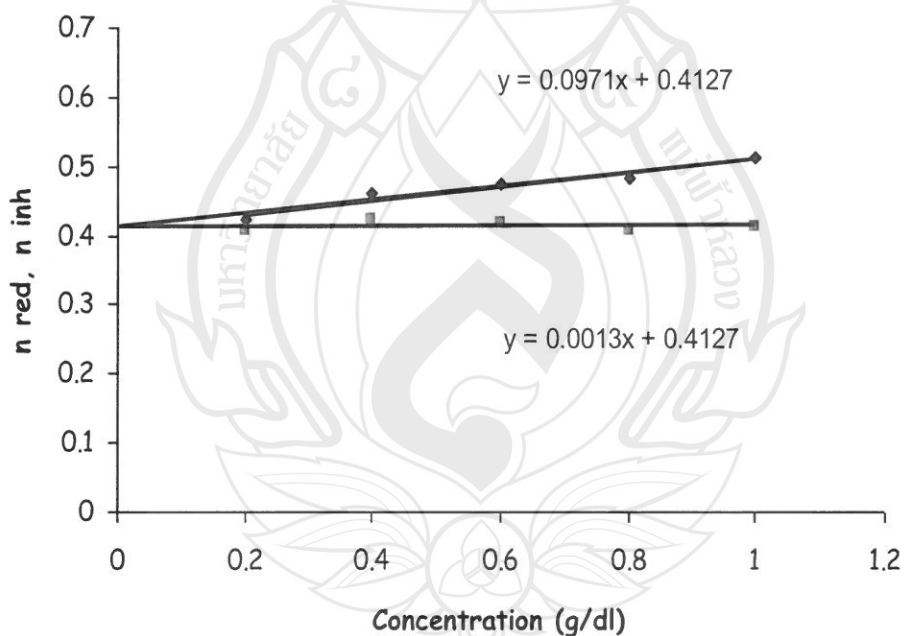
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln\eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 131.5$	-	-	-	-
0.2012	140.6	1.076	0.0756	0.3760	0.3624
0.4004	149.2	1.147	0.1466	0.3661	0.3416
0.6000	160.1	1.235	0.2350	0.3916	0.3518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



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 10PEG₈₀₀₀

ตารางที่ 4 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 20PEG₈₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

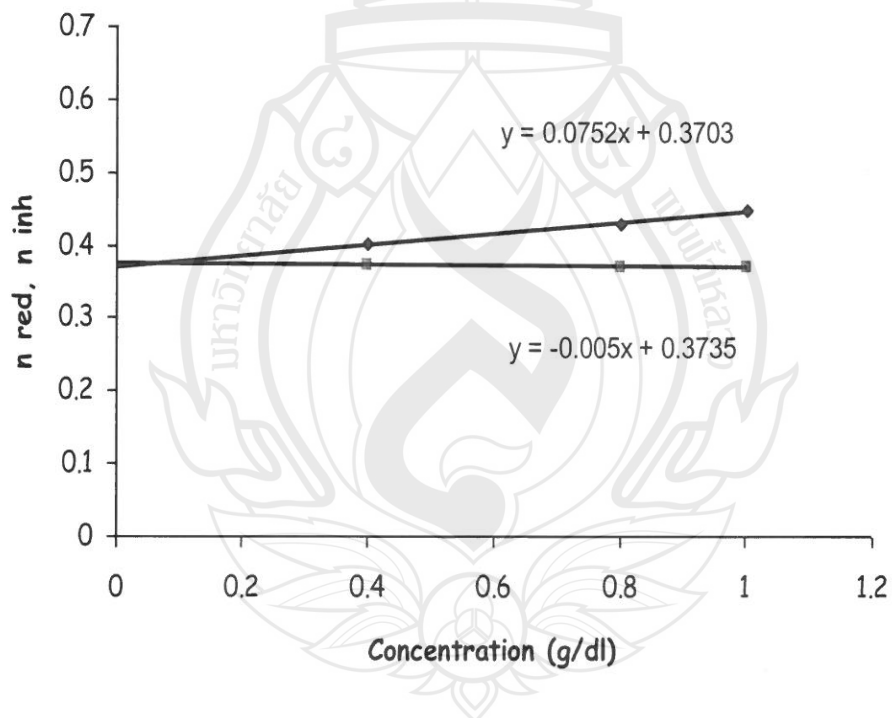
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 131.5$	-	-	-	-
0.1996	141.7	1.085	0.0847	0.4243	0.4073
0.4004	153.9	1.185	0.1849	0.4619	0.4238
0.6008	166.2	1.285	0.2845	0.4736	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



ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 20PEG₈₀₀₀

ตารางที่ 5 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 30PEG₈₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

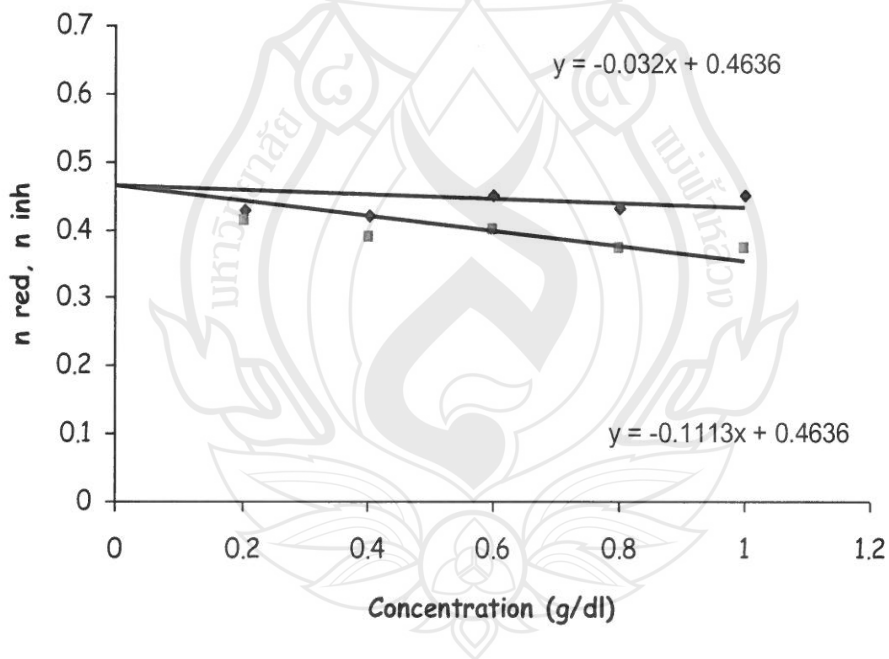
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 134.9$	-	-	-	-
0.4000	154.9	1.160	0.1604	0.4011	0.3720
0.7996	178.0	1.342	0.3424	0.4282	0.3683
1.0008	191.5	1.447	0.4473	0.4470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



ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 30PEG₈₀₀₀

ตารางที่ 6 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 40PEG₈₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1 °C

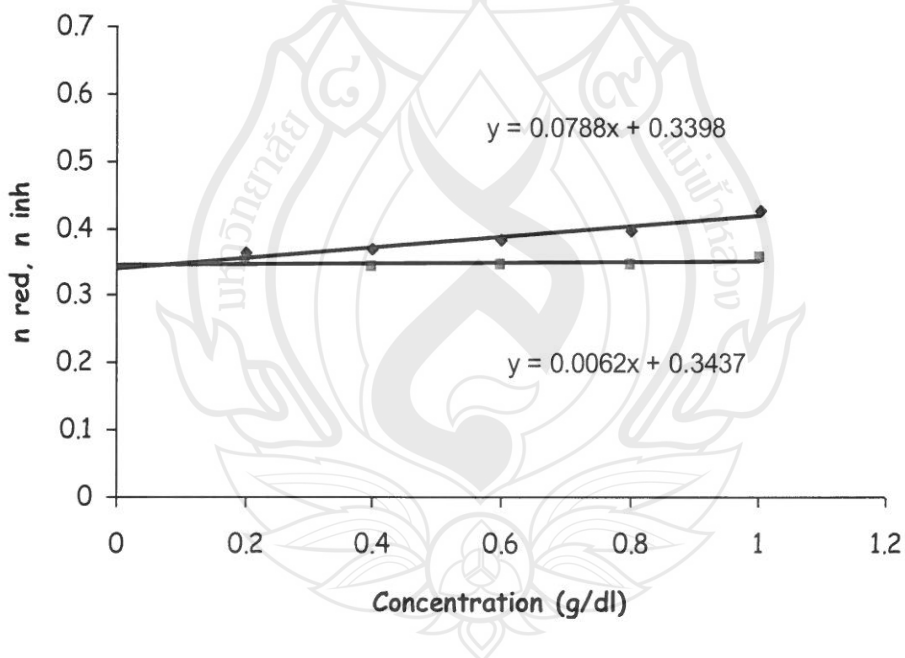
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 134.0$	-	-	-	-
0.2024	144.7	1.087	0.0869	0.4292	0.4116
0.4020	154.9	1.1688	0.1688	0.4198	0.3879
0.6012	167.8	1.271	0.2713	0.4513	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



ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 40PEG₈₀₀₀

ตารางที่ 7 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 50PEG₈₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

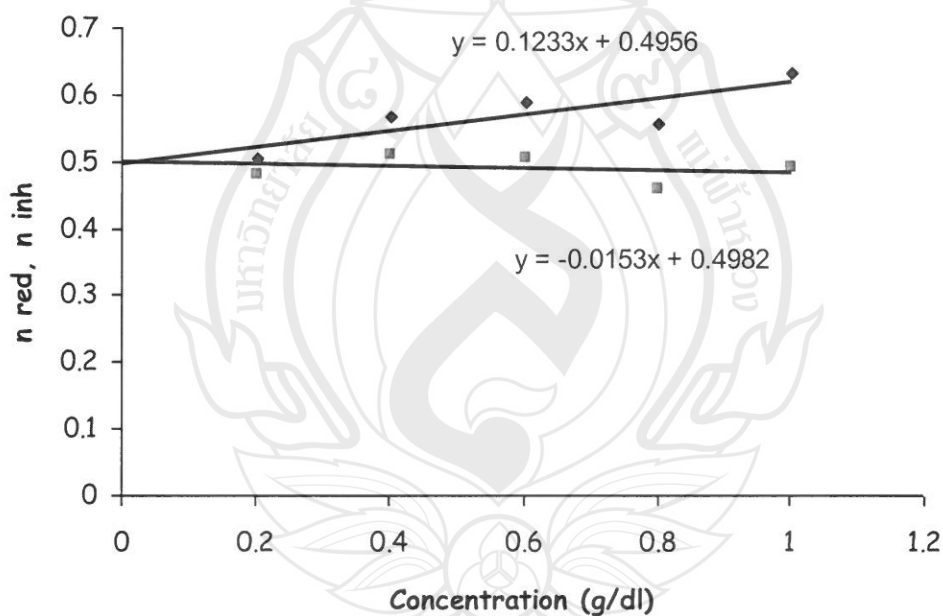
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 130.6$	-	-	-	-
0.2016	139.3	1.073	0.0731	0.3625	0.3499
0.3996	148.2	1.147	0.1469	0.3677	0.3431
0.6000	158.2	1.229	0.2294	0.3823	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



ภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 50PEG₈₀₀₀

ตารางที่ 8 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 10PEG₁₂₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

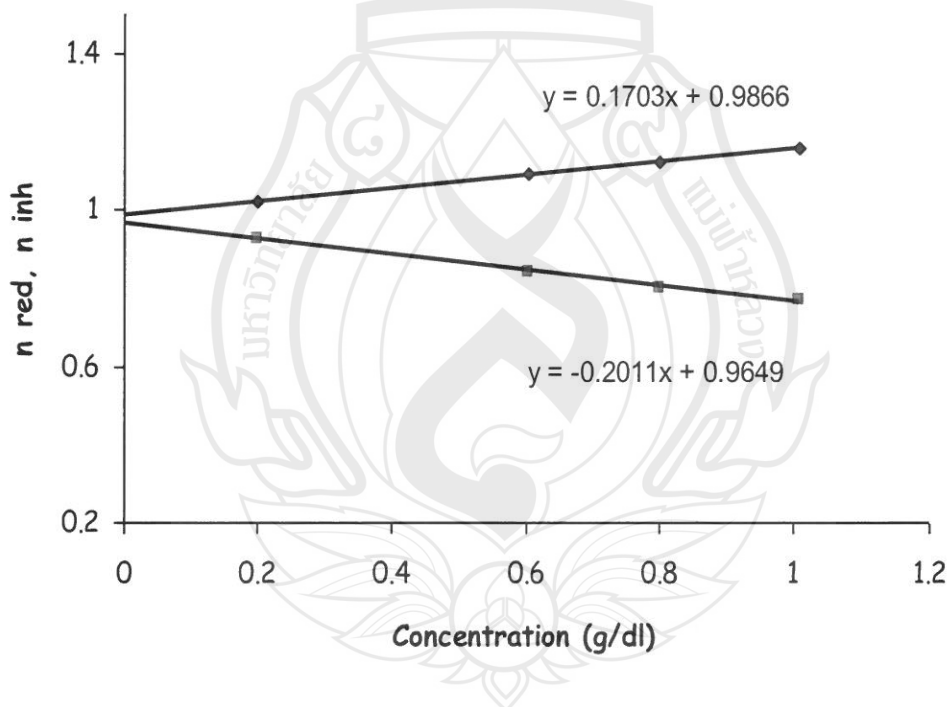
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 368.2$	-	-	-	-
0.2008	375.3	1.020	0.0197	0.0982	0.0973
0.4000	381.8	1.038	0.0378	0.0945	0.0927
0.6000	388.4	1.056	0.0560	0.0934	0.0909
0.8000	400.2	1.089	0.0888	0.1110	0.1063
1.0000	450.3	1.227	0.2274	0.2274	0.2049



ภาพที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 10PEG₁₂₀₀₀

ตารางที่ 9 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 20PEG₁₂₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25 ± 0.1°C

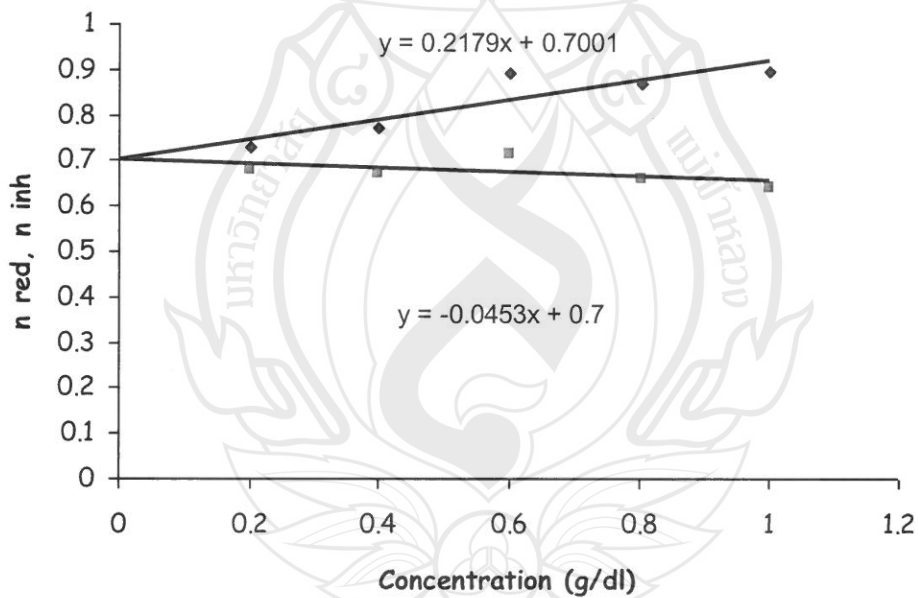
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 375.4$	-	-	-	-
0.2004	450.6	1.204	0.2044	1.0199	0.9280
0.6032	618.3	1.658	0.6579	1.0906	0.8381
0.8000	708.0	1.899	0.8989	1.1235	0.8015
1.0060	806.4	2.164	1.1636	1.1567	0.7672



ภาพที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 20PEG₁₂₀₀₀

ตารางที่ 10 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 30PEG₁₂₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25±0.1°C

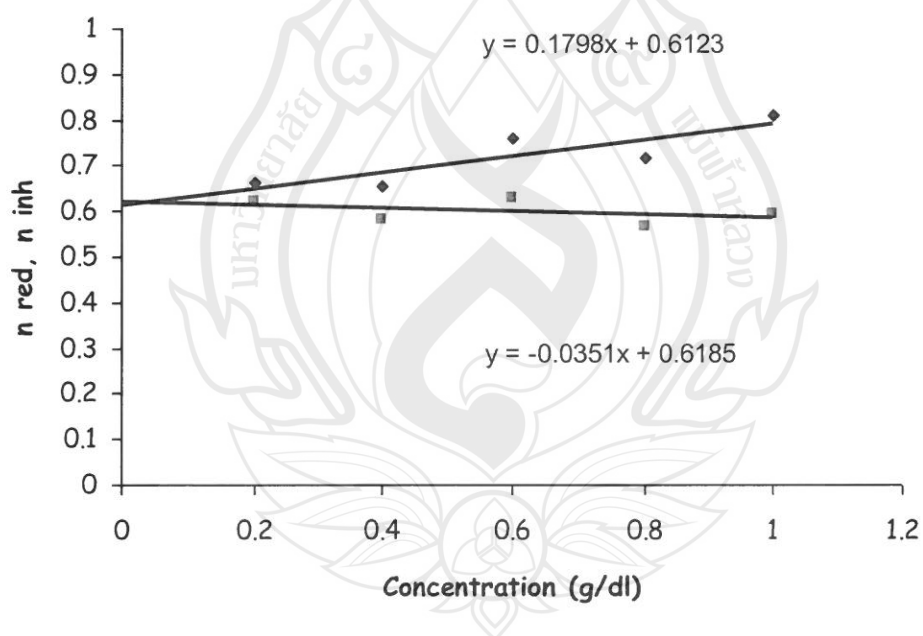
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 368.3$	-	-	-	-
0.2000	420.8	1.145	0.1454	0.7272	0.6789
0.4004	480.3	1.309	0.3086	0.7707	0.6717
0.6004	562.7	1.536	0.5358	0.8924	0.7146
0.8024	621.2	1.697	0.6965	0.8680	0.6587
1.0004	694.1	1.897	0.8970	0.8967	0.6400



ภาพที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 30PEG₁₂₀₀₀

ตารางที่ 11 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 40PEG₁₂₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25±0.1°C

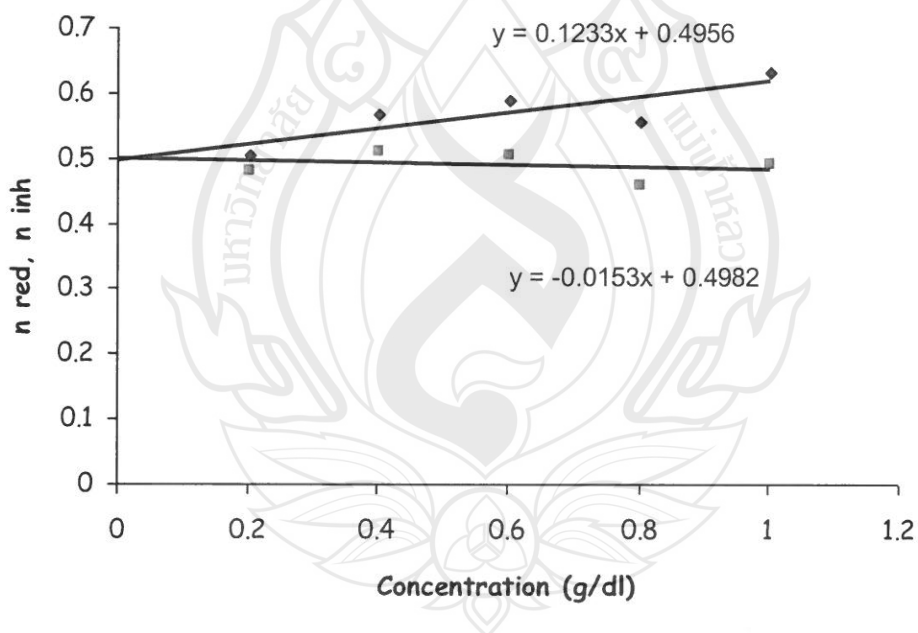
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln\eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 368.6$	-	-	-	-
0.2000	416.5	1.132	0.1322	0.6610	0.6209
0.4000	463.6	1.262	0.2616	0.6541	0.5810
0.6004	533.7	1.456	0.4563	0.7599	0.6260
0.8012	576.7	1.574	0.5736	0.7159	0.5658
1.0000	663.4	1.810	0.8102	0.8102	0.5934



ภาพที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 40PEG₁₂₀₀₀

ตารางที่ 12 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 50PEG₁₂₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25±0.1°C

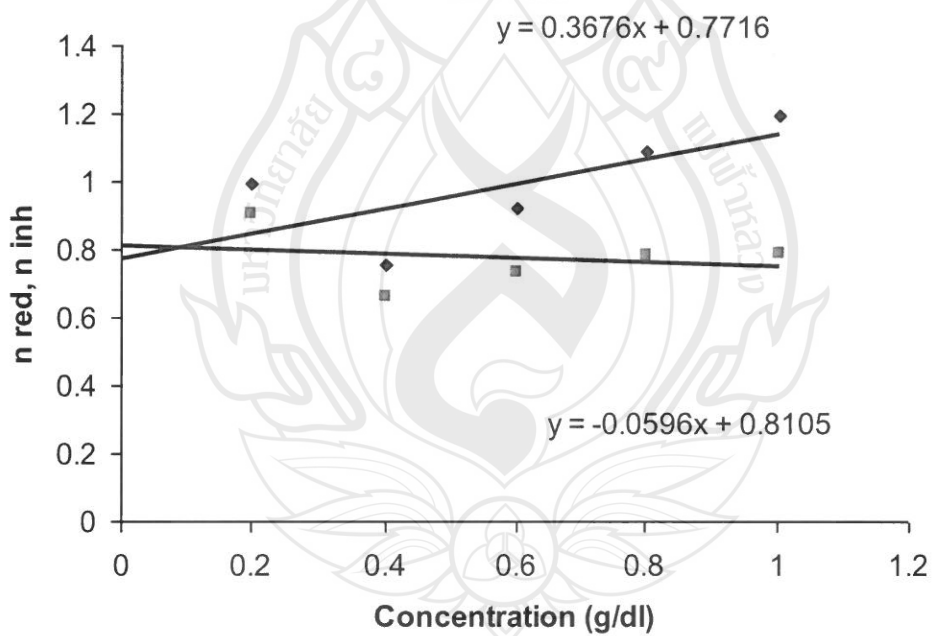
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 367.4$	-	-	-	-
0.2028	404.1	1.102	0.1021	0.5037	0.4796
0.4008	449.2	1.227	0.2273	0.5670	0.5109
0.6016	495.4	1.355	0.3549	0.5899	0.5048
0.8020	528.4	1.446	0.4460	0.5561	0.4598
1.0016	596.4	1.634	0.6335	0.6325	0.4899



ภาพที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 50PEG₁₂₀₀₀

ตารางที่ 13 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 10PEG₂₀₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25±0.1°C

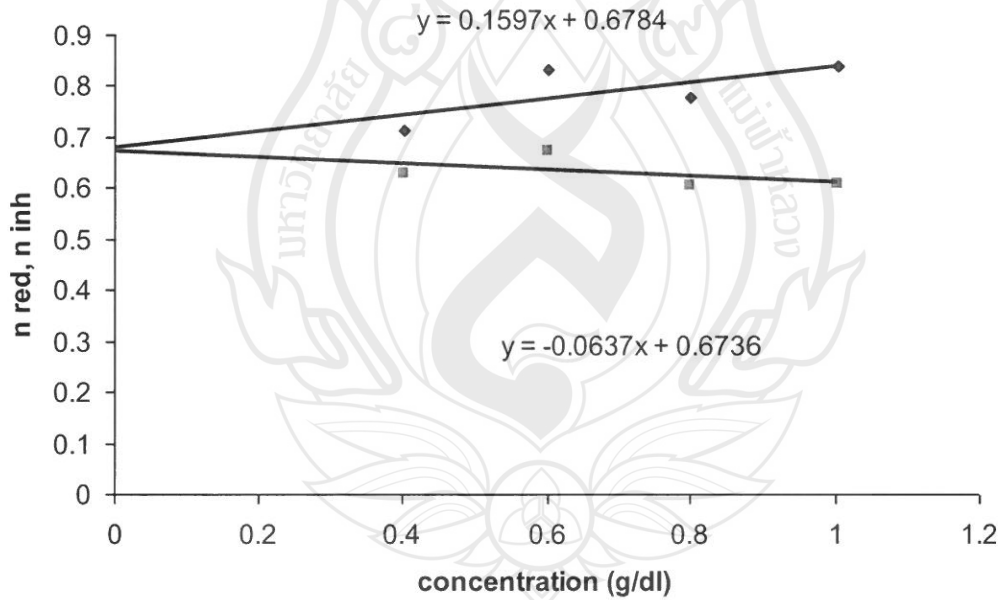
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 108.9$	-	-	-	-
0.2012	127.4	1.200	0.2003	0.9954	0.9073
0.4012	137.4	1.304	0.3041	0.7581	0.6619
0.6016	161.7	1.555	0.5548	0.9222	0.7336
0.8016	193.7	1.875	0.8750	1.0916	0.7842
1.0032	226.4	2.201	1.2007	1.1969	0.7863



ภาพที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 10PEG₂₀₀₀₀

ตารางที่ 14 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 20PEG₂₀₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25±0.1°C

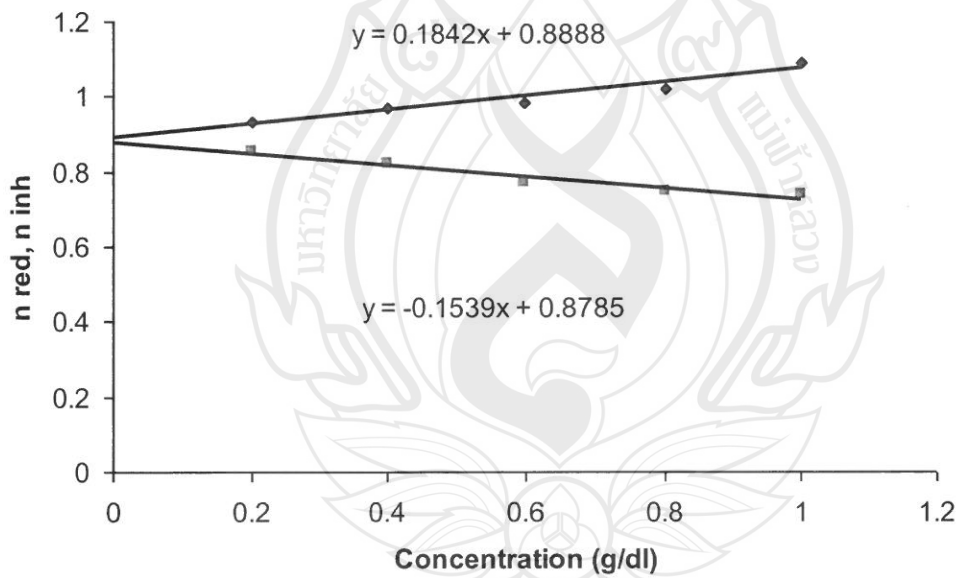
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln\eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 108.9$	-	-	-	-
0.4012	135.6	1.287	0.2866	0.7144	0.6282
0.6016	156.4	1.500	0.5001	0.8313	0.6741
0.8016	168.7	1.623	0.6230	0.7772	0.6041
1.0028	190.3	1.842	0.8415	0.8392	0.6089



ภาพที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 20PEG₁₂₀₀₀

ตารางที่ 15 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 30PEG₂₀₀₀₀ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 25±0.1°C

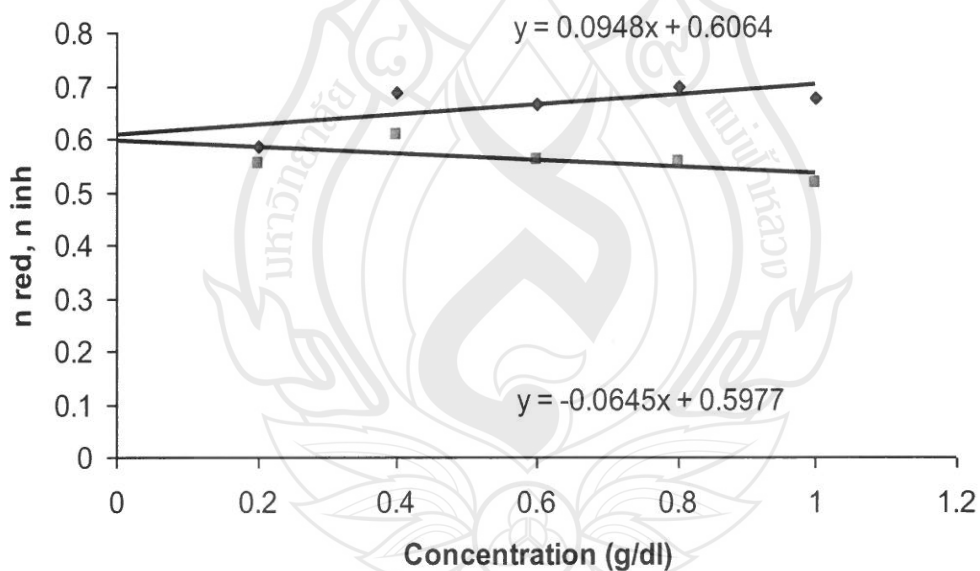
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 304.6$	-	-	-	-
0.2008	359.5	1.187	0.1873	0.9326	0.8549
0.3996	418.8	1.388	0.3877	0.9702	0.8199
0.5996	478.5	1.589	0.5885	0.9815	0.7718
0.8008	547.0	1.818	0.8182	1.0217	0.7465
1.0008	628.8	2.092	1.0920	1.0911	0.7375



ภาพที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 30PEG₂₀₀₀₀

ตารางที่ 16 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ 40PEG₂₀₀₀₀ 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	$t_0 = 304.6$	-	-	-	-
0.2000	338.9	1.117	0.1173	0.5864	0.5545
0.4000	385.5	1.275	0.2752	0.6880	0.6077
0.6000	422.5	1.400	0.4003	0.6671	0.5611
0.8008	470.3	1.560	0.5605	0.6999	0.5557
1.0004	504.5	1.676	0.6756	0.6753	0.5160



ภาพที่ 16 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ 40PEG₂₀₀₀₀

ตัวอย่างการคำนวณค่าความหนืดอินทรีนสิก $[\eta]$ ของโพลิเมอร์

ค่าความหนืดอินทรีนสิก สามารถหาได้จากจุดตัด (Intercept) ที่ $c = 0$ ของกราฟที่พล็อตระหว่าง η_{sp}/c กับ c และกราฟที่พล็อตระหว่าง $(\ln \eta_r)/c$ กับ c ยกตัวอย่าง เช่นภาพที่ 16

จากกราฟ $y = 0.0948x + 0.6064$ (η_{red}) และ $y = 0.0645x + 0.5977$ (η_{inh})

ดังนั้น $[\eta] = \frac{0.6064 + 0.5977}{2} = 0.6021$

โพลิเมอร์ และโคโพลิเมอร์ตัวอื่นๆ สามารถหาความหนืดอินทรีนสิก $[\eta]$ ได้เช่นเดียวกัน ดังแสดงผลที่ได้ดังตารางที่ 17

ตารางที่ 17 สรุปค่า $[\eta]$ ของโพลิเมอร์

น้ำหนัก โมเลกุล ของ PEG	$[\eta]$					
	PLA	10PEG	20PEG	30PEG	40PEG	50PEG
	0.6122					
4000		0.3724				
8000		0.3467	0.4127	0.3719	0.4636	0.3418
12000		0.1002	1.0192	0.7001	0.6154	0.4969
20000		0.7911	0.676	0.8837	0.6021	

ตัวอย่างการคำนวณค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยคิดจากความหนืด (\overline{M}_v) ของโพลิเมอร์

การคำนวณค่าน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ ใช้การคำนวณจากสมการ $[\eta] = K\overline{M}_v^a$

โดย $K = 5.45 \times 10^{-4}$ และ $a = 0.73$

$$\overline{M}_v = \left[\frac{[\eta]}{K} \right]^{1/a}$$

แทนค่า $[\eta]$ จากตารางที่ 17 สามารถคำนวณค่าน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ ดังตารางที่ 18

ตารางที่ 18 ตารางแสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์จากการคำนวณค่าความหนืด

น้ำหนัก โมเลกุล ของ PEG	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลิเมอร์					
	PLA	10PEG	20PEG	30PEG	40PEG	50PEG
	15093					
4000		7639				
8000		6926	8793	7625	10312	6792
12000		1265	30339	18138	15201	11340
20000		21443	17288	24954	14753	

ประวัตินักวิจัย

ชื่อ-สกุล ชวลีพร ธนอมศิลป์

ประวัติการศึกษา

- 1997 - 2001 *Queen Mary, University of London, London, UK*
PhD (Polymer Composites)
Thesis entitled "Toughening Composites for Liquid Composite Moulding"
The focus of the research was to improve the toughness of thermosetting matrix composite materials by the addition of a small amount of thermoplastic into the preform. The main use of these materials is intended for the resin infusion process where these additions cannot be mixed into the resin.
- 1993 - 1997 *Mahidol University, Bangkok, Thailand*
MSc. (Polymer Science)
Thesis entitled "The Study of Non-catalytic Hydrogenation of Polyisoprenes"
- 1989 - 1993 *Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand*
BS Chemistry (First Class Honors with Gold Medal)

ประวัติการทำงาน

- Nov 2002-present *Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand*
Lecturer in School of Science
- May 2007 – Jul 2008 *Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand*
Assistant Dean, School of Science
- Oct 2001- Sep 2002 *Queen Mary, University of London, London, UK*
Postdoctoral Research Assistant
Worked on project "Novel toughening mechanisms for fibre composites"

2003

Funded grant from The Thailand Research Fund (TRF) on "Rice Husk as a Filler for Dough Moulding Compound"

Caffeine in Chiang Rai Tea Infusions: Effect of Tea Variety, Type, and Leaf Form, Siripat Suteerapataranon, Jurairat Butsoongnern, Pantiwa Punturat, Watinee Jorpalit, and Chuleeporn Thanomsilp, *Food Chemistry*, 2008. 114(4); pp. 1335 – 1338.

The use of Rice Husk Powder as a substitute for CaCO₃ in thermoset-based moulding compounds, Chuleeporn Thanomsilp, Silvano Cauchi-Savona, Ton Peijs and Saran Posyachinda, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2007. 1(1); pp. 87-93.

Penetration impact resistance of hybrid composites based on commingled yarn fabrics, C.Thanomsilp and P.J.Hogg, *Composite Science and Technology*, 2003. 63(3-4); pp. 467-482.

Interlaminar fracture toughness of hybrid composites based on commingled yarn fabrics, C.Thanomsilp and P.J.Hogg, *Composite Science and Technology*, 2005. 65(10); pp. 1547-1563.

Effect of P(LL-co-PEG) Ratios on the Properties of Biodegradable Film, Unchalee Phetthianchai, Chuleeporn Thanomsilp, Robert Molloy, The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand, 18-20 October 2007, Nakhon Si Thammarat, Thailand.

Effect of tea infusion conditions on caffeine content in green tea and Oolong tea, Jurairat Butsoongnern, Chuleeporn Thanomsilp, Siripat Suteerapataranon, The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand, 18-20 October 2007, Nakhon Si Thammarat, Thailand.

The development of toughening systems for thermoset composites based on thermoplastic fibres, P.J.Hogg and C.Thanomsilp, International Conference on Materials for Advance Technologies (ICMAT 2001), 1-6 July, Singapore.

Routes to toughening composite systems for liquid composite moulding, C.Thanomsilp, Younger composites researchers' meeting, 22 June 1999, The Institute of Materials, London, United Kingdom.