



การเตรียมพอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์

โดย

นางสาวกมลทิพย์ บัวอินทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมพอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์

โดย

นางสาวกมลทิพย์ บัวอินทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**PREPARATION OF POLYLACTIDE BY RING OPENING POLYMERIZATION OF
LACTIDE**

**By
Kamolthip Bouain**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
MASTER OF ENGINEERING
Department of Materials Science and Engineering
Graduate School
SILPAKORN UNIVERSITY
2009**

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “ การเตรียมพอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์ ” เสนอโดย นางสาวกมลทิพย์ บัวอินทร์ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ชินะตั้งกูร)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
อาจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิมลรัตน์ ศรีจรัสสิน)
...../...../.....

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สอาด ริยะจันทร์)
...../...../.....

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เหมะปะบุตร)
...../...../.....

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์)
...../...../.....

50402202 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : พอลิแล็กไทด์/พอลิเมอร์ธรรมชาติ/การพอลิเมอไรเซชันด้วยกระบวนการเปิดวงแหวน

กมลทิพย์ บัวอินทร์ : การเตรียมพอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์. 92 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากการเตรียมแล็กไทด์และพอลิแล็กไทด์น้ำหนักโมเลกุลสูงซึ่งสังเคราะห์จากกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์ โดยศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิ ความดัน และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะนำมาใช้ในการศึกษาคือ Tin(II)octoate Tin(II)chloride และ TNBT แแล็กไทด์มอนอเมอร์และพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ FT-IR และ MALDI-TOF mass spectrometry เพื่อยืนยันโครงสร้าง จากการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมแล็กไทด์มอนอเมอร์จากกรดแล็กติกได้ เมื่อนำแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ พบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ได้ด้วยกระบวนการดังกล่าว อุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง $130-145^\circ\text{C}$ อย่างไรก็ตาม พอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลายหลายตัว จึงนำพอลิแล็กไทด์มาละลายในตัวทำละลาย THF แล้วนำส่วนที่ละลายไปทดสอบด้วยเทคนิค GPC เพื่อวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุล และนำส่วนที่ไม่เกิดการละลายมารองและซั่ง พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเพิ่มการลดความดันในการทำปฏิกิริยา จะส่งผลให้ปริมาณตะกอนมากขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าพอลิแล็กไทด์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)chloride ในการสังเคราะห์จะมีปริมาณตะกอนมากกว่าการใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมพอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนคือ อุณหภูมิ 180°C ความดัน 60 มิลลิเมตรปรอท และใช้ tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

50402202 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : POLYLACTIDE/PLA/BIOPOLYMER/RING-OPENING POLYMERIZATION
KAMOLTHIP BOUA-IN : PREPARATION OF POLYLACTIDE BY RING OPENING
POLYMERIZATION OF LACTIDE. THESIS ADVISOR : NATTAWUT CHAIYUT, Ph.D.. 92 pp.

This study was about to produce lactide and high molecular weight polylactide (PLA). Polylactide (PLA) is a biopolymer that can be prepared by ring-opening polymerization of lactide. Ring-opening polymerization was accomplished using catalyst with addition of luaryl alcohol. This study was about to investigate the effects of type of catalysts, reaction pressure and reaction temperature on the synthesized polylactide. Three different catalysts were tin(II)octoate, tin(II)chloride, and titanium(IV)butoxide (TNBT) were used for ring-opening polymerization. As-synthesized products were characterized by ¹H-NMR, FT-IR and MALDI-TOF mass spectrometry. The results showed that as-synthesized products were very similar to lactide and polylactide characteristic reported previously by other researchers. The melting temperature of as-synthesized polylactide was in the range of 130-145°C. Furthermore, as-synthesized polylactide could not be dissolved completely in many solvents there are just some parts of PLA can be dissolved. Therefore, as-synthesized polylactide could expect to be high molecular weight. In addition, soluble part of polylactide in THF was then characterized by GPC. Moreover, insoluble polylactide was filtered and weighed. With increasing temperature and reducing pressure more residues were collected. Percentage of filteres residue of obtained-PLA obtained from tin(II)chloride catalyst is higher than that obtained from tin(II)octoate catalyst. The suitable condition of ring-opening polymerization of lactide was 180°C, 60 and tin(II)chloride as a catalyst.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2009

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์และความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ จากบุคคลทั้งหลาย ดังต่อไปนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เมษะปะบุตร และผู้ช่วยศาสตราจารย์มาณฑิ ปานะโปย ที่ให้ความกรุณาทั้งในด้านให้คำปรึกษา คำแนะนำและให้ความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติ ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ที่ให้การสนับสนุนด้านเงินทุนในการทำงานวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียรระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชา ที่ให้ความช่วยเหลือในการเบิก อุปกรณ์เครื่องแก้วและสารเคมี ขอขอบคุณ เพื่อน ๆ ประิญาโททุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจ

สุดท้ายผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และพี่ ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้การสนับสนุนในทุก ๆ ด้านและเป็นกำลังใจให้กับผู้วิจัยตลอดมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัย โดยสังเขป	3
ประโยชน์ที่จะได้รับ.....	3
2 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	4
ความรู้พื้นฐานของกรดแลกติก	4
การผลิตแลกไทด์จากกรดแลกติก	5
พอลิแลกไทด์	7
ความรู้พื้นฐานของพอลิแลกไทด์.....	7
การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์	7
Direct polycondensation polymerization	10
Azeotropic condensation polymerization.....	13
Solid state polymerization.....	14
Ring-opening polymerization	15
Coordination insertion mechanism	16
Anionic polymerization.....	17
Cationic polymerization.....	18
สมบัติของพอลิแลกไทด์และการนำไปประยุกต์ใช้งาน	21
การใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์.....	22
การใช้งานด้านเส้นใยและผ้าไม่ทอ (nonwoven)	25
การผลิตเป็นพรมและอุปกรณ์ตกแต่งบ้าน	28

บทที่	หน้า
ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม.....	30
การปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์.....	31
การย่อยสลายทางชีวภาพ.....	31
การกำจัดและทำลายพอลิแล็กไทด์.....	32
สรุปภาพรวมของพอลิแล็กไทด์.....	33
3 วิธีการทดลอง.....	34
อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	34
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	34
การสังเคราะห์แล็กไทด์.....	35
การสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์.....	37
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง.....	43
การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค	
Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	43
การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค	
Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR).....	43
การวิเคราะห์หาขนาดของหน่วยซ้ำในพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค	
MALDI-TOF Mass Spectrometry.....	44
การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค	
Gel permeation chromatography (GPC).....	44
การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค	
Differential scanning calorimetry (DSC).....	45
4 ผลการทดลอง.....	46
การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	46
การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	49
ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย	
เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	50
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย	
เทคนิค Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR).....	51

บทที่	หน้า
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย เทคนิค MALDI-TOF Mass Spectrometry	52
การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ความดัน และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อ พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้	54
อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	54
อิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	57
อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	60
5 สรุปผลการทดลอง	64
บรรณานุกรม	65
ภาคผนวก	68
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy	69
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry	74
ภาคผนวก ค การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลึกของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง	78
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance.....	80
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MALDI-TOF Mass Spectrometry	84
ภาคผนวก ฉ ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์จากงานวิจัยฉบับนี้.....	87
ประวัติผู้วิจัย	92

สารบัญญัตินำ

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติของพอลิแล็กไทด์ในด้านบรรจุภัณฑ์.....	22
2	ความทนทานต่อไขมันเมื่อนำพอลิเมอร์มาเคลือบกระดาษ	23
3	ความทนทานต่อไขมันชนิดต่างๆเมื่อนำพอลิแล็กไทด์มาเคลือบกระดาษ.....	23
4	คุณสมบัติเด่นของพอลิแล็กไทด์เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ในด้านเส้นใยและผ้าไม่ทอ....	25
5	เปรียบเทียบคุณสมบัติเพื่อประยุกต์ใช้ในด้านเครื่องนุ่งห่ม	26
6	การทดสอบผิวสัมผัส	27
7	ความนุ่มสบายของเนื้อผ้า.....	27
8	การเปรียบเทียบเส้นใยระหว่าง PLA/cotton กับ PET/cotton.....	28
9	การเปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่าง PET กับ PLA	28
10	การประยุกต์ใช้เส้นใยในด้านอื่นๆ	29
11	สรุปคุณสมบัติของเส้นใย.....	29
12	สถานะในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์	38
13	อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการ กระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	55
14	อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอน อุณหภูมิ หลอมเหลว และเปอร์เซ็นต์ผลึกของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	56
15	อิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัว ของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้	57
16	อิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอน อุณหภูมิ หลอมเหลว และเปอร์เซ็นต์ผลึกของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	58
17	อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	60
18	อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อ ค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอน อุณหภูมิหลอมเหลว และเปอร์เซ็นต์ผลึกของ พอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	63

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	กรดแลคติก.....	5
2	Stereoforms ของแลคไทด์.....	6
3	Back-biting depolymerization ของกรดแลคติก โอลิโกเมอร์.....	6
4	แสดงวงจรชีวิตของพอลิแลคไทด์	7
5	แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ผ่านพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนัก โมเลกุลต่ำและแลคไทด์ของบริษัท Cargill Dow LLC.....	9
6	การสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ด้วยวิธีต่างๆ	10
7	แสดงกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคไทด์.....	13
8	กระบวนการสังเคราะห์แบบ Solid State Polymerization (SSP)	15
9	กระบวนการสังเคราะห์แบบ Ring-opening polymerization	15
10	กลไกการเปิดวงแหวนแลคไทด์แบบ coordination-insertion mechanism และ R คือปลายสารโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังโตขึ้น	16
11	กลไกการเปิดวงแหวนแลคไทด์แบบ Anionic ring-opening polymerization	17
12	แสดงการเกิดปฏิกิริยา Back biting	18
13	กลไกการเปิดวงแหวนแลคไทด์แบบ Cationic ring-opening polymerization	18
14	ปริมาณ fossil resource ที่ต้องใช้ในการผลิตพลาสติกแบบดั้งเดิมเปรียบเทียบกับ กับการผลิตพอลิแลคไทด์.....	30
15	ปริมาณการปลดปล่อยก๊าซ CO ₂ รวมทั้งหมดของการผลิตเม็ดพลาสติกดั้งเดิม เปรียบเทียบกับการผลิตพอลิแลคไทด์ในปัจจุบันและในอนาคต	31
16	กราฟการสลายตัวทางชีวภาพของพอลิแลคไทด์ภายใต้สภาวะควบคุมแบบ Composting ที่อุณหภูมิ 60 °C.....	32
17	วงจรการผลิตและการย่อยสลายพอลิแลคไทด์	33
18	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แลคไทด์.....	35
19	การตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์แลคไทด์.....	36
20	กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวน ของแลคไทด์	38
21	การตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์พอลิแลคไทด์	40

ภาพที่	หน้า
22 สารที่สังเคราะห์ได้หลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา.....	41
23 ละลายสารที่สังเคราะห์ได้ออกจากขวดก้นกลม	41
24 การตกตะกอนในเมทานอลของสารที่สังเคราะห์ได้.....	42
25 พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	42
26 แลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ 1.....	46
27 แลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ 2.....	47
28 IR spectrum ของแลกไทด์.....	48
29 โครงสร้างของแลกไทด์.....	48
30 IR spectra ของแลกไทด์ (Lactide) และพอลิแลกไทด์ (PLA)	50
31 โครงสร้างของพอลิแลกไทด์.....	51
32 ¹ H-NMR spectrum ของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้.....	52
33 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง D.....	53
34 ปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่แบบข้ามสายโซ่ และปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่ ภายในสายโซ่เดียวกัน	56
35 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา TNBT	61
36 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)octoate	61
37 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแลกไทด์ เมื่อเติม Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเติม Lauryl alcohol	61
38 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแลกไทด์ เมื่อเติม Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเติม Lauryl alcohol.....	62
39 FT-IR spectra ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง A.....	70
40 FT-IR spectra ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง B	70
41 FT-IR spectra ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง C	71
42 FT-IR spectra ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง D.....	71
43 FT-IR spectra ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง E	72
44 FT-IR spectra ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง F.....	72
45 FT-IR spectra ของกรดแลกติก.....	73
46 DSC thermogram ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง A.....	75

ภาพที่	หน้า
47 DSC thermogram ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง B	75
48 DSC thermogram ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง C	76
49 DSC thermogram ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง D	76
50 DSC thermogram ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง E	77
51 DSC thermogram ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง F	77
52 ^1H -NMR spectrum ของกรดแล็กติก	81
53 ^1H -NMR spectrum ของแลกไทด์	81
54 ^1H -NMR spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง A	82
55 ^1H -NMR spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง B	82
56 ^1H -NMR spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง C	83
57 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง A	85
58 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง B	85
59 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง D	86
60 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง H	86

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แหล่งวัตถุดิบประเภท Fossil resource (เช่น น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ) เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตพอลิเมอร์ต่างๆในปัจจุบัน เช่น พลาสติก เป็นต้น โดยพลาสติกได้ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในชีวิตประจำวัน ส่งผลให้ต้องมีการผลิตพลาสติกในปริมาณที่สูงเพื่อให้เพียงพอกับความต้องการของผู้บริโภคในปัจจุบันที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามจำนวนการเพิ่มขึ้นของประชากร แต่ในปัจจุบันนี้แหล่งวัตถุดิบดังกล่าวที่นำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกนั้นนับวันจะมีปริมาณลดลงและมีราคาสูงขึ้น ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตพอลิเมอร์แบบดั้งเดิมนี้มีแนวโน้มว่าจะสูงขึ้นเรื่อยๆ นอกจากนั้นกระบวนการผลิต การทำลาย และผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้ ยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อม และวัตถุดิบนี้ยังเป็นแหล่งที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้นแหล่งวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้จึงเป็นทางเลือกที่ได้รับความสนใจสูงในการใช้เป็นแหล่งให้พลังงานและแหล่งวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกเพื่อลดการใช้วัตถุดิบจากปิโตรเลียมและนำมาใช้ทดแทนต่อไปในที่สุด

พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid)) หรือ พอลิแลคไทด์ (Polylactide) หรือ PLA เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีความสนใจมากในช่วงศตวรรษที่ผ่านมา เนื่องจากพอลิแลคไทด์เป็นพอลิเมอร์ที่ได้มาจากแหล่งวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สามารถสร้างขึ้นใหม่ทดแทนได้ (Renewable resource) เช่น พืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล แหล่งวัตถุดิบเหล่านี้มีความยั่งยืนมากกว่าแหล่งวัตถุดิบประเภท Fossil resource โดยแป้งซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตพอลิแลคไทด์นั้น ในประเทศไทยมีผลผลิตทางการเกษตรเป็นปริมาณมากและมีราคาค่อนข้างต่ำ แป้งจึงจัดเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีราคาถูกและมีปริมาณเพียงพอกับความต้องการในปัจจุบันอยู่แล้ว นอกจากนั้นแล้วพอลิแลคไทด์ยังมีสมบัติเชิงกลที่ใกล้เคียงกับพลาสติกทางการค้าทั่วไป เช่น Polyethylene (PE), Polypropylene (PP) และ Polystyrene (PS) อีกด้วย จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำพอลิแลคไทด์มาใช้ทดแทนพลาสติกเหล่านี้ในอนาคต

สมบัติเด่นของบรรจุภัณฑ์ที่ทำจากพอลิแลคไทด์นั้นคือ พอลิแลคไทด์เป็นพอลิเมอร์ที่มีความใสและมีผิวที่มันวาว จึงสามารถนำไปผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการความใสได้ และยังมีค่ามอดูลัสสูง โดยมีค่า tensile modulus ประมาณ 3500-4000 MPa ซึ่งเทียบเท่ากับค่ามอดูลัสของ

PET หรือ เซลโลเฟน และมีค่าเป็นสองเท่าของ polyolefin นอกจากนี้ฟิล์มของพอลิแล็กไทด์ยังสามารถพับและบิดได้โดยไม่คลายตัวโดยฟิล์มของพอลิแล็กไทด์ที่มีการจัดเรียงตัว (Oriented PLA film) จะสามารถพับและบิดได้ดีมาก โดยไม่เกิดการคลายตัวกลับ ซึ่งเมื่อรวมกับสมบัติด้านอื่นๆ เช่น มีค่ามอดูลัสสูง และมีความใส ทำให้ฟิล์มของพอลิแล็กไทด์ชนิดนี้มีคุณสมบัติที่เทียบได้กับแผ่นฟิล์มเซลโลเฟน (Cellophane film) และเหนือกว่าฟิล์มพลาสติกทั่วไป และยังสามารถป้องกันการซึมผ่านของของเหลวและก๊าซได้ดี จากธรรมชาติของพอลิแล็กไทด์จัดเป็นวัสดุที่มีความเป็นขั้ว เนื่องจากมันมีหน่วยซ้ำเป็นกรดแล็กติก ซึ่งความเป็นขั้วของพอลิแล็กไทด์ทำให้มันสามารถป้องกันการซึมผ่านของโมเลกุล Aliphatic รวมถึงสามารถป้องกันการซึมผ่านของกลิ่นได้ด้วย นอกจากนี้คุณสมบัติที่กล่าวข้างต้นแล้ว พอลิแล็กไทด์ยังมีคุณสมบัติเด่นอื่นๆ อีก เช่น สามารถพิมพ์และเคลือบโลหะ (metallization) ได้ง่าย เนื่องจากความเป็นขั้วของพอลิแล็กไทด์ยังทำให้มันมีค่า critical surface energy สูง (38 dynes cm^{-1}) จึงสามารถทำ corona treatment ได้ดี อีกทั้งค่า critical surface energy ที่สูง ยังทำให้พอลิแล็กไทด์มีคุณสมบัติที่ป้องกันการเกิดฝ้าด้วย (anti-fogging) [1]

สมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งของพอลิแล็กไทด์คือ มันสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติรวมถึงย่อยสลายภายในร่างกายมนุษย์ได้ด้วย โดยที่ผลผลิตจากการย่อยสลาย (ซึ่งคือ กรดแล็กติกและ โอลิโกเมอร์ของกรดแล็กติก) มีความเป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์และสิ่งแวดล้อมน้อยมาก และสำหรับพอลิแล็กไทด์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถกำจัดได้ด้วยวิธีต่างๆ เช่นเดียวกันกับวิธีที่ใช้ในการกำจัดและทำลายพลาสติกทั่วไป เช่น การเผา การฝังกลบ รวมถึงสามารถนำรีไซเคิลได้ด้วย และเนื่องจากพอลิแล็กไทด์สามารถย่อยสลายกลับไปเป็นมอนอเมอร์ได้ภายใต้สภาวะควบคุมที่เหมาะสม จึงสามารถนำพอลิแล็กไทด์ไปกำจัดโดยการย่อยสลายได้ รวมถึงสามารถนำมอนอเมอร์ที่ได้กลับมาใช้ใหม่ได้ด้วย วิธีนี้จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมในการกำจัดพอลิแล็กไทด์ที่ใช้งานแล้ว เพราะไม่ทำให้เกิดมลพิษจากการเผาและไม่เปลืองพื้นที่ในการฝังกลบ อีกทั้งยังสามารถนำผลิตภัณฑ์จากการย่อยสลายมาใช้ให้เป็นประโยชน์ได้อีกด้วย [1]

ด้วยเหตุนี้ พอลิแล็กไทด์จึงถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางมากขึ้น ไม่ใช่เพียงเพราะว่าพอลิแล็กไทด์สามารถย่อยสลายได้หรือมันผลิตมาจากแหล่งวัตถุดิบที่เกิดขึ้นใหม่ได้ง่ายเท่านั้น แต่เป็นเพราะว่า พอลิแล็กไทด์มีสมบัติหลายด้านที่เทียบเท่าหรือดีกว่าพลาสติกทั่วไปในราคาที่เหมาะสม พอลิแล็กไทด์จึงถูกใช้งานในลักษณะที่ทดแทนพลาสติกแบบดั้งเดิมด้วย และพอลิแล็กไทด์สามารถใช้กระบวนการขึ้นรูปต่างๆ ได้เหมือนกับพลาสติกทั่วไป รวมถึงสามารถปรับปรุงสมบัติด้วยวิธีต่างๆ ได้เช่นเดียวกัน การผลิตพอลิแล็กไทด์จึงเป็นตัวอย่างที่แสดงถึงเทคโนโลยีด้านกระบวนการเคมีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมที่อาจจะนำไปใช้เป็นต้นแบบสำหรับการผลิตพอลิเมอร์และสารเคมีจากแหล่งวัตถุดิบที่สร้างขึ้นใหม่ได้ง่าย เพื่อสร้างระบบอุตสาหกรรมเคมีและพอลิเมอร์

ที่ยั่งยืนในอนาคต ซึ่งเมื่อมองแนวโน้มจะพบว่า พอลิแลกไทด์จะมีแนวโน้มที่ราคาต่ำลงจากการพัฒนากระบวนการผลิตให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่พลาสติกแบบดั้งเดิมทั่วไปจะมีแนวโน้มที่ราคาสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติของโลกลดลง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากกรดแลกติก โดยทำปฏิกิริยาผ่านกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์
2. ศึกษาสมบัติทางความร้อนและพิสจูน์เอกลักษณ์ของพอลิแลกไทด์ที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดันในการทำปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์

1.3 ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัยโดยสังเขป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมแลกไทด์ และการเตรียมพอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ โดยศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ ความดันในการทำปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุล

1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับ

1. สามารถเตรียมแลกไทด์จากกรดแลกติกที่มีราคาถูกลงได้
2. ทราบสภาวะในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้
3. สามารถนำความรู้ที่ได้รับไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์จริงในเชิงพาณิชย์ได้

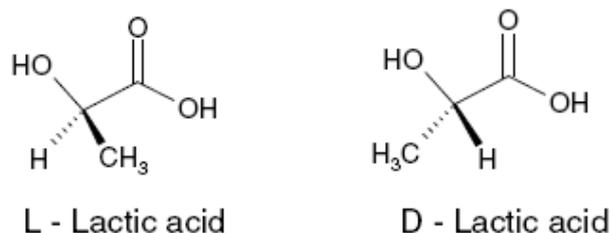
บทที่ 2

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 ความรู้พื้นฐานของกรดแลกติก [2]

กรดแลกติก หรือ lactic acid จัดเป็นกรดอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่สามารถพบในผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติหลากหลายชนิด ในปีคริสต์ศักราช 1780 ได้มีการรายงานเกี่ยวกับการสกัดแยกกรดแลกติกจากนมขึ้นเป็นครั้งแรก และหลังจากนั้นหนึ่งปีได้มีการค้นพบกระบวนการกลายเป็นของแข็งของกรดแลกติกจากปฏิกิริยา Self-esterification ต่อมาในปีคริสต์ศักราช 1932 Carothers และคณะได้ค้นพบการทำปฏิกิริยาควบแน่น (polycondenzation) ของกรดแลกติก 2 โมเลกุลเกิดเป็นแลกไทด์ (lactide) และพบการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากกระบวนการเปิดวงแหวน (ring-opening polymerization) ของแลกไทด์ขึ้น โดยพอลิเมอร์ที่ได้จะประกอบไปด้วยหน่วยของ lacyl และพอลิเมอร์นี้จะไม่เสถียรภายใต้สภาวะที่มีความชื้นจึงทำให้ไม่ได้รับความสนใจจนถึงก่อนปีคริสต์ศักราช 1960 เมื่อพบว่าพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ได้ดี

กรดแลกติก (2-hydroxypropanoic acid) แบ่งออกเป็น 2 ลักษณะที่แตกต่างกันหรือเรียกว่ามี 2 stereoisomer คือ L(+) และ D(-) ดังแสดงในภาพที่ 1 กรดแลกติกผลิตได้จากพืช, สัตว์ และเชื้อจุลินทรีย์ในธรรมชาติ โดย L(+) lactic acid จะพบในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม และในแบคทีเรียจะพบ stereoisomer ทั้ง 2 แบบ กรดแลกติกสังเคราะห์ได้จาก Pyruvate โดยทำภายใต้สภาวะขาดออกซิเจนด้วยปฏิกิริยา Lactic acid dehydrogenase catalyzed reaction ซึ่งอัตราส่วนระหว่าง Stereoisomer L(+) และ D(-) จะขึ้นอยู่กับความจำเพาะของ Dehydrogenase กระบวนการผลิตกรดแลกติกด้วยการหมักที่สำคัญคือ การหมักน้ำตาล hexoses ด้วยแบคทีเรีย นอกจากนี้ยังมีทั้งแบคทีเรียหลายชนิด, เห็ดรา หรือยีสต์สามารถนำมาใช้ในกระบวนการหมักเพื่อผลิตเป็นกรดแลกติกได้ โดยการหมักสามารถทำได้ทั้งแบบกะหรือแบบต่อเนื่อง ตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการหมักคือ ค่าความเป็นกรด-ด่าง อุณหภูมิ ความดันบรรยากาศ และอื่นๆที่ขึ้นอยู่กับขั้นตอนการหมักเป็นต้น

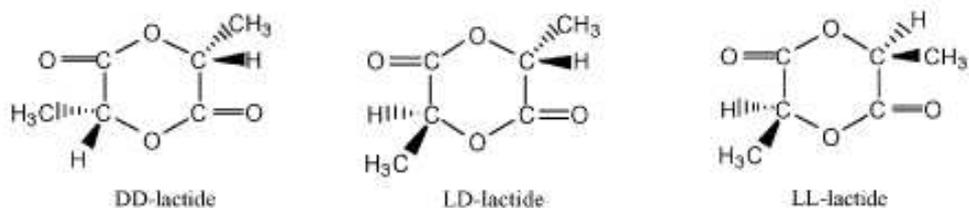


ภาพที่ 1 กรดแลกติก [2]

สำหรับกระบวนการผลิตกรดแลกติกโดยการหมักแบบกะนั้น จะมีการคงค่าความเป็นกรด-ด่างคงที่ค่าหนึ่ง และเติม neutralizing agent ลงไป เช่น CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , NaOH หรือ NH_4OH เป็นต้น กระบวนการหมักจะเริ่มจากน้ำตาลความเข้มข้น 5% และในสารอาหารที่มีไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบ ภายในระยะเวลาประมาณ 2 วันจะได้ปริมาณกรดแลกติกประมาณ 90 – 99% และสำหรับกระบวนการผลิตกรดแลกติกโดยการหมักแบบต่อเนื่อง จะใช้สารเติมแต่งและค่าตัวแปรต่างๆเหมือนการหมักแบบ batch แต่ข้อดีของกระบวนการแบบต่อเนื่องคือ จะผลิตกรดแลกติกได้มากกว่ากระบวนการแบบ batch กรดแลกติกจะถูกแยกออกถึงหมักและทำให้บริสุทธิ์ (purified) เพื่อที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อไป

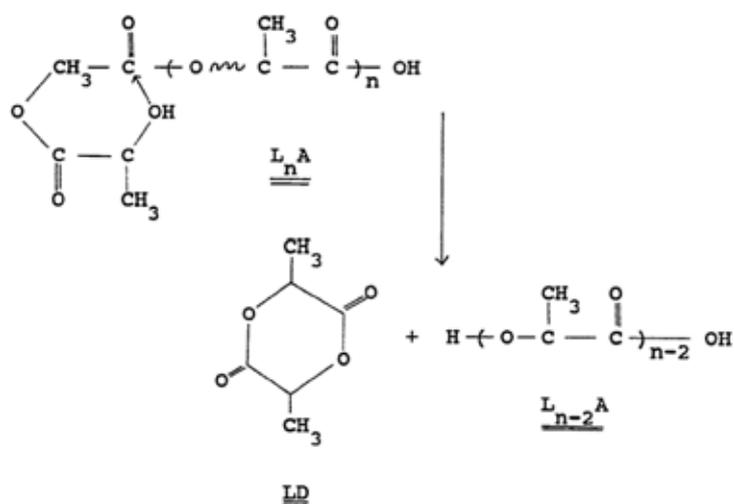
2.2 การผลิตแลคไทด์จากกรดแลกติก [3]

แลคไทด์ (3,6 dimethy 1,4-dioxane 2,5-dione) มีอะตอมคาร์บอน 6 ตัว ประกอบกันเป็นวงไคเมอร์ เนื่องจากกรดแลกติกมี 2 stereoisomeric forms จึงส่งผลให้แลคไทด์มี 3 stereoisomeric forms คือ DD, LL และ DL-lactides แสดงดังภาพที่ 2 โครงสร้างแบบวงแหวนนี้เกิดจากปฏิกิริยาการรวมตัวของกรดแลกติก 2 โมเลกุล หรือเกิดจากปฏิกิริยา Depolymerization ของพอลิแลคไทด์น้ำหนักโมเลกุลต่ำภายใต้การลดความดัน โดยจะได้ของผสมของแลคไทด์ ซึ่งปริมาณไอโซเมอร์แต่ละตัวขึ้นอยู่กับปริมาณกรดแลกติกที่ป้อนเข้าไปนั่นเอง



ภาพที่ 2 Stereoforms ของแลคไทด์ [4]

โดยจะใช้กระบวนการผลิตแลคไทด์จากกรดแลคติกตามสิทธิบัตร [3] ซึ่งเริ่มจากการเตรียมโพลิโกลิเมอร์ของกรดแลคติก (L_nA) ก่อน โดยใช้กระบวนการดึงน้ำออกจากแลคติกแอซิดภายใต้สภาวะที่มีความร้อน ความดันและสภาวะสุญญากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก Tin powder, Tin halides, Tin carboxylates, Tin alkoxides และ Zinc ortin กระทำผ่านปฏิกิริยา Catalytic transesterification reaction ที่รู้จักกันในปฏิกิริยาที่เรียกว่า “Back-biting” ดังแสดงในภาพที่ 3 โดยกระบวนการนี้จะให้แลคไทด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีผลได้ (Yield) ประมาณ 35%

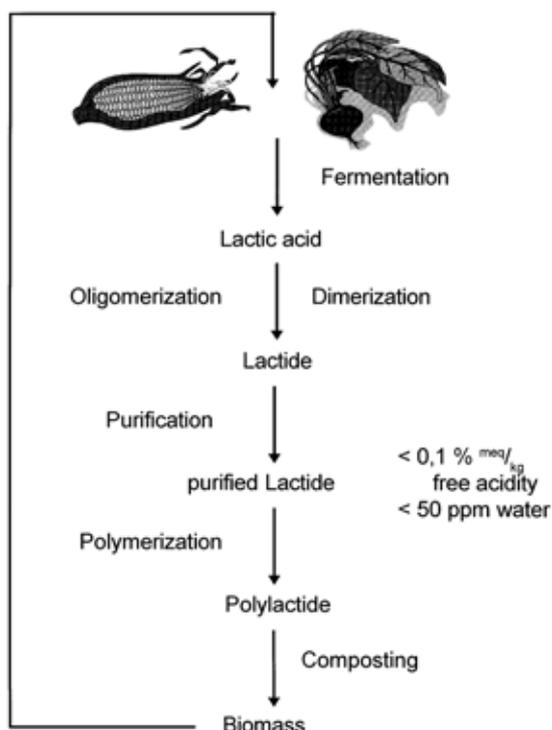


ภาพที่ 3 Back-biting depolymerization ของกรดแลคติก โพลิโกลิเมอร์ [3]

2.3 พอลิแลกไทด์

2.3.1 ความรู้พื้นฐานของพอลิแลกไทด์ [5]

พอลิแลกไทด์ (Polylactide) หรือ พอลิแลกติกแอซิด (Poly(lactic acid)) หรือ PLA จัดเป็นประเภท aliphatic polyester ชนิดหนึ่ง ซึ่งได้นำมาใช้งานทางด้านการแพทย์มาเป็นเวลานาน ต่อมาได้นำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในเชิงบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากพอลิแลกไทด์มีสมบัติเชิงกลที่ดี เทียบเท่ากับวัสดุที่นำมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ทั่วไป เช่น พอลิสไตรีนและพอลิแลกไทด์ เป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากวัสดุธรรมชาติ โดยพอลิแลกไทด์ที่ใช้งานแล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่, นำไปเผา หรือฝังกลบได้ พอลิแลกไทด์จัดว่ามีชีวิตเป็นวงจรปิดตามธรรมชาติ เริ่มจากพืชผลมาผลิตเป็นกรดแลกติก จากนั้นมาสังเคราะห์เป็นพอลิแลกไทด์แล้วนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อใช้งานเสร็จจะถูกย่อยสลายกลายเป็นอาหารของพืชต่อไปซึ่งแสดงวงจรชีวิตดังภาพที่ 4



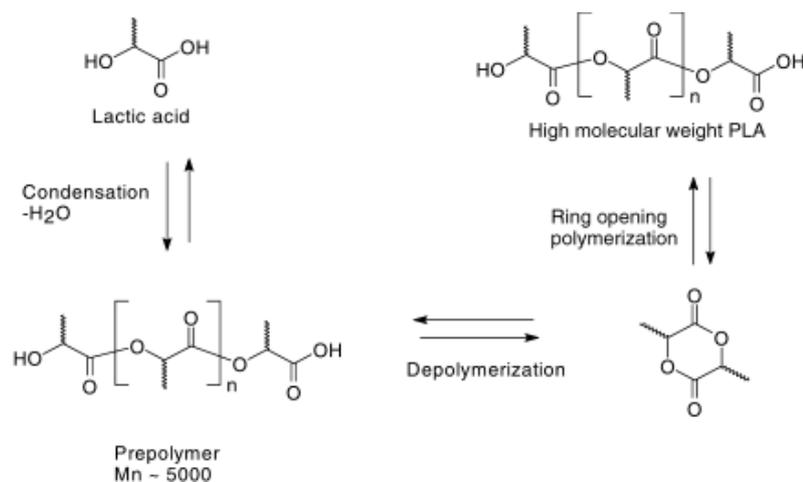
ภาพที่ 4 แสดงวงจรชีวิตของพอลิแลกไทด์ [5]

2.3.2 การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ [1-2]

กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกโดยนักวิจัยของบริษัท Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกา ในนามของ Carothers ในปี ค.ศ.1932 โดยการให้ความร้อนแก่กรด

แลกดิกภายใต้สุญญากาศได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแลกไทด์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ และได้จดสิทธิบัตรไว้ในปี ค.ศ.1954 หลังจากนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง ถึงแม้ว่าพอลิแลกไทด์จะมีความเหมาะสมทั้งในแง่ของคุณสมบัติต่างๆที่ดี และในแง่ของการรักษาสิ่งแวดล้อม แต่ในอดีตพอลิแลกไทด์จะถูกนำไปใช้ในทางการแพทย์เท่านั้น เนื่องจากมันมีต้นทุนการผลิตที่สูง (สูงกว่า 4 ดอลลาร์สหรัฐต่อกิโลกรัม) แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคและกระบวนการผลิตพอลิแลกไทด์อย่างต่อเนื่อง จนทำให้ต้นทุนการผลิตพอลิแลกไทด์ต่ำลงมาก (เหลือประมาณ 1-2 ดอลลาร์สหรัฐต่อกิโลกรัม) จึงเป็นแรงผลักดันให้พอลิแลกไทด์ถูกนำมาใช้เพื่อทดแทนพลาสติกแบบดั้งเดิมได้ในอนาคต บริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกาเป็นหนึ่งในบริษัทผู้ผลิตพอลิแลกไทด์ โดยในปี ค.ศ.1987 ได้เริ่มทำการวิจัยเพื่อผลิตกรดแลกดิก แลกไทด์ และพอลิแลกไทด์ และต่อมาในปี ค.ศ. 1992 ได้เริ่มการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบ จากนั้นในปี ค.ศ.1997 ได้ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา แล้วสร้างบริษัท Cargill Dow LLC ขึ้นมาเพื่อทำการพัฒนาเทคโนโลยีและผลิตภัณฑ์พอลิแลกไทด์เพื่อการค้าอย่างเต็มรูปแบบ และในปี ค.ศ.2001 ได้ส่งผลิตภัณฑ์มีชื่อทางการค้าว่า NatureWorks® ออกมาสู่ตลาด ต่อมาในปี ค.ศ.2005 บริษัท Dow Chemical Company, Inc. ได้ถอนตัวออกจึงมีการเปลี่ยนชื่อเป็นบริษัท NatureWorks® แทน

โดยในเชิงการค้าทางบริษัท Cargill Dow LLC ได้ทำการพัฒนาและจดสิทธิบัตรกระบวนการผลิตพอลิเมอร์จากกรดแลกดิกแบบต่อเนื่องและต้นทุนต่ำ กระบวนการนี้เป็นการสังเคราะห์แลกไทด์และพอลิแลกไทด์ในสถานะหลอมเหลวแทนที่จะเป็นสารละลาย ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดีทั้งในแง่เศรษฐศาสตร์และสิ่งแวดล้อม เพราะไม่ต้องใช้ตัวทำละลายที่สิ้นเปลืองและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยกระบวนการจะเริ่มจากการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (prepolymer) ด้วยปฏิกิริยาการควบแน่นแบบต่อเนื่องของกรดแลกดิกในน้ำ ต่อมาจะทำการเปลี่ยนพอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำไปเป็นสารผสมของ lactide stereoisomers โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากุ่มดีบุกเพื่อเพิ่มความเลือกสรร (selectivity) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาการปิดวงแหวนภายในโมเลกุล (intramolecular cyclization reaction) สารผสมของแลกไทด์ในสถานะหลอมเหลวจะถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยการกลั่นในสุญญากาศ ขั้นสุดท้ายจะทำการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนของแลกไทด์ในสถานะหลอมเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากุ่มดีบุก ภายหลังจากที่ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเสร็จสมบูรณ์แล้ว มอนอเมอร์ที่หลงเหลืออยู่จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในขั้นตอนแรก กระบวนการนี้ถูกนำมาใช้ในการผลิตพอลิแลกไทด์ในเชิงพาณิชย์ ด้วยโรงงานของ Cargill Dow LLC ใน Minnesota และอเมริกาเหนือซึ่งผลิตพอลิแลกไทด์ได้กว่า 150,000 ตันต่อปี

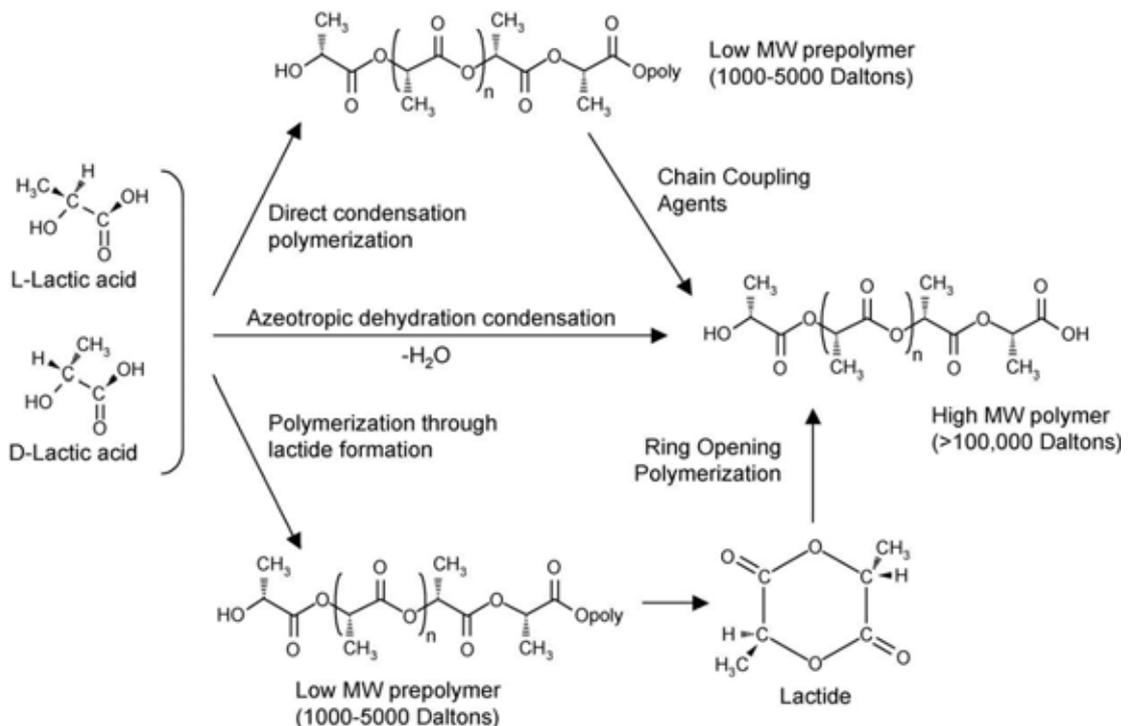


ภาพที่ 5 แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ผ่านพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และแลกไทด์ของบริษัท Cargill Dow LLC [1]

ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์จำเป็นต้องใช้สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาหรือมอนอเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากสิ่งปนเปื้อนต่างๆที่ปนเปื้อนมากับมอนอเมอร์จะเป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาและทำให้พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีคุณภาพลดลง สารที่มีหมู่ฟังก์ชันจำพวก hydroxyl carboxylic น้ำ และอื่นๆ จัดเป็นสิ่งปนเปื้อนทั้งสิ้น สารปนเปื้อน hydroxyl จะเป็นตัวเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายสายโซ่ (chain transfer) และปฏิกิริยา transesterification ซึ่งส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ลดลงและยังทำให้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างอีกด้วย ในขณะที่สิ่งปนเปื้อนประเภท carboxylic จะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่ผลกระทบจากสิ่งปนเปื้อนประเภท carboxylic นี้จะไม่ส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ [6]

พอลิแลกไทด์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วย 2 วิธีหลักๆ คือ การสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลกติก (Direct polycondensation polymerization) และการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนของแลกไทด์ (Ring-opening polymerization, ROP) ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่สูงจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกลุ่มที่นิยมใช้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยากุ่มดีบุก (tin-based catalysts) เช่น tin(II) หรือ IV chloride และ tin(II) bis-2-ethylhexanoic acid (stannous octoate หรือ tin octoate) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากุ่มนี้ละลายได้ดีในแลกไทด์และโพลิโกเมอร์ของพอลิแลกไทด์, มีความเป็นพิษต่ำ รวมถึงได้รับการรับรองจาก FDA (Food and Drug Administration) ด้วย และนอกจากนี้ยังมีอีกสองวิธีที่

นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์คือ Azeotropic Condensation Polymerization และ Solid State



ภาพที่ 6 การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยวิธีต่างๆ [7]

2.3.2.1 Direct polycondensation polymerization

การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์แบบควบแน่นนี้จะใช้กรดแลคติกเป็นมอนอเมอร์และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งลดความดันลงในระหว่างการทำปฏิกิริยา สำหรับพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [6] เนื่องจากหากต้องการพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ จะต้องทำการกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งของกระบวนการ ควบแน่นออกจากระบบด้วยเพื่อทำให้สมดุลของปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเร็วขึ้น ซึ่งการกำจัดน้ำออกจากของผสมในระบบนั้นเป็นเรื่องที่ทำได้ยาก [8] เพราะเมื่อมีการทำปฏิกิริยาไปจะทำให้สารผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความหนืดสูงขึ้น การที่ความหนืดของสารผสมสูงทำให้น้ำถูกดึงออกได้ยากขึ้น โดยน้ำหนักโมเลกุลที่สามารถสังเคราะห์ได้จะมีค่าประมาณหนึ่งหมื่นต้นๆ ซึ่งจัดว่ามีค่าน้ำหนักโมเลกุลต่ำ การที่พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำถือเป็นข้อเสียของวิธีการนี้และเป็นข้อจำกัดในการนำพอลิเมอร์ไปใช้งาน และนอกจากนั้นวิธีการสังเคราะห์แบบควบแน่นยังไม่สามารถควบคุม Stereoregularity ในการสังเคราะห์ได้ ทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากวิธีนี้จะมีสมบัติเชิงกลที่ด้อย ดังนั้นจึงมีการใช้

กระบวนการนี้เมื่อต้องการพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ เท่านั้นการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการนี้จึงไม่เป็นที่นิยมนัก [6] อย่างไรก็ตามสามารถเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลให้สูงได้โดยการเติมสารประเภท chain coupling agent ซึ่ง chain coupling agent จะเป็นสารที่ทำการเชื่อมต่อระหว่างสายโซ่โมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวขึ้นจึงมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และเนื่องจากปฏิกิริยา Self-condensation ของกรดแลกติกเป็นผลมาจากการเข้าทำปฏิกิริยาของหมู่ปลาย Hydroxyl และ carboxyl ในจำนวนเท่าๆ กัน ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ Chain-coupling agents ที่เติมลงไปจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ปลายของ Hydroxyl และ Carboxyl ด้วย Multi-functional co-monomer ทำให้พอลิแลกไทด์ถูกตัดแปลงหมู่ปลายทั้งหมด การเติมสาร Bi/Multi-functional hydroxyl compounds เช่น 2-Butene 1,4-Diol, glycerol หรือ 1,4-Butanediol ลงไปในปริมาณเล็กน้อย จะทำให้ได้ Hydroxyl terminated PLA ในทำนองเดียวกัน การสังเคราะห์ Carboxyl terminated PLA ทำได้โดยใช้สารจำพวก Maleic, Succinic adipic หรือ Itacomic acid นอกจากนี้ พอลิแลกไทด์ยังสามารถเกิด Post-reacted ได้กับ Acid anhydrides เช่น Maleic หรือ Succinic acid เพื่อเปลี่ยนหมู่ปลาย Hydroxyl ให้กลายเป็นหมู่ปลาย Carboxylic การทำปฏิกิริยาของ Bi/multi functional PLA กับ Coupling agent ที่เหมาะสม เช่น Di/polyacids หรือ Isocyanates เพื่อสังเคราะห์ Copolyester และ Poly(lactic acid-co-urethane) ตามลำดับ จะส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวมากขึ้น พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการนี้มักจะเรียกว่า พอลิแลกติกแอซิด ซึ่งก็คือพอลิแลกไทด์นั่นเอง ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการนี้เริ่มต้นจากการใช้กรดแลกติกโดยตรงจนได้พอลิเมอร์ในขั้นตอนสุดท้าย [6] Hyon และคณะ [8] ได้ทำการสังเคราะห์ poly(DL-lactic acid) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 2×10^3 ถึง 2×10^4 g/mol ด้วยกระบวนการควบแน่น โดยทำการปรับเปลี่ยนหาอุณหภูมิ ระยะเวลา ความดันในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิในช่วง 180-200°C ที่ความดันต่ำ (น้อยกว่า 5 mmHg) และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานาน, รวมทั้งต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย azeotropic ของน้ำที่เหมาะสม

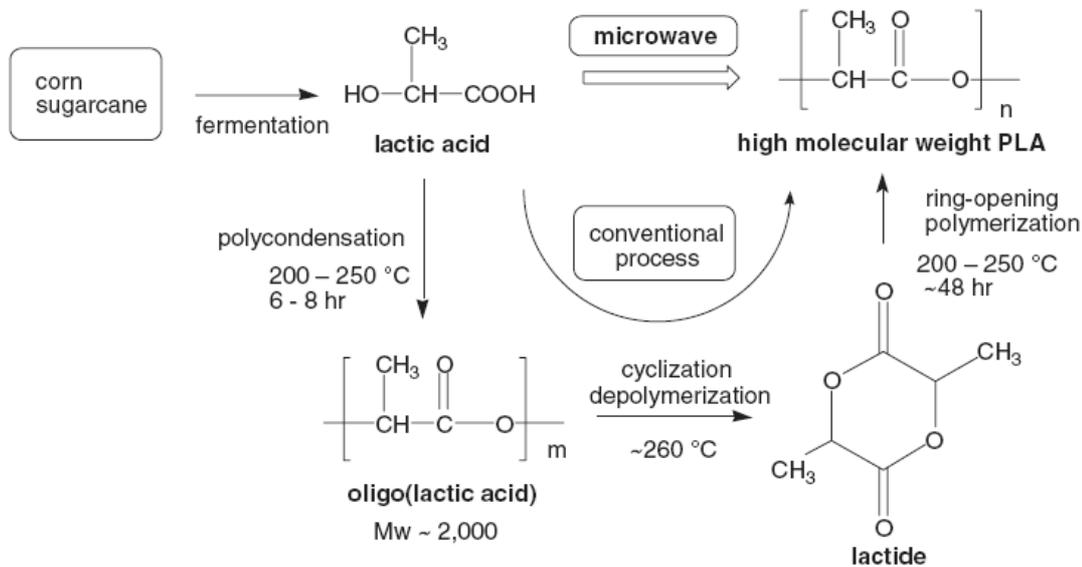
โดยในปี ค.ศ. 1997 Suong-Hyu Hyon และคณะ [9] ทำการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการแบบควบแน่นของกรดแลกติก โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 120°C ถึง 240°C และไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า พอลิแลกติกแอซิดที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ คือมีค่าต่ำกว่า 16,000 g/mol คณะวิจัยยังได้ศึกษาการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์เพื่อนำมาเปรียบเทียบผลการทดลอง พบว่าพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 20,000 ถึง 680,000 g/mol

ปี ค.ศ. 2002 Ki Woong Kim และ Seong Ihl Woo [10] ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเตรียม poly(L-lactic acid) (PLLA) โดยใช้กระบวนการควบแน่นของกรดแลกติกในระบบ

สารละลายด้วยเครื่องปฏิกรณ์ Dean-Stark trap ในการทดลองได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ, เวลา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง stannous compound, chloride และ mixed-oxide ในบรรยากาศไนโตรเจน สารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ m-Xylene จากการทดลองพบว่าเมื่อนำ molecular sieve มาใช้เป็น drying agent สามารถช่วยลดปริมาณน้ำที่อยู่ในสารละลายอินทรีย์ได้ และหากใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยานานจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้มีค่าสูงขึ้น เนื่องจากโมเลกุลมีค่า activation energy สูงขึ้น เมื่อใช้ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดคือ 33,000 g/mol หากใช้ Sn/Ti mixed oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ในปี ค.ศ. 2006 Guang-Xin Chen และคณะ [11] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดโดยการทำปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (direct condensation polymerization) ของ L-lactic acid แบบ bulk state งานวิจัยนี้ใช้ titanium(IV)butoxide หรือ TNBT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และแบ่งการทำปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอนคือ decompression esterification และ polycondensation ซึ่งปฏิกิริยาในขั้น decompression เพื่อลดความดันของการเกิดปฏิกิริยาทำให้เหลือ 1 torr มีความสำคัญอย่างมากต่อการเกิดพอลิเมอร์ให้น้ำหนักโมเลกุลสูง โดยพอลิเมอร์ที่เตรียมได้นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 130,000 g/mol และจากการศึกษา ยังพบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในขั้น esterification จาก 3 ชั่วโมงเป็น 7 ชั่วโมง จะทำให้พอลิแลคไทด์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นจาก 30,000 ถึง 120,000 g/mol

ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 Ritsuko Nagahata และคณะ [12] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ด้วยกระบวนการควบแน่นของกรดแลคติกโดยตรง โดยนำคลื่นไมโครเวฟเข้ามาช่วยในการสังเคราะห์ (microwave-assisted direct polycondensation) โดยจะทำการศึกษาผลของการแผ่คลื่นไมโครเวฟเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเทียบกับการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นแบบ binary catalyst คือ $\text{SnCl}_2/p\text{-TsOH}$ ผลการทดลองพบว่า พอลิแลคไทด์ที่เตรียมได้มีค่าน้ำหนักโมเลกุล 16,000 g/mol โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานาน 30 นาที ซึ่งถือว่าเป็นการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบควบแน่นด้วยวิธีทั่วไปเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เท่ากัน และใช้ความดันปฏิกิริยา 30 mmHg



ภาพที่ 7 แสดงกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ [12]

2.3.2.2 Azeotropic condensation polymerization [6, 13]

กระบวนการแบบ Azeotropic condensation polymerization นี้สามารถสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ โดยกระบวนการนี้จะช่วยขจัดปัญหาการดึงน้ำออกจากกระบวนการแบบควบแน่นซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ และเพื่อที่จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าจะต้องทำการดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาทำให้กรดแลคติกสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกลายเป็นพอลิแลคไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นได้ โดยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Azeotropic condensation polymerization นี้เป็นการสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยไม่ต้องใช้ chain extender เหมือนดังปฏิกิริยาการควบแน่นเลย Ajioka และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยกระบวนการ one-step azeotropic condensation polymerization ของกรดแลคติกโดยใช้สารละลาย azeotropic ที่เหมาะสม โดยในการทำปฏิกิริยาจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงและใช้สารละลายอินทรีย์ที่มีจุดเดือดต่ำน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจะถูกดึงออก ส่วนสารละลายอินทรีย์จะถูกทำให้แห้งและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ สำหรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะเลือกใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์ เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยา depolymerisation และ racemisation ในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์ จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าวิธี Azeotropic condensation polymerization สามารถสังเคราะห์พอลิแลคไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 300,000 นอกจากนี้ยังมี

งานวิจัยอื่นๆที่สามารถสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ได้ด้วยกระบวนการ Direct dehydration polycondensation อีกด้วย

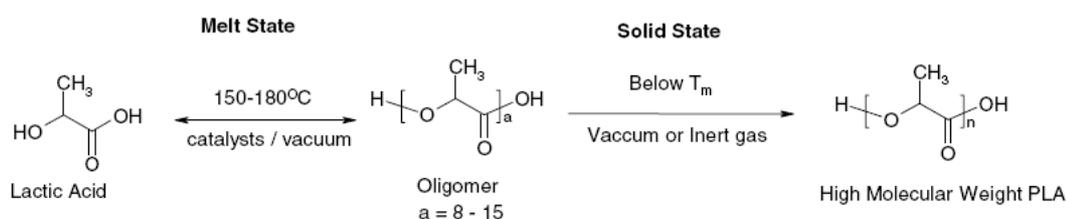
จากนั้นคณะวิจัยของ Ajioka ร่วมกับคณะวิจัยของ Moon [8] ได้สังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1×10^5 g/mol โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มดีบุกและใช้ diphenylether เป็นตัวทำละลาย azeotropic การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงเกินไปจะส่งผลให้ optical purity ของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ลดลง ถึงแม้ว่าจะใช้มอนอเมอร์ที่เป็น L-lactic acid หรือ D-lactic acid บริสุทธิ์เพียงอย่างเดียวก็ตาม และ บริษัท Mitsui Toatsu Chemicals [1] ได้ทำการจดสิทธิบัตรกระบวนการกลั่น azeotropic (azeotropic distillation process) โดยใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูงเพื่อช่วยกำจัดน้ำออกจากระบบ ทำให้ได้พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

2.3.2.3 Solid state polymerization [6, 14]

กระบวนการ solid state polymerization หรือ SSP เป็นการให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในสถานะกึ่งผลึก ในสถานะของแข็ง (มีความสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลน้อยๆ) ที่มีลักษณะเป็นผง เม็ด ชิป หรือเส้นใย จนถึงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว ในขณะที่เดียวกันก็ทำการดึงผลิตภัณฑ์ข้างเคียงออกจากผิวหน้าของวัสดุแต่ละอัน โดยการระเหยภายใต้การลดความดันหรือมีการใช้ตัวพา ยกตัวอย่างเช่น การปล่อยก๊าซเฉื่อย ในระบบ SSP ก๊าซเฉื่อยทำหน้าที่นำของเหลวที่ควบแน่นออกจากปฏิกิริยาและทำหน้าที่ยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยานี้จำเป็นในส่วนอสัณฐานของพอลิเมอร์ทำให้หมู่ปลายกลับมาอ่องไวทั้งนี้ปฏิกิริยาจะเกิดที่อุณหภูมิเหนือกลาสทรานซิชันเพื่อให้มีการเคลื่อนไหวของหมู่ปลายและอยู่ได้อุณหภูมิหลอมเหลวเมื่อเทียบกับสถานะหลอมเหลวหรือสถานะที่เป็นสารละลายแล้วจะเริ่มจากอุณหภูมิที่ต่ำกว่า โดยอยู่ในช่วง $5-15^{\circ}\text{C}$ ข้างใต้ T_m แต่สำหรับมอนอเมอร์แล้วอุณหภูมิต้องสูงพอที่จะทำให้เกิดการเติบโตของสายโซ่แต่ต้องไม่สูงจนเกินไปเพราะจะทำให้เกิดการหลอมของบางส่วน พร้อมๆ กับเกิด Sticking, Cyclisation หรือปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ สำหรับเวลาที่ใช้เพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่สูงจึงมากกว่าสถานะหลอมเหลวหรือสถานะที่เป็นสารละลาย ในปฏิกิริยา Melt polycondensation ของกรดแลคติกธรรมดา นั้น จะใช้อุณหภูมิสูงและมีการดูดอากาศออกให้เป็นสูญญากาศซึ่งไม่เพียงแต่ก่อนให้เกิดปฏิกิริยา Dehydration เท่านั้น แต่ทำให้เกิดการ Back biting (Inter and Intramolecular transesterification) อีกด้วย ส่งผลให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ กลายเป็นแลกไทด์และป้องกันการเติบโตของสายโซ่พอลิแลกไทด์

ข้อดีของวิธีการ Solid state polymerization คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่ำ ในขณะที่สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ เช่น Thermal, Hydrolytic, Oxidative

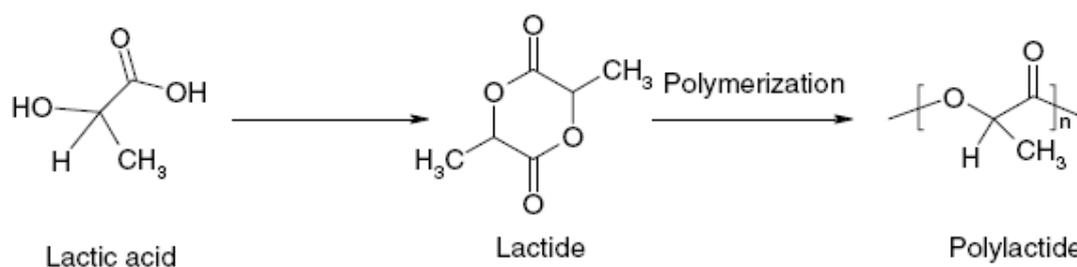
degradation ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีและการสลายตัวของผลิตภัณฑ์มักจะทำการ SSP เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของพอลิเมอร์ เพราะปฏิกิริยาข้างเคียงมีน้อย ไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีการใช้ตัวทำละลาย



ภาพที่ 8 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Solid State Polymerization (SSP) [6]

2.3.2.4 Ring-opening polymerization

กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์อีกวิธีหนึ่งซึ่งได้รับความนิยมมากกว่าคือการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวนของแลกไทด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์นี้ได้ถูกคิดค้นโดย Carothers ในปี ค.ศ. 1932 ซึ่งในช่วงแรกยังไม่สามารถผลิตพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ จนกระทั่งมีการพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีการ ROP ซึ่งมักจะถูกนำมาใช้ เนื่องจากสามารถควบคุมทางเคมีได้ ดังนั้นจึงทำให้ได้สมบัติที่หลากหลายทำให้นำไปประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน [6]

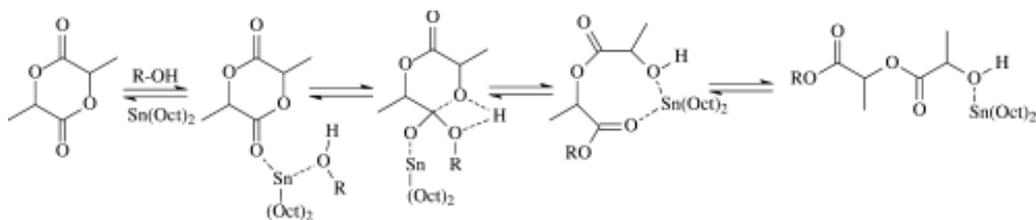


ภาพที่ 9 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Ring-opening polymerization [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ tin octoate ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และช่วยทำให้เกิด racemization ในอัตราที่ต่ำ โดยมักจะนิยมทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในระบบบัลค์ (bulk polymerization) มากกว่าในระบบสารละลาย (solution polymerization) เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหา

การเกิด racemization และ transesterification ที่อาจเกิดขึ้นได้ในระบบสารละลาย การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถได้ระดับการเปลี่ยน (conversion) สูงกว่า 90% และเกิด racemization ต่ำกว่า 1% ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์คาดว่าเกิดผ่านกลไกแบบ coordination-insertion mechanism โดยการเปิดวงของแลกไทด์ เพื่อเติมกรดแลกติก 2 โมเลกุลเข้าไปที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังโตขึ้น กระบวนการนี้ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางที่สุดในเตรียมพอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ จะได้พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีสัดส่วนของ Steres-regulation สูง และมักเรียกชื่อผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์จากกระบวนการนี้ว่า พอลิแลกไทด์ โดยจะทำการเตรียมพอลิแลกไทด์จากแลกไทด์ ซึ่งสังเคราะห์จากปฏิกิริยา Thermal cracking ของ PLA-Oligomer ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในสภาวะอุณหภูมิสูงที่มีความดันต่ำ แล้วใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วม ใน Crude lactide จะมีสิ่งปนเปื้อน เช่น น้ำ กรดแลกติก และ Oligomer อยู่ ซึ่งสิ่งปนเปื้อนเหล่านี้จะสามารถเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีอัตราการเกิด Racemisation สูง ดังนั้นผลึกของแลกไทด์ที่จะนำไปใช้เตรียมพอลิเมอร์ต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์ก่อน ทั้งนี้การสังเคราะห์แบบเปิดวงแหวนของแลกไทด์สามารถจำแนกย่อยๆ ตามชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้และแบ่งกลไกการทำปฏิกิริยาได้ 3 ประเภท คือ Anionic, Cationic, Coordination insertion mechanism [1, 6, 8]

2.3.2.4.1 Coordination insertion mechanism [6]

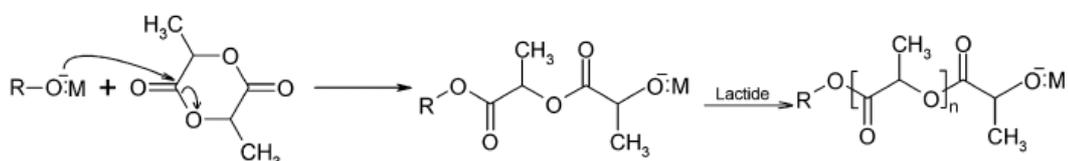


ภาพที่ 10 กลไกการเปิดวงแหวนแลกไทด์แบบ coordination-insertion mechanism และ R คือปลายสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังโตขึ้น [1]

กระบวนการนี้ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางที่สุดในเตรียมพอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก Metal alkoxide ที่มีออร์บิทัล อิสระในชั้น p หรือ d ที่มีพลังงานที่เหมาะสม Mg Sn Ti Zr Zn alkoxide ทำให้มีพันธะโคเวเลนต์ระหว่างอะตอมโลหะ และอะตอมออกซิเจน ซึ่งมีพฤติกรรมเหมือน Weak lewis acid ในขั้นตอนแรกออกซิเจน

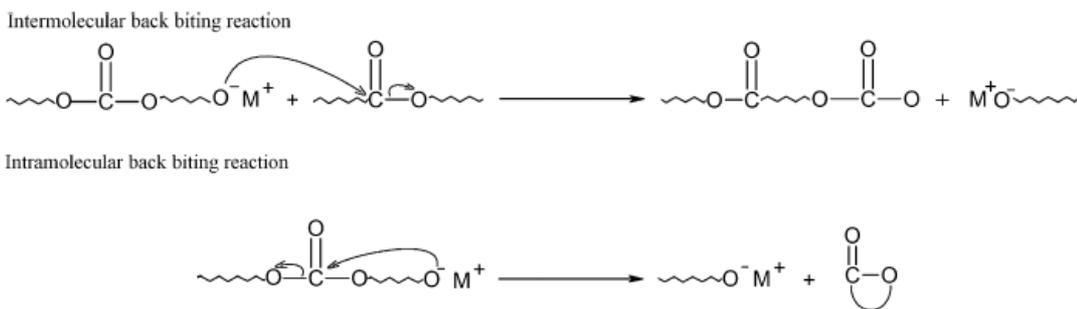
นอกจากจะเกิดพันธะ Coordinate ชั่วครวญกับอะตอมโลหะของตัวเริ่มปฏิกิริยาการเกิด Coordinate จะเพิ่มความเป็นนิวคลีโอไฟล์ของส่วนที่เป็น alkoxide ของตัวเริ่มปฏิกิริยาเช่นเดียวกับอิลเล็กโทรไฟล์ ในส่วนของหมู่ carbonyl ในแลกไทด์ ขั้นตอนที่สองพันธะระหว่าง Acyl oxygen ระหว่างหมู่ Carbonyl และออกซิเจนอยู่ในวงจะแตกออกและสายโซ่ของแลกไทด์จะแทรกเข้าไปในพันธะ Metal oxygen ของ ตัวเริ่มปฏิกิริยา กระบวนการจะดำเนินการต่อไปด้วยการเติมโมเลกุลของแลกไทด์ที่จะเปิดวงและแทรกเข้าไปในพันธะที่อยู่ระหว่างโลหะและอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ใกล้เคียง ในขณะเดียวกันปลายอีกด้านหนึ่งเป็น Alkoxide ของตัวเริ่มปฏิกิริยากลายเป็นหมู่ปลายที่ตายแล้วเมื่อทำการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นน้ำหนักรโมเลกุล กระบวนการกระจายน้ำหนักรโมเลกุลและการเกิด racemisation ของพอลิแลกไทด์นั่นเอง โดยส่วนมากจะทำการศึกษาในเชิงชนิดของโลหะและเกลือของโลหะ

2.3.2.4.1 Anionic polymerization [1, 6, 8]



ภาพที่ 11 กลไกการเปิดวงแหวนแลกไทด์แบบ Anionic ring-opening polymerization [6]

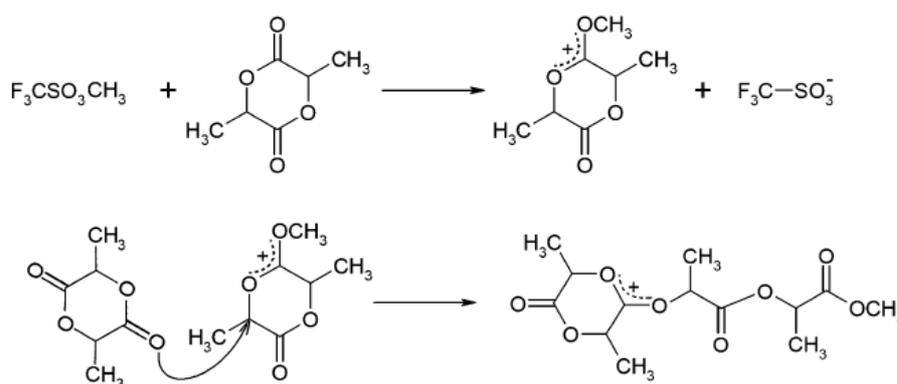
การเกิดปฏิกิริยาแบบ anionic polymerization นี้จะเริ่มจากการที่ nucleophilic anion ของ initiator เข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่ carbonyl ของแลกไทด์ ทำให้เกิดการแตกออกของพันธะขึ้นตามรูปที่ 11 ทำให้ออกซิเจนกลายเป็น anion ตัวใหม่ จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเรื่อยๆ แต่หากมีปริมาณ nucleophilic initiator มาก มันจะไป deprotonate มอนอเมอร์และก่อให้เกิด racemization ขึ้น หากมีการใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่มีความว่องและใช้อุณหภูมิสูงจะเกิด racemization ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยา back biting แสดงดังรูปที่ 12 และเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ขึ้น ส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเจริญเติบโตของสายโซ่พอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักรโมเลกุลที่ต่ำ



ภาพที่ 12 แสดงการเกิดปฏิกิริยา Back biting [6]

2.3.2.4.1 Cationic polymerization [1, 6, 8]

สำหรับการเกิดผ่านกลไกแบบ cationic นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาจะต้องสามารถเกิดเป็น carbenium ion donor ได้และเป็นกรดแก่เล็กน้อย ยกตัวอย่างเช่น triethyloxonium tetrafluoroborate borontrifluoride และ trifluoroacetic acid เป็นต้น ใน cationic polymerization นี้หากใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงจะส่งผลให้เกิด racemization โดยจะเริ่มจากการที่มอนอเมอร์ตัวที่สองจะไปเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่ที่กำลังเติบโตอยู่ในบริเวณ chiral center แสดงดังรูปที่ 13 อย่างไรก็ตามสามารถลดการเกิด racemization ได้โดยการใช้อุณหภูมิมากกว่า 50 °C แต่ที่อุณหภูมินี้จะมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่ช้ามากและทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ



ภาพที่ 13 กลไกการเปิดวงแหวนแล็กไทด์แบบ Cationic ring-opening polymerization [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์แลกไทด์ให้เป็นพอลิเมอร์ส่วนมากจะประกอบไปด้วยวงโลหะ, lewis acid, lewis bases, organometallic compound และเกลือของโลหะชนิดต่างๆ อย่างไรก็ตาม หากใช้ organometallic compound เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในการสังเคราะห์ PLA ให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวก alkylmetal และ metal halide, oxide, carboxylate และ alkoxide พวก metal halide, oxide และ carboxylate นั้นจะเป็น lewis acid catalyst ใน ROP และจะเข้าไป initiate hydroxyl ที่อยู่ในสารประกอบ เช่น น้ำ หรือ ω -hydroxy acid ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์แลกไทด์เป็นจำนวนมาก เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายๆ ด้านและยังรวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้าน biomedical อีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาเช่น iron, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ และ Zinc lactate $[(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2)\text{AlO}]_2\text{Zn}$ เป็นต้น [6]

คังเซ่น Suong-Hyu Hyon และคณะ [9] ได้ทำการศึกษากการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ในระบบบัลล์ โดยใช้ stannous octoate ($\text{tin}[\text{II}]$ 2-ethylhexanoate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการควบแน่นของกรดแลกติกโดยไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าพอลิแลกไทด์ที่ได้รับจากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการควบแน่นของกรดแลกติกนั้นจะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำประมาณไม่เกิน 1.6×10^4 g/mol แต่สำหรับการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ โดยมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.003 ถึง 0.8 % โดยน้ำหนัก และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 130°C เป็นเวลานาน 72 ชั่วโมง พบว่าจะได้พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 2×10^4 ถึง 6.8×10^5 g/mol และจากการศึกษาพบว่า ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์ ค่าเปลี่ยนและค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ Hyon พบว่าเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยายังส่งผลต่อค่าน้ำหนักโมเลกุลด้วย แต่ $\text{tin}[\text{II}]$ 2-ethylhexanoate นั้นเมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์แบบสารละลายนั้น พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 25°C) จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ

Ling Fang และคณะ [15] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวน โดยใช้ Tin(II)chloride (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยของ Ling Fang ทำการศึกษาผลของชนิดของตัวทำละลาย, ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา, อุณหภูมิ, เวลา และสาร anti-oxidants พบว่า สภาวะที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 160°C เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง และใช้ SnCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.4% ในสารละลาย toluene 10 มิลลิลิตร เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ซึ่งทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่สูงสุดในงานวิจัยนี้ และพอลิแลกไทด์ที่ได้จากสภาวะดังกล่าวนี้มีความเป็นผลึกสูงอีกด้วย

Hans R. Kricheldorf และ Soo-Ran Lee [16] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ โดยการสังเคราะห์จะทำปฏิกิริยาในสารละลาย toluene ที่อุณหภูมิ 0 °C และมีการเติม crown ethers ลงไป โดยในการสังเคราะห์นี้จะใช้ dibutylmagnesium หรือ butylmagnesium chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง crown ethers นี้จะทำให้การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น โดย พอลิแลกไทด์ที่ได้จะมี optical purity สูงและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่ง crown ethers นี้สามารถขจัดออกได้ง่ายกว่าพวกสารประกอบ tin โดยการตกตะกอนหรือการล้างพอลิเมอร์ โดยพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลมากถึง 3×10^5 g/mol และนอกจากนั้น Mg^{2+} ยังมีความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์

ต่อมา Depu Chen และคณะ [17] ได้มีการนำ lithium chloride ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและมีความเข้ากันได้กับธรรมชาติ (biocompatible) มาใช้สำหรับกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ โดยทำปฏิกิริยาในสารประกอบที่มี hydroxyl ประกอบอยู่ และนำ ethylene glycol (EG) กับ α -D-glucopyranoside (MGlc) มาใช้เป็น multifunctional initiator โดยจะใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 128 °C ใน bulk และใช้ LiCl ในปริมาณ 1% โดยน้ำหนักพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันตามอัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อ initiator ต่างๆ

จากที่กล่าวมานี้ยังมีการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีกเป็นจำนวนมากเช่น oxyethyl methacrylate aluminium trialkoxides, cyclic tin alkoxide, butyl lithium และ butylmagnesium, lithium diisopropylamide (LDA), complex ของ Cu, Zn, Co และ Ni Schiff base, bis(trimethyl triazacyclohexane) peraseodymium triflate, yttrium และ yttrium tris(isopropoxyethoxide) ซึ่งจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ (D,L)-lactide ในสารละลาย dichloromethane สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจอีกชนิดหนึ่งคือ aluminium alkoxide จะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ coordination/insertion mechanism ซึ่งมันสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลให้มีการกระจายตัวที่แคบและมีการเกิด racemization น้อย โดยจากการศึกษาพบว่าจะไม่มีการเกิดปฏิกิริยา transesterification ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 °C และพอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ [6]

ในปี 2005 มีงานวิจัยโดย Masao Kunioka และคณะ [18] ได้มีการศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ โดยใช้ metal triflate ชนิดต่างๆเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้น้ำเป็น initiator โดยทำปฏิกิริยาในหลอดทดลองในอากาศที่อุณหภูมิ 100 °C โดยไม่มีการกวนสาร พบว่า Aluminium triflate $[Al(OTf)_3]$ มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ที่สูง และเมื่อเติมสารประเภท alcohol ลงไป

เล็กน้อยเพื่อใช้เป็น initiator จะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ที่ได้สูงขึ้น โดยน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน (Mn), การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล และ % recovery ที่สูงที่สุดของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้คือ 18,200 g/mol, 1.20 และ 73% ตามลำดับ ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ glycerol เป็น initiator, aluminium triflate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 100 °C

Youngjo Kim และ John G. Verkade [19] ได้นำ titanium isopropoxides มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ในสารละลาย toluene โดยการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดแบบ coordination insertion mechanism ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แบ่งออกเป็น 4 ชนิด คือ จะประกอบด้วย titanium ตั้งแต่ 1 ถึง 4 อะตอมประกอบอยู่ใน complex ซึ่งจากการวิจัยพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้สามารถสังเคราะห์เป็นพอลิแลกไทด์ได้

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการนำ lipase มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ในกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ โดย Shuichi Matsumura และคณะ [20] จากการศึกษาพบว่า พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ถึง 126,000 g/mol หากใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์อยู่ในช่วง 80 – 130 °C

ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดที่นำมาใช้สังเคราะห์พอลิแลกไทด์แบบเปิดวงคือประเภทออกไซด์ของธาตุหายาก (rare earth) โดย Lifang Zhang และคณะ [21] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ โดยใช้ rare earth 2,6-dimethylaryloxiide (Ln(ODMP)₃) มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของออกไซด์ของธาตุหายากประเภทต่างๆ, สารละลาย, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่า La(ODMP)₃ มีประสิทธิภาพสูงในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 100 °C และ 45 นาที ตามลำดับ ได้พอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลโดยความหนืด (viscosity molecular weight) เท่ากับ 45,000 g/mol และมีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเท่ากับ 97% สำหรับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ln(ODMP)₃ เรียงตามประสิทธิภาพลำดับได้ดังนี้ La > Nd > Sm > Gd > Er > Y โดยพลังงานก่อกัมมันต์ของ La(ODMP)₃ สำหรับปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของแลกไทด์มีค่าเท่ากับ 69.6 kJ mol⁻¹

2.3.3 สมบัติของพอลิแลกไทด์และการนำไปประยุกต์ใช้งาน [1, 6, 8]

นอกเหนือจากการนำพอลิแลกไทด์ไปใช้งานในด้านการแพทย์แล้ว ในปัจจุบันพอลิแลกไทด์ยังถูกนำมาใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ทั่วไปอีกด้วย โดยผลิตภัณฑ์จากพอลิแลกไทด์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่มบรรจุภัณฑ์ และกลุ่มเส้นใยสำหรับสิ่งทอและผ้าที่ไม่ทอ

(nonwoven) นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์ประเภทอื่นๆ อีกเล็กน้อย เช่น ผลิตภัณฑ์สำหรับสุขอนามัย, ผลิตภัณฑ์สำหรับการเกษตร เป็นต้น

2.3.3.1 การใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ [1, 6, 8, 13]

พอลิแล็กไทด์เป็นวัสดุชนิดใหม่ที่สามารถนำไปใช้งานได้อย่างยั่งยืน โดยพอลิแล็กไทด์มีคุณสมบัติด้านต่างๆ ที่ดีเทียบเท่ากับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป (รวมถึงมีคุณสมบัติบางด้านที่ดีกว่าด้วย) ในช่วงเริ่มต้นพอลิแล็กไทด์จะถูกนำไปใช้งานเป็นบรรจุภัณฑ์ 2 ประเภทหลักๆ คือ เป็นฟิล์ม (high-value film) และเป็นบรรจุภัณฑ์แข็ง (rigid thermoformed container) ตารางที่ 1 สรุปถึงคุณสมบัติเด่นของบรรจุภัณฑ์ที่ทำจากพอลิแล็กไทด์

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของพอลิแล็กไทด์ในด้านบรรจุภัณฑ์ [1]

คุณสมบัติของพอลิแล็กไทด์	การปรับปรุงใช้ในด้านบรรจุภัณฑ์
Deadfold, twist และ crimp	Improved folding and sealing
High Gloss & Clarity	Package aesthetics
Barrier Properties	Grease and oil resistance
Renewable Resource	Made from CO ₂
Flavor and Aroma Properties	Reduced taste/odor issue
Low temperature, Heat Seal	Stronger seals at lower temperature
High Tensile and modulus	Wet paper strength, ability to down-gauge coating
Low COF, Polarity	Printability
GRAS Status	Food contact approved

- พับและบิดได้โดยไม่คลายตัว

แผ่นฟิล์มพอลิแล็กไทด์สามารถพับและหมุนบิดได้โดยไม่คลายตัวกลับ

คุณสมบัติข้อนี้พบในบรรจุภัณฑ์ประเภทกระดาษและฟอยล์ (foil) แต่มักจะไม่พบในฟิล์มพลาสติกทั่วไป ดังจะเห็นได้จากการนำกระดาษไปห่อลูกอม โดยการหมุนบิดขอบกระดาษ ซึ่งจะไม่พบการนำฟิล์มพลาสติกไปห่อลูกอมในลักษณะนี้ เพราะฟิล์มพลาสติกมักจะคลายตัวจากการบิดได้ง่าย ฟิล์มพอลิแล็กไทด์ที่มีการจัดเรียงตัว (oriented PLA film) เป็นฟิล์มที่สามารถพับและบิดได้ดีมาก โดยไม่เกิดการคลายตัวกลับ ซึ่งเมื่อรวมกับคุณสมบัติด้านอื่นๆ เช่น มีค่า modulus สูง และมีความใส

ทำให้ฟิล์มพอลิแลกไทด์ชนิดนี้มีคุณสมบัติที่เทียบได้กับแผ่นฟิล์มเซลโลเฟน (cellophane film) และเหนือกว่าฟิล์มพลาสติกทั่วไป

- ป้องกันการซึมผ่านของของเหลวและก๊าซได้ดี

บรรจุภัณฑ์อาหารจะต้องมีการสัมผัสกับอาหารอยู่แล้ว โดยเฉพาะบรรจุภัณฑ์ประเภทแผ่นฟิล์ม ดังนั้นบรรจุภัณฑ์ประเภทนี้จะต้องสามารถป้องกันการซึมผ่านของของเหลวต่างๆได้ดี โดยเฉพาะของเหลวที่พบในอาหาร เช่น น้ำ, น้ำมันพืช, เนย เป็นต้น โดยธรรมชาติของพอลิแลกไทด์แล้ว จัดเป็นวัสดุที่มีความเป็นขั้ว เนื่องจากมันมีหน่วยซ้ำเป็น lactic acid นั่นเอง ซึ่งความเป็นขั้วของพอลิแลกไทด์ ทำให้มันสามารถป้องกันการซึมผ่านของโมเลกุล aliphatic เช่น น้ำมันและ terpene ได้ดี ดังข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 2 และ 3 รวมถึงสามารถป้องกันการซึมผ่านของกลิ่นได้ด้วย

ตารางที่ 2 ความทนทานต่อไขมันเมื่อนำพอลิเมอร์มาเคลือบกระดาษ [1]

ชนิดของพอลิเมอร์ที่นำไปเคลือบ	ระยะเวลาเมื่อเกิดการสลายที่อุณหภูมิ 55°C
พอลิแลกไทด์	มากกว่า 120 ชั่วโมง (ไม่เกิดการสลาย)
พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ	10 ชั่วโมง
กระดาษ Fluorinated	96 ชั่วโมง

Tappi T507, ASTM F119

ตารางที่ 3 ความทนทานต่อไขมันชนิดต่างๆเมื่อนำพอลิแลกไทด์มาเคลือบกระดาษ [1]

จาระบีหรือน้ำมัน	23°C ไม่มีการกดเพิ่มแรง	55°C มีการกดเพิ่มแรง
น้ำมันจากรำ	มากกว่า 120 ชั่วโมง	มากกว่า 24 ชั่วโมง
น้ำมันมะกอก	มากกว่า 120 ชั่วโมง	มากกว่า 24 ชั่วโมง
น้ำมัน oleic	มากกว่า 120 ชั่วโมง	มากกว่า 24 ชั่วโมง
เนย	มากกว่า 120 ชั่วโมง	มากกว่า 24 ชั่วโมง

Tappi T507

- มีความคงทนต่อการดึงยืด

พอลิแล็กไทด์จัดเป็นพอลิเมอร์ที่มีค่า modulus สูง โดยมีค่า tensile modulus ประมาณ 3500-4000 MPa ซึ่งเทียบเท่ากับค่า modulus ของ PET หรือ เซลโลเฟน และมีค่าเป็นสองเท่าของพอลิเอทิลีน เช่น polypropylene (PP) หรือ high density-polyethylene (HDPE) ดังนั้นถ้า นำ PLA ไปใช้ทำแผ่นฟิล์มแบบเคลือบติด (laminated film) แทนการใช้ polyolefin จะทำให้ลด ความหนาของพอลิเมอร์ที่ใช้เคลือบหรือลดความหนาของวัสดุที่ถูกเคลือบ (substrate) ได้ โดยที่ ความแข็งแรงของฟิล์มยังเท่าเดิม

- อุณหภูมิการเชื่อมติดด้วยความร้อนต่ำ

อุณหภูมิที่เริ่มเกิดการเชื่อมติดด้วยความร้อน (heat seal) ของ PLA sealant แบบ amorphous อยู่ในช่วง 80-85 °C ซึ่งมีค่าเท่ากับค่าของ 18% vinyl acetate / ethylene vinyl acetate copolymer (VA EVA) ค่า peel strength ของ EVA/HDPE จากกระบวนการ coextrusion มีค่าสูง ที่สุดประมาณ 360 g cm⁻¹ ในช่วงอุณหภูมิกว้าง ในขณะที่ค่า peel strength ของ natural PLA จาก กระบวนการ coextrusion มีค่าประมาณ 540 g cm⁻¹ จากค่า peel strength ในระดับนี้เมื่อรวมกับการ เกิด failure mode แบบ delamination ทำให้พอลิแล็กไทด์มีคุณสมบัติเป็นบรรจุภัณฑ์ที่เปิดได้ง่าย หรือ “easy-open” package และยังจัดว่าเป็น “high-performance” sealant เนื่องจากมันมีคุณสมบัติ ต่างๆที่เหมาะสม ได้แก่ มีอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการเชื่อมติดด้วยความร้อนต่ำ, มีค่า hot tack strength สูง , ป้องกันการซึมผ่านของกลิ่นได้ดีและรวมถึงมีคุณสมบัติที่เปิดได้ง่าย เมื่อเปรียบเทียบกับคุณสมบัติ ด้าน hot tack ระหว่าง PLA coextrusion กับ EVA formulation จะพบว่า PLA มีค่า hot tack strength ที่ดีกว่ามาก โดย PLA coextrusion มีค่า hot tack strength สูงที่สุดประมาณ 450 g cm⁻¹ ในขณะที่ EVA formulation มีค่าเพียง 130 g cm⁻¹

- มีความใสและมันวาว

พอลิแล็กไทด์เป็นพอลิเมอร์ที่มีความใสและมีผิวที่มันวาว จึงสามารถนำไปผลิต เป็นบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการความใสได้ ซึ่งได้แก่ บรรจุภัณฑ์ที่ต้องการแสดงให้เห็นถึงตัวสินค้าจริงที่ บรรจุอยู่ข้างใน หรือบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการความสวยงามจากลักษณะผิวที่มันวาว แต่อย่างไรก็ตาม ความใสของบรรจุภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิแล็กไทด์นั้นก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ด้วย เช่น ความเป็นผลึก (crystallinity), สารเติมแต่ง (additive), วิธีการผลิต เป็นต้น

นอกจากคุณสมบัติที่กล่าวข้างต้นแล้ว พอลิแล็กไทด์ยังมีคุณสมบัติเด่นอื่นๆ อีก เช่น สามารถพิมพ์และเคลือบโลหะ (metallization) ได้ง่าย เนื่องจากความเป็นขั้วของพอลิแล็กไทด์ ยังทำให้มันมีค่า critical surface energy สูงด้วย (38 dynes cm³) จึงสามารถทำ corona treatment ได้

ดี อีกทั้งค่า critical surface energy ที่สูง ยังทำให้พอลิแลกไทด์มีคุณสมบัติที่ผ้าไม่ขึ้นด้วย (anti-fogging)

2.3.3.2 การใช้งานด้านเส้นใยและผ้าไม่ทอ (nonwoven)

เส้นใยจาก PLA มีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างจากเส้นใยอื่นๆ ที่มีอยู่ในหลายๆ ด้าน คุณสมบัติพิเศษเหล่านี้ดังแสดงในตารางที่ 4 ทำให้พอลิแลกไทด์ได้รับความสนใจในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใย, สิ่งทอ และผ้าที่ไม่ทอ สำหรับใช้เป็นเสื้อผ้า, เครื่องนุ่งห่ม, พรหม, อุปกรณ์ตกแต่งบ้าน รวมถึงอุปกรณ์ที่ใช้ในการเกษตรด้วย

ตารางที่ 4 คุณสมบัติเด่นของพอลิแลกไทด์เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ในด้านเส้นใยและผ้าไม่ทอ [1]

มีความชอบน้ำมากกว่า PET	มีความหนาแน่นต่ำกว่า PET
มีสัมผัสดีดีมาก	สามารถย้อมด้วย dispersion dyes ได้
มีความยืดหยุ่นดีมาก	Outstanding processability
Excellent crimp and crimp retention	Controllable thermal bonding temperature
Controllable shrinkage	Low flammability and smoke generation
Tenacity up to 7 g/den	Unaffected by UV light
Grades offer range of crystalline melt temperature from 120 – 170°C	

- การผลิตเป็นเครื่องนุ่งห่ม

พอลิแลกไทด์มีคุณสมบัติเด่นในหลายๆ ด้านเมื่อเปรียบเทียบกับเส้นใย polyester ที่นิยมใช้ผลิตเสื้อผ้าในปัจจุบันเช่น PET โดยพอลิแลกไทด์จัดเป็น polyester ที่ต่างจาก PET เพราะว่ามันเป็นพอลิเมอร์แบบ aliphatic ซึ่งไม่มีวงแหวน aromatic อยู่ในโครงสร้างของมัน ทำให้เส้นใยพอลิแลกไทด์มีความชุ่มชื้นและดูดซับน้ำได้ดีกว่า PET และเสื้อผ้าที่ผลิตจากเส้นใยพอลิแลกไทด์ 100% หรือจากการผสมระหว่างเส้นใยพอลิแลกไทด์กับเส้นใยธรรมชาติ (ขนสัตว์หรือฝ้าย) ยังให้ความรู้สึกในการสวมใส่สบายกว่า นอกจากนั้นแล้วค่า modulus ที่ต่ำกว่าของพอลิแลกไทด์ยังทำให้ผ้ามีลักษณะพลิ้วมากกว่าและให้ความรู้สึกในการสัมผัสที่ดีกว่า ในขณะที่ความสามารถในการพับและบิดได้โดยไม่คลายตัวและสมบัติด้าน elastic recovery ทำให้เสื้อผ้าอยู่ทรงและไม่ยับง่าย

และถึงแม้ว่าพอลิแลกไทด์จะไม่ใช่ออลิเมอร์ที่ไม่ติดไฟ แต่พอลิแลกไทด์ที่ติดไฟแล้วก็จะสามารถดับเองได้ ตารางที่ 5 เปรียบเทียบคุณสมบัติในด้านต่างๆระหว่างพอลิแลกไทด์กับ PET

ตารางที่ 5 เปรียบเทียบคุณสมบัติเพื่อประยุกต์ใช้ด้านเครื่องนุ่งห่ม [1]

Property	PET	PLA
Moisture management	Good wicking, cos. contact angle = 0.135, 0.2%–0.4% moisture regain	Better wicking, cos. contact angle = 0.254, 0.4%–0.6% moisture regain
Flammability	Burns 6 min. after flame removed	Burns 2 min. after flame removed
Resilience	51% recovery at 10% strain	64% recovery at 10% strain
Resource	Petroleum-based	Dextrose based (corn)
Drape/Hand-feel	Poor	Good
Luster	Medium to low	Very high to low
Crease Resistance	Good	Excellent

เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่มที่ผลิตจากเส้นใยพอลิแลกไทด์ถูกเปิดตัวในเชิงการค้าครั้งแรกในงานโอลิมปิกที่เมืองนากาโน ประเทศญี่ปุ่น ในเดือนกุมภาพันธ์ ปี ค.ศ.1998 โดยบริษัท Kanebo, Inc. โดยใช้หัวข้อในการเปิดตัวว่า “Fashion for the Earth” หรือแฟชั่นสำหรับโลกของเรา นั่นเอง เพราะการผลิต, ใช้งาน, และกำจัดเส้นใยพอลิแลกไทด์มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าเส้นใยสังเคราะห์อื่นๆ บริษัท Kanebo ได้เปิดตัวเสื้อผ้ามากมายที่ผลิตจากเส้นใยพอลิแลกไทด์ และเส้นใยผสมระหว่างพอลิแลกไทด์กับเส้นใยธรรมชาติอื่นๆ ภายใต้ชื่อทางการค้าของเส้นใยพอลิแลกไทด์ ว่า LACTRON™ ในฤดูใบไม้ร่วง ปี ค.ศ.2000 บริษัท Woolmark และ Cargill Dow ได้ประกาศความร่วมมือในการทำการตลาดของเส้นใยขนสัตว์และเส้นใยพอลิแลกไทด์ซึ่ง Cargill Dow ได้ใช้ชื่อทางการค้าของเส้นใยพอลิแลกไทด์ว่า “NatureWorks™”

เส้นใยจากพอลิแลกไทด์ถูกนำมาใช้ผลิตเป็นชุดกีฬาพองๆ กับใช้ผลิตเป็นเสื้อผ้าทั่วๆ ไป ผ้าจากเส้นใยพอลิแลกไทด์ได้ถูกนำมาทดสอบความคงทนในการซักทำความสะอาดภายใต้สภาวะจำลองการซักตามมาตรฐานของ American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) นอกจากนั้นแล้วยังมีการทดสอบความสบายในการสวมใส่ในสภาวะต่างๆ

โดยหน่วยงานวิจัยอิสระ Hohenstein Research Institute ได้ทำการทดสอบด้วยการเปรียบเทียบระหว่างผ้าจากเส้นใยผสมพอลิแลกไทด์/ฝ้าย กับผ้าจากเส้นใยผสม PET/ฝ้าย ซึ่งผลการวิจัยดังตารางที่ 6-8 สรุปได้ว่า ผ้าจากเส้นใยพอลิแลกไทด์/ฝ้าย จะทำให้ผู้สวมใส่รู้สึกสบายตัวมากกว่าผ้าจากเส้นใย PET/ฝ้าย ที่มีลักษณะเทียบเท่ากัน

ตารางที่ 6 การทดสอบผิวสัมผัส [1]

Test	PLA/Cotton Comparison Rating
Thermal Resistance	Superior
Water Vapor Permeability Index	Equivalent
Water Vapor Absorbency	Superior
Buffering Index	Equivalent
Moisture Permeability	Equivalent
Sweat Transport	Equivalent
Sweat Uptake	Equivalent
Thermal Resistance	Superior
Drying Time	Equivalent

ตารางที่ 7 ความนุ่มสบายของเนื้อผ้า [1]

Test	PLA/Cotton Comparison Rating
Wet cling index	Equivalent
Surface Index	Superior
Stiffness	Superior

ตารางที่ 8 การเปรียบเทียบเส้นใยระหว่าง PLA/cotton กับ PET/cotton [1]

Test	PLA/Cotton Comparison Rating
Sensorial wear comfort	Equivalent
Total wear comfort	Superior

2.3.3.3 การผลิตเป็นพรมและอุปกรณ์ตกแต่งบ้าน

คุณสมบัติเด่นของพอลิแล็กไทด์นอกเหนือจากที่กล่าวมาข้างต้นคือ พอลิแล็กไทด์มีความทนทานต่อแสง UV ดีมากและเมื่อขีดไฟแล้วจะเกิดควันน้อย สองคุณสมบัตินี้ทำให้พอลิแล็กไทด์แตกต่างจากสิ่งทอชนิดอื่นๆ และเมื่อรวมกับลักษณะที่ยืดหยุ่นได้สูง (resilience) ของพอลิแล็กไทด์ ทำให้พอลิแล็กไทด์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปผลิตเป็นสิ่งทอประเภทพรมและอุปกรณ์ตกแต่งบ้านต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 9 ซึ่งเทียบกับ PET

ตารางที่ 9 การเปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่าง PET กับ PLA [1]

Property	PET	PLA
Resilience	65% recovery at 5% strain	93% recovery at 5% strain
Fading resistance	30% loss in elong 100 h xenon arc	0% loss in elong. 100 h xenon arc.
Flammability	Burns 6 min. after flame removed	Burns 2 min. after flame removed
Smoke generation	394 m ² kg ⁻¹	63 m ² kg ⁻¹
Heat liberation	Peak release rate 38 W m ⁻²	Peak release rate 22 W m ⁻²
Sustainability	Petroleum-based	Dextrose-based (corn)
Density	1.34 g mL ⁻¹	1.25 g mL ⁻¹

เส้นใยจากพอลิแล็กไทด์ยังสามารถนำไปใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ด้านอื่นๆ อีกด้วย ตารางที่ 10 สรุปถึงการนำพอลิแล็กไทด์ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ส่วนตารางที่ 11 สรุปถึงคุณสมบัติของเส้นใยประเภทต่างๆ ที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

ตารางที่ 10 การประยุกต์ใช้เส้นใยในด้านอื่นๆ [1]

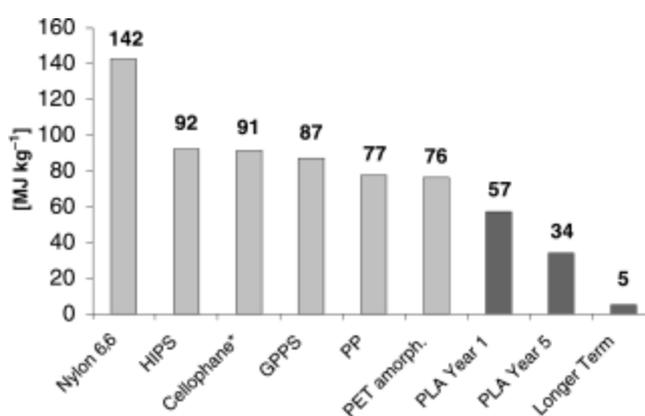
Wipes (household and industrial)	Filtration and high loft nonwovens
Feminine hygiene	Disposable garments (sms constructions)
Disposable incontinence (diaper top sheets, acquisition layers)	UV resistant fabrics for exterior use (awnings, ground cover, etc)
Soil erosion control (geotextiles)	General agriculture (plant pots)
Self crimping/fibrillatable/microdenier – bicomponents	

ตารางที่ 11 สรุปคุณสมบัติของเส้นใย [1]

Fiber property	Synthetics			PLA	Natural fibers			
Specific gravity	1.14	1.39	1.18	1.25	1.52	1.52	1.34	1.31
Tenacity (g/d)	5.5	6.0	4.0	6.0	2.5	4.0	4.0	1.6
Moisture regain %	4.1	0.2–0.4	1.0–2.0	0.4–0.6	11	7.5	10	14–18
Elastic recovery (5% strain)	89	65	50	93	32	52	52	69
Flammability	Medium	High smoke	Medium	Low smoke	Burns	Burns	Burns	Burns slowly
UV resistance	Poor	Fair	Excellent	Excellent	Poor	Fair-poor	Fair-poor	Fair
Wicking (L-W slope; higher slope, more wicking)	–	0.7–0.8 (no finish)	–	6.3–7.5 (no finish) 19–26 (with finish)	–			

2.3.4 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม [1, 8]

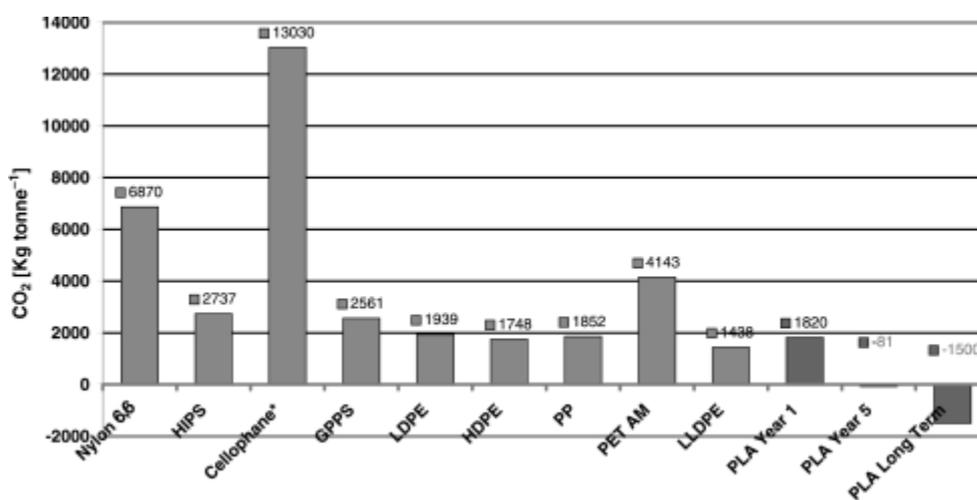
พอลิเมอร์สังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันนั้นได้มาจากแหล่งวัตถุดิบประเภท fossil resource ซึ่งได้แก่น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาตินั่นเอง ข้อเสียของแหล่งวัตถุดิบเหล่านี้ นอกจากจะต้องใช้เวลาเป็นล้านๆปีเพื่อที่จะสร้างวัตถุดิบขึ้นมาใหม่แล้ว การนำมาใช้งานยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในทางที่ไม่ดีอีกด้วย ในทางตรงกันข้าม มอนอเมอร์ที่ใช้ในการผลิตพอลิแล็กไทด์นั้นได้มาจากแหล่งวัตถุดิบที่สามารถสร้างได้ง่ายและรวดเร็ว ซึ่งก็คือผลผลิตทางการเกษตรที่สามารถปลูกและเก็บเกี่ยวได้ทุกปี โดยพืชจะอาศัยพลังงานจากแสงอาทิตย์มาใช้ในการเจริญเติบโต หากมองในความเป็นจริงแล้วการผลิตพอลิแล็กไทด์ก็ยังคงต้องใช้วัตถุดิบแบบ fossil resource อยู่ เพราะการผลิตพอลิแล็กไทด์ (รวมถึงการผลิตพอลิเมอร์และวัสดุทุกชนิดในปัจจุบัน) ยังต้องใช้พลังงานในกระบวนการผลิตอยู่ ซึ่งพลังงานเหล่านี้มักได้มาจากน้ำมัน, ก๊าซธรรมชาติ หรือไฟฟ้า (ซึ่งก็ต้องใช้พลังงานในการผลิตมาอีกทีหนึ่ง) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อคำนึงถึงปริมาณ fossil resource รวมทั้งหมดที่ต้องใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ (ปริมาณที่ต้องใช้เป็นวัตถุดิบรวมกับปริมาณที่ต้องใช้เป็นพลังงานในการผลิต) จะพบว่าการผลิตพอลิแล็กไทด์จะใช้ปริมาณ fossil resource น้อยกว่าการผลิตพอลิเมอร์สังเคราะห์แบบดั้งเดิมมาก ภาพที่ 14 แสดงถึงปริมาณ fossil resource ที่ต้องใช้ในการผลิตพลาสติกแบบดั้งเดิมเปรียบเทียบกับการผลิตพอลิแล็กไทด์ โดยข้อมูล PLA year 1 แสดงถึงกระบวนการผลิตที่ Cargill Dow ใช้อยู่ในปัจจุบัน (ปี ค.ศ.2001) ในขณะที่ข้อมูลของ PLA year 5 และ long-term แสดงถึงกระบวนการผลิตด้วยเทคโนโลยีใหม่ที่คาดว่าจะได้รับการพัฒนาขึ้นในอนาคตเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตพอลิแล็กไทด์ให้มากที่สุด



ภาพที่ 14 ปริมาณ fossil resource ที่ต้องใช้ในการผลิตพลาสติกแบบดั้งเดิมเปรียบเทียบกับการผลิตพอลิแล็กไทด์

2.3.4.1 การปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ในการผลิตพอลิแล็กไทด์ ก๊าซ CO₂ ในบรรยากาศจะลดลงจากการถูกพืชนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสงเพื่อให้พืชเจริญเติบโต และคาร์บอนจะถูกคืนกลับสู่ระบบนิเวศอีกครั้งภายหลังจากพอลิแล็กไทด์ถูกย่อยสลายแล้ว ซึ่งเป็นไปตามวงจรของคาร์บอนในโลก การใช้พอลิแล็กไทด์จึงมีศักยภาพในการลดปริมาณก๊าซ CO₂ ในบรรยากาศได้เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้พลาสติกดั้งเดิม ภาพที่ 15 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณการปลดปล่อยก๊าซ CO₂ (รวมตั้งแต่เริ่มสร้างวัตถุดิบจนได้เป็นเม็ดพลาสติก) ของการผลิตเม็ดพลาสติกดั้งเดิมและการผลิตพอลิแล็กไทด์ในปัจจุบันและในอนาคต

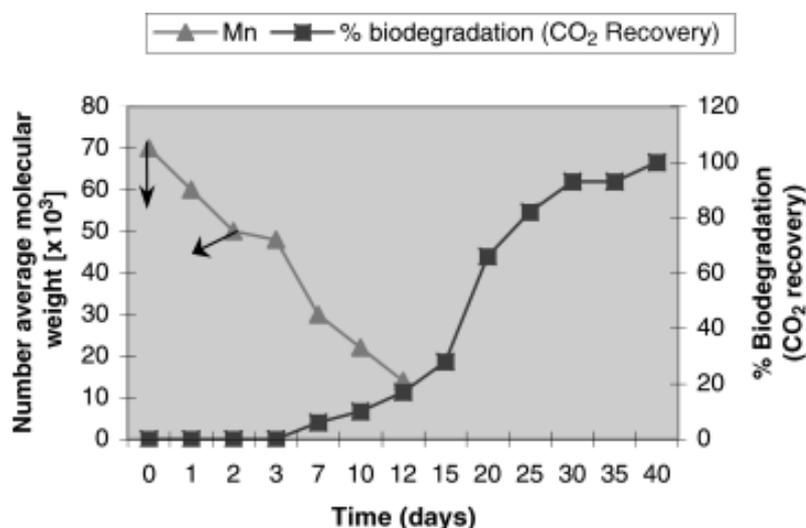


ภาพที่ 15 ปริมาณการปลดปล่อยก๊าซ CO₂ รวมทั้งหมดของการผลิตเม็ดพลาสติกดั้งเดิมเปรียบเทียบกับการผลิตพอลิแล็กไทด์ในปัจจุบันและในอนาคต

2.3.4.2 การย่อยสลายทางชีวภาพ

พอลิแล็กไทด์เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ โดยที่สารที่เกิดขึ้นและหลงเหลือจากกระบวนการย่อยสลายนั้นไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม กลไกการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิแล็กไทด์ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกของการย่อยสลายจะเกิดจากการทำปฏิกิริยากับน้ำหรือ hydrolysis (เนื่องจากพอลิแล็กไทด์จัดเป็น polyester ชนิดหนึ่ง) โดยโมเลกุลพอลิแล็กไทด์ที่มีขนาดใหญ่จะถูก hydrolyze กลายเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง (น้ำหนักโมเลกุลลดลง) ปฏิกิริยานี้สามารถเร่งได้ด้วยกรดหรือเบส และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับทั้งความชื้นและอุณหภูมิในการย่อยสลาย พอลิแล็กไทด์จะเริ่มเปราะและแตกหักเมื่อมันถูกย่อยสลาย

จนน้ำหนักโมเลกุล (Mn) ลดต่ำกว่าประมาณ 40,000 เมื่อน้ำหนักโมเลกุลลดลงในระดับนี้แล้ว จะเริ่มเกิดการย่อยสลายในขั้นต่อมา โดยจุลชีพ (microorganism) ที่มีอยู่ในธรรมชาติจะทำการย่อยสลายโมเลกุลขนาดเล็กเหล่านั้น และเปลี่ยนเป็นก๊าซ CO_2 , น้ำ และ humus ความแข็งแรงของชั้นพอลิแลกไทด์จะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของมันลดลง จนกระทั่งชิ้นงานแตกสลายออกจากกัน กราฟแสดงการสลายตัวของพอลิแลกไทด์ภายใต้สภาวะควบคุมแบบ composting แสดงดังภาพที่ 16 แม้ว่า พอลิแลกไทด์สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ แต่ในสภาวะการเก็บรักษาปกติพอลิแลกไทด์มีความเสถียรและคงทนมาก อีกทั้งสารเติมแต่งบางชนิดสามารถยับยั้งการเกิด hydrolysis ได้ด้วย ซึ่งเหมาะสำหรับการผลิตพอลิแลกไทด์ที่ต้องนำไปใช้ในงานที่ต้องการความคงทนมากๆ

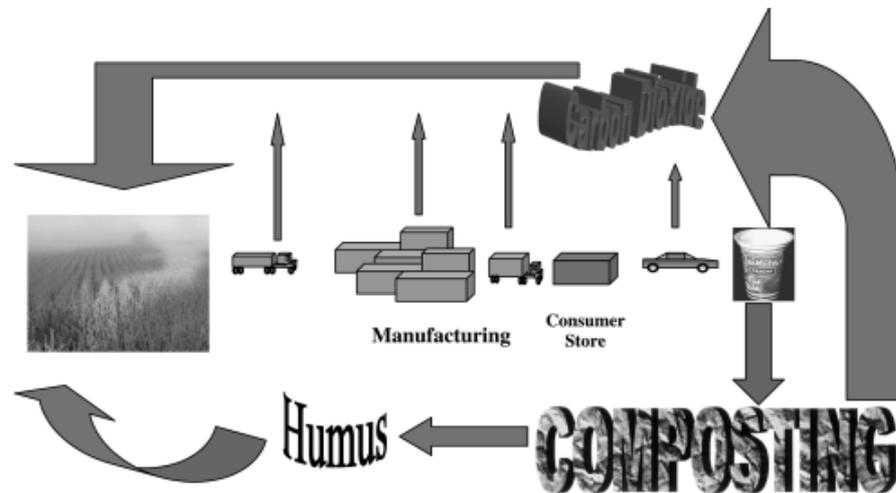


ภาพที่ 16 กราฟการสลายตัวทางชีวภาพของพอลิแลกไทด์ภายใต้สภาวะควบคุมแบบ Composting ที่อุณหภูมิ 60°C

2.3.4.3 การกำจัดและทำลายพอลิแลกไทด์

พอลิแลกไทด์ที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถกำจัดได้ด้วยวิธีต่างๆ เช่นเดียวกับกับวิธีที่ใช้ในการกำจัดและทำลายพลาสติกทั่วไป เช่น การเผา, การฝังกลบ รวมถึงสามารถนำมารีไซเคิลได้ด้วย และเนื่องจากพอลิแลกไทด์สามารถย่อยสลายกลับไปเป็นมอนอเมอร์ได้ภายใต้สภาวะควบคุมที่เหมาะสม จึงสามารถนำพอลิแลกไทด์ไปกำจัดโดยการย่อยสลายได้ รวมถึงสามารถนำมอนอเมอร์ที่ได้กลับมาใช้ใหม่ได้ด้วย วิธีนี้จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมในการกำจัดพอลิแลกไทด์ที่ใช้งานแล้ว เพราะไม่ทำให้เกิดมลพิษจากการเผาและไม่เปลืองพื้นที่ในการฝังกลบ อีกทั้งยัง

สามารถนำผลิตภัณฑ์จากการย่อยสลายมาใช้ให้เป็นประโยชน์ได้อีกด้วย ภาพที่ 17 แสดงถึงวงจรการผลิตและการย่อยสลายพอลิแล็กไทด์



ภาพที่ 17 วงจรการผลิตและการย่อยสลายพอลิแล็กไทด์

2.3.5 สรุปภาพรวมของพอลิแล็กไทด์

ผลิตภัณฑ์พอลิแล็กไทด์สามารถนำไปใช้งานได้หลายๆ ด้าน ทั้งในรูปแบบบรรจุภัณฑ์, ฟิล์ม, เส้นใย, สิ่งทอ, ผ้าที่ไม่ทอ, และชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ เป็นต้น สาเหตุที่พอลิแล็กไทด์ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางไม่ใช่เพียงเพราะว่ามันสามารถย่อยสลายได้หรือมันผลิตมาจากแหล่งวัตถุดิบที่เกิดขึ้นใหม่ได้ง่ายเท่านั้น แต่เป็นเพราะว่าพอลิแล็กไทด์มีคุณสมบัติหลายด้านที่เทียบเท่าหรือดีกว่าพลาสติกทั่วไปในราคาที่เหมาะสม พอลิแล็กไทด์จึงถูกใช้งานในลักษณะที่ทดแทนพลาสติกแบบดั้งเดิมด้วย ซึ่งเมื่อมองแนวโน้มจะพบว่า พอลิแล็กไทด์จะมีแนวโน้มที่ราคาต่ำลงจากการพัฒนากระบวนการผลิตให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่พลาสติกแบบดั้งเดิมทั่วไปจะมีแนวโน้มที่ราคาสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติของโลกลดลง พอลิแล็กไทด์สามารถใช้กระบวนการขึ้นรูปต่างๆ ได้เหมือนกับพลาสติกทั่วไป รวมถึงสามารถปรับปรุงคุณสมบัติด้วยวิธีต่างๆ ได้เช่นเดียวกัน การผลิตพอลิแล็กไทด์จึงเป็นตัวอย่างที่แสดงถึงเทคโนโลยีด้านกระบวนการเคมีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมที่อาจจะนำไปใช้เป็นตัวแบบสำหรับการผลิตพอลิเมอร์และสารเคมีจากแหล่งวัตถุดิบที่สร้างขึ้นใหม่ได้ง่าย เพื่อสร้างระบบอุตสาหกรรมเคมีและพอลิเมอร์ที่ยั่งยืนในอนาคต

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

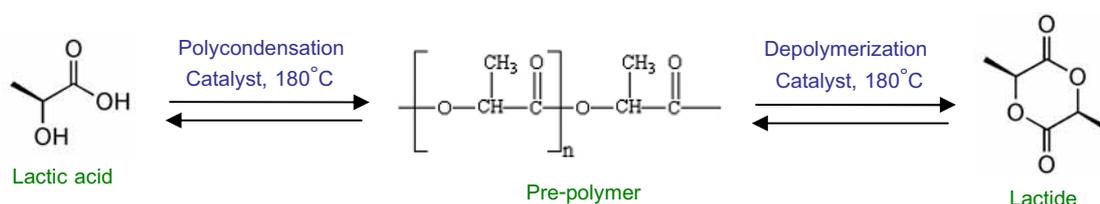
1. เครื่องดูดสุญญากาศขนาดใหญ่ (Vacuum pump)
2. เครื่องดูดสุญญากาศขนาดเล็ก (Aspirator pump)
3. เครื่องทำความเย็น (Cooling)
4. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar) ขนาด 1, 2 และ 4 เซนติเมตร
5. ขวดก้นกลมขนาด 250 cm³
6. คอนเดนเซอร์ (Condenser)
7. เครื่องกวนให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
8. เครื่องทำความร้อน (Thermostat)
9. ที่ดักกรองเย็น (Cool trap) ขนาด 500 cm³
10. เกจวัดความดัน (Vacuum gauge)
11. วาล์วปรับแรงดันลม (Pin valve)
12. เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer บริษัท Bruker รุ่น Vertex 70
13. เครื่อง Nuclear magnetic resonance บริษัท Bruker รุ่น AVANCE 300
14. เครื่อง Gel permeation chromatography บริษัท Hewlett Packard รุ่น 1100
15. เครื่อง Differential scanning calorimeter บริษัท PerkinElmer รุ่น DSC 7
16. เครื่อง Mass spectrometry บริษัท microTOF รุ่น BRUKER
17. Syringe Filters PTFE 25 mm ขนาดรูพรุน 0.45 μm บริษัท Fortune Scientific

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. กรดแลกติก (Lactic acid, C₃H₆O₃) 99.6%
บริษัท Fluka น้ำหนักโมเลกุล 90.08
ความหนาแน่น 1.21 g/cm³

2. Lauryl alcohol หรือ 1-Dodecanol ($C_{12}H_{26}O$) 95%
บริษัท Acros น้ำหนักโมเลกุล 186.34
ความหนาแน่น 0.835 g/cm^3 จุดเดือด 258°C
3. Tin (II) 2-ethylhexanoate ($C_{16}H_{30}O_4\text{Sn}$)
บริษัท Sigma น้ำหนักโมเลกุล 405.11
ความหนาแน่น 1.251 g/cm^3
4. Tin (II) chloride purum ; > 97.0%
บริษัท Fluka น้ำหนักโมเลกุล 189.60
5. Titanium (IV) butoxide (TNBT)
บริษัท Fluka น้ำหนักโมเลกุล 340.36
6. Tetrahydrofuran (THF) HPLC
บริษัท Lab-Scan ความหนาแน่น 0.889 g/cm^3
7. แก๊สไนโตรเจน เกรด HPLC
7. Chloroform
8. Dichloromethane
9. Toluene
10. Methanol
11. Dry Ice

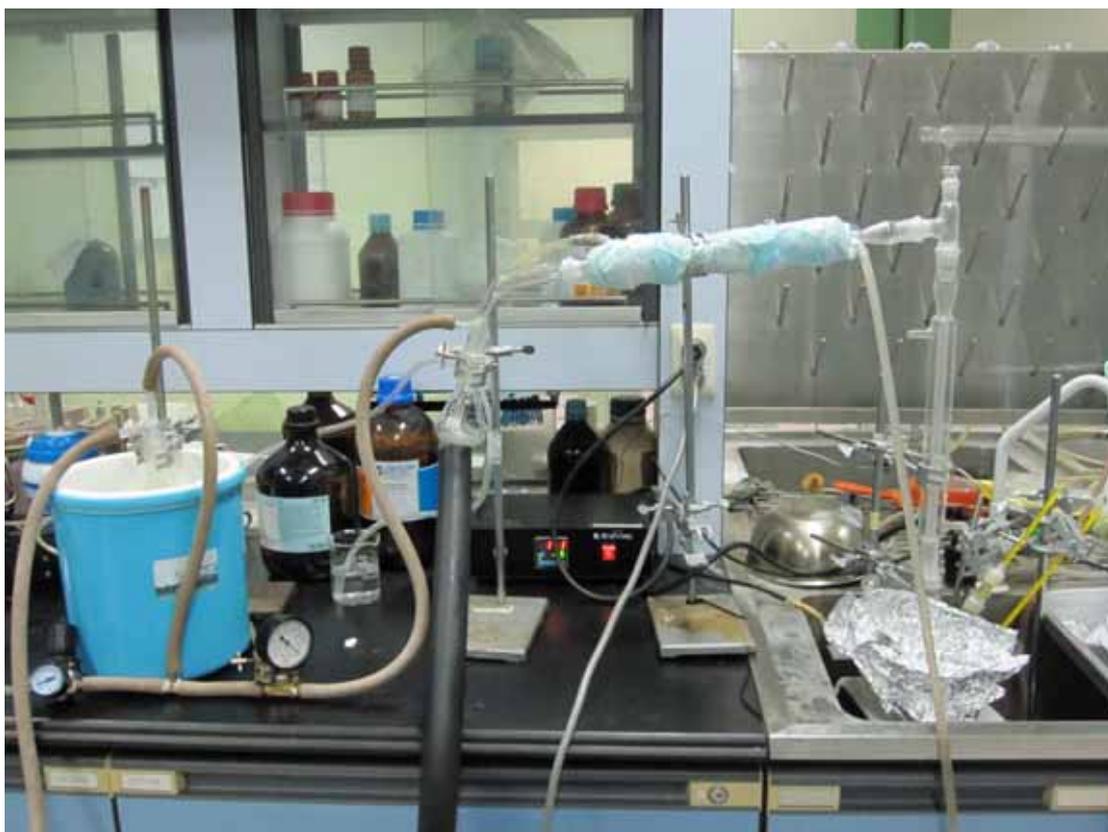
3.3 การสังเคราะห์แลกไทด์



ภาพที่ 18 ปฏิกริยาการสังเคราะห์แลกไทด์

ในการสังเคราะห์แลกไทด์ได้มีการศึกษาสภาวะในการทำปฏิกิริยาแบบต่างๆ โดยมีการปรับเปลี่ยนความดัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เพื่อหาสภาวะที่

เหมาะสมและดีที่สุดในการสังเคราะห์แลกไทด์จากกรดแลคติก โดยเริ่มจากนำกรดแลคติกมาทำปฏิกิริยาการควบแน่นที่อุณหภูมิสูง พร้อมทั้งลดความดันเพื่อดึงน้ำออก เกิดเป็นพอลิแลกไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อด้วยกระบวนการ Depolymerization ที่อุณหภูมิสูง จะได้แลกไทด์เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งการทำปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 18



ภาพที่ 19 การตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์แลกไทด์

การตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์แลกไทด์ประกอบด้วย

1. อ่างใส่น้ำมันซิลิโคน
2. เทอร์โมมิเตอร์ขนาด 300°C
3. เครื่องให้ความร้อนเทอร์โมสแตท
4. ข้อต่อสามทาง
5. ขวดก้นกลมสามคอขนาด 250 cm^3
6. แท่งแม่เหล็กกวนสาร
7. Conical flask

8. สายยางพ่นน้ำสำหรับการดูดอากาศ
9. Cool trap
10. น้ำแข็งแห้ง
11. เครื่องทำความเย็น
12. เครื่องดูดสุญญากาศขนาดใหญ่
13. เครื่องดูดสุญญากาศขนาดเล็ก
14. เกจวัดความดัน
15. วาล์วปรับแรงดันลม
16. เครื่องกวนให้ความร้อน

การสังเคราะห์แลกไทด์ได้ทำการทดลองหลายวิธี แต่จะขอก้าวเปรียบเทียบเพียง 2 วิธี คือ

วิธีที่ 1 ทำการสังเคราะห์แลกไทด์โดยเริ่มจากจัดชุดอุปกรณ์ทำการทดลองดังภาพที่ 19 โดย นำกรดแลกติกใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 cm³ พร้อมกับใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารขนาด 2 ซม. ลงไป จากนั้นทำการกวนสารด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่ใส่ลงในขวดก้นกลม 3 ลอ ภายใต้การดูดอากาศออกให้เป็นสุญญากาศโดยใช้ปั๊มเป็นเวลานาน 8 ชั่วโมง และให้ความร้อนด้วยเครื่องเทอร์โมสแตทที่อุณหภูมิ 180°C เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการปล่อยให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นลงที่อุณหภูมิห้องและขูดแลกไทด์ที่ได้

วิธีที่ 2 การสังเคราะห์แลกไทด์จะเริ่มจาก นำกรดแลกติกใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 cm³ จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.05 % โดยน้ำหนัก พร้อมกับใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารขนาด 2 ซม. ลงไป แล้วตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 19 ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาด้วยเครื่องเทอร์โมสแตทที่อุณหภูมิ 180°C พร้อมทั้งลดความดันด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 24 ชั่วโมง จากนั้นขูดแลกไทด์ที่ได้

3.4 การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์

ในการสังเคราะห์จะมีการปรับเปลี่ยนสภาวะเพื่อทำการศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆดังนี้

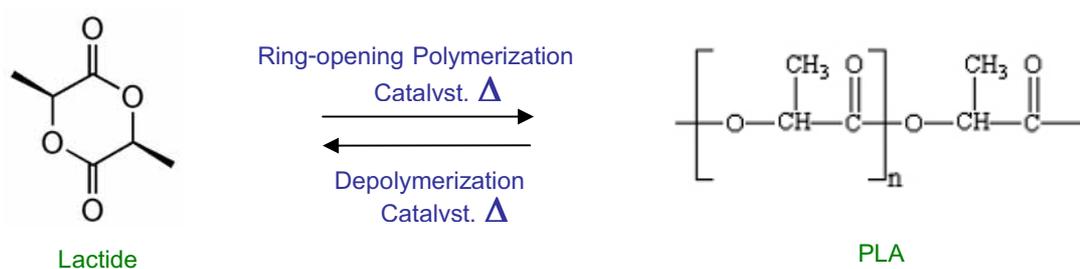
- อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา
- อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

- อิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
โดยมีสถานะในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 12

ตารางที่ 12 สถานะในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์

ตัวอย่าง	สถานะในการทดลอง		
	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดันในการทำปฏิกิริยา (mmHg)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)
A	Tin(II)octoate	150	160
B	Tin(II)octoate	150	180
C	Tin(II)octoate	150	200
D	Tin(II)octoate	60	180
E	Tin(II)octoate	200	180
F	Tin(II)chloride	60	180
G	TNBT	60	180

การสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ทำได้จากกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์ พร้อมทั้งให้อุณหภูมิและลดความดันแก่ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์แสดงดังภาพที่ 20

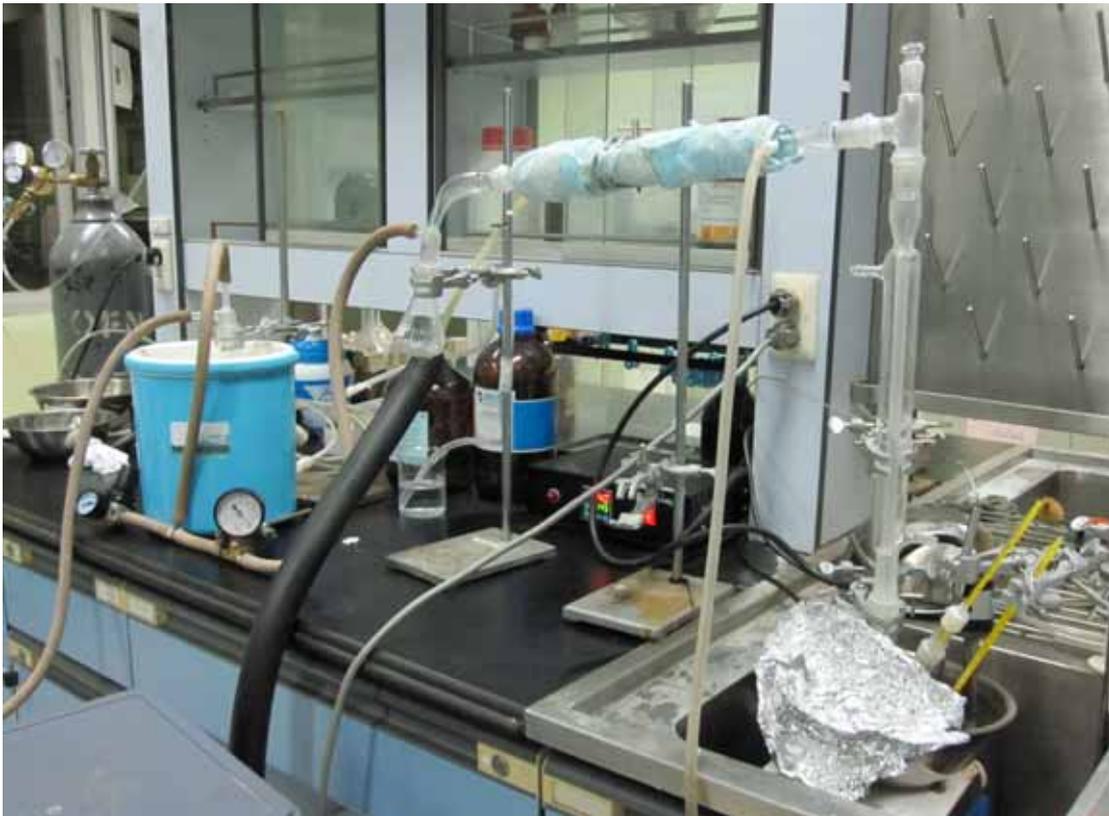


ภาพที่ 20 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์

พอลิแล็กไทด์เริ่มสังเคราะห์จากนำแล็กไทด์ปริมาณ 7 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลม 3 ขอนขนาด 250 cm³ แล้วเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปปริมาณ 0.05 กรัม และเติม Luaryl alcohol ปริมาณ 0.5 กรัม พร้อมทั้งใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารลงไป แล้วทำการจัดชุดอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์ดัง

ภาพที่ 21 ซึ่งประกอบด้วยอ่างที่บรรจุน้ำมันซิลิโคน แท่งแม่เหล็กคนสาร เครื่องเทอร์โมสแตท เทอร์โมมิเตอร์แบบปรอท เครื่องกวนให้ความร้อนและขวดก้นกลม 3 คอ ขนาด 250 ml ซึ่งต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์และท่อแก๊สไนโตรเจน

1. อ่างใส่น้ำมันซิลิโคน
2. เทอร์โมมิเตอร์ขนาด 300°C
3. เครื่องเทอร์โมสแตท
4. ข้อต่อสามทาง
5. ขวดก้นกลมสามคอขนาด 250 cm^3
6. แท่งแม่เหล็กกวนสาร
7. Conical flask
8. สายยางผนังหนาสำหรับการดูดอากาศ
9. สายยางสำหรับนำส่งแก๊สไนโตรเจน
10. Cool trap
11. น้ำแข็งแห้ง
12. เครื่องให้ความเย็น
13. เครื่องดูดสุญญากาศขนาดใหญ่
14. เครื่องกวนให้ความร้อน
15. แก๊สไนโตรเจน
16. เกจวัดความดัน
17. วาล์วปรับแรงดันลม



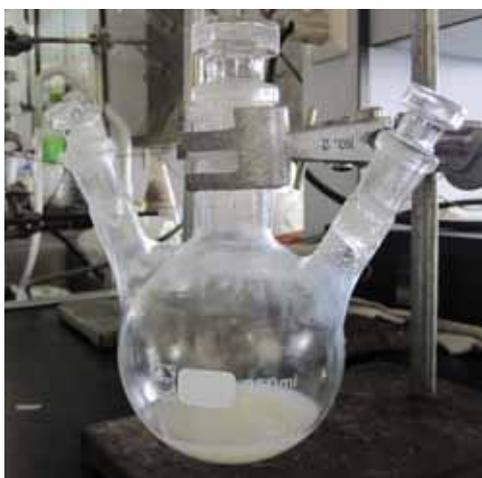
ภาพที่ 21 การตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์พอลิแลกไทด์

จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนสถานะต่างๆ ดังตารางที่ 12 โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและ Luaryl alcohol คงที่ เมื่อจัดชุดอุปกรณ์ทำการทดลองเรียบร้อยแล้ว ทำการกวนสารด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารที่ใส่ลงในขวดก้นกลม 3 คอ พร้อมทั้งทำการดูดอากาศออกให้มีความดันของปฏิกิริยาตรงตามต้องการ โดยใช้เครื่องดูดสุญญากาศขนาดใหญ่ซึ่งการปรับความดันสำหรับการทำปฏิกิริยาทำโดยใช้วาล์วปรับแรงดันลมเป็นตัวปรับ และให้ความร้อนด้วยเครื่องเทอร์โมสแตท ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะปรับตามสถานะต่างๆที่กำหนดไว้ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 6 ชั่วโมง



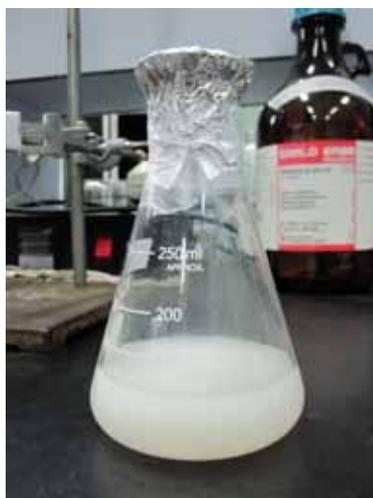
ภาพที่ 22 สารที่สังเคราะห์ได้หลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา

หลังจากนั้นปล่อยให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นลง สารที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นสีขาวขึ้น ดังภาพที่ 22 จากนั้นเติมคลอโรฟอร์ม (Chloroform) ลงในขวดสามคอเพื่อไปละลายพอลิแลกไทด์ ที่ได้ออกมาจากขวดก้นกลมสามคอแสดงดังภาพที่ 23



ภาพที่ 23 ละลายสารที่สังเคราะห์ได้ออกจากขวดก้นกลม

เมื่อละลายหมดแล้วจะนำสารละลายนั้นเทลงในขวดรูปชมพู่ที่มีเมทานอลอยู่ ทำการเขย่า แล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการตกตะกอนดังภาพที่ 24



ภาพที่ 24 การตกตะกอนในเมทานอลของสารที่สังเคราะห์ได้

จากนั้นนำสารไปเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงเป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง นำสารที่เหวี่ยงได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วเก็บสารที่สังเคราะห์ได้ในขวดเก็บสาร โดยสารที่สังเคราะห์ได้หรือพอลิแล็กไทด์มีลักษณะเป็นผงสีขาวแสดงดังภาพที่ 25



ภาพที่ 25 พอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง

3.5.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer รุ่น Vertex 70 ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบและลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยอาศัยการพิจารณาพีคที่เกิดขึ้นเทียบกับเอกสารอ้างอิงเนื่องจากหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่สำคัญและเป็นเอกลักษณ์ในสารเหล่านั้น

ซึ่งขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ทำโดยสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นของแข็ง ดังนั้นการทดสอบจะต้องเตรียมตัวอย่างเป็นแผ่นบางๆ ด้วยการนำสารตัวอย่างมาผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) โดยใช้ปริมาณผงโพแทสเซียมโบรไมด์มากกว่าสารตัวอย่างประมาณ 10 เท่า หลังจากบดสารตัวอย่างเข้ากับผงโพแทสเซียมโบรไมด์แล้ว จากนั้นอัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่นโดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกและอุปกรณ์ช่วยสร้างแผ่นตัวอย่าง โดยใช้แรงดันในการกดอัด 10,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นจึงนำแผ่นตัวอย่างที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR

3.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (NMR Spectroscopy) รุ่น AVANCE 300 ของบริษัท Bruker ใช้ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่างที่จะนำมาทดสอบด้วยเทคนิค NMR นี้จะต้องละลายในตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายที่ใช้คือชนิดดีวเทอร์เทด (Deuterated solvent) ซึ่งในที่นี้จะใช้ CDCl_3 แต่สารที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายใน CDCl_3 หรือละลายได้ช้า จึงต้องนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มากวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารจนเกิดการละลายบางส่วนขึ้น แล้วดูดสารละลายด้านบนส่วนที่ใสขึ้นมาไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR ต่อไป

โดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงในรูปของสเปกตรัมซึ่งเป็นผลของการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่ต่างๆ

3.3.3 การวิเคราะห์หาขนาดของหน่วยซ้ำในพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค MALDI-TOF Mass Spectrometry

เทคนิค Mass Spectrometry คือเทคนิคการวิเคราะห์ ที่ใช้เพื่อตรวจสอบเลขมวล (mass number) ของสารตัวอย่างนั้น เพื่อที่จะได้สามารถทำนายได้ว่า สารนั้นประกอบด้วยองค์ประกอบชนิดใดบ้างและมีปริมาณเท่าไรโดยอ่านค่าจากสเปกตรัม วิธีนี้จัดเป็นเทคนิคขั้นสูง ค่า Sensitivity ในการวิเคราะห์สูงสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งแบบเจาะจงและแบบทั่วไป ซึ่งในงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแบบ MALDI-TOF การเตรียมตัวอย่างทำโดยนำสารตัวอย่างไปละลายในเมทานอลและไดคลอโรมีเทน แล้วทำการทดสอบในช่วง 50 – 3000 m/z

ผลที่ได้จากการทดลองจะสามารถบอกถึงขนาดหรือน้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำในพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ (Repeating unit) โดยพิจารณาจากระยะห่างของค่า m/z ในแต่ละพีคที่เกิดขึ้น

3.3.4 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

ในการวิเคราะห์เพื่อศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล การเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC) จะใช้สารละลายพอลิเมอร์เจือจาง โดยใส่ลงไปนาคอลัมน์โครมาโทกราฟีและชะด้วยกระแสของตัวทำละลาย จากนั้นโมเลกุลพอลิเมอร์จะถูกชะออกมาจากคอลัมน์ตามลำดับขนาด สำหรับงานวิจัยนี้ใช้พอลิสไตรีนเป็นตัวอ้างอิง และใช้ THF เป็นตัวทำละลายหรือเป็นส่วนที่เคลื่อนที่ (Mobile phase)

ผลการวิเคราะห์จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาซึ่งสามารถคำนวณเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\overline{M}_n และ \overline{M}_w) และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity index, MWD)

3.3.5 การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

ในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) ทำการหาช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวของแลคติกแอซิด ในการวิเคราะห์จะเริ่มจากการเตรียมสารตัวอย่างให้เหมาะสมกับภาชนะบรรจุสารตัวอย่าง เนื่องจากสารตัวอย่างเป็นของแข็งจึงใช้ภาชนะอะลูมิเนียมรูปทรงกระบอก (Pan) ทำการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างให้มีค่าประมาณ 10 มิลลิกรัม จากนั้นทำการปิดฝาแล้วอัด Pan ให้ปิดสนิท แล้วนำสารตัวอย่างใส่ในเครื่อง DSC ทำการตั้งโปรแกรมการทำงานในช่วงอุณหภูมิ 30 – 180°C และใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 10°C/นาที ผลการวิเคราะห์จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการให้ความร้อนกับอุณหภูมิ

บทที่ 4 ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้

การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ จะเริ่มจากการเปลี่ยนสารตั้งต้นกรดแลกติกให้เป็นแลกไทด์ก่อน โดยแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้นี้จะนำไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ต่อไป และเมื่อพิจารณาการสังเคราะห์ทั้ง 2 วิธีดังที่กล่าวในบทที่ 3 พบว่า

แลกไทด์มอนอเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีที่ 1 จะได้แลกไทด์ที่มีลักษณะเป็นเกร็ดใส ค่อนข้างชื้น มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ประมาณ 8 % แลกไทด์ที่ได้แสดงดังภาพที่ 26



ภาพที่ 26 แลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ 1

ส่วนแลกไทด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีที่ 2 แลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเกร็ดสีใสและค่อนข้างแห้ง พร้อมทั้งมีเปอร์เซ็นต์ผลได้ประมาณ 30 % โดยน้ำหนัก แสดงดังภาพที่ 27

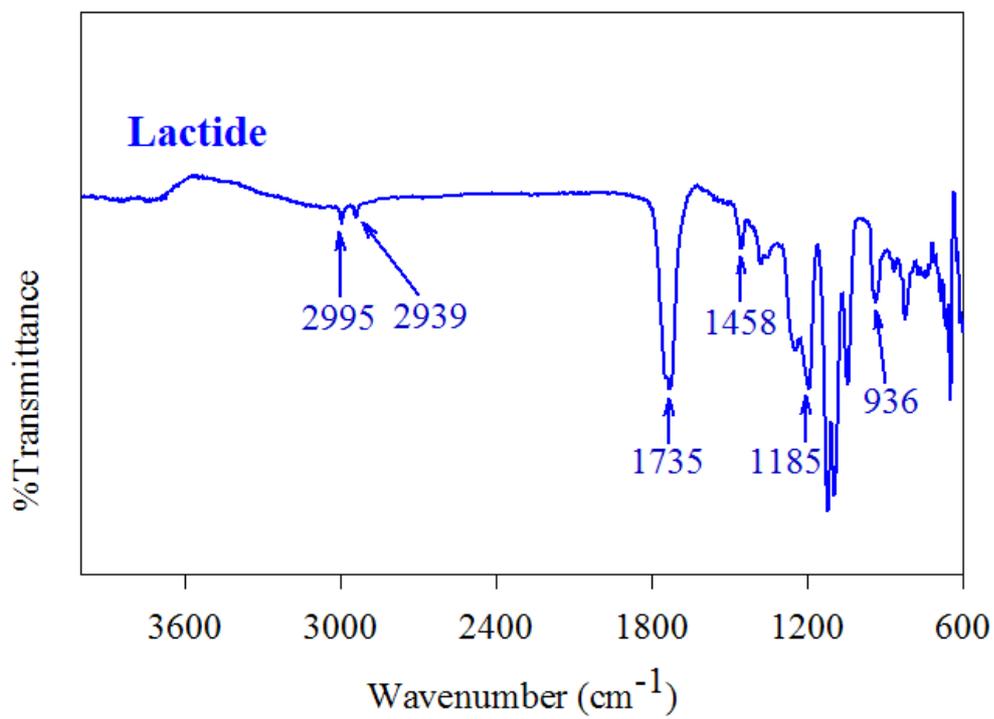


ภาพที่ 27 แลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ 2

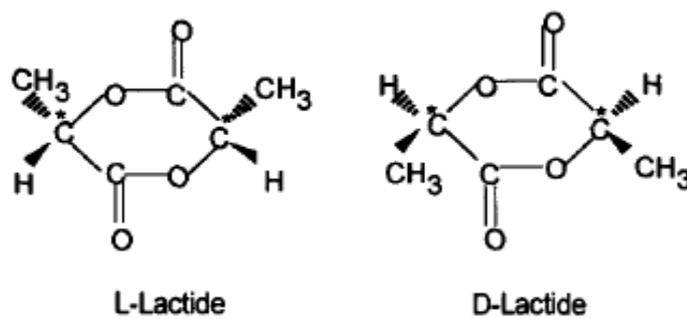
ภาพที่ 28 แสดง IR spectrum ของแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ โดย IR spectra ของแลกไทด์พบว่าปรากฏพีคที่แสดงตำแหน่งของเลขคลื่นที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างของแลกไทด์ ดังนี้

- ตำแหน่ง 2995 และ 2939 cm^{-1} แสดงถึง -C-H stretching
- ตำแหน่ง 1735 cm^{-1} แสดงถึง -C=O vibration
- ตำแหน่ง 1458 cm^{-1} แสดงถึง $\text{-CH}_2, \text{-CH}_3 \text{ bending}$
- ตำแหน่ง 1185 cm^{-1} แสดงถึง -C-O-C- vibration
- ตำแหน่ง 936 cm^{-1} แสดงถึง -CO-O- ring

ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของแลกไทด์ ดังแสดงในภาพที่ 29 ที่ปรากฏในงานวิจัยของ Buran [22]



ภาพที่ 28 IR spectrum ของแลกไทด์



ภาพที่ 29 โครงสร้างของแลกไทด์ [23]

จากการสังเคราะห์แล็กไทด์ทั้ง 2 วิธี จะพบว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา, ปรับเปลี่ยนขั้นตอนในการทำปฏิกิริยา การลดความดันในการทำปฏิกิริยาอย่างเป็นขั้นตอน โดยใช้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 180°C และมี Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป จะทำให้ ผลผลิตของแล็กไทด์ที่ได้มีเปอร์เซ็นต์ผลได้มากขึ้นหลายเท่าตัวและแล็กไทด์ที่ได้มีคุณภาพดีขึ้น โดยแล็กไทด์ความชื้นอยู่น้อยมากดังที่สังเกตเห็น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อค่อยๆ ทำการลดความดันลงใน ช่วงแรกจะทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้ดี มีการดึงน้ำออกดีขึ้น และมีการเติมตัวเร่ง ปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น ทำให้ได้พอลิเมอร์สายโซ่สั้นๆมากขึ้น เพื่อที่จะ เกิดปฏิกิริยา Depolymerization ต่อไป จากนั้นเมื่อทำการลดความดันมากๆ และใช้เวลานานขึ้น จะทำให้สามารถดึงน้ำเอาแล็กไทด์ที่ได้ออกมาอยู่ในบริเวณ condenser และข้อต่อสามทางมากขึ้น แล็กไทด์ที่ได้จะมีความชื้นลดลง

โดยคุณภาพของแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีผลต่อการนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิแล็ก ไทด์อย่างมาก เนื่องจาก หากมีสารปนเปื้อนอยู่ในสารตั้งต้นสำหรับการทำปฏิกิริยาเปิดวงแหวน ของแล็กไทด์ ไม่ว่าจะเป็น น้ำ กรดแล็กติก พอลิเมอร์สายสั้นๆ หรือสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ จะส่งผลต่อ ปฏิกิริยาการเกิดเป็นพอลิแล็กไทด์ โดยสารปนเปื้อนจำพวกไฮดรอกซิลจะเป็นตัวเริ่มต้นของการ เกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายสายโซ่ (Chain transfer) และปฏิกิริยา Transesterification ซึ่งส่งผลให้ เกิดการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ลดลง และยังทำให้มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างอีกด้วย ทำให้พอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง [6, 24]

ดังนั้น หากใช้แล็กไทด์ที่มีคุณภาพจะส่งผลให้สามารถสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ที่มี คุณภาพดีและมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงมากขึ้นให้อีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการสังเคราะห์ แล็กไทด์วิธีที่ 2 ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ผลได้มากกว่า และได้แล็กไทด์ที่มีคุณภาพดีกว่าการสังเคราะห์วิธี ที่ 1

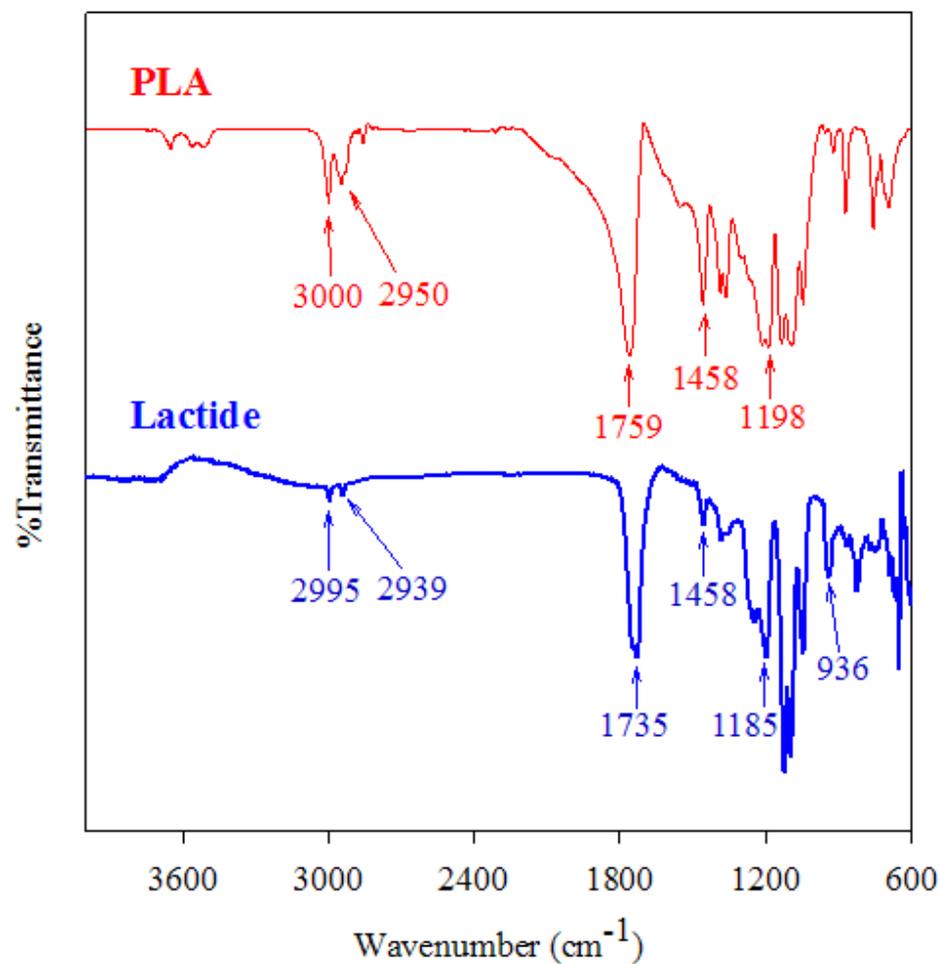
4.2 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้

หลังจากทำการสังเคราะห์แล็กไทด์แล้ว เมื่อนำแล็กไทด์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาต่อ โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ Tin(II)octoate และ Tin(II)chloride จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กไทด์ ยกเว้นการใช้ TNBT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิด วงแหวนของแล็กไทด์ตามขั้นตอนที่กล่าวไว้ในบทที่ 3 ได้ และเมื่อนำพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ ได้มาผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แล้ว จะได้พอลิเมอร์มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาวเนื้อละเอียด

ดังนั้นสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ในงานวิจัยนี้แสดงดังตารางที่ 12 โดยคงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและ Lauryl alcohol เท่ากับ 0.05 % และ 0.5 % โดยน้ำหนัก

4.2.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค **Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)**

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่อง FT-IR spectrometer ตัวอย่างของ IR spectra ของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังภาพที่ 30

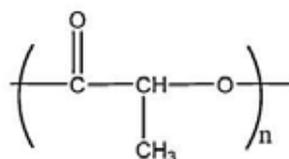


ภาพที่ 30 IR spectra ของแลกไทด์ (Lactide) และพอลิแลกไทด์ (PLA)

จากภาพที่ 30 แสดง IR spectrum ของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับ IR spectrum ของแลกไทด์ สำหรับ IR spectrum ของพอลิแลกไทด์พบว่าปรากฏพีคที่แสดงตำแหน่งของเลขคลื่นที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันภายใน โครงสร้างของพอลิแลกไทด์ ดังนี้

- ตำแหน่ง 3000 และ 2950 cm^{-1} แสดงถึง -C-H stretching
- ตำแหน่ง 1759 cm^{-1} แสดงถึง -C=O stretching
- ตำแหน่ง 1458 cm^{-1} แสดงถึง $\text{-CH}_2, \text{-CH}_3 \text{ bending}$
- ตำแหน่ง 1198 cm^{-1} แสดงถึง -C-O-C- vibration

ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของพอลิแลกไทด์ ดังแสดงในภาพที่ 31 โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Garlotta และ Fang [13, 15]



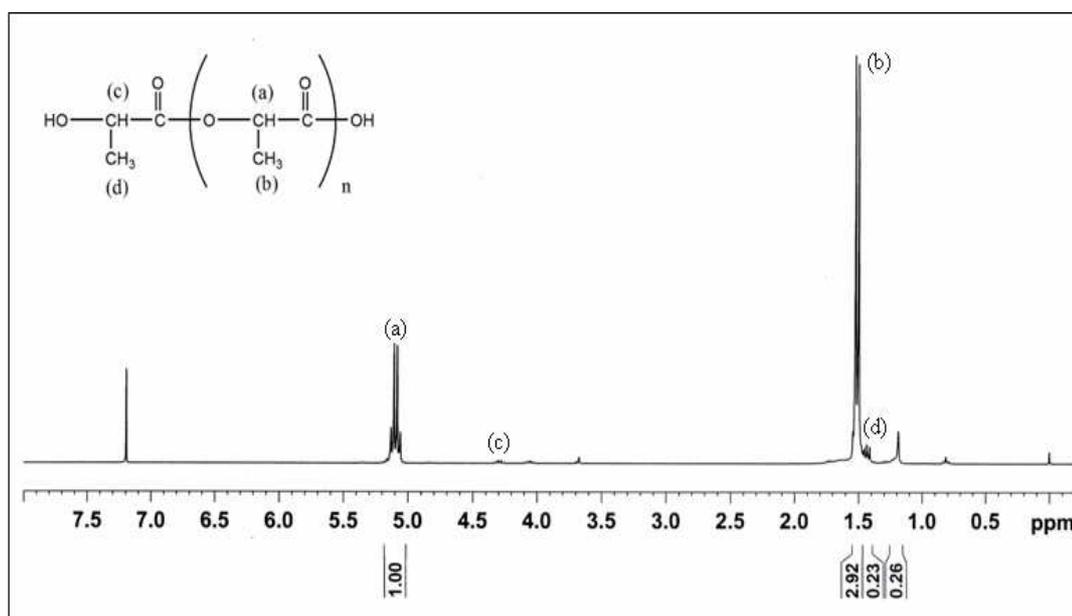
Poly(lactic acid) or Polylactide

ภาพที่ 31 โครงสร้างของพอลิแลกไทด์ [25]

เมื่อเปรียบเทียบ IR spectra ของทั้งแลกไทด์ และพอลิแลกไทด์ พบว่ามีลักษณะคล้ายกัน เนื่องจากสารทั้ง 2 มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกันทุกประการ โดยสิ่งที่แตกต่างกันของ IR spectra ของสารทั้ง 2 คือ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 936 cm^{-1} จะพบพีคซึ่งแสดงลักษณะเฉพาะของหมู่เอสเตอร์ (Ester group) ที่เป็นสารประกอบแบบวงแหวน (Cyclic compound) ของแลกไทด์ ในขณะที่พอลิแลกไทด์จะไม่พบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นนี้ [15] ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าแลกไทด์ได้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring opening polymerization) เกิดเป็นพอลิแลกไทด์ขึ้นจริง

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR)

การวิเคราะห์หาโครงสร้างของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่อง NMR spectrometer ดังตัวอย่างของ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังภาพที่ 32



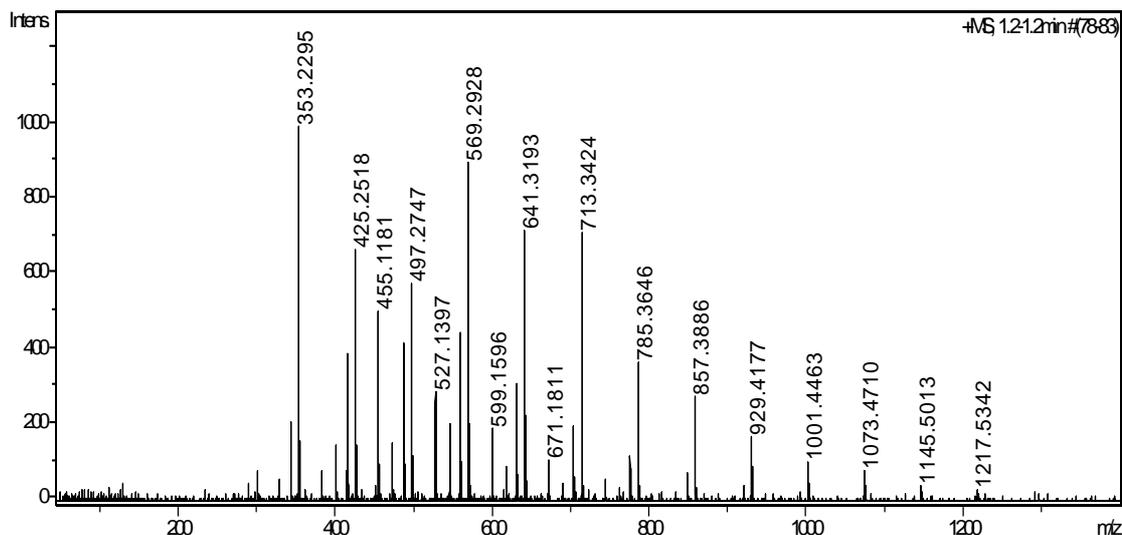
ภาพที่ 32 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้

จากภาพที่ 32 แสดง $^1\text{H NMR}$ spectrum ของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าสเปกตรัมที่ได้จะแสดงสัญญาณที่ตรงกับโครงสร้างของพอลิแล็กไทด์ โดยที่ตำแหน่งประมาณ 5.2 ppm (a) จะพบพีค 4 พีค (Quartet) ซึ่งแสดงสัญญาณของโปรตอนในสายโซ่หลัก (Backbone) และที่ตำแหน่งประมาณ 1.6 ppm (b) จะพบพีค 2 พีค (Doublet) ซึ่งแสดงสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ซึ่งเป็นหมู่ห้อย (Side group) ของสายโซ่หลัก และพีคที่ตำแหน่งประมาณ 4.4 ppm (c) เป็นโปรตอนของหมู่มีโทน (methine) ที่ต่ออยู่กับหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่ นอกจากนั้นยังพบพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1.5 ppm (d) แสดงสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมทิลซึ่งอยู่บริเวณปลายสายโซ่ เป็นการยืนยันว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นได้เป็นพอลิแล็กไทด์จริง [21, 26]

4.2.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค MALDI-TOF

Mass Spectrometry

การวิเคราะห์หาขนาดของหน่วยซ้ำ (repeating unit) ของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถทำได้โดยใช้เครื่อง Mass spectrometer ตัวอย่างของ Spectrum ของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้แสดงเป็น MALDI-TOF mass spectrum ดังภาพที่ 33



ภาพที่ 33 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิเอทิลีนไกลคอลตัวอย่าง D

จากภาพที่ 33 แสดง MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิเอทิลีนไกลคอลที่สังเคราะห์ได้ พบว่าระยะห่างของค่า m/z ในแต่ละพีคมีค่าเท่ากับ $72 m/z$ ซึ่งมีค่าตรงกับขนาดของหน่วยซ้ำในโครงสร้างของพอลิเอทิลีนไกลคอลดังภาพที่ 31 จึงสามารถกล่าวได้ว่าพอลิเอทิลีนไกลคอลที่สังเคราะห์ได้คือพอลิเอทิลีนไกลคอลที่ได้จากกระบวนการเปิดวงแหวนของเอทิลีนไกลคอลจริง โดยในการทดสอบด้วยเทคนิคนี้ได้นำพอลิเอทิลีนไกลคอลมาละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและไดคลอโรมีเทน ซึ่งในขั้นตอนการละลายนี้แตกต่างจากขั้นตอนการละลายเพื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิค GPC คือ ในการทดสอบนี้จะนำพอลิเอทิลีนไกลคอลมาละลายในสารละลายผสมโดยใช้เวลาในการทำให้เกิดการละลายที่สั้น จากนั้นจะนำพอลิเอทิลีนไกลคอลที่เกิดการละลายเพียงบางส่วนในตัวทำละลายผสมไปทดสอบด้วยเทคนิค MALDI-TOF mass spectrum ทันที แต่สำหรับการนำไปทดสอบด้วยเทคนิค GPC จะนำพอลิเอทิลีนไกลคอลมาละลายในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม โดยจะใช้เวลาในการละลายนาน 24 ชั่วโมง พร้อมทั้งมีการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารตลอดเวลา ดังนั้นการละลายที่เกิดขึ้นของทั้งสองเทคนิคจะไม่เท่ากัน โดยการละลายของพอลิเอทิลีนไกลคอลสำหรับนำไปทดสอบด้วยเทคนิค GPC จะมีการละลายที่ดีกว่าการละลายของพอลิเอทิลีนไกลคอลสำหรับทดสอบด้วยเทคนิค MALDI-TOF mass spectrum ส่งผลให้ผลที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิคนี้มีค่า m/z สูงสุดที่ $1217 m/z$ โดยจะมีค่าน้อยกว่าค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC

4.3 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ความดัน และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าหน้าหนักโมเลกุล การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล เปอร์เซ็นต์ตะกอนของพอลิแลกไทด์ที่ไม่เกิดการละลายในตัวทำละลาย THF และอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธี High permeation liquid chromatography (HPLC) ในโหมดของ Gel permeation chromatography (GPC) ซึ่งในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ สารตัวอย่างต้องละลายได้อย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลายที่ใช้หรือเฟสเคลื่อนที่ซึ่งใช้ในการทดสอบ

สำหรับพอลิแลกไทด์ส่วนใหญ่จะละลายได้ในตัวทำละลายหลายชนิดเช่น Chloroform THF Toluene และ Dichloromethane เป็นต้น แต่สำหรับพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น ไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลายดังกล่าว จะมีแค่เพียงบางส่วนของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้เท่านั้นที่เกิดการละลายขึ้น และจากการที่พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้อย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้ค่าหน้าหนักโมเลกุลที่ได้ไม่ใช่ค่าหน้าหนักโมเลกุลที่แท้จริงของพอลิเมอร์ แต่เป็นค่าหน้าหนักโมเลกุลบางส่วนที่สามารถละลายในตัวทำละลายได้เท่านั้น จึงได้มีการวิเคราะห์เพิ่มเติมเพื่อนำมาช่วยอธิบายผลของการทดลองให้ดียิ่งขึ้นคือ การวิเคราะห์หาค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนของพอลิแลกไทด์ที่ไม่เกิดการละลายขึ้น

การวิเคราะห์หาค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนของพอลิแลกไทด์นี้ทำได้โดยนำพอลิแลกไทด์ที่ไม่ละลายไปกรองด้วยตัวกรอง PTFE ที่มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.45 ไมครอน และซึ่งส่วนที่ไม่ละลายของพอลิแลกไทด์ เพื่อนำมาคิดเป็นค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนของสารตัวอย่าง โดยในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้ THF เป็นตัวทำละลาย

การวิเคราะห์อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) ของสารตัวอย่างทำได้โดยใช้เครื่อง Differential scanning calorimeter

4.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะทำการศึกษาโดยใช้อุณหภูมิที่ 160, 180 และ 200°C ใช้ความดันในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 150 มิลลิเมตรปรอท และใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการเติม Lauryl alcohol โดยใช้ปริมาณ 0.05% และ 0.5% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

ตารางที่ 13 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้

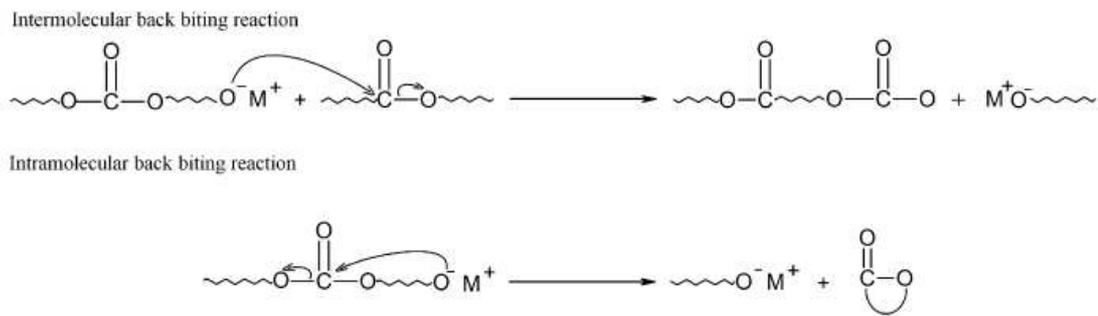
ตัวอย่าง	สภาวะในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์			\overline{M}_w	\overline{M}_n	PDI
	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดันในการทำปฏิกิริยา (mmHg)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)			
A	Tin(II)octoate	150	160	31,000	17,400	1.71
B	Tin(II)octoate	150	180	31,400	19,500	1.61
C	Tin(II)octoate	150	200	50,500	30,800	1.64

ตารางที่ 13 แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Weight Average Molecular Weight, \overline{M}_w), น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number Average Molecular Weight, \overline{M}_n) และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity Index, PDI) ของพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง A, B และ C

เมื่อพิจารณาพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง A, B และ C ที่ใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและความดันในการทำปฏิกิริยาเท่ากันที่ 150 มิลลิเมตรปรอท ในพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง A B และ C พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลมีค่าลดลง การที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแล้วส่งผลให้พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ควรจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้นทำให้สามารถ เกิดปฏิกิริยาแบบ Insertion-coordination polymerization ได้มากขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น [15] แต่เนื่องจากการที่พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ดังที่กล่าวไปข้างต้น ในส่วนที่เกิดการละลายได้นั้น อาจคือส่วนของพอลิเมอร์สายสั้นๆ หรือส่วนที่เกิดการขาดออกของสายโซ่ขึ้นในขณะที่ทำการละลาย (ในการละลายจะทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง) ดังนั้นผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค GPC จึงเป็นเพียงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ในส่วนที่ละลายได้ในตัวทำละลายเท่านั้น ไม่สามารถใช้ออกค่าน้ำหนักโมเลกุลที่เกิดขึ้นได้อย่างแท้จริง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น เปอร์เซ็นต์ผลได้ของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าลดลง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงแลกไทด์มอนอเมอร์จะสามารถระเหยขึ้นไปเกาะอยู่บริเวณ Condensor ได้มากขึ้น โมเลกุลมีพลังงานจลน์สูงขึ้นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจึงมีมากขึ้นนั่นเอง

และเมื่อพิจารณาค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพบว่ามีค่าค่อนข้างต่ำ แสดงว่าในระบบมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้นน้อย ไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาการโยกย้ายสายโซ่แบบข้ามสายโซ่ (Intermolecular chain transfer reaction) ซึ่งจะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์หยุดการเจริญเติบโตและได้สายโซ่ที่สั้น รวมถึงปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่ภายในสายโซ่เดียวกัน

(Intramolecular chain transfer reaction) ทำให้ได้แลกไทด์ที่สามารถทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงต่อไปได้ ทำให้ได้สายโซ่โมเลกุลที่ยาวขึ้น ปฏิกิริยาทั้งสองเรียกว่าการเกิดปฏิกิริยา Back biting ดังปฏิกิริยาในภาพที่ 34 [6]



ภาพที่ 34 ปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่แบบข้ามสายโซ่ และปฏิกิริยาโยกย้ายสายโซ่ภายในสายโซ่เดียวกัน [6]

การที่พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายในตัวทำละลาย THF ได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำการกรองและชั่งน้ำหนักของพอลิแลกไทด์ในส่วนที่ไม่ละลาย และคำนวณเป็นค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนแสดงดังตารางที่ 14

ตารางที่ 14 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอน อุณหภูมิหลอมเหลว และเปอร์เซ็นต์ผลึกของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	สถานะในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์			เปอร์เซ็นต์ตะกอน (%)	อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)	เปอร์เซ็นต์ผลึก (%)
	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดันในการทำปฏิกิริยา (mmHg)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)			
A	Tin(II)octoate	150	160	13.58	146.85	57.07
B	Tin(II)octoate	150	180	25.47	142.46	56.11
C	Tin(II)octoate	150	200	35.13	132.43	36.64

จากตารางที่ 14 เมื่อพิจารณาที่เปอร์เซ็นต์ตะกอนของพอลิแลกไทด์ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์ปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนมีค่ามากขึ้น ปริมาณการละลายในตัวทำละลายของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะลดน้อยลง โดย

ในส่วนของพอลิแล็กไทด์ที่ไม่เกิดการละลายมาจากการที่สายโซ่โมเลกุลมีขนาดใหญ่ทำให้การละลายเป็นไปได้ยากขึ้น ซึ่งแสดงว่าพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นนั่นเอง เนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โมเลกุลจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น [15] ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น

ส่วนอุณหภูมิหลอมเหลวและปริมาณผลึกของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าลดลง เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยามากขึ้น แสดงดังตารางที่ 14 เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้พอลิแล็กไทด์ที่ได้จะสายโซ่ที่ยาว และการที่สายโซ่มีความยาวมากจะทำให้ไปขัดขวางการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบของสายโซ่หรือการเกิดผลึกขึ้นภายในโครงสร้างการเกิดผลึกจึงเป็นไปได้ยาก ส่งผลให้ขนาดของผลึกเล็กลงและปริมาณของผลึกลดน้อยลง อุณหภูมิหลอมเหลวและปริมาณผลึกจึงมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถสรุปได้ว่า สภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้สังเคราะห์พอลิแล็กไทด์คือ 180°C เนื่องมาจากได้พอลิแล็กไทด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีเปอร์เซ็นต์ผลได้ค่อนข้างมากพอประมาณ จึงเลือกสภาวะอุณหภูมิดังกล่าวมาใช้ในการศึกษาอิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติของพอลิแล็กไทด์ต่อไป

4.3.2 อิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การศึกษอิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะทำที่ความดัน 60, 150 และ 200 มิลลิเมตรปรอท ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่เท่ากับ 180°C และใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการเติม Lauryl alcohol โดยใช้ปริมาณ 0.05% และ 0.5% โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 15 อิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	สภาวะในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์			\overline{M}_w	\overline{M}_n	PDI
	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดันในการทำปฏิกิริยา (mmHg)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)			
D	Tin(II)octoate	60	180	31,400	19,500	1.61
B	Tin(II)octoate	150	180	23,000	16,000	1.43
E	Tin(II)octoate	200	180	66,278	48,127	1.38

จากตารางที่ 15 เมื่อพิจารณาพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง B D และ E ที่ใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากันที่ 180°C แต่ใช้ความดันในการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน พบว่าเมื่อลดความดันในการทำปฏิกิริยามากขึ้นหรือความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดลง จะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าลดลง โดยการที่เมื่อลดความดันที่ใช้ลงมากขึ้นพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ควรจะมีย่านน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความดันลดลงจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาของแลกไทด์มากยิ่งขึ้น ส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาแบบ Insertion-coordination polymerization เกิดได้มากขึ้น พอลิเมอร์ที่ได้จึงควรมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น [24] แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้อย่างสมบูรณ์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค GPC จึงไม่สามารถใช้บอกค่าน้ำหนักโมเลกุลที่เกิดขึ้นได้อย่างแท้จริงดังที่กล่าวไปข้างต้น นอกจากนี้เมื่อลดความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลงมากขึ้น เปอร์เซ็นต์ผลได้ของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ก็มีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อลดความดันในการทำปฏิกิริยาลงมากขึ้น แลกไทด์มอนอเมอร์จะถูกดึงออกมาจากปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากภาวะสุญญากาศมากขึ้น จึงทำให้ปริมาณแลกไทด์มอนอเมอร์ที่จะเกิดปฏิกิริยามีน้อยลง เปอร์เซ็นต์ผลได้ของพอลิแลกไทด์จึงมีค่าลดลง และเมื่อพิจารณาค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพบว่ามีค่าค่อนข้างต่ำ แสดงว่าในระบบมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้นน้อยดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 34 [6] จากการที่พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายในตัวทำละลาย THF ได้อย่างสมบูรณ์ จึงได้ทำการกรองและชั่งน้ำหนักของพอลิแลกไทด์ในส่วนที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย และคำนวณออกมาเป็นค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนแสดงดังตารางที่ 16

ตารางที่ 16 อิทธิพลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอน อุณหภูมิหลอมเหลว และเปอร์เซ็นต์ผลึกของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	สถานะในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์			เปอร์เซ็นต์ตะกอน (%)	อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)	เปอร์เซ็นต์ผลึก (%)
	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดันในการทำปฏิกิริยา (mmHg)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)			
D	Tin(II)octoate	60	180	41.81	142.20	45.63
B	Tin(II)octoate	150	180	25.47	142.46	56.11
E	Tin(II)octoate	200	180	6.25	140.52	58.70

จากตารางที่ 16 พิจารณาที่เปอร์เซ็นต์ตะกอนของพอลิแลกไทด์ที่ไม่เกิดการละลายในตัวทำละลาย THF พบว่า เมื่อลดความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามากขึ้นหรือใช้ความดันน้อยลง จะมีปริมาณตะกอนที่วัดได้มากขึ้น แสดงว่าเมื่อมีสถานะสุญญากาศในการทำปฏิกิริยามากขึ้น การละลายของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าน้อยลงหรือมีตะกอนมากขึ้น ดังที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า ส่วนของพอลิแลกไทด์ที่ไม่เกิดการละลายมาจากการที่สายโซ่โมเลกุลมีขนาดใหญ่ทำให้การละลายเป็นไปได้ยากขึ้น จึงอาจสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มการลดความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามากขึ้น พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดของสายโซ่ที่ใหญ่หรือยาวมากยิ่งขึ้น นั่นคือ มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นนั่นเอง อันเนื่องมาจาก เมื่อลดความดันในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยา แลกไทด์มอนอเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้นเกิดการเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดี จึงส่งผลให้พอลิแลกไทด์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

เมื่อสถานะในการทำปฏิกิริยามีความเป็นสุญญากาศหรือทำให้ความดันลดลงมากขึ้น จะส่งผลต่ออุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลกไทด์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงว่าความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแทบจะไม่ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลและขนาดของผลึกที่เกิดขึ้น เมื่อเทียบกับอิทธิพลของอุณหภูมิที่จะส่งผลได้ชัดเจนกว่า ในพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง B และ E จะมีอุณหภูมิหลอมเหลวลดลงเมื่อลดความดันในการทำปฏิกิริยาลงมากขึ้น แสดงดังตารางที่ 16 ทั้งนี้เนื่องจาก เมื่อลดความดันในการทำปฏิกิริยาลงมากขึ้นทำให้พอลิแลกไทด์ที่ได้จะสายโซ่ที่ยาวหรือใหญ่มากขึ้น สายโซ่ที่มีความยาวมากจะไปขัดขวางการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบของสายโซ่หรือการเกิดผลึกขึ้นภายในโครงสร้าง การเกิดผลึกจึงเป็นไปได้ยาก ส่งผลให้ขนาดของผลึกเล็กลง อุณหภูมิหลอมเหลวจึงมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณาพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง D พบว่า เมื่อลดความดันในการทำปฏิกิริยาลดลง อุณหภูมิหลอมเหลวจะมีค่าลดลงทั้งนี้เนื่องจาก สายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวของสายโซ่ลดลงส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลง ผลึกที่ได้จึงมีขนาดเล็กลงนั่นเอง และการที่สายโซ่ยาวมากจะส่งผลขัดขวางการเกิดผลึก ทำให้ปริมาณผลึกลดลงเมื่อเพิ่มการลดความดันมากขึ้น

จากการศึกษาอิทธิพลของความดันที่มีต่อสมบัติของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถสรุปได้ว่า สถานะความดันในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์เพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูงคือ 60 มิลลิเมตรปรอท ดังนั้นจึงเลือกสถานะความดันดังกล่าวมาใช้ในการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติของพอลิแลกไทด์ต่อไป

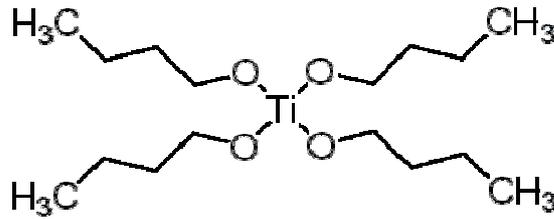
4.3.3 อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะทำการศึกษาโดยใช้ความดันและอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 60 มิลลิเมตรปรอทและ 180°C ตามลำดับ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ Tin(II)octoate, Tin(II)chloride และ TNBT ในปริมาณ 0.05% โดยน้ำหนัก และเติม Lauryl alcohol 0.5% โดยน้ำหนัก

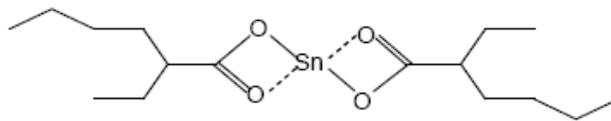
ตารางที่ 17 อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	สภาวะในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์			\overline{M}_w	\overline{M}_n	PDI
	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดันในการทำปฏิกิริยา (mmHg)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)			
B	Tin(II)octoate	60	180	23,000	16,000	1.43
H	Tin(II)chloride	60	180	438,000	228,830	1.91
I	TNBT	60	180	-	-	-

จากตารางที่ 17 เมื่อพิจารณาพอลิแลกไทด์ตัวอย่าง B H และ I ที่ใช้ความดันปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากันที่ 60 มิลลิเมตรปรอท และ 180°C ตามลำดับ แต่ใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TNBT ไม่สามารถสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ได้ TNBT จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการควบแน่น โดยจะสามารถสังเคราะห์พอลิแลกไทด์น้ำหนักโมเลกุลสูงได้ [11] แต่เมื่อนำมาสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ตั้งขั้นตอนตามที่ได้กล่าวมาในบทที่ 3 พบว่า ไม่สามารถสังเคราะห์เป็นพอลิแลกไทด์ได้ด้วยวิธีดังกล่าว โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา TNBT แสดงดังภาพที่ 35 แต่สำหรับในกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)octoate และ Tin(II)chloride พบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ได้ โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)octoate แสดงดังภาพที่ 36

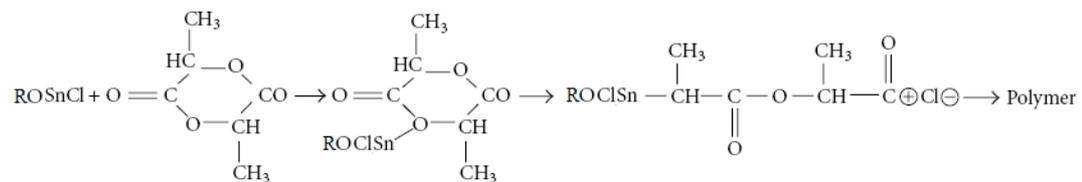


ภาพที่ 35 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา TNBT [27]



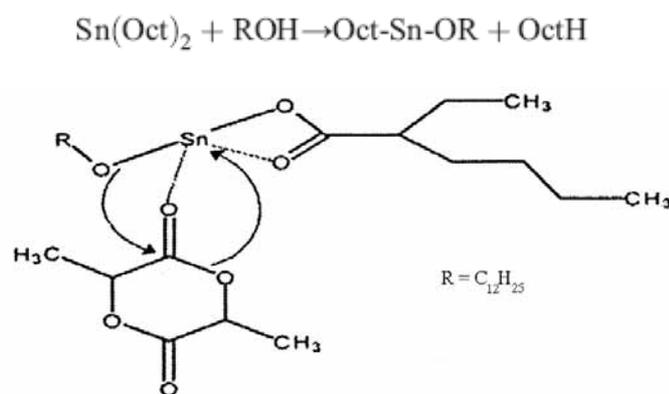
ภาพที่ 36 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)octoate [28]

จากการศึกษาพบว่า เมื่อนำ Tin(II)chloride มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พอลิแล็กไทด์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงถึง 438,000 g/mol ซึ่งพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าการใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงมาก สามารถละลายในแล็กไทด์มอนอเมอร์หลอมเหลวได้ดี และมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง [15] กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์โดยใช้ Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 37 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)chloride จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Lauryl alcohol เกิดเป็น ROSnCl ซึ่งจะเข้าไปช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 37 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแล็กไทด์ เมื่อเติม Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเติม Lauryl alcohol [15, 28]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)octoate สามารถสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ได้น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 23,000 g/mol โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง มีผลได้ผลิตภัณฑ์สูง [29] และกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Tin(II)octoate แสดงดังภาพที่ 38 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)octoate จะทำปฏิกิริยากับ Luaryl alcohol ก่อนเกิดเป็นสารใหม่ (OctSnOR) และสารใหม่นี้จะเข้าไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของแลกไทด์



จากภาพที่ 38 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแลกไทด์ เมื่อเติม Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเติม Lauryl alcohol [30-31]

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลกไทด์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ละลายได้ดีในแลกไทด์และ โอลิโกเมอร์ของ PLA มีความเป็นพิษต่ำ รวมถึงได้รับการรับรองจาก FDA (Food and Drug Administration) สำหรับการนำมาใช้ทางด้านอาหารและยาด้วย [1-2] แต่เนื่องจากการที่พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลาย ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค GPC จึงไม่สามารถใช้บอกค่าน้ำหนักโมเลกุลที่เกิดขึ้นได้อย่างแท้จริง และเมื่อพิจารณาค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพบว่ามีค่าค่อนข้างต่ำ แสดงว่าในระบบมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เกิดขึ้นน้อย จากการที่พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายในตัวทำละลาย THF ได้ อย่างสมบูรณ์ จึงได้ทำการกรองขังน้ำหนักของพอลิแลกไทด์ในส่วนที่ไม่ละลาย และคำนวณออกมาเป็นค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนแสดงดังตารางที่ 18

ตารางที่ 18 อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอน อุณหภูมิหลอมเหลว และเปอร์เซ็นต์ผลึกของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	สถานะในการสังเคราะห์พอลิแลกไทด์			เปอร์เซ็นต์ ตะกอน (%)	อุณหภูมิ หลอมเหลว (°C)	เปอร์เซ็นต์ ผลึก (%)
	ชนิดตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ความดันในการทำ ปฏิกิริยา (mmHg)	อุณหภูมิในการ ทำปฏิกิริยา (°C)			
B	Tin(II)octoate	60	180	41.81	142.20	45.63
H	Tin(II)chloride	60	180	54.17	137.46	35.45
I	TNBT	60	180	-	-	-

จากตารางที่ 18 แสดงเปอร์เซ็นต์ตะกอนของพอลิแลกไทด์ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF พบว่า เมื่อใช้ Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้มีค่าเปอร์เซ็นต์ตะกอนมากกว่าการใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงว่าเมื่อมีเพิ่มการลดความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามากขึ้น พอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดของสายโซ่ที่ใหญ่หรือยาวมากยิ่งขึ้น นั่นคือมีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นนั่นเอง ทั้งนี้เนื่องจาก Tin(II)chloride เมื่อทำปฏิกิริยากับ Luaryl alcohol แล้วมีความเกาะของโมเลกุลที่เกิดขึ้นน้อยกว่า Tin(II)octoate ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับ Luaryl alcohol ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเกาะทางโครงสร้างน้อยจะทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาเป็นไปได้ง่ายดังรูปที่ 37 และ 38 ดังนั้นการใช้ Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่าการใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

และเมื่อใช้ Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า อุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลกไทด์จะมีค่าน้อยกว่าการใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 5°C ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจส่งผลต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของโมเลกุลเกิดเป็นพอลิเมอร์ ทำให้มี Configuration และ Conformation ของโมเลกุลที่แตกต่างกัน ซึ่งจะส่งต่อการจัดเรียงตัวและการเกิดผลึกของสายโซ่พอลิเมอร์ได้

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้ สามารถสรุปได้ว่า ในการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II)chloride สามารถนำมาใช้สังเคราะห์พอลิแลกไทด์น้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาหาวิธีการสังเคราะห์แล็กไทด์ และสถานะในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์ที่เหมาะสม และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยจะศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิ ความดัน และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์

จากการศึกษาการหาวิธีการสังเคราะห์แล็กไทด์มอนอเมอร์พบว่า สามารถเตรียมแล็กไทด์มอนอเมอร์จากกรดแล็กติกได้ ซึ่งแล็กไทด์มอนอเมอร์ที่ได้ นั้นมีความชื้นต่ำและมีเปอร์เซ็นต์ผลได้มากขึ้น เมื่อนำแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์พบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ได้ด้วยกระบวนการดังกล่าว อย่างไรก็ตาม พอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลายหลายชนิด จึงนำพอลิแล็กไทด์มาละลายในตัวทำละลาย THF โดยนำส่วนที่ละลายไปทดสอบด้วยเทคนิค GPC เพื่อวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลและนำส่วนที่ไม่ละลายมากรองและชั่ง พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความดันในการทำปฏิกิริยา จะส่งผลให้ปริมาณตะกอนเพิ่มมากขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การใช้ Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ จะมีปริมาณตะกอนของส่วนที่ไม่เกิดการละลายมากกว่าการใช้ Tin(II)octoate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นั่นคือการเพิ่มอุณหภูมิ การลดความดันในการทำปฏิกิริยา และการใช้ Tin(II)chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้พอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าอยู่ในช่วง 130-145°C จากการทดลองพบว่าสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิแล็กไทด์ด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแล็กไทด์เพื่อให้ได้พอลิแล็กไทด์น้ำหนักโมเลกุลสูงคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 180°C และความดันในการทำปฏิกิริยาที่ 60 มิลลิเมตรปรอท โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ Tin(II)chloride

บรรณานุกรม

1. Gruber, P. and M. O'Brien, *NatureWorks PLA*, Cargill Dow LLC: Minnetonka, Minnesota, USA
2. Sodergard, A. and M. Stolt, *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. Progress in Polymer Science, 2002. 27(6): p. 1123-1163.
3. Sinclair, R.G.C., (OH), Markle, Richard A. (Columbus, OH), Smith, Russell K. (Dublin, OH), *Lactide production from dehydration of aqueous lactic acid feed*. 1993, BioPak Technology, Ltd. (Golden, CO): United States.
4. Lehermeier, H.J., J.R. Dorgan, and J.D. Way, *Gas permeation properties of poly(lactic acid)*. Journal of Membrane Science, 2001. 190(2): p. 243-251.
5. Jacobsen, S., et al., *New developments on the ring opening polymerisation of polylactide*. Industrial Crops and Products, 2000. 11(2-3): p. 265-275.
6. Gupta, A.P. and V. Kumar, *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique*. European Polymer Journal, 2007. 43(10): p. 4053-4074.
7. Lim, L.T., R. Auras, and M. Rubino, *Processing technologies for poly(lactic acid)*. Progress in Polymer Science, 2008. 33(8): p. 820-852.
8. Tsuji, H., *Poly lactides*, Toyohashi University of Technology: Aichi, Japan.
9. Hyon, S.-H., K. Jamshidi, and Y. Ikada, *Synthesis of polylactides with different molecular weights*. Biomaterials, 1997. 18(22): p. 1503-1508.
10. Ki Woong, K. and W. Seong Ihl, *Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-lactic acid) by Direct Polycondensation*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2002. 203(15): p. 2245-2250.
11. Chen, G.-X., et al., *Synthesis of high-molecular-weight poly(l-lactic acid) through the direct condensation polymerization of l-lactic acid in bulk state*. European Polymer Journal, 2006. 42(2): p. 468-472.
12. Nagahata, R., et al., *Microwave-Assisted Single-Step Synthesis of Poly(lactic acid) by Direct Polycondensation of Lactic Acid*. Macromolecular Rapid Communications, 2007. 28(4): p. 437-442.

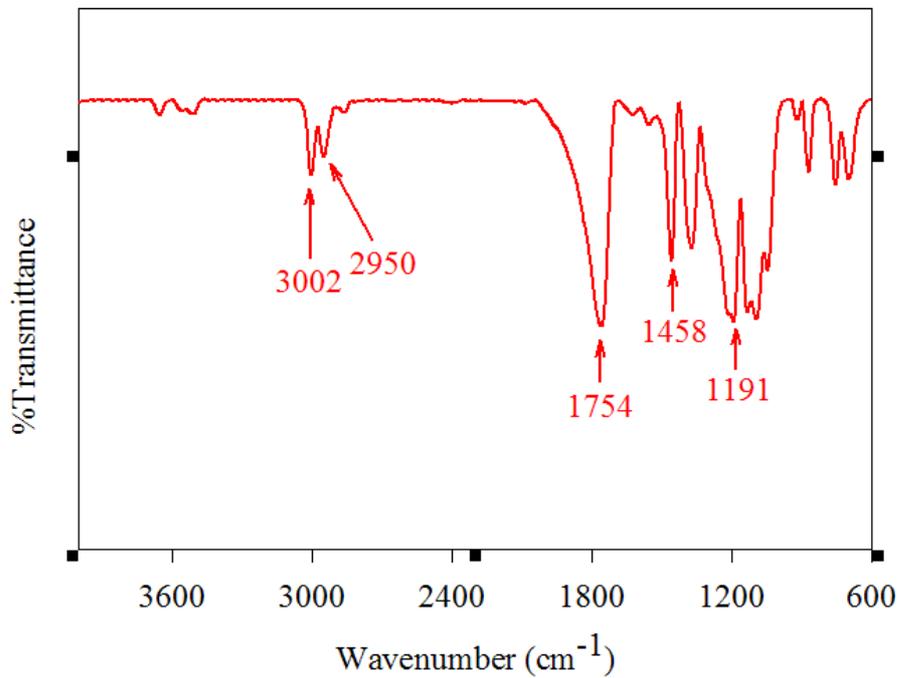
13. Carlotta, D., *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*. Journal of Polymers and the Environment, 2001. 9(2): p. 63-84.
14. Maharana, T., B. Mohanty, and Y.S. Negi, *Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability*. Progress in Polymer Science, 2009. 34(1): p. 99-124.
15. Fang, L., et al., *Synthesis of Poly(L-lactide) via Solvothermal Method*. International Journal of Polymer Science, 2009. 2009: p. 7 pages.
16. Kricheldorf, H.R. and S.-R. Lee, *Polylactones: 32. High-molecular-weight polylactides by ring-opening polymerization with dibutylmagnesium or butylmagnesium chloride*. Polymer, 1995. 36(15): p. 2995-3003.
17. Xie, W., et al., *Lithium chloride as catalyst for the ring-opening polymerization of lactide in the presence of hydroxyl-containing compounds*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999. 37(17): p. 3486-3491.
18. Kunioka, M., Y. Wang, and S.-y. Onozawa, *Poly(lactic acid) Polymerized by Aluminum Triflate*. Macromolecular Symposia, 2005. 224(1): p. 167-180.
19. Kim, Y. and J.G. Verkade, *Living Polymerization of Lactide Using Titanium Alkoxide Catalysts*. Macromolecular Symposia, 2005. 224(1): p. 105-118.
20. Matsumura, S., K. Mabuchi, and K. Toshima, *Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of lactide*. Macromolecular Rapid Communications, 1997. 18(6): p. 477-482.
21. Zhang, L., et al., *Ring-opening polymerization of D,L lactide by rare earth 2,6-dimethylaryloxiide*. Polymer International, 2004. 53(8): p. 1013-1016.
22. Braun, *FT-IR Spectroscopic Determination of L-Lactide Polymerization Conversion*, B. Meeting, Editor. 2006: Colorado USA
23. Siparsky, G., et al., *Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/ polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends*. Journal of Polymers and the Environment, 1997. 5(3): p. 125-136.
24. Lian-xi, C., et al., *The syntheses and properties of poly(L -lactide)*. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2002. 7(4): p. 473-476.
25. Rasal, R.M., A.V. Janorkar, and D.E. Hirt, *Poly(lactic acid) modifications*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(3): p. 338-356.

26. Wang, C., H. Li, and X. Zhao, *Ring opening polymerization of ϵ -lactide initiated by creatinine*. *Biomaterials*, 2004. 25(27): p. 5797-5801.
27. Sandford, A.F.M., MA, US), Subramanian, Venkiteswaran (San Diego, CA, US), Allen, Jeffrey R. (Poway, CA, US), Swanson, Paul E. (San Diego, CA, US), Storer, Joey W. (Midland, MI, US), Sharma, Deepak K. (Midland, MI, US), *Method for immobilizing a biologic in a polyurethane-hydrogel composition, a composition prepared from the method, and biomedical applications*. 2003: United States.
28. Baimark, Y. and R. Molloy, *Synthesis and Characterization of Poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) Copolymers: Effects of Stannous Octoate Initiator and Diethylene Glycol Coinitiator Concentrations*. *ScienceAsia*, 2004. 30: p. 327-334.
29. Schwach, G., et al., *More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997. 35(16): p. 3431-3440.
30. Jérôme, C. and P. Lecomte, *Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008. 60(9): p. 1056-1076.
31. Amornsri, M. and A. Petchsom, *Principles and Techniques of Instrumental Analysis*. 1992, Bangkok: Chonchom.

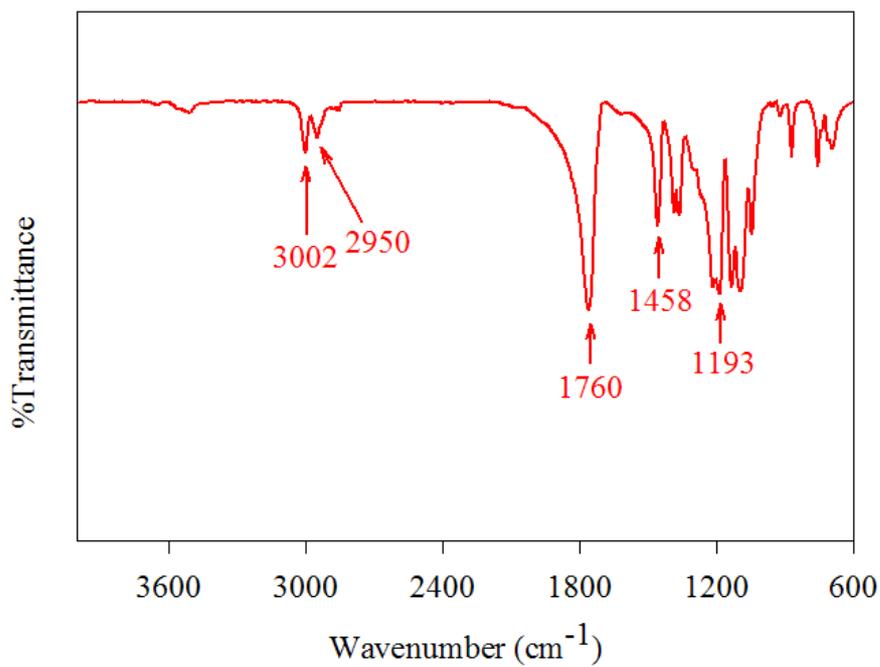
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

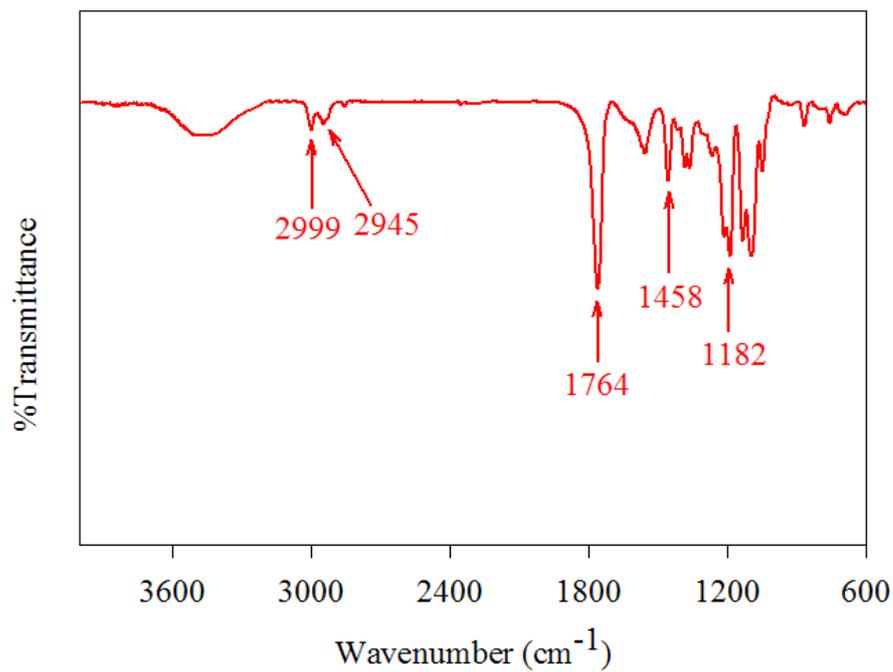
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค **Fourier transform infrared spectroscopy**



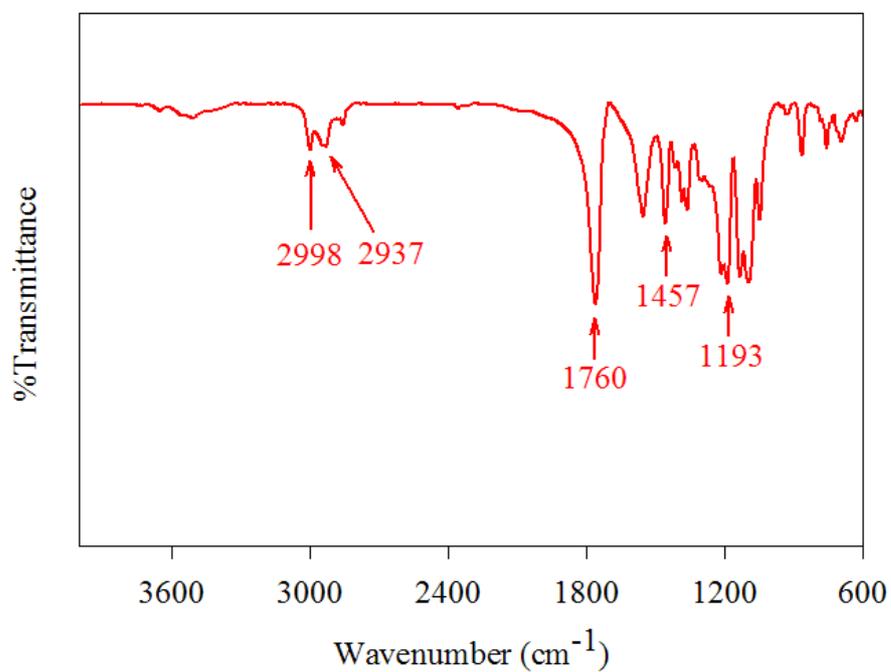
รูปที่ 39 FT-IR spectra ของพอลิเอทิลไกลด์ตัวอย่าง A



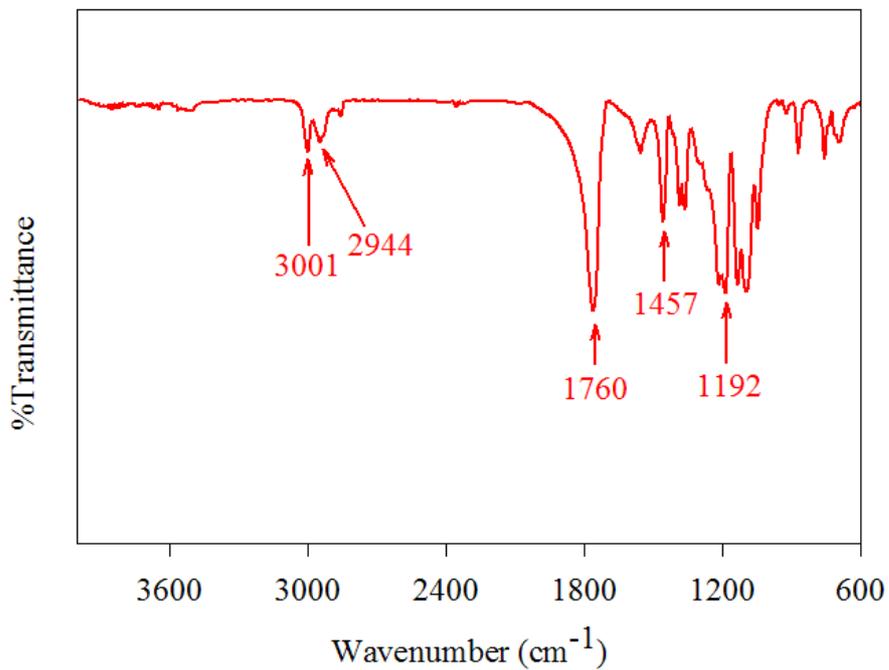
รูปที่ 40 FT-IR spectra ของพอลิเอทิลไกลด์ตัวอย่าง B



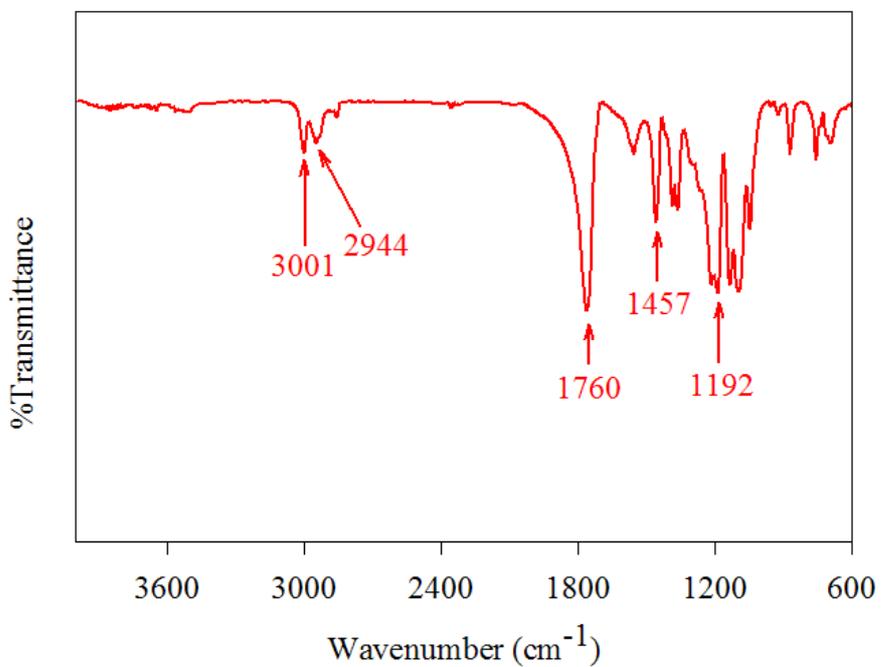
รูปที่ 41 FT-IR spectra ของพอลิเอทิลีนตัวอย่าง C



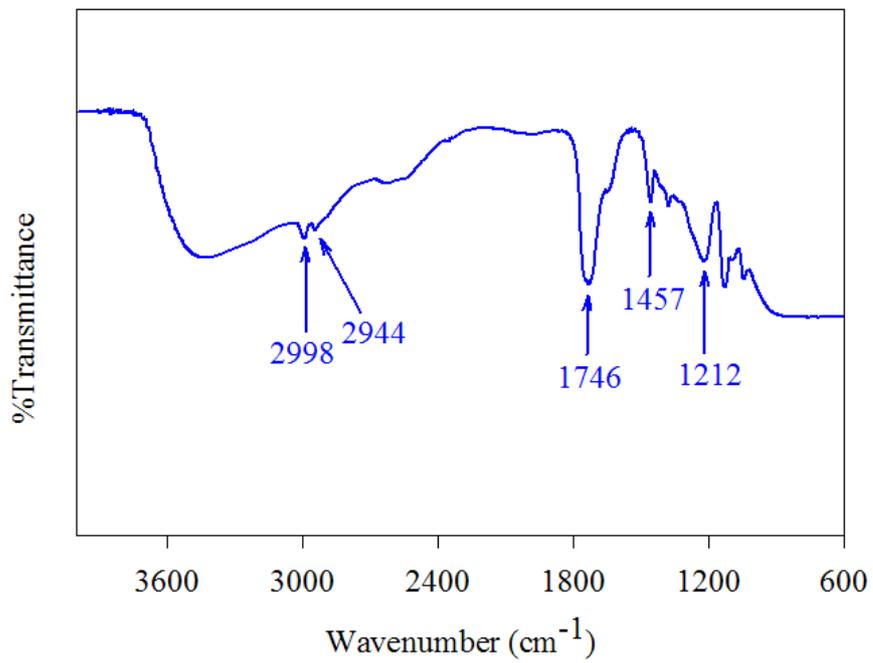
รูปที่ 42 FT-IR spectra ของพอลิเอทิลีนตัวอย่าง D



รูปที่ 43 FT-IR spectra ของพอลิเอทิลีนไกลคอลตัวอย่าง E



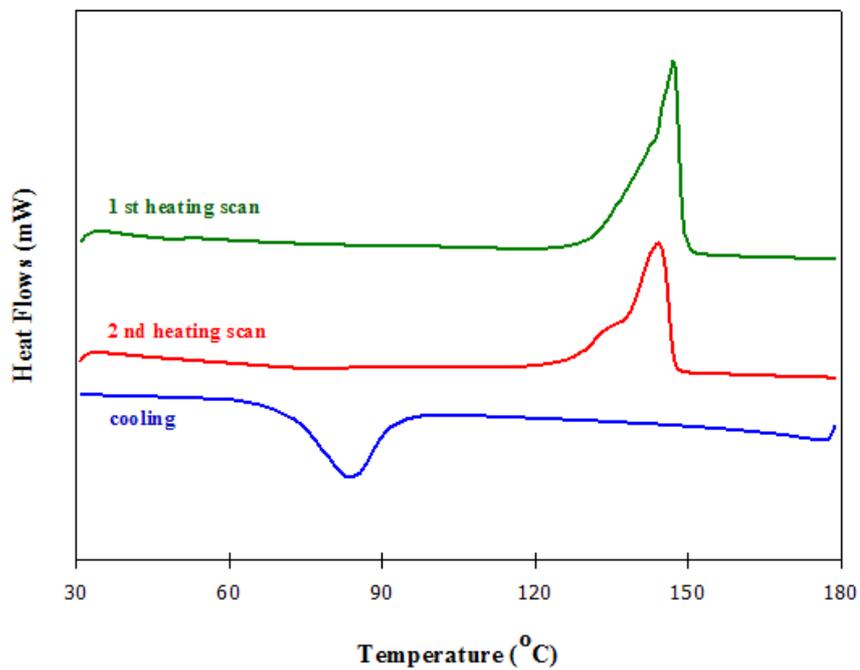
รูปที่ 44 FT-IR spectra ของพอลิเอทิลีนไกลคอลตัวอย่าง F



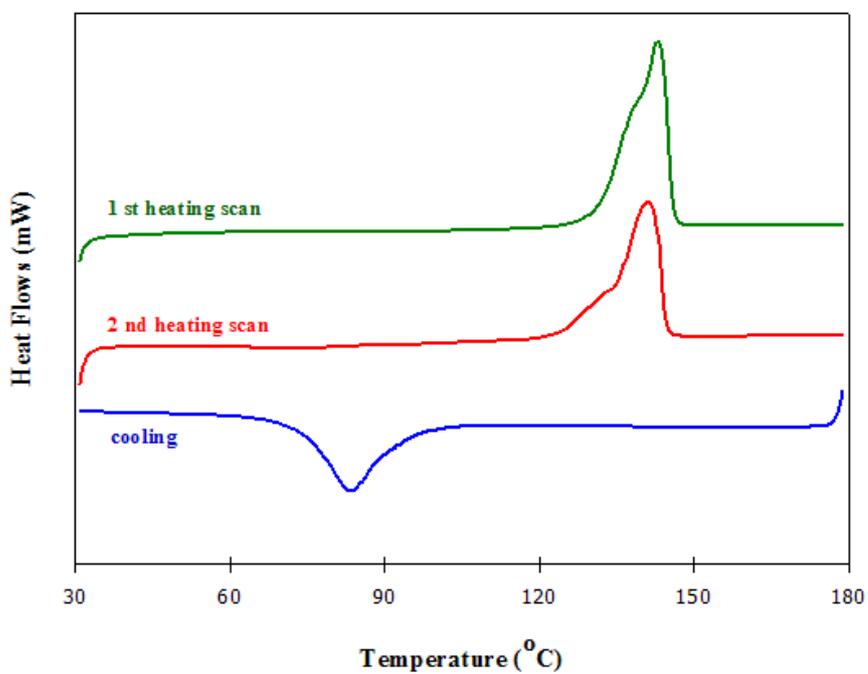
รูปที่ 45 FT-IR spectra ของกรดแลกติก

ภาคผนวก ข

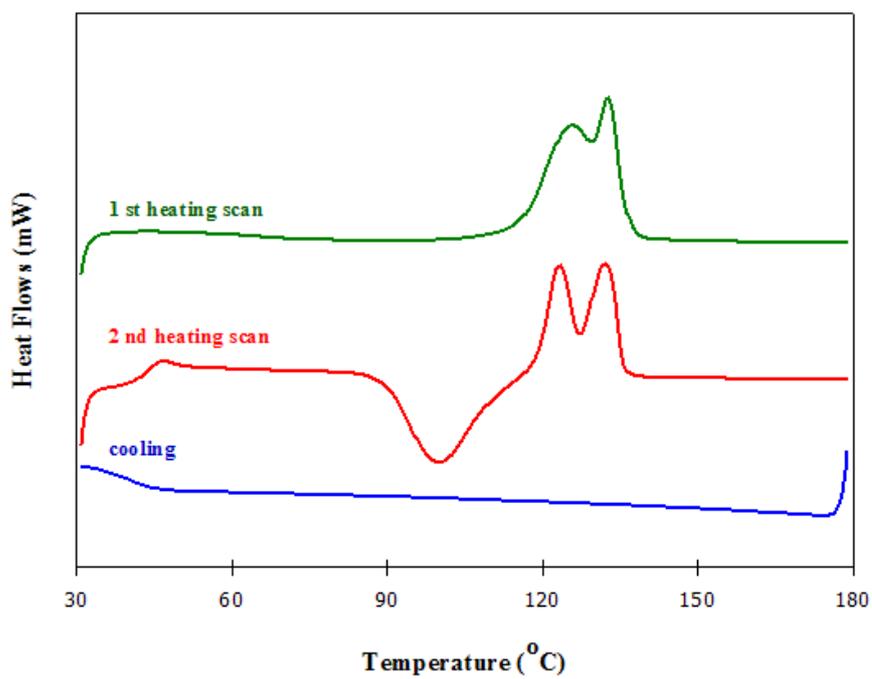
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry



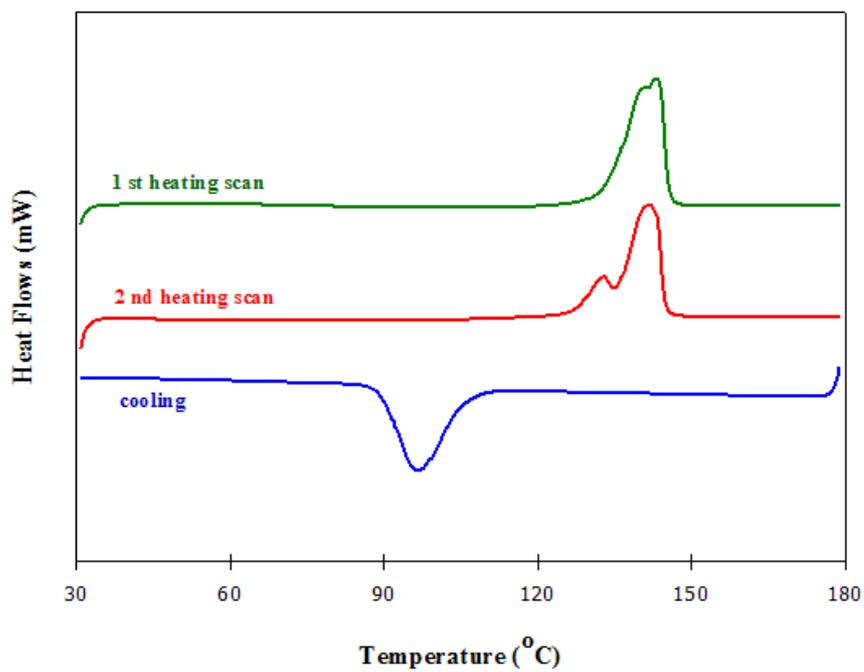
รูปที่ 46 DSC thermogram ของพอลิเอทไธด์ตัวอย่าง A



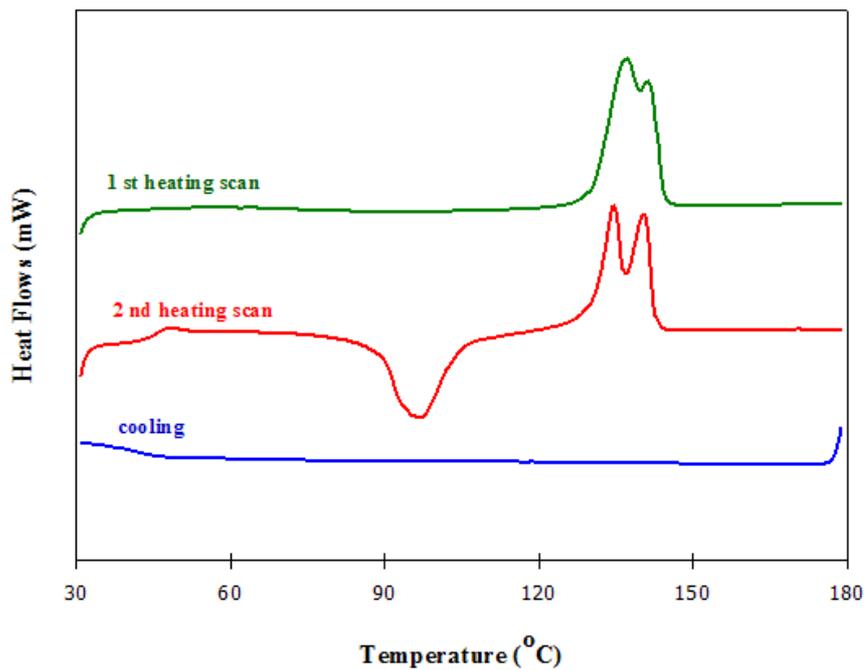
รูปที่ 47 DSC thermogram ของพอลิเอทไธด์ตัวอย่าง B



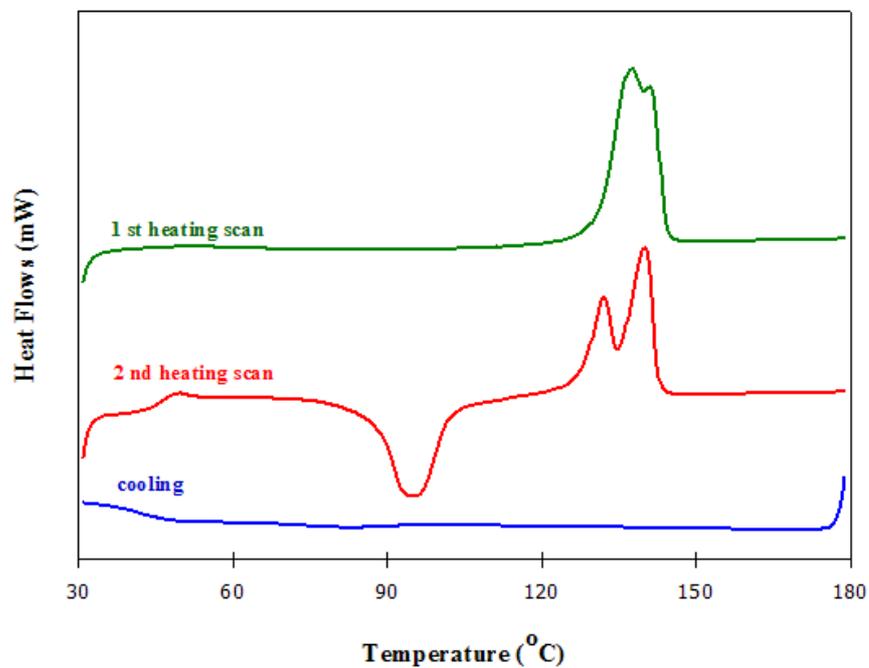
รูปที่ 48 DSC thermogram ของพอลิเอทไธด์ตัวอย่าง C



รูปที่ 49 DSC thermogram ของพอลิเอทไธด์ตัวอย่าง D



รูปที่ 50 DSC thermogram ของพอลิเอทิลีนไกลคอลตัวอย่าง E



รูปที่ 51 DSC thermogram ของพอลิเอทิลีนไกลคอลตัวอย่าง F

ภาคผนวก ค

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลึกของพอลิแล็กไทด์ตัวอย่าง

การคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (% Crystallinity)

เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสามารถคำนวณได้ โดยใช้สูตรต่อไปนี้

$$\%Crystallinity = \frac{m_c}{m_{total}} \times 100 = \left(\frac{H_{m, total} - H_{c, total}}{H_m^*} \right) \times 100$$

เมื่อ m_c = น้ำหนักของผลึกพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น (g)

m_{total} = น้ำหนักของผลึกพอลิเมอร์ที่นำมาทดสอบ (g)

$H_{m, total}$ = ΔH ของ Peak ที่แสดง Melting temperature (J)

$H_{c, total}$ = ΔH ของ Peak ที่แสดง Cold crystallization temperature (J)

H_m^* = ΔH ของการหลอมผลึกพอลิเมอร์ 100% (J/g) (PLA = 93 J/g)

ในที่นี้จะแสดงการคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ PLA 1 เท่านั้น

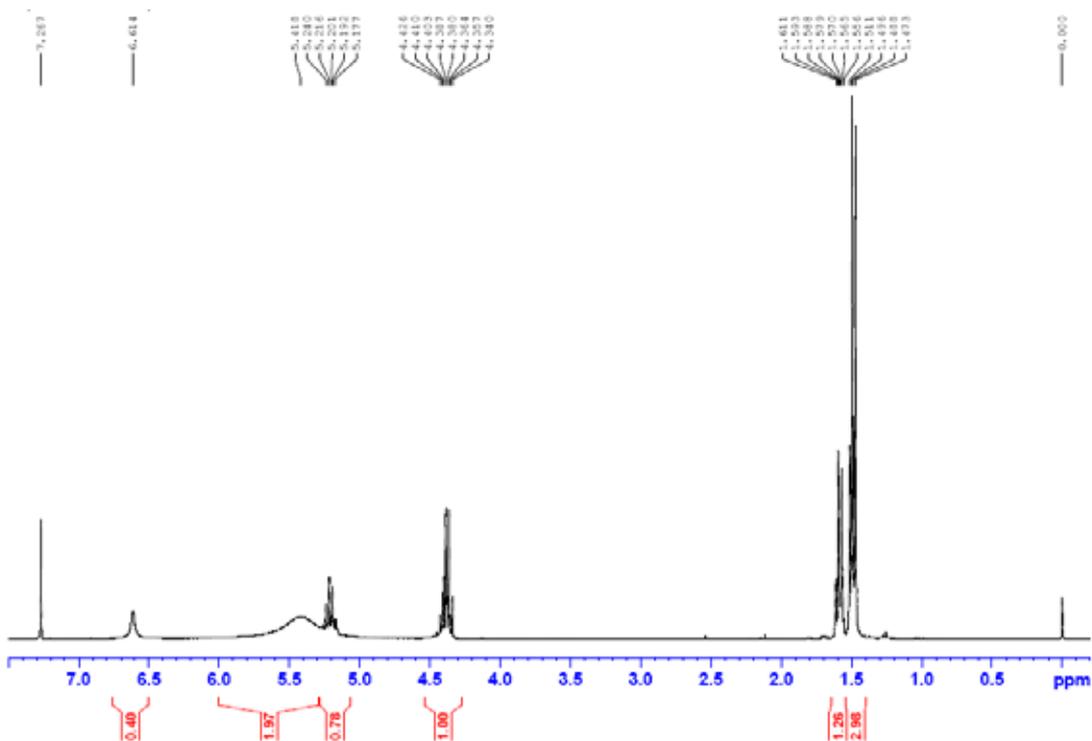
$$\%Crystallinity = \left(\frac{H_{m, total} - H_{c, total}}{H_m^*} \right) \times 100\%$$

$$\%Crystallinity = \left(\frac{(44.445 - 0) \text{ J/g}}{93 \text{ J/g}} \right) \times 100\%$$

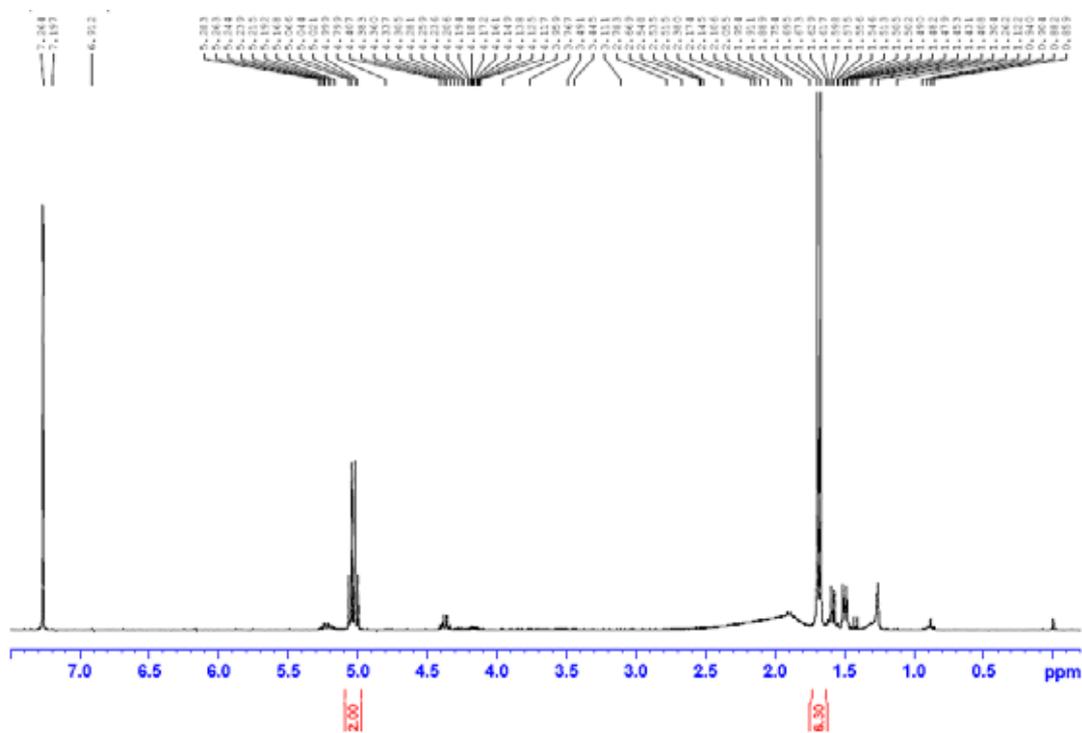
$$\%Crystallinity = 47.79 \%$$

ภาคผนวก ง

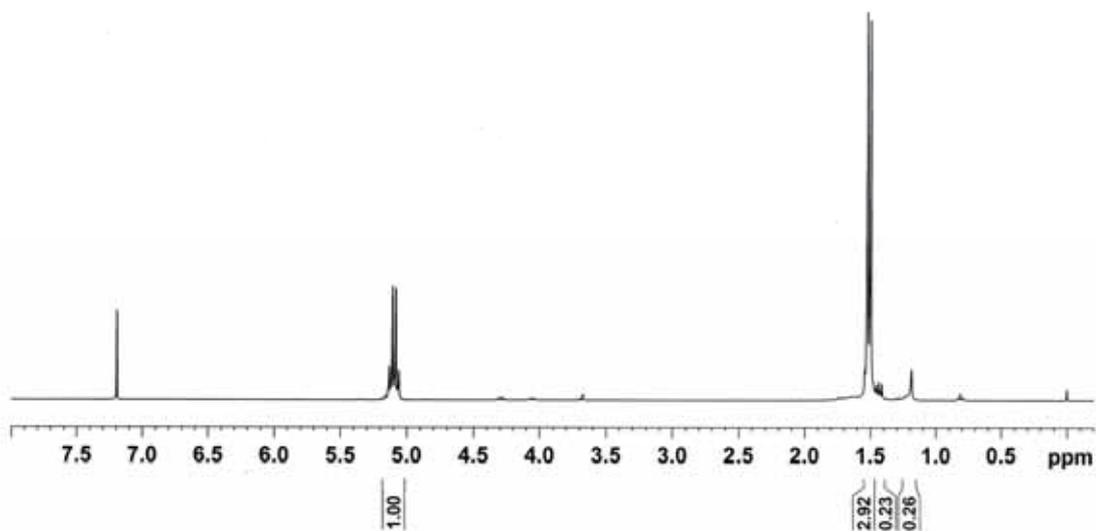
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance



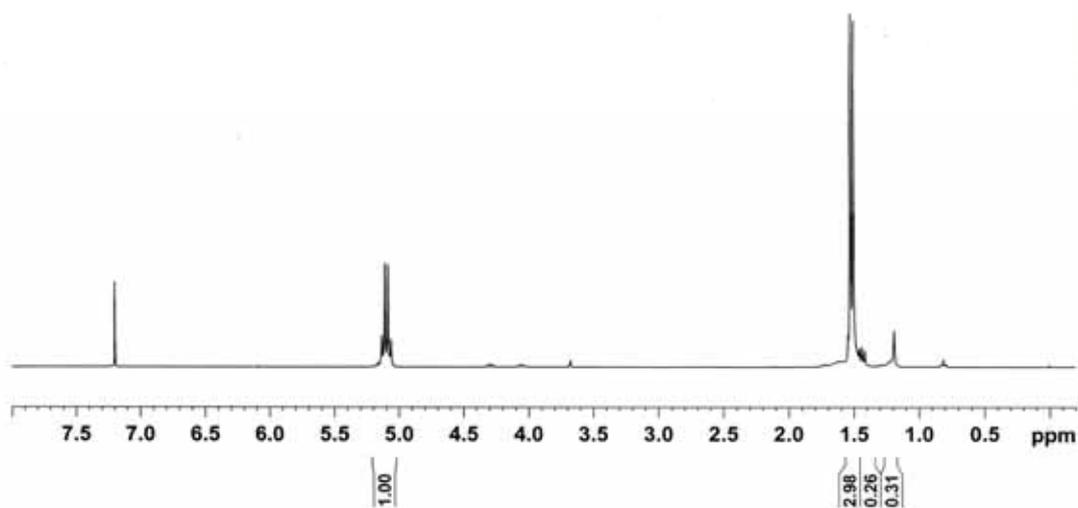
รูปที่ 52 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของกรดแลกติก



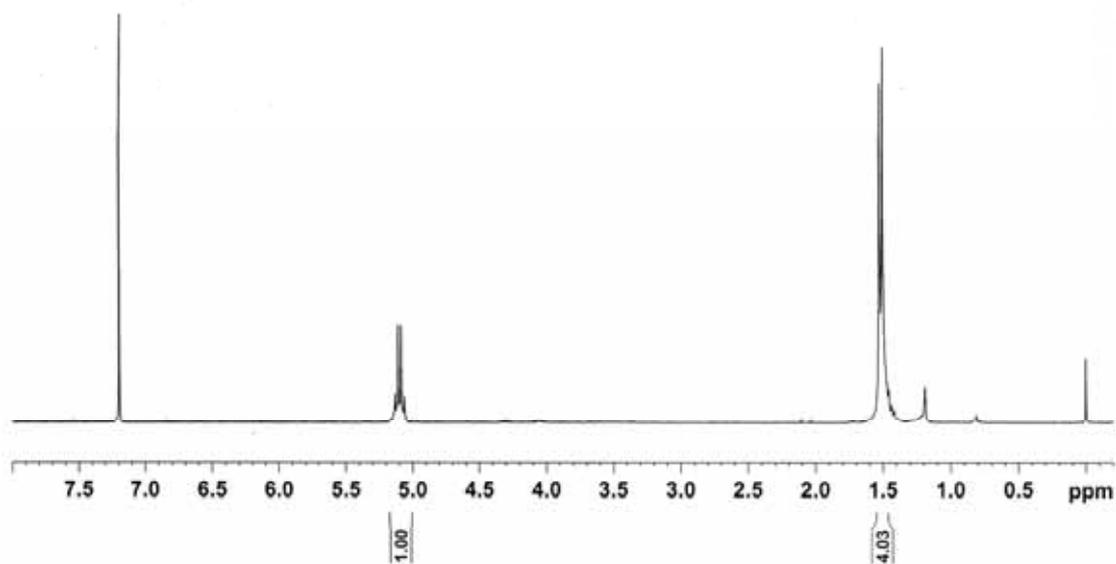
รูปที่ 53 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของแลกไทค์



รูปที่ 54 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของพอลิเอทิลไกลด์ตัวอย่าง A



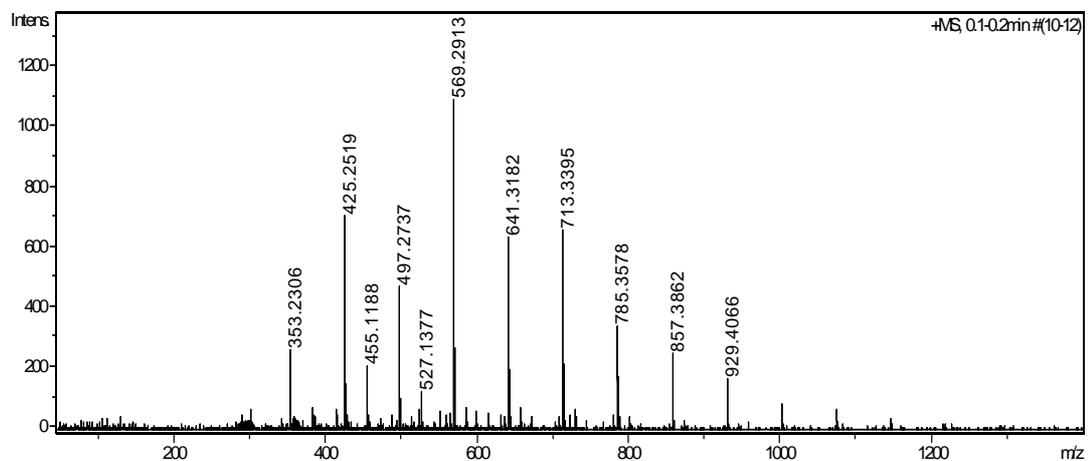
รูปที่ 55 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของพอลิเอทิลไกลด์ตัวอย่าง B



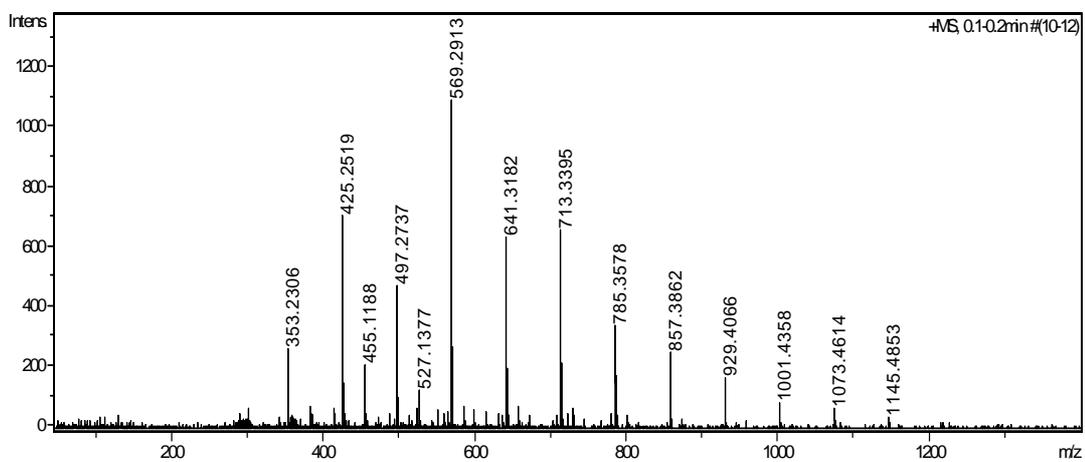
รูปที่ 56 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของพอลิเอทิลีนไกลคอลตัวอย่าง C

ภาคผนวก จ

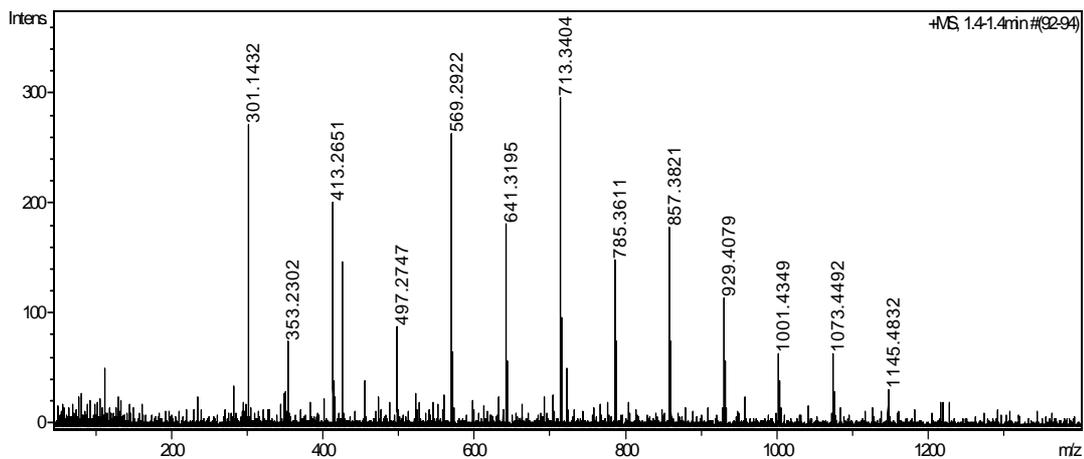
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MALDI-TOF Mass Spectrometry



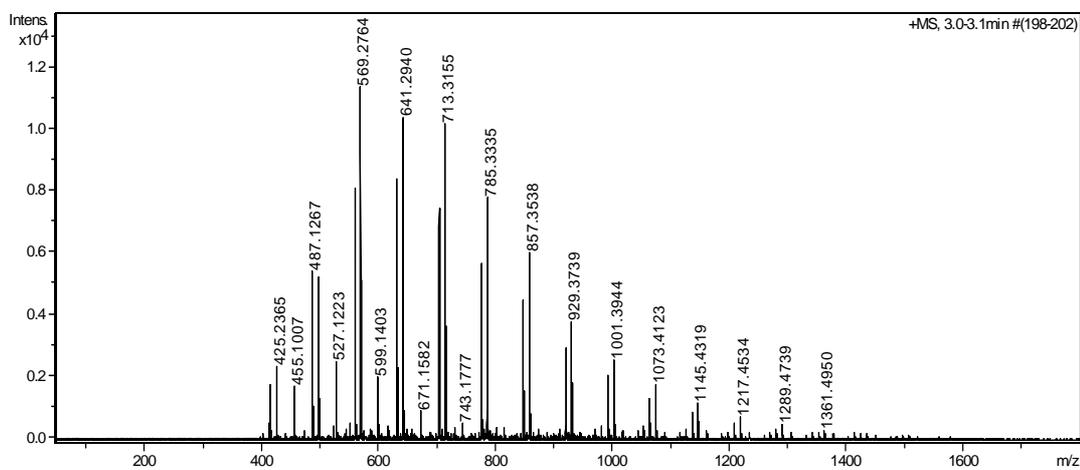
รูปที่ 57 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิแล็กไทด์ตัวอย่าง A



รูปที่ 58 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิแล็กไทด์ตัวอย่าง B



รูปที่ 59 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตตัวอย่าง D



รูปที่ 60 MALDI-TOF mass spectrum ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตตัวอย่าง H

ภาคผนวก จ

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์จากงานวิจัยฉบับนี้

The 6th International Edition of:
Romanian Conference on advanced Materials: ROCAM 2009,
25th – 28th August 2009
Transilvania University, Aula, Brasov, Romania
(Poster Presentation)

PREPARATION OF POLYLACTIDE BY RING-OPENING POLYMERIZATION OF LACTIDE

Kamolthip Boua-in^{1,2}, Nattawut Chaiyut^{1,2} and Bussarin Ksapabutr^{1,2}

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakhon Pathom, 73000, Thailand,

²Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, 10300, Thailand.

This study was about to produce polylactide (PLA) with high molecular weight via ring-opening polymerization using lactic acid. Ring-opening polymerization was accomplished using tin(II)octoate as a catalyst with addition of lauryl alcohol. The effects of reaction temperature and pressure on synthesized polylactide were investigated. As-synthesized products were characterized by ¹H-NMR, FT-IR and MALDI-TOF mass spectrometry. The results showed that as-synthesized products were very similar to PLA characteristic reported previously by other researchers. The melting temperature of as-synthesized polylactide was in the range of 130-145° C. Furthermore, as-synthesized polylactide could not be dissolved completely in many solvents. Therefore, as-synthesized polylactide could expect to be high molecular weight. In addition, soluble polylactide in THF was then characterized by GPC. The results showed that increasing temperature and reducing pressure, higher molecular weight of PLA was obtained. The highest molecular weight of soluble polylactide was about 10⁵ g/mol. Moreover, insoluble polylactide was filtered and weighed. It was found that increasing temperature and reducing pressure more residues was collected.

**7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium,
19th – 22th November 2009
Holiday Inn Chiangmai, Chiang Mai, Thailand
(Oral Presentation)**

The effects of pressure and types of catalyst on ring-opening polymerization of polylactide

Kamolthip Boua-in^{1,2}, Nattawut Chaiyut^{1,2*} and Bussarin Ksapabutr^{1,2}

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

²Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

**Corresponding author. Tel : +66-034-219363 and nchaiyut@hotmail.com*

Poly lactide (PLA) is a biopolymer that can be prepared by ring-opening polymerization of lactide. Ring-opening polymerization was accomplished using catalyst with addition of luaryl alcohol. Three different catalyst is tin(II)octoate, tin(II)chloride, and tetrabutyl orthotitanate for ring-opening polymerization. This study was about to effects of catalyst and pressure reaction on synthesized polylactide. As-synthesized products were characterized by ¹H-NMR, FT-IR and MALDI-TOF mass spectrometry. The results showed that as-synthesized products were very similar to PLA characteristic reported previously by other researchers. The melting temperature of as-synthesized polylactide was characterized by DSC. Furthermore, as-synthesized polylactide could not be dissolved completely in many solvents. Therefore, as-synthesized polylactide could expect to be high molecular weight. In addition, soluble polylactide in THF was then characterized by GPC.

Keywords: Polylactide, PLA, Biopolymer, and Ring-opening Polymerization

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล นางสาวกมลทิพย์ บัวอินทร์
ที่อยู่ 60/845 หมู่ 11 ถ.เทพารักษ์ ต.บางเมืองใหม่ อ.เมือง จ.สมุทรปราการ
รหัสไปรษณีย์ 10270

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2549 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยศิลปากร

พ.ศ. 2550 ศึกษาต่อระดับปริญญามหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ผลงานวิจัย

1. Boua-in, K.,Chaiyut, N.,Ksapabutr, B., “Preparation of polylactide by ring-opening polymerization of lactide.” The 6th International Edition of: Romanian Conference on advanced Materials, ROCAM 2009, 25 – 28 August 2009, Brasov, Romania
2. Boua-in, K.,Chaiyut, N.,Ksapabutr, B., “The effect of pressure and types of catalyst on ring-opening polymerization of polylactide.” 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, EMSES 2009, 19 – 22 November 2009, Chiang mai, Thailand