



รายงานการวิจัย
เรื่อง

ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลคไทด์โดยการสังเคราะห์เป็นบล็อก
โคพอลิเมอร์กับพอลิบิวทิเรท

Study on the improvement of mechanical properties of polylactide
by synthesizing a block copolymer with polybutyrate.



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
ดร.ชนีย์ พลหาญ
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

(งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม ปีงบประมาณ 2561)

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

การศึกษาวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาเชิงทดลองเพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT โดยมี L-lactide เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีอัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0 wt% โดยจะมีรายละเอียดแล้ววิธีการดำเนินการดังนี้

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 เครื่องกวนสารละลายพร้อมเตาให้ความร้อน (Hotplate and magnetic stirrer)
ยี่ห้อ: JENWAY MODEL รุ่น : 1203
- 3.1.2 ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum oven)ยี่ห้อ : Binder รุ่น : VD23
- 3.1.3 ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)ยี่ห้อ : BOROMAX
- 3.1.4 เครื่องกรองสูญญากาศ (Vacuum Pump)
- 3.1.5 เครื่องชั่ง (Balance)
- 3.1.6 บีกเกอร์ (Beaker)
- 3.1.7 ขวดก้นกลม (Round-bottomed flask)
- 3.1.8 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
- 3.1.9 แท่งแก้วคนสาร (Glass rod)
- 3.1.10 แม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
- 3.1.11 ที่ยึดจับและขาตั้ง (Clamp and stand)
- 3.1.12 อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminium foil)
- 3.1.13 ช้อนตักสาร (spatula)
- 3.1.14 กระดาษกรอง (whatman filter paper)
- 3.1.15 อ่างน้ำมัน (Oil bath)
- 3.1.16 ชามสแตนเลส (Stainless steel trays)

3.2 สารเคมี

- 3.2.1 L-lactide
- 3.2.2 พอลิบิวทิลีนอะดิเพตเทเรพธาลेट(PBAT)
- 3.2.3 โทลูอีน (Toluene) AR grade
- 3.2.4 แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen)
- 3.2.5 Silicone High Vacuum Grease
- 3.2.6 น้ำมันซิลิโคน (Silicone oil)
- 3.2.7 เมทานอล (Methanol) AR grade

3.2.8 คลอโรฟอร์ม (Chloroform) AR grade

3.2.9 Stannous Octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter รุ่น 4000 System 100-240V/50-60Hz

3.3.2 เครื่อง Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) รุ่น Varian NMR-400MHz

3.3.3 เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC)

3.4 การสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT

3.4.1 ขั้นตอนการเตรียม

- การเตรียมอัตราส่วนระหว่าง L-lactide และ PBAT

ทำการอบ L-lactide และ PBAT ที่อุณหภูมิ $45\text{ }^\circ\text{C}$ ด้วยตู้อบสุญญากาศ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง แล้วผสม L-lactide และ PBAT ในอัตราส่วนคือ L-lactide/PBAT = 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0 wt% จากนั้นใส่ลงในขวดก้นกลม

- การเตรียมอ่างน้ำมัน (Oil bath)

ใส่น้ำมันซิลิโคน (Silicone oil) ลงในขามสแตนเลสตั้งไว้บนเครื่องกวนสารละลายพร้อมเตาให้ความร้อน (Hotplate and magnetic stirrer) โดยวัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมมิเตอร์ อุณหภูมิ $160 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ และอุณหภูมิ $160 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$

- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ชั่ง $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 0.4005g ใส่ลงในขวด vial จากนั้นเติม Toluene 2000 μl นำไปผสมให้เข้ากันด้วยเครื่อง magnetic stirrer

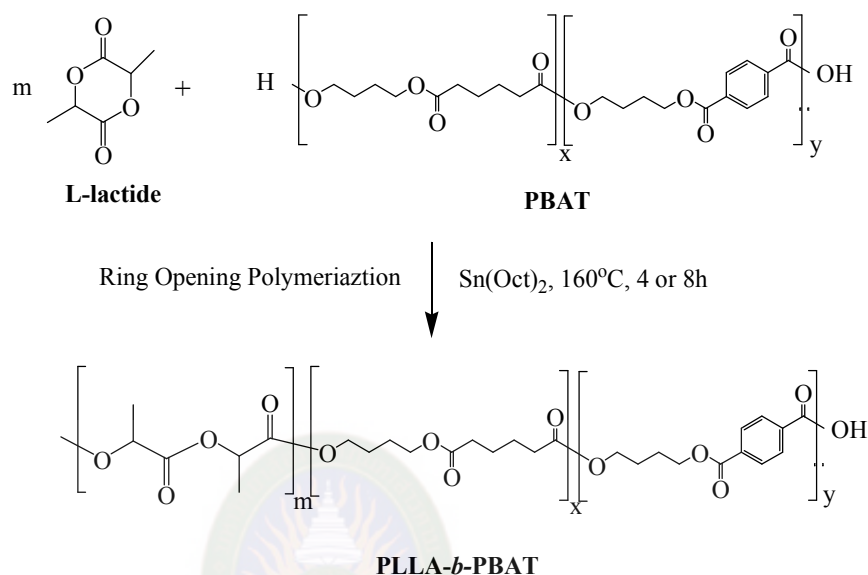
3.4.2 การสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT

นำขวดก้นกลมที่มี L-lactide และ PBAT แล้วใส่แม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar) และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ในปริมาณ 0.1mol% ของ L-lactide จากนั้นใช้แก๊สไนโตรเจนไล่แก๊สออกซิเจนออก แล้วปิดฝาขวดก้นกลมโดยใช้ Silicone High Vacuum Grease จากนั้นนำขวดก้นกลมไปจุ่มลงในอ่างน้ำมัน (Hotplate and magnetic stirrer) อุณหภูมิ $160\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง

3.4.3 การทำบริสุทธิ์ของ PLLA-*b*-PBAT

หลังจากเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ตามเวลาที่ศึกษา ปล่อยให้สารในขวดก้นกลมเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องจะได้เป็นพอลิเมอร์ที่อาจมีมอนอเมอร์ปนอยู่จึงต้องทำให้บริสุทธิ์ โดยนำพอลิเมอร์ไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยการตกตะกอนในเมทานอลเพื่อกำจัดมอนอเมอร์ที่ตกค้างแล้วนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ นำสารที่กรองได้ใส่ปีกเกอร์ปิดด้วย

อะลูมิเนียมฟอยล์เจาะรูเล็กๆนำไปอบเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หรือจนสารแห้งที่อุณหภูมิ 45 °C แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก เก็บสารในขวดปิดฝาให้เรียบร้อย ปฏิกริยาและโครงสร้างของ PLLA-*b*-PBAT ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ปฏิกริยาและโครงสร้างของ PLLA-*b*-PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

3.5 การหาปริมาณร้อยละผลผลิต (Yield percent)

นำพอลิเมอร์ที่อบแห้งแล้วออกจากตู้อบตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกน้ำหนักของพอลิเมอร์ จากนั้นนำน้ำหนักที่บันทึกไว้มาคำนวณหาปริมาณร้อยละผลผลิตจากสมการต่อไปนี้

$$\text{ร้อยละผลผลิต (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้(กรัม)}}{\text{น้ำหนักL-lactideและ PBAT ก่อนสังเคราะห์ (กรัม)}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.6 การหาน้ำหนักโมเลกุล

นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)

3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) ด้วยเครื่อง NMR รุ่น Varian NMR-400MHz

3.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อน

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry รุ่น 4000 System100-240V/50-60Hz โดยให้ความร้อนตัวอย่างอุณหภูมิ ตั้งแต่ 0-200°C ด้วยอัตรา 10 °C/min โดยทำการวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature; T_m) และร้อยละปริมาณผลึก (percent of crystallinity; χ_c ซึ่งคำนวณได้จากสมการ 3.2

$$\text{Crystallinity; } \chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times W_{\text{PLLA}}} \times 100 \quad (3.2)$$

ΔH_m คือ เอนทาลปีการหลอมเหลวของสารตัวอย่าง

ΔH_m° คือ เอนทาลปีที่หลอมเหลวผลึก PLLA ปริมาณ 100% โดยมีค่าเท่ากับ 93 J/g (Herrera. 2016 : 87-89)

W_{PLLA} คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของ PLLA ในตัวอย่าง

3.8 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT โดยการเทฟิล์ม

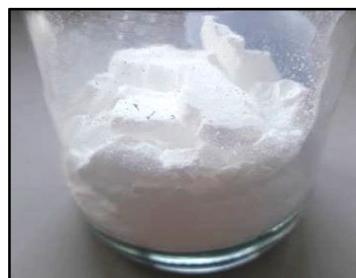
ในการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT โดยการเทฟิล์ม ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ลักษณะความสามารถในการขึ้นรูปของตัวอย่างพอลิเมอร์ สามารถทำได้โดยนำ PLLA-*b*-PBAT ประมาณ 5 กรัม ไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม 50 มิลลิลิตร เทสารละลายของตัวอย่างลงในจานเพาะเชื้อ ทิ้งให้สารละลายคลอโรฟอร์มระเหยจนหมด แล้วสังเกตลักษณะของพอลิเมอร์ที่หลงเหลือว่า สามารถเกิดเป็นแผ่นฟิล์มได้หรือไม่

บทที่ 4 ผลการวิจัย

จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดพอลิแลคติกไคด์บล็อกพอลิบิวทิลีนอะดิเพตเทเรพทาเลต (PLLA-*b*-PBAT) โดยมี L-lactide เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีอัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0wt% โดยมี PBAT โดยทำปฏิกิริยาในอ่างน้ำมันอุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจะได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์ปนอยู่แล้วนำไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปตกตะกอนด้วยเมทานอลเพื่อกำจัดมอนอเมอร์แล้วนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศจากนั้นนำสารที่กรองได้ไปอบเป็นเวลา 12 ชั่วโมงหรือจนสารแห้งที่อุณหภูมิ 45 °C แล้วนำไปชั่งน้ำหนักเก็บสารในขวดปิดฝาให้เรียบร้อยจากนั้นนำผลึกพอลิเมอร์ที่ได้มาทำการศึกษหาปริมาณร้อยละผลผลิต (% Yield) และศึกษาคุณลักษณะทางเคมีของ PLLA-*b*-PBAT การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางวิทยาศาสตร์ซึ่งรายละเอียดและผลจากการวิจัยเป็นดังนี้

4.1 ผลการหาปริมาณร้อยละผลผลิต (Yield percent)

จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดพอลิแลคติกไคด์บล็อกพอลิบิวทิลีนอะดิเพตเทเรพธาเลต (PLLA-*b*-PBAT) โดยมี L-lactide เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีอัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0wt% โดยทำปฏิกิริยาในอ่างน้ำมัน (Oilbath) เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมงแล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจะได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์ปนอยู่แล้วนำไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปตกตะกอนด้วยเมทานอล เพื่อกำจัดมอนอเมอร์แล้วนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศจากนั้นนำสารที่กรองได้ใส่ปีกเกอร์ปิดด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์เจาะรูเล็กๆนำไปอบเป็นเวลา 12 ชั่วโมงหรือจนสารแห้งที่อุณหภูมิ 45°C แล้วนำไปชั่งน้ำหนักเก็บสารในขวดปิดฝาให้เรียบร้อย พอลิเมอร์ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ได้แสดงในรูปที่ 4.1



ก. พอลิเมอร์ก่อนอบแห้ง

ข. พอลิเมอร์หลังอบแห้ง

รูปที่ 4.1 ลักษณะของพอลิเมอร์ ก. พอลิเมอร์ก่อนอบแห้ง และ ข. พอลิเมอร์หลังอบแห้ง

จากรูปที่ 4.1 พอลิเมอร์ ที่ผ่านการอบแห้งแล้ว จะนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณร้อยละ ผลผลิต พบว่าน้ำหนักพอลิเมอร์ที่แห้งของการสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนระหว่างL-lactide/PBAT เป็น 100/0.6 wt% ที่เวลา 4 ชั่วโมง น้ำหนักที่ได้คือ 29.35 กรัม เมื่อนำมาคำนวณหาปริมาณร้อยละ ผลผลิตพบว่าผลผลิตที่ได้คือ 97.22% ซึ่งมีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับสภาวะการสังเคราะห์อื่นๆ แสดงวิธี คำนวณได้ดังนี้ และร้อยละผลผลิตของตัวอย่างชนิดต่างๆแสดงดังตารางที่ 4.1

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลผลิต (\%)} &= \frac{\text{น้ำหนักพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้(กรัม)}}{\text{น้ำหนักlactide + PBAT(กรัม)}} \times 100 \\ &= \frac{29.35\text{กรัม}}{30.19\text{ กรัม}} \times 100 \\ &= 97.22\% \end{aligned}$$

ตารางที่ 4.1 ผลการหาร้อยละผลผลิตของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	L-lactide (wt%)	PBAT (wt%)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละผลผลิต
1	100	0.3			92.60
2	100	0.6		4	97.22
3	100	1.0	160		92.30
4	100	0.3			95.05
5	100	0.6		8	96.27
6	100	1.0			93.37

จากการคำนวณหาปริมาณร้อยละผลผลิตเฉลี่ยของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ เวลา 4 ชั่วโมง พบว่ามีปริมาณร้อยละผลผลิตต่ำกว่า พอลิเมอร์อีก 3 ตัวอย่างที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ เป็น 8 ชั่วโมง แต่ที่สภาวะการทดลองทุกๆสภาวะส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้ค่อนข้างสูงใกล้เคียงกัน ซึ่งอธิบายได้ว่าสภาวะการทดลองที่ใช้ในการวิจัยนี้สามารถที่จะสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ได้ค่อนข้าง สมบูรณ์

4.2 ผลการศึกษาหาน้ำหนักโมเลกุล

ในการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC ของ PLLA-*b*-PBAT โดยมี L-lactideเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีอัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3, 100/0.6 และ100/1.0wt% ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง ซึ่งผลการวิเคราะห์หา น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC

ตัวอย่าง	L-lactide/PBAT (wt%)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	PDI
1	100/0.3	160	4	7,616	6,415	1.1872
2	100/0.6			17,890	9,319	1.9197
3	100/1.0			16,848	11,053	1.5243
4	100/0.3		8	34,097	21,918	1.5557
5	100/0.6			31,511	18,604	1.6938
6	100/1.0			26,726	13,183	2.0273

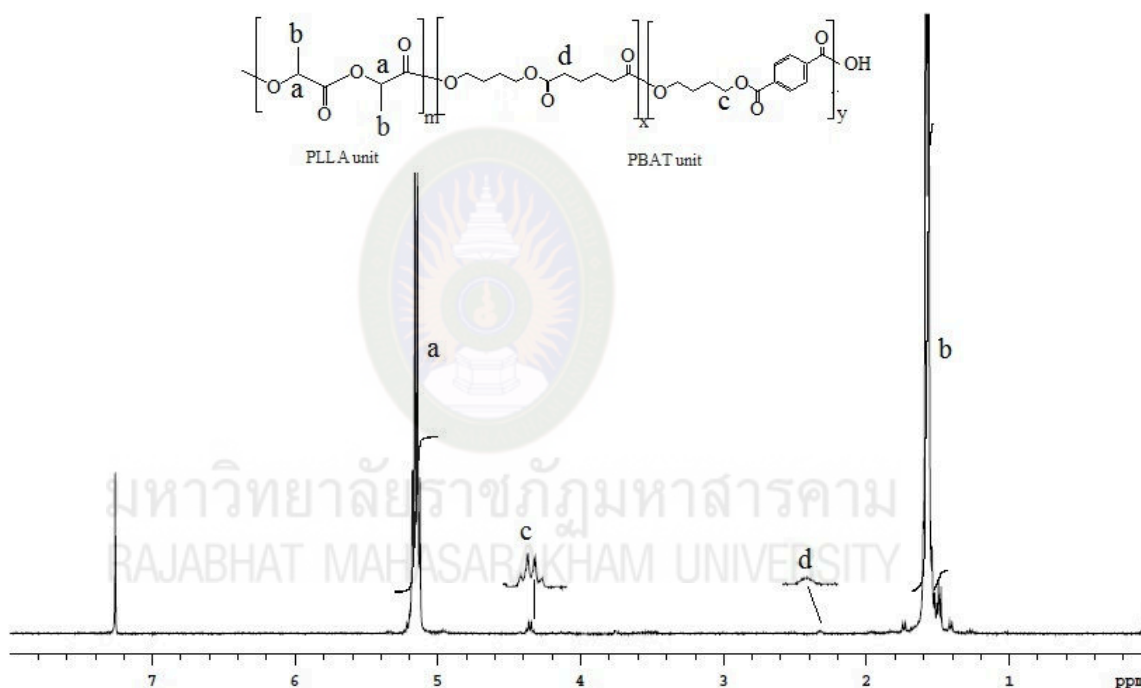
การทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าในการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3wt% อุณหภูมิ 160°C ใช้เวลา 8 ชั่วโมง ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล (M_w) สูงที่สุดเป็น 34,097 g/mol เมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์ที่อัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3wt% ที่เท่ากัน แต่ใช้เวลาเป็น 4 ชั่วโมง พบว่าได้น้ำหนักโมเลกุลต่ำมากเป็น 7,616 g/mol ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่สภาวะดังกล่าวมีการใช้เวลานานเพียงพอมอนอเมอร์ (L-lactide) สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้อย่างเต็มที่ซึ่งเกิด PLLA-*b*-PBAT ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า และที่เวลาการสังเคราะห์เป็น 8 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.6 และ 100/1.0 เมื่อปริมาณ PBAT เพิ่มขึ้นน้ำหนักโมเลกุลจะลดลง เนื่องจาก PBAT ทำหน้าที่เป็นสารตัวเริ่มปฏิกิริยาในการเกิดสายโซ่โมเลกุลของ PLLA ดังนั้นหากปริมาณเพิ่มขึ้นจำนวนโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนโมเลกุลของตัวเริ่มปฏิกิริยา แต่สายโซ่โมเลกุลจะลดต่ำลงเนื่องจากปริมาณมอนอเมอร์ที่เข้าทำปฏิกิริยาการเชื่อมต้อมีจำนวนเฉลี่ยที่ลดลง

4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) ของ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้ตัวอย่างในการทดสอบประมาณ 0.05 mg ละลายใน chloroform-d, CDCl₃ ซึ่ง¹H-NMR สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีในการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ที่ใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3 อุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 160°C ใช้เวลาสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.2 และ ¹H-NMR สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้สภาวะอื่น ๆ จะมีลักษณะสเปกตรัมเหมือนกัน (ไม่แสดงในที่นี้) แตกต่างกันเพียงความเข้มของพีคในตำแหน่ง (a) และ (b) ซึ่งจะบ่งบอกถึงน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA ที่แตกต่างกันในแต่ละตัวอย่างนั่นเอง

จาก ¹H-NMR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบพีคที่เคมีคอลชิฟ (δ) 5.09 ppm (a) และ 1.49 ppm (b) ซึ่งหมายถึงการเรโซแนนซ์ของโปรตรอน (-CH) ที่ติดกับหมู่เมทิล (-CH₃) และโปรตรอนบนหมู่เมทิล (-CH₃) ในโครงสร้างของ PLLA ที่เคมีคอลชิฟ 4.38-4.46 ppm (c) หมายถึงเมทิลีนโปรตรอน (-CH₂) ที่ติดกับ dimethyl terephthalate ที่อยู่ในโมเลกุลของ PBAT และที่ตำแหน่ง

2.34 ppm (d) เมทิลีนโปรตรอน (-CH₂) ในกรดอะดิปิกที่อยู่ในโมเลกุลของ PBAT เช่นกัน ซึ่งแท้จริงแล้วตำแหน่งพีคที่สำคัญของโมเลกุล PBAT ที่ต้องพบคือที่ตำแหน่ง 3.65-3.75 ppm ซึ่งหมายถึงเมทิลีนโปรตรอน ที่อยู่ใน butanediol ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในส่วนปลายของโมเลกุล PBAT แต่จาก ¹H-NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่วิเคราะห์ที่ได้นั้น ไม่พบพีคดังกล่าว นั่นแสดงว่าหมู่ไฮดรอกซิลตรงปลายสายโซ่โมเลกุลของ PBAT ได้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นกับหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ที่อยู่ปลายสายโซ่โมเลกุลของ PLLA แล้ว (Ding. 2018 : 41-48) ดังนั้นโครงสร้างโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยผลของ ¹H-NMR จึงเป็นดังแสดงในรูปที่ 4.3 และเป็นตามการสันนิษฐานไว้



รูปที่ 4.2 ¹H-NMR สเปกตรัม ของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ในอัตราส่วน L-lactide/PBAT: 100/0.3 อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 ตำแหน่งพีคที่ค่าเคมีคอลชิฟต่างๆในโครงสร้างของ PLLA-*b*-PBAT (Ding. 2018 : 41-48; Pitchta. 2014 : 288-296)

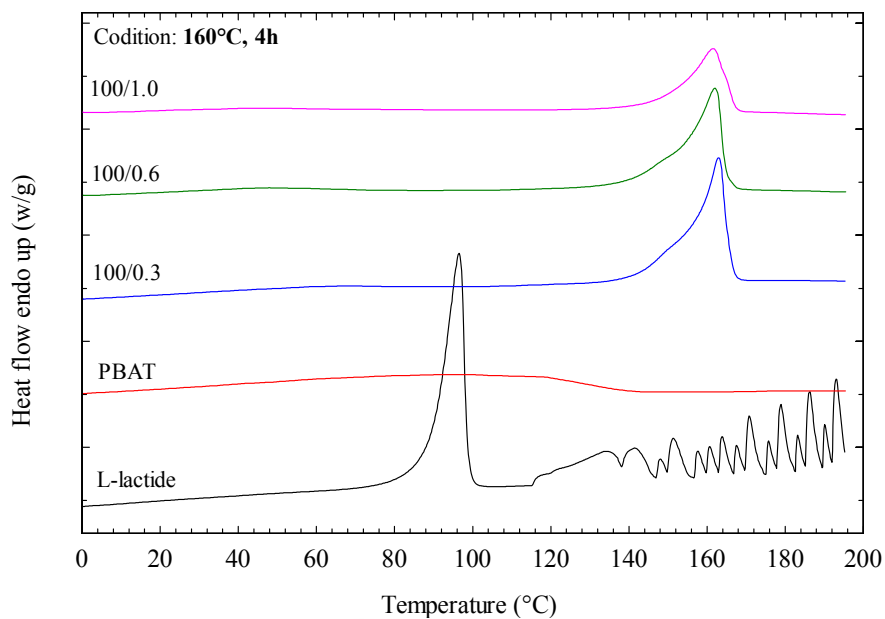
เคมีคอลชิฟ (ppm)	ประเภทโปรตรอน	ชนิดของพอลิเมอร์
5.09 (a)	-CH protons closed -CH ₃ group	PLLA
1.49 (b)	protons on methyl group	PLLA
4.38-4.46 (c)	Outer methylene proton	PBAT
2.34 (d)	Outer CH ₂ group in adipic acid	PBAT

4.4 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อน

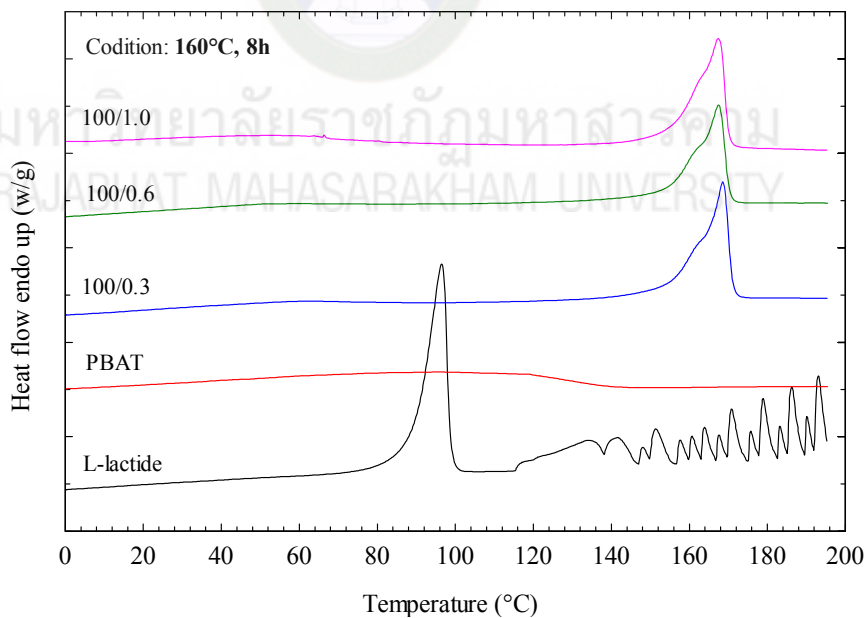
ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ได้ ทำโดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่าง ที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิ ในบรรยากาศที่ถูกควบคุม การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ทำที่อุณหภูมิ -10 ถึง 200°C อัตราเร็วการให้ความร้อนเท่ากับ 10°C/min โดยใช้ตัวอย่างในการทดสอบประมาณ 3 – 5 mg กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ ค่าทางความร้อนต่างๆที่ได้จาก DSC ได้แก่ เอนทาลปีของการหลอมเหลว (ΔH_m) อุณหภูมิของการหลอมเหลว (T_m) และปริมาณผลึกในพอลิเมอร์ (percentage of crystallinity) แสดงในตารางที่ 4.3

จากรูปที่ 4.3-4.4 และตารางที่ 4.4 สามารถเห็นพีคการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์เพียง 1 ตำแหน่งได้อย่างชัดเจน แม้ในโครงสร้างจะมี PBAT เป็นองค์ประกอบแต่โครงสร้างของ PBAT เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน จึงไม่ปรากฏพีคการหลอมเหลว และพบว่า PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ในทุกๆสภาวะ มีจุดหลอมเหลว (T_m) ใกล้เคียงกันอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 162-167°C ซึ่งจากการวิจัยก่อนหน้านี้มีการรายงานว่าค่า T_m ของ PLA อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 160-180 °C (Tsujii, 2005 : 569–597) จากผลการทดลองด้วยเทคนิค DSC ดังกล่าวทำให้สามารถประเมินได้ว่าตัวอย่างพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้จากการวิจัยนี้มีโครงสร้างเป็น PLA เนื่องจากจุดหลอมเหลวที่วิเคราะห์ได้ตรงกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสภาวะในการสังเคราะห์ตัวอย่างทุกชนิดในการวิจัยนี้สามารถเปลี่ยนแอลแล็คไทด์มอนอเมอร์ไปเป็น PLLA ได้ด้วยปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวง ซึ่งผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนนี้ก็สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ที่วิเคราะห์ได้ว่าตัวอย่างมีโครงสร้างของ PLLA เกิดขึ้นและบล็อกอยู่กับ PBAT

และพบว่าปริมาณผลึกของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะร้อยละมีปริมาณผลึกเฉลี่ยแล้วสูงกว่าที่การสังเคราะห์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลคือ การสังเคราะห์ที่ใช้เวลานาน 8 ชั่วโมง จะทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ในทุกๆอัตราส่วนของ L-lactide/PBAT ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าการให้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า จะทำให้สารสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์มากกว่า มีเวลาในการจัดเรียงโมเลกุลได้ดีกว่า ซึ่งการที่พอลิเมอร์มีปริมาณผลึก และน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่า ก็จะมีคุณสมบัติเชิงกลที่สูงกว่า เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานมากกว่านั่นเอง



รูปที่ 4.3 กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC ของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC ของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

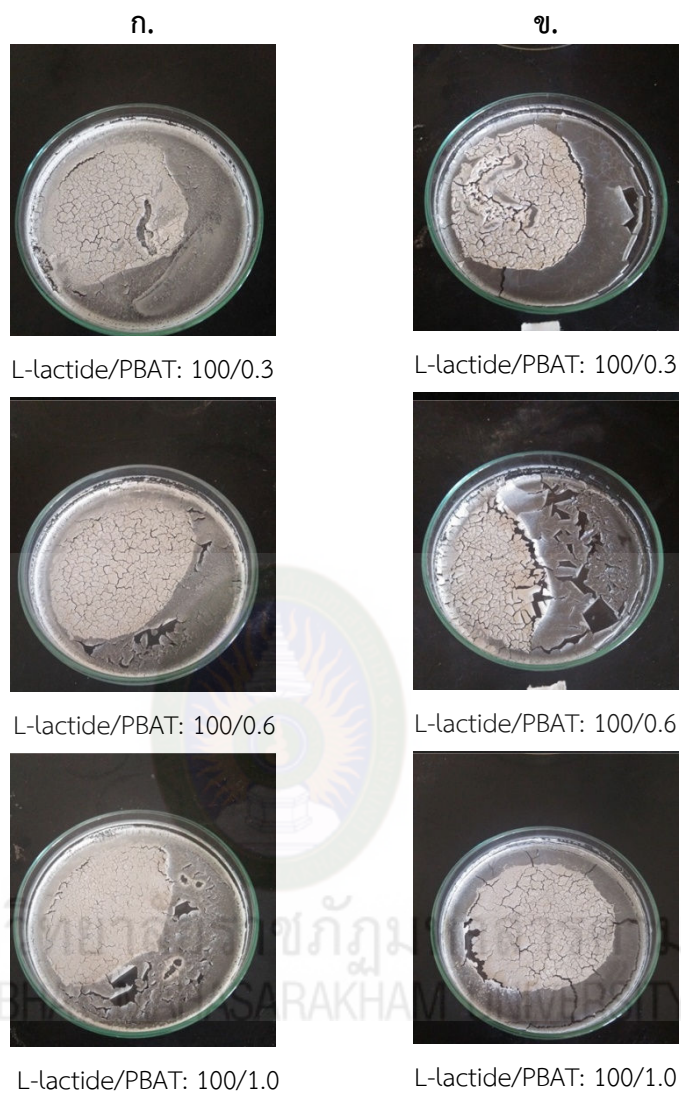
ตารางที่ 4.4 ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วย DSC ของ PLA-*b*-PBAT

ตัวอย่าง L-lactide/PBAT (wt%)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	Yield (%)	Crystallinity (%)
100/0.3	160	4	74.01	162.9	92.60	79.58
100/0.6			64.55	162	97.22	69.41
100/1.0			41.91	161.65	92.30	44.09
100/0.3		8	65.93	168.61	95.05	70.89
100/0.6			56.42	167.47	96.27	60.67
100/1.0			65.86	167.38	93.37	70.82
PBAT	-	-	93.28	95.55	-	-
Lactide	-	-	91.85	96.45	-	-

4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT โดยการเทฟิล์ม

ในการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT โดยการเทฟิล์ม ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ลักษณะการขึ้นรูปของตัวอย่าง ในการทดสอบทำโดยนำ PLLA-*b*-PBAT ประมาณ 5 กรัม ไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม 50 ml เทสารละลายของตัวอย่างลงในจานเพาะเชื้อ ที่ให้สารละลายคลอโรฟอร์มระเหยจนหมด ผลของการทำแผ่นฟิล์มของตัวอย่างทุกชนิดแสดงดังรูปที่ 4.5

จากการทดสอบวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT ที่ทำการเทฟิล์มและทิ้งให้สารละลายคลอโรฟอร์มระเหยจนหมด ซึ่งผลการทดสอบการขึ้นรูปทางกายภาพแสดงดังรูปที่ 4.4 ซึ่งพบว่าในช่วงสังเคราะห์ที่เวลา 8 ชั่วโมงของอัตราส่วนของ L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3 wt% และ 100/0.6 wt% ลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มมากที่สุด แต่ยังคงมีความเปราะจึงไม่สามารถนำไปทดสอบคุณสมบัติเชิงกลได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลคือที่สภาวะดังกล่าว ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด ซึ่งการที่น้ำหนักโมเลกุลสูงจะส่งผลต่อการเกี่ยวพันกันของโมเลกุลพอลิเมอร์ได้มาก ซึ่งจะทำให้เกิดลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มได้ แต่ทั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการวิจัยนี้ก็ยังค่อนข้างต่ำมาก จึงไม่สามารถเกิดแผ่นฟิล์มขึ้นได้ ซึ่งต้องมีการวิจัยต่อยอด เพื่อให้ได้ PLLA-*b*-PBAT ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น จึงจะสามารถนำไปทดสอบคุณสมบัติเชิงกลได้ และสามารถประยุกต์ใช้งานได้ในอนาคต



รูปที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT หลังจากผ่านกระบวนการเทฟิล์ม ก. PLLA-*b*-PBAT ที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง ข. PLLA-*b*-PBAT ที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 160°C

บทที่ 5

สรุปผล และอภิปรายผลการทดลอง

1. งานวิจัยนี้ทำขึ้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PBAT (PLLA/PBAT) ซึ่งสภาวะที่ศึกษาได้แก่ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง L-lactide/PBAT: 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0 และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็น 4 และ 8 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิที่ 160°C
2. จากการคำนวณหาปริมาณร้อยละผลผลิตเฉลี่ยของ PLLA/PBAT โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT: 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0 ใช้เวลา 4 ชั่วโมง พบว่ามีปริมาณร้อยละผลผลิตต่ำกว่า PLLA/PBAT ที่ใช้เวลาการสังเคราะห์เป็น 8 ชั่วโมง แต่ที่สภาวะการทดลองทุกสภาวะส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้ค่อนข้างสูงใกล้เคียงกัน ซึ่งอธิบายได้ว่าสภาวะการทดลองที่ใช้ในการวิจัยนี้สามารถที่จะสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ได้ค่อนข้างสมบูรณ์
3. การทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าในการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3 อุณหภูมิ 160°C ใช้เวลา 8 ชั่วโมง ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล (Mw) สูงที่สุดเป็น 34,097 g/mol
4. จากการศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของตัวอย่างทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค ¹H-NMR พบว่ามีโครงสร้างของ PLLA และ PBAT และมีการควบแน่นกันระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งสามารถบอกได้ว่าการสภาวะการทดลองทุกสภาวะในการวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ได้สำเร็จ
5. การศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของตัวอย่างทุกชนิด พบอุณหภูมิการหลอมเหลวที่แสดงถึงการหลอมเหลวของโครงสร้าง PLLA คือที่อุณหภูมิ 162-167 °C ซึ่งบ่งบอกได้ว่าสภาวะการทดลองในการวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ได้สำเร็จ และที่อุณหภูมิการสังเคราะห์เดียวกัน ใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เท่ากัน เมื่อใช้เวลาการสังเคราะห์เป็น 8 ชั่วโมง จะทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณผลึกสูงกว่าการใช้เวลาการสังเคราะห์เป็น 4 ชั่วโมง
6. สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ที่อุณหภูมิ 160 °C คือการใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3 wt% โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพราะก่อให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล และปริมาณผลึกสูง อันเหมาะแก่การประยุกต์ใช้งานมากที่สุด
7. บล็อกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทุกชนิด ยังไม่สามารถขึ้นรูปโดยการทำให้เป็นแผ่นฟิล์มได้ เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลต่ำเกินไป จึงยังไม่สามารถนำไปทดสอบคุณสมบัติเชิงกลและประยุกต์ใช้งานได้ ซึ่งต้องมีการพัฒนาการวิจัยต่อไป

บรรณานุกรม

บรรณานุกรมภาษาไทย

จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ และคณะ ,งานวิจัยและสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาบรรจุภัณฑ์จาก
พลาสติกชีวภาพชนิด PLA. 7 พฤศจิกายน 2560.

<http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/images>.

พีระศักดิ์ ภาประเสริฐ. (2556). โพลีเมอร์จากแหล่งชีวภาพ: การทบทวนวรรณกรรม, *KKU Research Journal*, 18(3), 536-547.

ยอดธง ไบมาก, เอกสารประกอบการสอนวิชา โพลีเมอร์แตกสลายทางชีวภาพได้, ภาควิชาเคมี คณะ
วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.

วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. (2556). พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ. 7 พฤศจิกายน 2560.

<https://th.wikipedia.org/wiki/พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ>

วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. (2560). Polybutyrate. 7 พฤศจิกายน 2560.

<https://th.wikipedia.org/wiki/polybutyrate>.

วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. (2556). โคโพลีเมอร์. 7 พฤศจิกายน 2560.

<https://th.wikipedia.org/wiki/โคโพลีเมอร์>

อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล. (2554). โพลีแลกติกแอซิด:โพลีเอสเทอร์ จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้.
วิศวกรรม มก., 24(77), 99-110.

บรรณานุกรมภาษาต่างประเทศ

Bhatia, A., Gupta, R., Bhattacharya, S. and Choi, H. et al. (2007). Compatibility of
biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS)
blends for packaging application. *Korea-Australia Rheology Journal*, 19(3),
125-131.

Ding, Y., Lu, B., Wang, P., Wang, G. and Ji, J. (2018). PLA-PBAT-PLA tri-block
copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical
and rheological properties of PLA/PBAT blends. *Polymer Degradation and
Stability*, 147, 41-48.

Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and
the Environment*, 9(2), 63-84.

Herrera, N., Salaberria, A.M., Mathew, A.P. and Oksman, K. (2016). Plasticized polylactic
acid nanocomposite films with cellulose and chitin nanocrystals prepared
using extrusion and compression molding with two cooling rates: Effects
on mechanical, thermal and optical properties. *Composites: Part A*, 83,
87-89.

- Kulinski, Z., Piorkowska, E., Gadzinowska, K. and Stasiak, M. (2006). Plasticization of poly (L-lactide) with poly (propylene glycol). *Biomacromolecules*, 7(7), 2128-2135.
- Kumar, M., Mohanty, S., Nayak, S.K. and Parvaiz, M. (2010). Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, 101(21), 8406-8415.
- Liu, Y., Shao, J., Sun, J., Bian, X., Feng, L., Xiang, S., Sun, B., Chen, Z., Li, G. and Chen, X. (2014). Improved mechanical and thermal properties of PLLA by solvent blending with PDLA-b-PEG-b-PDLA. *Polymer Degradation and Stability*, 101, 10-17.
- Petchsuk, A., Supmak, W., Opaprakasit, M. and Opaprakasit, P. (2014). Preparation and properties of multi-branched poly (D-lactide) derived from polyglycidol and its stereocomplex blends. *Express Polymer Letters*, 8(10), 779-789.
- Plichta, A., Lisowska, P., Kundys, A., Zychewicz, A., Debowski, M. and Florjanczyk, Z. (2014). Chemical recycling of poly(lactic acid) via controlled degradation with protic (macro)molecules. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 288-296.
- Tsuji, H. (2005). Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, degradation, and Applications. *Macromolecular Bioscience*, 5, 569-597.
- Yuan, D., Chen, K., Xu, Ch., Chen, Z., and Chen, Y. (2014). Crosslinked bicontinuous biobased PLA/NR blends via dynamic vulcanization using different curing systems. *Carbohydrate polymers*, 113, 438-445.
- Yokohara, T. and M. Yamaguchi. (2008). Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *European Polymer Journal*, 44(3), 677-685.



ภาคผนวก

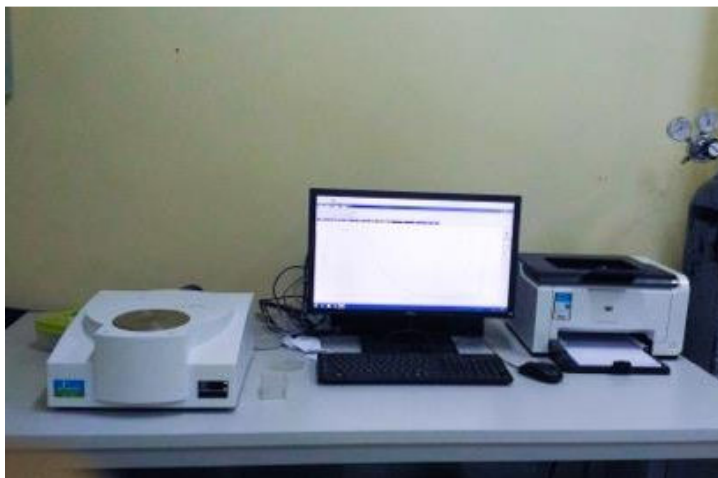
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



ภาคผนวก ก

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



รูปที่ ก (1) เครื่อง Differential Scanning Calorimetry
รุ่น 4000 System100-240V/50-60Hz

differential scanning calorimeter หรือที่เรียกย่อว่าเครื่อง DSC เป็นแคลอริมิเตอร์ (calorimeter) ซึ่งใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่าง ที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิ นบรยากาศที่ถูกควบคุม หลักพื้นฐานของ DSC คือ นำเอา 2 ถาด คือถาดที่บรรจุสารตัวอย่าง (sample pan) และถาดอ้างอิง (reference pan) ซึ่งเป็นถาดเปล่าวางอยู่ข้างกันไปวางอยู่บนอุปกรณ์ให้ความร้อน (heater) ชนิดเดียวกัน เมื่อเริ่มการทดลองอุปกรณ์ให้ความร้อน จะเริ่มให้ความร้อนแก่ถาดทั้งสอง โดยเครื่อง DSC จะควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ (เช่น 10 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที) โดย จะควบคุมให้ความร้อนถาดทั้งสองที่วางแยกกัน ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อนที่เท่ากันตลอดทั้งการทดลอง



รูปที่ ก (2) เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

ยี่ห้อ : Varian ความถี่ : 400 MHz

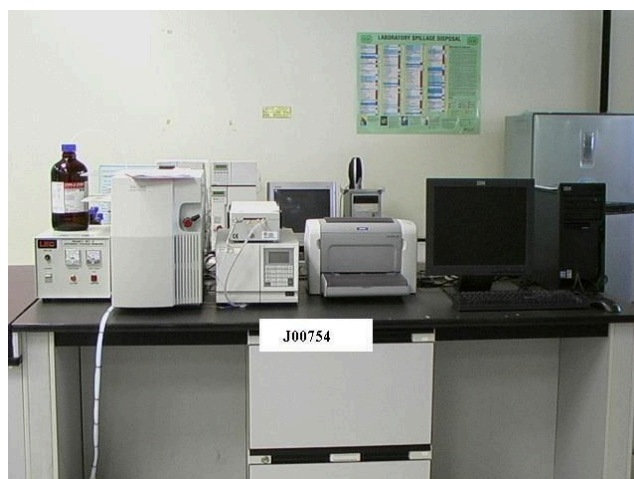
เครื่อง NMR เป็นเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ที่ใช้ในการหาโครงสร้างโมเลกุลของสารเคมีเป็นหลัก โดยอาศัยปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Nuclear Magnetic Resonance ที่เกิดกับไอโซโทปของธาตุบางชนิด โดยนิยมใช้หาโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่เนื่องจากประกอบด้วย H และ C เป็นหลัก

เครื่อง NMR ประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก ๆ อยู่ 3 ส่วนคือ

1. Computer Control (WorkStation) : ทำหน้าที่สั่งงานเครื่อง NMR ประมวลผล และส่งพิมพ์ผลการทดลอง

2. Spectrometer console: ทำหน้าที่ในการส่งสัญญาณไปกระตุ้นสารตัวอย่างภายใน magnet และตรวจจับสัญญาณที่สารตัวอย่างปล่อยออกมาแล้วส่งไปให้ Computer Control

3. Magnet: ทำหน้าที่ในการสร้างสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองโดยให้สนามแม่เหล็กความเข้มสูง ที่คงที่ (Strong and homogenous magnetic field)



รูปที่ ก (3) เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) Model

เป็นวิธีแยกและตรวจหาสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง คอลัมน์ที่ใช้บรรจุด้วยอนุภาคที่มีขนาดของรูพรุน ต่าง ๆ กัน การเลือกขนาดของรูของตัว Packing ขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของโมเลกุลของตัวถูกละลายที่ต้องการแยก ถ้าสารตัวอย่างที่ต้องการแยกประกอบด้วยตัวถูกละลายมีขนาดต่างกันและมี Packing มีรูเพียงขนาดเดียวจึงไม่สามารถจะแยกทุกตัวถูกละลาย สารตัวอย่างนั้นได้ เนื่องจากโมเลกุลบางตัวที่มีขนาดใหญ่กว่ารูของอนุภาคจะถูกชะออกไปและปรากฏออกมาเป็นพีคแรกและพีคเดียวในโครมาโทแกรม

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



รูปที่ ก (4) เครื่องกวนสารละลายพร้อมเตาให้ความร้อน (Hotplate and magnetic stirrer) ยี่ห้อ:
IKA รุ่น : C-MAG HS7



รูปที่ ก (5) ตู้อบให้ความร้อน (Hot air oven)
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



รูปที่ ก (6) ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)



รูปที่ ก (7) เครื่องกรองสุญญากาศ



รูปที่ ก (8) เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Balance)



ภาคผนวก ข

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
รูปประกอบขั้นตอนในการทดลอง
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

ขั้นตอนการสังเคราะห์ PLA-b-PBAT



รูปที่ ข (1) นำน้ำมันซิลิโคนไปให้ความร้อนโดยใช้เครื่อง Hotplate

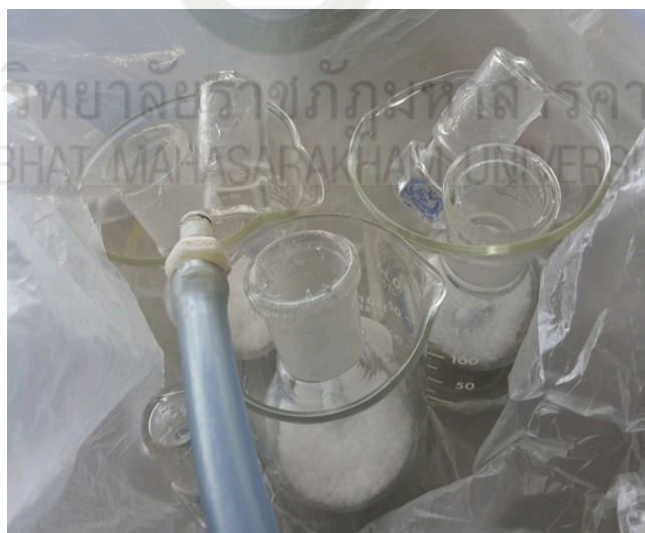
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



รูปที่ ข (2) นำ PLA และ PBAT ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมงหรือจนแห้ง



รูปที่ ข (3) ชั่ง PLA และ PBATใส่ลงในขวดก้นกลมและเติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sn}(\text{Oct})_2$



รูปที่ ข (4) ใช้แก๊สไนโตรเจนไล่ความชื้นเป็นเวลา 5 นาทีปิดฝาขวดก้นกลมโดยใช้ Silicone High Vacuum Grease



รูปที่ ข (5) นำขวดก้นกลมไปจุ่มลงในน้ำมันซิลิโคน(Silicone oil) (Hotplate and magnetic stirrer) เวลา 4 และ 8 ชั่วโมง



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY
รูปที่ ข (6) ปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ ข (7) ละลายด้วยคลอโรฟอร์ม



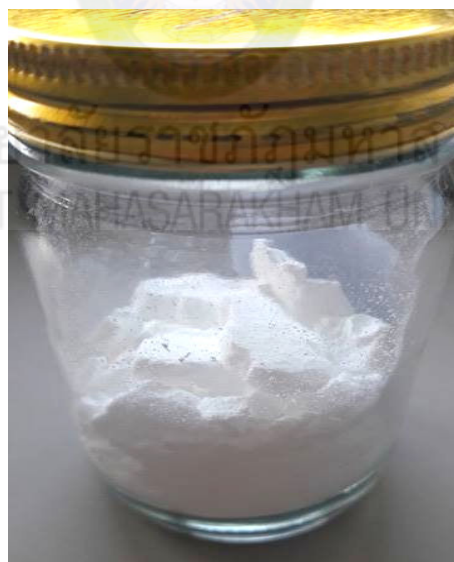
รูปที่ ข (8) จากนั้นนำไปตกตะกอนด้วยเมทานอล



รูปที่ ข (9) กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ



รูปที่ ข (10) สารที่กรองได้ใส่บีกเกอร์ปิดด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์เจาะรูเล็กๆนำไปอบเป็นเวลา12ชั่วโมงหรือจนสารแห้งที่อุณหภูมิ 45องศาเซลเซียสนำไปชั่งน้ำหนัก



รูปที่ ข (11) เก็บสารในขวดปิดฝาให้เรียบร้อย



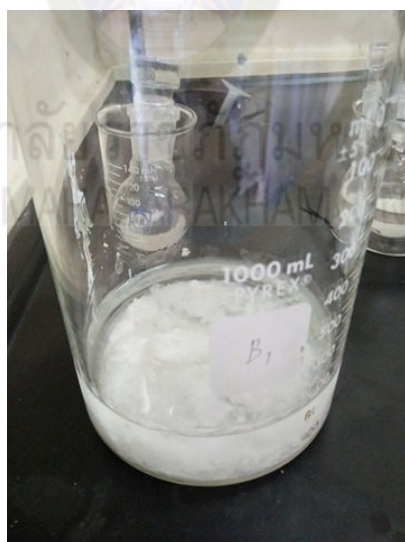
ภาคผนวก ค

รูปประกอบในการเทฟิล์ม

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



รูปที่ ค (1) ชั่งสารตัวอย่าง 0.5 กรัม



รูปที่ ค (2) ละลายสารที่ได้ในคลอโรฟอร์ม



รูปที่ ค (3). เทสารละลายที่ได้ในงานเพาะเชื้อ



รูปที่ ค (4) ทิ้งไว้ให้คลอโรฟอร์มระเหยจนหมดแล้วสังเกตแผ่นฟิล์มที่เกิดขึ้น

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ ดร.ดรรรชนีย์ พลหาญ
ตำแหน่ง อาจารย์
หน่วยงานสังกัด สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.ราชภัฏมหาสารคาม
โทรศัพท์ 084-112-0116



ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2550 วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.) สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
พ.ศ. 2553 วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.ม.) สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยมหิดล
พ.ศ. 2560 ปรัชญาดุษฐ์บัณฑิต (ปร.ด.) สาขาเคมี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ผลงานวิจัย

1. Jitladda T. Sakdapipanich, PawasutRodkerd, NataphonPhupewkeawandDutchaneePholharn, “A comparative study of oleoresin from the Doi Tung Development Project and commercial grade from China”, 34th Congress on Science and Technology of Thailand (STT34), 31 October - 2 November 2008, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand.

2. DutchaneePholharn and JitladdaSakdapipanich, “THE DEVELOPMENT OF PUNCTURE SEALING AGENT USING AT WIDE RANGES OF TEMPERATURE”, 35th Congress on Science and Technology of Thailand (STT35), 15-17 October 2009, Burapha University, Chonburi, Thailand.

3. JitladdaSakdapipanich, DutchaneePholharn and TeeraphanToterakul, “Characterization of oleoresin from pine trees in Thailand”, Asia Pacific Natural Products expo (NATPRO) 2008, Naresuan University, Phayao, Thailand.

4. Dutchanee Pholharn, and Jitladda Sakdapipanich, “Development of Puncture Sealing Agent for Use Over a Wide Temperature Range”, International Conference on Functionalized and Sensing Materials 2009, 7-9 December 2009, Bangkok, Thailand.

5. Dutchanee Pholharn and Jitladda Sakdapipanich, “Development of low temperature applicable puncture sealing agent from natural rubber latex”, 2nd

Polymer Graduate Conference of Thailand, 21-22 May 2009, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.

6. Dutchanee Ph., Jaruporn P., Namphet Pr. and Pornpun N.' "Improving Thermal stability of Natural Rubber by Modified Functionality and Compositing with Para Rubber Seed and Shell", *The 4th Global Conference on Materials Science and Engineering*, 3-6 August 2015, Macau, China.

7. YotthaSrithep, DutchaneePholharn., OnpreeyaVeang-in and John Morris, "Effect of Nucleation and Stereocomplex Formation of Poly(lactic acid)", *The 4th Global Conference on Materials Science and Engineering*, 3-6 August 2015, Macau, China.

8. Yottha Srithep, Dutchanee Pholharn, Lih-Sheng Trung and Onpreeya Veang-in, 'Injection molding and characterization of polylactides tereocomplex', *Polymer Degradation and Stability*, Vol.20 (2015) pages 290-299.

9. Yottha SRITHEP, Lih-Sheng TURNG, John MORRIS, Dutchanee PHOLHARN, Onpreeya VEANGIN, "Sustainable Polymers: From Recycling of Non-Biodegradable to Renewable Resources Composites and Foams", *Maharakham International Journal of Engineering Technology*, Vol.1 (2015) pages 24-28.

10. Dutchanee Pholharn , Yodthong Baimark, "Effects of Blend Ratio and Block Length on Crystallinity and Mechanical Properties of Biodegradable Stereocomplex Poly(lactide-*b*-Poly(Propylene Glycol)-*b*-Poly(lactide)". *Proceeding of the Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON)*. 21st -23rd January 2015, Amari Watergate Hotel, Bangkok, Thailand. (Oral presentation)

11. Yottha Srithep, Dutchanee Pholharn, Lih-Sheng Trung, Onpreeya Veang-in and John Morris, "Effect of Nucleation and Stereocomplex Formation of Poly(lactic acid)", *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 36 (2016) pages 673-679.

12. Yottha Srithep, Dutchanee Pholharn, Onpreeya Veang-in and Suphan Yangyuen, "Effect of banana fibers and plasticizer on melt processing of poly(vinyl alcohol)", *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 37 (2017) pages 335-343.

13. Yottha Srithep, Dutchanee Pholharn and Lih-Sheng Trung, “Characterization of Stereocomplex Polylactide/Nanoclay Nanocomposites”, *International polymer processing*, Vol. 32 (2017) pages 121-128.

14. Yottha Srithep and Dutchanee Pholharn, “Plasticizer Effect on Melt Blending of Polylactide Stereocomplex”, *e-Polymers*, Vol. 17 (2017), pages 409-416.

15. Dutchanee Pholharn, Yottha Srithep and John Morris, “Effect of Initiators on Synthesis of Poly(L-lactide) by Ring Opening Polymerization”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 213 (2017) page 012-022.

16. Yottha Srithep, Dutchanee Pholharn, Anek Dassakorn and John Morris, “Effect of chain extenders on mechanical and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate blends”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 213 (2017) page 012-018.

17. Dutchanee Pholharn, Onanong Cheerarot and Yodthong Baimark, “Stereocomplex and Mechanical Properties of Polylactide-b-Poly(propylene glycol)-b-Polylactide Blend Films: Effects of Polylactide Block Length and Blend Ratio”, *Chinese Journal of Polymer Science*, Vol.35 (2017) page 1391-1401.

18. Dutchanee Pholharn, Yottha Srithep and John Morris, “Melt Compounding and Characterization of Poly(lactide) Stereocomplex/Natural Rubber Composites”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.58 (2018) page 713-718.

ทุนวิจัยที่ได้รับ

1. หัวหน้าโครงการ งานวิจัยเรื่อง การพัฒนาวิธีการสอน โดยใช้สื่อที่ทันสมัย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเรียนรู้ของนักศึกษาในรายวิชาเคมีอินทรีย์ในเรื่องการเขียนอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารอินทรีย์ได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม 10,000 บาท ปีงบประมาณ 2554 ระยะเวลา 1 ปี สถานะโครงการ เสร็จสิ้น

2. หัวหน้าโครงการ งานวิจัยเรื่อง การพัฒนาผลสัมฤทธิ์ทางการเรียน ในรายวิชาเคมีอินทรีย์ 1 โดยให้นักศึกษามีส่วนร่วมต่อการผลิตสื่อการสอนที่ผลิตจากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ทางเคมี ได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม 10,000 บาท ปีงบประมาณ 2555 ระยะเวลา 1 ปี สถานะโครงการ เสร็จสิ้น

3. หัวหน้าโครงการ งานวิจัยเรื่อง การศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้า และวิเคราะห์เอกลักษณ์ของน้ำยางธรรมชาติผสมกับวัสดุนำไฟฟ้าได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม 25,000 บาท ปีงบประมาณ 2556 ระยะเวลา 1 ปี สถานะโครงการ เสร็จสิ้น
4. หัวหน้าโครงการ งานวิจัยเรื่อง การเตรียมสารเสริมแรงจากเมล็ดยางพารา และการศึกษาผลกระทบที่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ ได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม 35,000 บาท ปีงบประมาณ 2558 ระยะเวลา 1 ปี สถานะโครงการ เสร็จสิ้น
5. หัวหน้าโครงการ งานวิจัยเรื่อง การเตรียมพลาสติกชีวภาพผสมของยางธรรมชาติ และพอลิแล็กติกแอซิดแบบสเตอร์ไอคอมเพล็กซ์ ได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม 50,000 บาท ปีงบประมาณ 2559 ระยะเวลา 1 ปี สถานะโครงการ เสร็จสิ้น
6. ผู้ร่วมโครงการ งานวิจัยเรื่อง ปัจจัยที่เหมาะสมต่อการผลิตเส้นใยกล้วย/ การผลิตวัสดุพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ได้รับทุนสนับสนุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม 200,000 บาท ประจำปีงบประมาณ 2558 สถานะโครงการ เสร็จสิ้น
7. ผู้ร่วมโครงการ งานวิจัยเรื่อง ผลของพลาสติกไซเซอร์ สารช่วยยึดพอลิเมอร์ และเส้นใยป่านศรนารายณ์ต่อกระบวนการหลอมขึ้นรูปของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) 250,000 บาท ประจำปีงบประมาณ 2559 สถานะโครงการ กำลังดำเนินการ
8. ผู้ร่วมโครงการ งานวิจัยเรื่อง การเตรียมพลาสติกชีวภาพและการขึ้นรูปเป็นถุงใส่ของ ได้รับทุนสนับสนุนจาก ศูนย์ความร่วมมือกับภาคอุตสาหกรรม หรืออุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม 400,000 บาท ประจำปีงบประมาณ 2559 สถานะโครงการ เสร็จสิ้น
9. หัวหน้าโครงการ งานวิจัยเรื่อง การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแล็กติกแอซิด และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม 40,000 บาท ปีงบประมาณ 2560 ระยะเวลา 1 ปี สถานะโครงการ กำลังดำเนินการ
10. หัวหน้าโครงการ งานวิจัยเรื่อง ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิแล็คไทด์โดยการสังเคราะห์เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์กับพอลิบิวทิเรท ได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม 30,000 บาท ปีงบประมาณ 2561 ระยะเวลา 1 ปี สถานะโครงการ กำลังดำเนินการ

ชื่อเรื่อง	ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกไทด์โดยการสังเคราะห์เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์กับพอลิบิวทิเรท
ผู้ดำเนินการวิจัย	ดร.ดรรรชนีย์ พลหาญ
หน่วยงาน	สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
ปี พ.ศ.	2561

บทคัดย่อ

การหาสภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแอลแล็กไทด์ (PLLA) และพอลิบิวทิเรท (PBAT) (PLLA-*b*-PBAT) ทำโดยการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวง ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วนระหว่างแอลแล็กไทด์ (L-lactide) ต่อพอลิบิวทิเรทเป็น 100/0.3 100/0.6 และ 100/1.0 โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ถูกศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) ซึ่งพบว่าตัวอย่างทุกชนิดมีโครงสร้างเป็นโมเลกุลของ PLA และ PBAT และพบว่าโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีการควบแน่นกันตรงปลายโมเลกุลเกิดเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ขึ้น น้ำหนักโมเลกุลถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) คุณสมบัติทางความร้อน และปริมาณผลึกถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) พบว่าการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3 และใช้เวลาการสังเคราะห์เป็น 8 ชั่วโมง ทำให้ได้ PLLA-*b*-PBAT ที่น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดคือ 34,097 กรัม/โมล มีจุดหลอมเหลวที่ 168°C ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของ PLA เมื่อเทียบกับผลงานวิจัยอ้างอิง และปริมาณผลึกสูงถึงร้อยละ 70.89 จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่าที่สภาวะดังกล่าวเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT

Research Title	Study on the improvement of mechanical properties of polylactide by synthesizing a block copolymer with polybutyrate.
Researcher	Dr.Dutchanee Pholharn
Organization	Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology Rajabhat Maha Sarakham University
Year	2018

Abstract

The synthesise optimization of poly(L-lactide) PLLA and polybutylate (PBAT) block copolymer was approved by ring opening polymerization at 160°C and incubated for 4 and 8 hours. The ratios of L-lactide and PBAT were varied to be 100/0.3, 100/0.6, and 100/1.0 by weight percent. The synthesized polymers were analyzed chemical structure by Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR), it was found that the structure of all samples showed to be PLA and PBAT and verified that the functional groups at the end chain of both polymers were condensed together to generated the block copolymer. Molecular weight was measured by Gel Permeation Chromatography (GPC), thermal properties and percent of crystallinity were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC). When the ratio of L-lactide/PBAT as 100/0.3 and immersed the reaction for 8 hours, obtained the highest molecular weight of PLLA-*b*-PBAT (34,097 g/mol). Melting temperature presented at 168°C that is a character of PLA as has been cited and the crystallinity showed in high quality at 70.89%. We can conclude that the conditions mentioned above were an optimum for PLLA-*b*-PBAT synthesis in this research.

กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการวิจัยเรื่อง ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิแล็คไทด์โดยการสังเคราะห์เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์กับพอลิบิวทิเรทได้สำเร็จลงตามวัตถุประสงค์เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ และการสนับสนุนในด้านต่างๆจากบุคคลหลายฝ่าย ผู้จัดทำจึงใคร่ขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคามที่ได้มอบทุนอุดหนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม และคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ และเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ในการทดลอง



ดร.ชนีย์ พลหาญ

2561

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย	2
1.4 สมมติฐานการวิจัย	2
1.5 คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย/(นิยามศัพท์เฉพาะ)	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 สมบัติและการสังเคราะห์พอลิแล็คไทด์	4
2.2 สมบัติและการสังเคราะห์พอลิবিທີเรท	7
2.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง	9
2.4 กรอบแนวคิดในการวิจัย	12
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	13
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	13
3.2 สารเคมี	13
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	14
3.4 การสังเคราะห์ PLLA-b-PBAT	14
3.5 การหาปริมาณร้อยละผลผลิต	15
3.6 การหาน้ำหนักโมเลกุล	15
3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี	15
3.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อน	16

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัย	17
4.1 ผลการหาปริมาณร้อยละผลผลิต (Yield percent)	17
4.2 ผลการศึกษาหาน้ำหนักโมเลกุล	18
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี	19
4.4 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อน	21
4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของ PLLA- <i>b</i> -PBAT โดยการเทฟิล์ม	23
 บทที่ 5 สรุปผล และอภิปรายผลการทดลอง	 25
 บรรณานุกรม	 26
 ภาคผนวก	 28
ภาคผนวก ก	29
ภาคผนวก ข	35
ภาคผนวก ค	41
 ประวัติผู้วิจัย	 44

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	สภาวะการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PBAT	2
2.1	คุณสมบัติเชิงกลของ PLA ที่ผสม PEG	9
2.2	ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลPDLA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PDLA	10
4.1	ผลการหาลอยละผลผลิตของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้	18
4.2	น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA- <i>b</i> -PBAT จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC	19
4.3	ตำแหน่งพีคที่ค่าเคมิกอลซิฟต่างๆในโครงสร้างของ PLLA- <i>b</i> -PBAT	20
4.4	ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วย DSC ของ PLA- <i>b</i> -PBAT	23



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PLA- <i>b</i> -PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น	3
2.1	การสังเคราะห์พอลิแล็คติกแอซิด ด้วยกระบวนการต่างๆ	4
2.2	สูตรโครงสร้างสแตนนัสออกโทเอต	5
2.3	กลไกกระบวนการสังเคราะห์ PLA แบบเปิดวงประเภทสอดแทรกของโคออร์ดิ- เนชันของแล็คไทด์	6
2.4	กราฟแสดงค่ามอดูลัสและค่าการยืดตัวของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ	7
2.5	โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ PBAT	8
2.6	ปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ PDLA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PDLA	10
2.7	ความสามารถในการยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PDLA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -PDLA	11
2.8	ผลจากการทดสอบการดึงแสดงการยืดตัวของวัสดุผสมที่มี PBS ในอัตราส่วนต่างๆ	11
2.9	ปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PLA- <i>b</i> -PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น	12
3.1	ปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PLLA- <i>b</i> -PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น	15
4.1	ลักษณะของพอลิเมอร์ (ก) พอลิเมอร์ก่อนอบแห้ง และ(ข) พอลิเมอร์หลังอบแห้ง	17
4.2	¹ H-NMR สเปคตรัมของ PLLA- <i>b</i> -PBAT ที่สังเคราะห์ในอัตราส่วน L- lactide/PBAT: 100/0.3 อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	20
4.3	กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC ของ PLLA- <i>b</i> -PBAT ที่ สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	22
4.4	กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC ของ PLLA- <i>b</i> -PBAT ที่ สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง	22
4.5	ลักษณะทางกายภาพของ PLLA- <i>b</i> -PBAT หลังจากผ่านกระบวนการเทฟิล์ม ก. PLLA- <i>b</i> -PBAT ที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง ข. PLLA- <i>b</i> -PBAT ที่ใช้เวลาการ สังเคราะห์ 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 160°C	24

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

จากการศึกษาและวิเคราะห์ข้อมูลในเบื้องต้นของ สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ สามารถสรุปได้ว่าวัสดุชีวภาพซึ่งมีโอกาพัฒนาเป็นธุรกิจนวัตกรรมในเชิงรุก เพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับวัตถุดิบทางการเกษตรของประเทศไทย 3 ชนิดได้แก่ พอลิแลคติก แอซิด (poly(lactic acid)) หรือที่รู้จักกันในอีกชื่อคือ พอลิแล็คไทด์ (polylactide) โดยใช้ชื่อย่อเหมือนกันคือ PLA พอลิไฮดรอกซีอัลคานอเอท (polyhydroxyalkanoates; PHAs) และ โพรเพนไดออล (propanediol; PDO) (วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. 2556: พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้สนใจที่จะศึกษา PLA เนื่องจาก PLA มีคุณสมบัติโดดเด่นคือ มีฐานวัตถุดิบที่มาจากผลผลิตทางการเกษตรที่มีอย่างมากมายในประเทศไทย เช่น อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง เป็นต้น มีความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) มีความสามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ (biocompatibility) และมีอุณหภูมิหลอมอยู่ในระดับสูงพอสมควร (Petchsuk. 2014 : 779-789; Yuan. 2014 : 438-445) แม้ว่า PLA จะมีข้อดีหลายประการ แต่ข้อเสียที่สำคัญของ PLA ซึ่งทำให้เป็นข้อจำกัดต่อการประยุกต์ใช้งานคือ PLA มีลักษณะแข็งและค่อนข้างเปราะโดยเมื่อพิจารณาในด้านของค่ามอดูลัสพบว่าอยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกับพอลิสไตรีน ในขณะที่การยืดตัวจะสูงกว่าพอลิสไตรีนเล็กน้อย ซึ่งลักษณะดังกล่าวข้างต้นทำให้มีข้อจำกัดในการนำ PLA ไปใช้ในงานบางด้าน เช่น ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการการยืดตัว (จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. 2560)

Polybutylate เป็นชื่อย่อของ Polybutylate adipate terephthalate หรือ PBAT ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่มที่ สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ PBAT เป็นโคพอลิเอสเตอร์ชนิดหนึ่งของกรดอะดิพิค (adipic acid), 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butanediol) และ dimethyl terephthalate PBAT มีคุณสมบัติเชิงกลและความคงตัวสูงจากสัดส่วนของ terephthalate ซึ่ง CAS Registry Number ของ PBAT คือ 60961-73-1 ในขณะนี้ PBAT ที่ถูกขายในท้องตลาดเป็นผลิตภัณฑ์จากบริษัท BASF มีชื่อทางการค้าว่า ecoflex® ซึ่งในการ ทดลองสามารถย่อยสลายได้ 90% หลังระยะเวลาทดลอง 80 วัน การนำไปใช้ที่มีความจำเพาะนี้ถูกให้ความสำคัญจากผู้ผลิต รวมถึงการทอหุ้มสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร ถุงเพาะชำที่ย่อยสลายได้และการนำไปใช้ประโยชน์ทางการเกษตร และเป็นสารเคลือบกันน้ำสำหรับวัสดุอื่นๆ เช่น ถ้วยกระดาษ จากการที่มีความยืดหยุ่นสูงและย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ PBAT ใน ท้องตลาดจึงถูกนำไปเป็นสารเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพลาสติกแข็งที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติเช่น PLA เป็นต้น (วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. 2556 : Polybutyrate) ซึ่งพบว่า PLA และ PBAT มีความเข้ากันได้ แต่เข้าได้เพียงบางส่วน ซึ่งการเข้ากันได้ไม่ดีระหว่างพอลิเมอร์สองชนิดจะส่งผลให้คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ลดลงได้ (Kumar. 2010 : 8406-8415)

ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะปรับปรุงคุณสมบัติความยืดตัวของ PLA ให้สูงขึ้น โดยจะทำการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ของ PLA และ PBAT ซึ่งคาดว่าจะทำให้การยืดตัวเพิ่มขึ้นกว่าการหลอม

ผสมระหว่าง PLA และ PBAT ซึ่งในกระบวนการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ต้องทำในสถานะที่มีปัจจัยต่างๆเหมาะสม ซึ่งผู้วิจัยจะได้ทำการศึกษาในครั้งนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง poly(L-lactide) PLLA และ PBAT (PLLA-*b*-PBAT)

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1.3.1 ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PBAT ซึ่งได้แก่ อัตราส่วนระหว่าง L-lactide ต่อ PBAT และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยใช้อุณหภูมิที่ 60°C โดยสภาวะการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 สภาวะการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PBAT

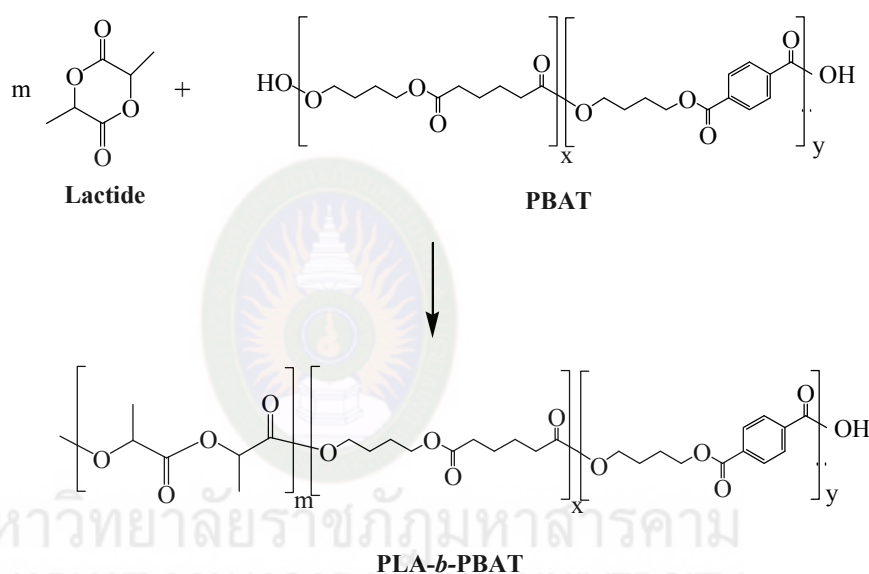
ตัวอย่างที่	อุณหภูมิ (°C)	ระยะเวลา (ชั่วโมง)	L-lactide/PBAT (%w/w)
1	160	4	100/0.3
2		8	100/0.3
3		4	100/0.6
4		8	100/0.6
5		4	100/1
6		8	100/1

1.3.2 วิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อน น้ำหนักโมเลกุล โครงสร้างทางเคมี และคุณสมบัติทางกายภาพของการขึ้นรูปเป็นฟิล์มของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

1.4 สมมติฐานการวิจัย

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่า PLA มีข้อด้อยคือ มีความยืดหยุ่นต่ำ คณะผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดปรับปรุงคุณสมบัติความยืดหยุ่นของ PLA ให้สูงขึ้นโดยการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA และ PBAT (PLA-*b*-PBAT) เนื่องจาก PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่คุณสมบัติยืดหยุ่นสูงกว่า PLA มาก จึงตั้งสมมติฐานว่าหากสายโซ่โมเลกุลของ PLA ถูกแทรกด้วยสายโซ่โมเลกุลของ PBAT ที่ยืดหยุ่นได้ ก็จะทำให้สายโซ่ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการเคลื่อนไหวโมเลกุลได้มากขึ้น เนื่องจากมีโครงสร้างอื่นมาแทรกอยู่ ความเป็นผลึกอาจลดต่ำลง ส่งผลให้มีความยืดหยุ่นมากยิ่งขึ้น แต่ยังคงมีสมบัติที่ดีของ PLA ปรากฏอยู่ดังเดิมโดยจากความรู้เรื่องกลไกการสังเคราะห์ PLA ผ่านกระบวนการ

เปิดวงของแล็คไทด์ (เป็นมอนอเมอร์) ในขณะที่ PBAT จะทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้น (initiator) ให้แก่ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ PLA ด้วยเนื่องจากที่ปลายข้างหนึ่งของโมเลกุล PBAT มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) อยู่ดังนั้นปฏิกิริยาของการเติบโตโมเลกุลของ PLA จะเริ่มเกิดที่ปลายโมเลกุลของ PBAT และพร้อมทั้งเกิดพันธะเชื่อมเป็นโมเลกุลเดียวกันเกิดเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยจะใช้สแตนนัส ออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทั้งนี้อุณหภูมิ และเวลาของการเกิดปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่ต้องศึกษาต่อไปด้วย ปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PLA-*b*-PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 1.1 แม้จะเคยมีวิจัยอื่น ๆ ที่มีการนำ PLA และ PBAT มาหลอมผสมกันเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้แก่ PLA แต่หากทำบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA และ PBAT น่าจะทำให้คุณสมบัติเชิงกลดีขึ้น



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PLA-*b*-PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

1.5 คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย/(นิยามศัพท์เฉพาะ)

1.5.1 โคลิเมอร์ คือพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์สารมอนอเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป [7]

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

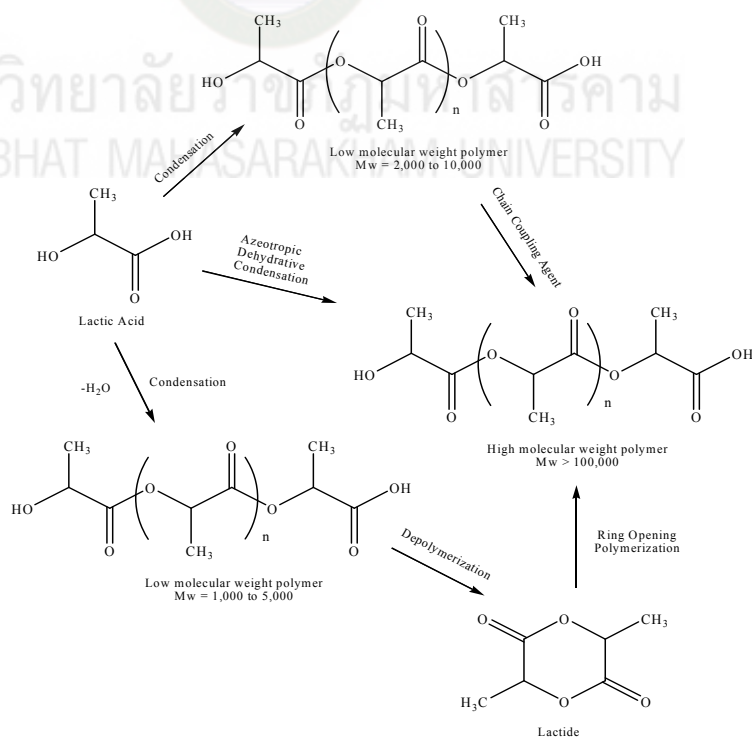
ทราบสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PBAT ได้ ซึ่งคาดว่าบล็อกโคพอลิเมอร์สังเคราะห์ได้จะมีคุณสมบัติการยืดตัวได้สูงชันกว่า PLA บริสุทธิ์ ซึ่งเป็นลักษณะที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน ทั้งในอุตสาหกรรมและทางการแพทย์

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

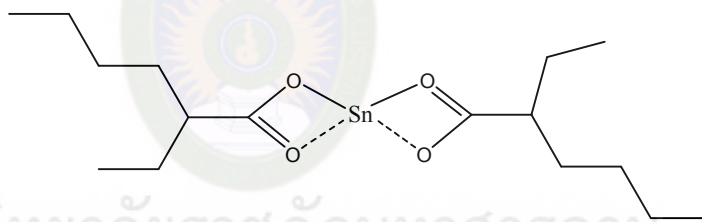
2.1 สมบัติและการสังเคราะห์พอลิแลคติกไคด์

พอลิแลคติกไคด์ หรือพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid; PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดหนึ่งจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (aliphatic polyester) สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาลด้วยจุลินทรีย์ดั่งนั้นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลักเช่นข้าวโพดมันสำปะหลังข้าวสาลี หรืออ้อยจึงสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่องพอลิแลคติกแอซิดจัดเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) สามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการผลิตที่ใช้กันทั่วไป เช่นการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) การขึ้นรูปด้วยความร้อน (Thermoforming) การอัดขึ้นรูป (Compression molding) การอัดรีด (Extrusion) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) เป็นต้น (Bhatia. 2007 : 125-131) การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดอาจกระทำโดยสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอะซิโทรอปีค (Azeotropic dehydrative condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (Direct condensation polymerization) และ/หรือการสังเคราะห์ผ่านการเกิดแลคไคด์ (Lactide formation) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



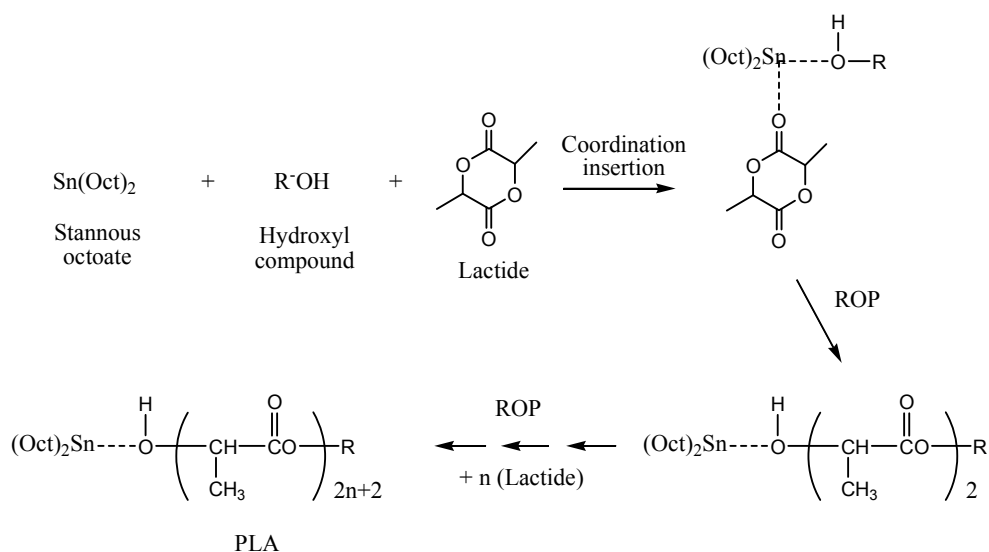
รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด ด้วยกระบวนการต่างๆ (อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล. 2554)

สำหรับการสังเคราะห์ PLA แบบปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรงนั้นจะมีโมเลกุลน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของพอลิเมอร์ขึ้น ส่งผลให้ PLA ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำ อันจะทำให้คุณสมบัติเชิงกลต่ำด้วย แต่ในขณะที่วิธีการสังเคราะห์โดยผ่านแล็คไทด์จะทำให้ได้ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงกว่า ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลจะเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งส่งผลต่อสมบัติด้านต่างๆของ PLA ที่สังเคราะห์ได้ เช่นสมบัติเชิงกล ความเหนียว ความแข็งแรงขณะหลอมสมบัติด้านการไหลและอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะโดยการสังเคราะห์แบบนี้เกิดปฏิกิริยาขึ้นด้วยการเปิดวงของแล็คไทด์ จึงเรียกว่า กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวง (ring opening polymerization; ROP) ซึ่งมีกลไกการสังเคราะห์ได้หลายแบบ แต่ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ PLA มากที่สุดในปัจจุบันคือ การเปิดวงแบบสอดแทรกโคออร์ดิเนชัน โดยทั่วไปใช้ระบบเริ่มปฏิกิริยา (initiating system) ที่ประกอบด้วยสารประกอบไฮดรอกซิล (hydroxyl compound) และเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบโลหะอินทรีย์ ที่มีการใช้มากที่สุดคือ สแตนนัสออกโทเอต (stannous octoate; $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.2 เนื่องจากเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่ได้รับการอนุญาตจากองค์การอาหารและยาประเทศสหรัฐอเมริกา (United State Food and Drug Administration, FDA) สำหรับใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์อาหารและยาได้ (Garlotta. 2001 : 63-84)



รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างสแตนนัสออกโทเอต (ยอดธง ไบมาก. 2554)

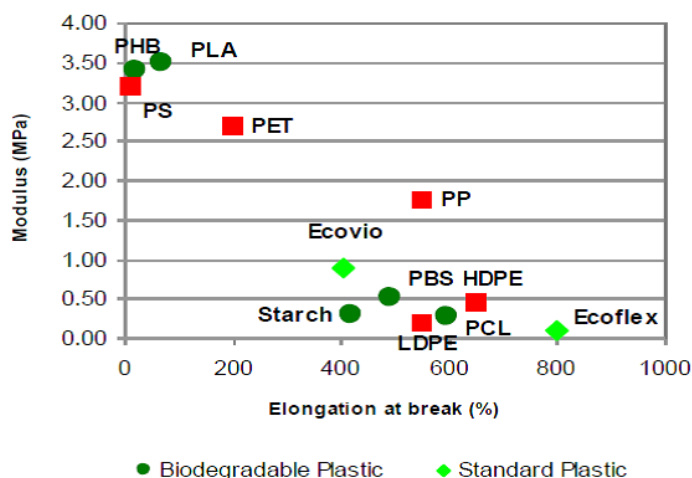
กลไกที่เป็นไปได้ของกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวงประเภทสอดแทรกโคออร์ดิเนชัน แสดงดังรูปที่ 2.3 โดยมีการเกิดโคออร์ดิเนชันของสแตนนัสออกโทเอต สารประกอบไฮดรอกซิล และแล็คไทด์ก่อนขั้นตอนการเปิดวงแล็คไทด์



รูปที่ 2.3 กลไกกระบวนการสังเคราะห์ PLA แบบเปิดวงประเภทสอดแทรกของโคออร์ดิเนชันของ แล็กไทด์ (ยอดธง ไบமாக. 2554)

แม้ว่า PLA จะมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการเช่น มีฐานวัตถุดิบที่มาจากผลิตผลทางการเกษตรที่มีอยู่มากมายในประเทศไทย เช่น อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง เป็นต้น มีความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) มีความสามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ (biocompatibility) และมีอุณหภูมิหลอมอยู่ในระดับสูงพอสมควร (Petchsuk. 2014 : 779-789; Yuan. 2014 : 438-445) แต่ขณะเดียวกัน PLA ก็ยังคงมีสมบัติบางประการที่เป็นข้อเสียหรือข้อจำกัดซึ่งต้องมีการปรับปรุงก่อนนำไปใช้งานดังนี้ (จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. 2560)

PLA มีลักษณะแข็งและค่อนข้างเปราะโดยเมื่อพิจารณาในด้านของค่ามอดูลัสพบว่าอยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกับพอลิสไตรีน (รูปที่ 2.4) ในขณะที่การยืดตัวจะสูงกว่าพอลิสไตรีนเล็กน้อย (แต่จะยังคงต่ำกว่าพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต, PET) ซึ่งลักษณะดังกล่าวข้างต้นทำให้มีข้อจำกัดในการนำ PLA ไปใช้ในบางด้านเช่นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการการยืดตัวดังนั้นในการใช้งานจึงนิยมเติมสารพลาสติกไซเซอร์ลงไปในส่วน PLA คอมพาวด์และหรือผสม PLA กับ พอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความเหนียวและการยืดตัวที่ดีกว่าเช่นพอลิคาโพรแลคโตนและ ECOFLEX



รูปที่ 2.4 กราฟแสดงค่ามอดูลัสและค่าการยืดตัวของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ (จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. 2560)

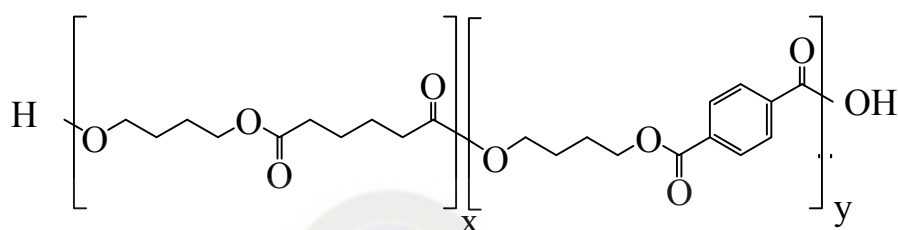
1. PLA ไม่ทนความร้อนโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าหากไม่ทำการอบไล่ความชื้นก่อนนำไปขึ้นรูป อาจเกิดการเสื่อมสภาพในระหว่างกระบวนการผลิตขึ้นรูป ผ่านกลไกแบบไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และกลไกแบบตัดสายโซ่ (chain scission) ดังนั้นในการใช้งานจึงควรทำการอบเม็ด PLA ให้แห้งปราศจากความชื้นเสียก่อนซึ่งโดยทั่วไปแล้วปริมาณความชื้น (water content) ที่อยู่ใน PLA ควรจะมีระดับน้อยกว่า 500 ppm เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนดังกล่าวข้างต้นสำหรับการอบเม็ด PLA โดยใช้ลมร้อนที่มีค่า DEW POINT -40 องศาเซลเซียสและอัตราการไหล $0.016 \text{ m}^3 / (\text{min kg})$ จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ตัวอย่างเช่นที่อุณหภูมิ 45°C จะใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 90°C จะใช้เวลาสั้นลงเหลือประมาณ 2 ชั่วโมง
2. ความแข็งแรงของ PLA ขณะอยู่ในรูปของพอลิเมอร์หลอม (melt strength) จะมีค่าต่ำทำให้มีปัญหาในการนำไปผลิตขึ้นรูปโดยกระบวนการบางอย่างเช่นกระบวนการอัดรีดและเป่าขึ้นรูปเป็นฟิล์ม (extrusion blown film process) เนื่องจากฟิล์มที่เป่าขึ้นต่อจากพอลิเมอร์ที่ไหลออกจากรูทางออกจะไม่เสถียรดังนั้นในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ฟิล์ม PLA จากกระบวนการดังกล่าวจึงต้องทำการปรับปรุงสมบัติดังกล่าว

จากข้อจำกัดของ PLA ดังกล่าวข้างต้นจึงทำให้มีการพัฒนาผลิตภัณฑ์จาก PLA โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นเพื่อปรับปรุงสมบัติที่เป็นข้อด้อยของ PLA

2.2 สมบัติและการสังเคราะห์พอลิบิวทิเรท

Polybutylate เป็นชื่อย่อของ Polybutylateadipate terephthalate หรือ PBAT ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่มที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ PBAT เป็นโคพอลิเอสเทอร์ชนิดหนึ่งของกรดอะดิพิค (adipic acid), 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butanediol) และ dimethyl terephthalate

PBAT ถูกผลิตขึ้นจากผู้ผลิตที่หลากหลายและเป็นที่รู้จักในชื่อทางการค้า เช่น ecoflex®, Wango, Ecoworld, Easter Bio และ Origo-Bi เป็นต้น ในทางการตลาดทั่วไป PBAT เป็นพลาสติกทางเลือกหนึ่งที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่สามารถทดแทนการใช้พลาสติก Low density polyethylene (LDPE) โดยพลาสติกทั้งสองมีคุณสมบัติที่เหมือนกันรวมถึงความยืดหยุ่นและการคืนรูป จึงถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิตที่เหมือนกัน อาทิเช่น ถุงพลาสติกและพลาสติกที่ใช้ในการห่อหุ้ม เป็นต้น โครงสร้างของพอลิเมอร์ PBAT แสดงดังรูปที่ 2.5 มีลักษณะเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้มาจากการสร้างพันธะเชื่อมกันระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์ 2 บล็อกเข้าด้วยกัน แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่แท้จริงยังคงเป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่มของหลายบล็อกมาเกิดพันธะกัน



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ PBAT

PBAT ถูกจำแนกเป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม ที่มีลักษณะโครงสร้างที่ไม่สามารถมีโครงสร้างเป็นผลึกที่แน่นอน เนื่องจากขาดความเป็นระเบียบของโครงสร้าง จึงนำไปสู่คุณสมบัติทางกายภาพที่หลากหลาย เช่น จุดหลอมเหลวมีช่วงกว้าง ค่า Modulus และค่าความแข็งต่ำ แต่มีความเหนียวและความยืดหยุ่นสูงซึ่งทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้ถูกนำมาผสมกับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่สามารถถูกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีความแข็งแรงและไม่ยืดหยุ่นในกระบวนการผลิตขวด

ข้อเสียของพอลิเมอร์ชนิดนี้จะเหมือนกับพอลิเมอร์อื่นๆคือ เมื่อมีความเหนียวและความยืดหยุ่นสูง ทำให้ไม่มีความแข็งแรง จึงไม่เหมาะที่จะใช้กับภาชนะที่ต้องการความแข็งแรง ตัวอย่างเช่น Plexiglass(Poly(methyl methacrylate)) มีลักษณะเป็นแผ่นกั้นใส ใช้เป็นตัวแทนของกระจกใส

PBATถูกตรวจสอบแล้วว่าสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เนื่องจากมีองค์ประกอบของ butylene adiate groups มีคุณสมบัติเชิงกลและความคงตัวสูงจากสัดส่วนของ terephthalate ซึ่ง CAS Registry Number ของ PBAT คือ 60961-73-1 ในขณะนี้ PBAT ที่ถูกขายในท้องตลาดเป็นผลิตภัณฑ์จากบริษัท BASF มีชื่อทางการค้าว่า ecoflex® ซึ่งในการทดลองสามารถย่อยสลายได้ 90% หลังระยะเวลาทดลอง 80 วัน การนำไปใช้ที่มีความจำเพาะนี้ถูกให้ความสำคัญจากผู้ผลิตรวมถึงการห่อหุ้มสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร, ถุงเพาะชำที่ย่อยสลายได้และการนำไปใช้ประโยชน์ทางการเกษตรและเป็นสารเคลือบกันน้ำสำหรับวัสดุอื่นๆ เช่น ถ้วยกระดาษ จากการที่มีความยืดหยุ่นสูงและย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ PBAT ในท้องตลาดจึงถูกนำไปเป็นสารเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพลาสติกแข็งที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เช่น PLA เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีรายงานถึงการนำPBATเป็นองค์ประกอบในฟิล์มต้านจุลินทรีย์ โดยฟิล์มต้านจุลินทรีย์นี้ได้ถูกพัฒนาไปสู่บรรจุภัณฑ์อาหารเพื่อยับยั้งการเติบโตของจุลินทรีย์ ช่วยเก็บรักษาอาหารให้ปลอดภัย

2.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

Kulinski และคณะ (2006 : 2128-2135) รายงานว่า PLA มีคุณสมบัติด้อยซึ่งทำให้การใช้งานได้จำกัดคือ มีมีความเปราะ ไม่ยืดหยุ่น โดยอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature; T_g) ประมาณ $50-60^\circ\text{C}$ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) ผสมเข้ากับ PLA ซึ่งพบว่าสารที่ทำหน้าที่เป็น plasticizer ที่มีประสิทธิภาพสูงแก่ PLA ได้แก่ poly(3-methyl-1,4-dioxan-2-one), poly(ethylene oxide), citrate esters, triacetate และ poly(ethylene glycol)s (PEGs) ซึ่งหลังจากเติมสาร plasticizer แล้วสามารถทำให้ PLA มีความยืดตัวได้มากขึ้น และอุณหภูมิ T_g มีค่าลดต่ำลงถึง 35°C PEGs เป็นสารที่นิยมใช้มากเนื่องจากไม่เป็นอันตราย แต่การใช้สาร PEGs มีข้อบกพร่องที่สำคัญคือ เมื่อใช้ในระดับที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และปริมาณสูงจะทำให้เกิดการแยกตัว (phase separation) ออกจาก PLA ได้ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการช่วยยืดต่ำลง งานวิจัยนี้จึงได้คิดค้น plasticizer ชนิดใหม่มาใช้แทน PEGs คือ poly(propylene glycol) (PPG) โดยทดลองใช้ PPG น้ำหนักโมเลกุล 425 g/mol (PPG4) และ 1,000 g/mol (PPG1) เปรียบเทียบกับการใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุล 600 g/mol (PEG6) อุณหภูมิ T_g และค่าการยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ของตัวอย่างแสดงได้ในตารางที่ 2.1

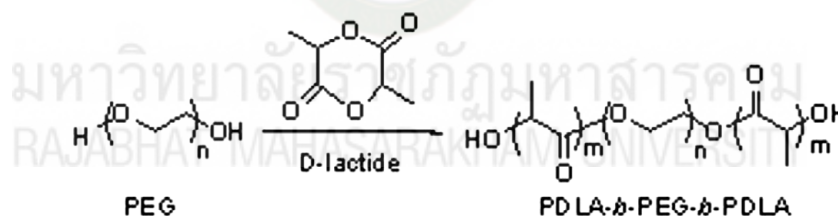
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติเชิงกลของ PLA ที่ผสม PEG (Kulinski. 2006 : 2128-2135)

plasticizer type	plasticizer content [wt %]	T_g , DSC [$^\circ\text{C}$]	yield stress [MPa]	stress at break [MPa]	elongation at break [m/m]
none	0	55.7	41.4 ± 1.5	25.5 ± 0.4	0.64 ± 0.42
PPG4	5.0	44.5	31.3 ± 1.2	20.7 ± 0.9	0.19 ± 0.08
	7.5	38.5	29.0 ± 2.1	17.7 ± 2.9	1.07 ± 0.50
	10.0	33.1	17.4 ± 2.0	21.0 ± 1.5	5.24 ± 0.66
	12.5	26.8	6.0 ± 0.4	21.0 ± 1.4	7.02 ± 0.31
PPG1	5.0	44.8	32.3 ± 1.8	22.2 ± 1.5	0.44 ± 0.03
	7.5	39.0	28.4 ± 1.3	22.6 ± 1.6	3.29 ± 2.0
	10.0	34.0	23.1 ± 0.9	22.8 ± 2.8	4.73 ± 1.11
	12.5	32.0	16.1 ± 1.6	21.6 ± 1.6	4.96 ± 0.70
PEG6	5.0	42.8	30.3 ± 1.8	19.3 ± 3.5	0.67 ± 0.33
	7.5	37.8	25.7 ± 0.2	17.5 ± 3.1	3.60 ± 0.25
	10.0	31.3	17.5 ± 1.7	18.5 ± 1.2	4.27 ± 0.42
	12.5	28.0	5.4 ± 0.8	19.7 ± 1.4	6.22 ± 0.75

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า เมื่อใช้ PPG น้ำหนักโมเลกุล 425 g/mol ในปริมาณ 12.5 wt% จะทำให้อุณหภูมิ T_g ลดต่ำที่สุด ซึ่งมีค่า 26.8°C และค่า elongation at break สูงสุดมีค่าเป็น 7.02 mm แต่อย่างไรก็ตามปัญหาเรื่อง phase separation ก็ยังพบอยู่บ้าง เห็นได้ชัดเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเป็น 1,000 g/mol และที่ปริมาณ 12.5 wt%

Lui และคณะ (2014 : 10-17) รายงานว่า PLA มีข้อด้อยต่อการใช้งานที่สำคัญ 2 ประการคือ มีอุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature; HDT) ที่ต่ำ และมีความเปราะ ไม่ยืดตัว การเพิ่ม HDT ทำได้โดยการทำให้ PLA เป็นสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex PLA) ซึ่งคือการนำสเตอริโอไอโซเมอร์ของ PLA สองชนิดได้แก่ poly(L-lactic acid) (PLLA) และ poly(D-lactic acid) (PDLA) ผสมเข้าด้วยกันในอัตราส่วน 1:1 ซึ่งจะทำให้โมเลกุลเกิดผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex crystallite) ส่งผลให้ค่า HDT สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PLLA หรือ PDLA ส่วนการแก้ปัญหาความเปราะนั้นอาจทำได้โดยการเติม plasticizer ผสมเข้ากับ PLA ที่นิยมคือ PEG ซึ่งที่ผ่านมามีวิธีการปรับปรุงโครงสร้าง PLA แต่ละวิธีจะแก้ข้อบกพร่องของ PLA ได้เพียงประการใดประการหนึ่งเท่านั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทดลองเพื่อปรับปรุงข้อบกพร่องของ PLA ทั้งสองประการพร้อมกัน โดยการเตรียมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของ PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA เพื่อทำหน้าที่เป็น plasticizer แล้วนำไปละลายผสมด้วยตัวทำละลายกับ PLLA เพื่อที่จะทำให้เกิดโครงสร้างแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ขึ้นด้วย

วิธีการเตรียมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ เตรียมผ่านกระบวนการเปิดวงของแลคไทด์ที่ใช้สแตนเนส ออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ PEG (น้ำหนักโมเลกุล 10,000g/mol) ทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในตัวเอง ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะไนโตรเจน อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA แสดงดังรูปที่ 2.6



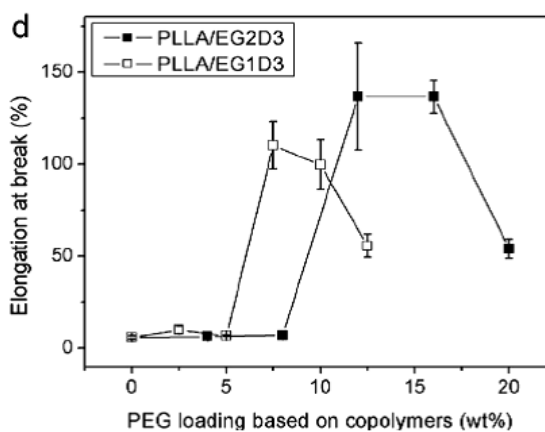
รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA (Lui. 2014 : 10-17)

หลังจากทำการเตรียม PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA แล้วนำไปผสมกับ PLLA ในรูปสารละลายในอัตราส่วนต่างๆ และผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลแสดงในตารางที่ 2.2 และเตรียมตัวอย่างให้เป็นแผ่นฟิล์ม

ตารางที่ 2.2 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA (Lui. 2014 : 10-17)

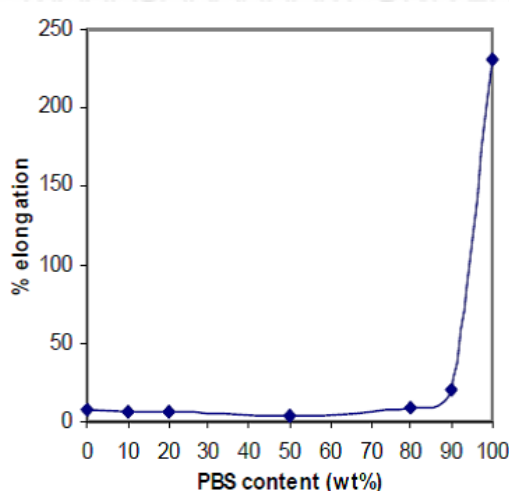
	PEG/PDLA(wt/wt)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
EG2D3	2:3	1.15×10^4	1.99×10^4	1.73
EG1D3	1:3	1.79×10^4	3.20×10^4	1.79

ผลการทดสอบเชิงกลพบว่าตัวอย่าง EG1D3 มีความสามารถในการยืดสูงสุด ณ จุดขาดได้สูงกว่าอีกชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ความสามารถในการยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PDLA-*b*-PEG-*b*-PDLA (Lui. 2014 : 10-17)

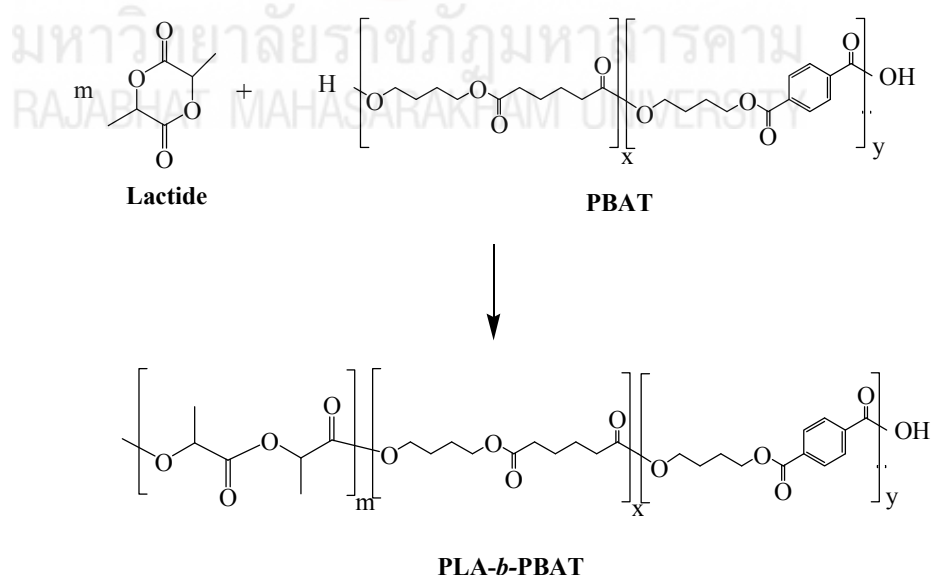
จากการทดลองของ Bhatia และคณะ (2007 : 125-131) รูปที่ 2.8 แสดงผลการยืดตัวเมื่อ PLA หลอมผสมกับ PBS ที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วยเครื่อง twin screw extruder และขึ้นรูปด้วยวิธี compression molding พบว่า PLA มีการยืดตัวเพิ่มขึ้นนอกจากนี้ยังพบว่าผลของ tensile strength และ Young's modulus ของ PLA มีค่าลดลงเมื่อ PBS มีปริมาณที่มาก ซึ่งเกิดจากการเข้ากันได้ไม่สมบูรณ์ระหว่าง PLA และ PBS ดังนั้นหากทำบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA และ PBS น่าจะทำให้คุณสมบัติเชิงกลดีขึ้น



รูปที่ 2.8 ผลจากการทดสอบการดึงแสดงการยืดตัวของวัสดุผสมที่มี PBS ในอัตราส่วนต่างๆ (Bhatia. 2007 : 125-131)

2.4 กรอบแนวคิดในการวิจัย

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่า PLA มีข้อด้อยคือ มีความยืดหยุ่นต่ำ คณะผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดปรับปรุงคุณสมบัติความยืดหยุ่นของ PLA ให้สูงขึ้นโดยการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA และ PBAT (PLA-*b*-PBAT) เนื่องจาก PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่คุณสมบัติยืดหยุ่นสูงกว่า PLA มาก จึงตั้งสมมุติฐานว่าหากสายโซ่โมเลกุลของ PLA ถูกแทรกด้วยสายโซ่โมเลกุลของ PBAT ที่ยืดหยุ่นได้ ก็จะทำให้สายโซ่ของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการเคลื่อนไหวโมเลกุลได้มากขึ้น เนื่องจากมีโครงสร้างอื่นมาแทรกอยู่ ความเป็นผลึกอาจลดต่ำลง ส่งผลให้มีความยืดหยุ่นมากยิ่งขึ้น แต่ยังคงมีสมบัติที่ดีของ PLA ปรากฏอยู่ดั้งเดิมโดยจากความรู้เรื่องกลไกการสังเคราะห์ PLA ผ่านกระบวนการเปิดวงของแล็คไทด์ (เป็นมอนอเมอร์) ในขณะที่ PBAT จะทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้น (initiator) ให้แก่ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ PLA ด้วยเนื่องจากที่ปลายข้างหนึ่งของโมเลกุล PBAT มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) อยู่ดังนั้นปฏิกิริยาของการเติบโตโมเลกุลของ PLA จะเริ่มเกิดที่ปลายโมเลกุลของ PBAT และพร้อมทั้งเกิดพันธะเชื่อมเป็นโมเลกุลเดียวกันเกิดเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยจะใช้ สแตนนัส ออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทั้งนี้อุณหภูมิ และเวลาของการเกิดปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่ต้องศึกษาต่อไปด้วย ปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PLA-*b*-PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.9 แม้จะเคยมีวิจัยอื่น ๆ ที่มีการนำ PLA และ PBAT มาหลอมผสมกันเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้แก่ PLA แต่หากทำบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA และ PBAT น่าจะทำให้คุณสมบัติเชิงกลดีขึ้น



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาและโครงสร้างของ PLA-*b*-PBAT copolymer ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น