



การเตรียมพอลิแลกติกแอซิดด้วยกระบวนการควบแน่นของกรดแลกติก

โดย

นางสาวปิยธิดา เหลาหนด

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมพอลิแลกติกแอซิดด้วยกระบวนการควบแน่นของกรดแลกติก

โดย

นางสาวปิยธิดา เหลาหนด

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

POLY(LACTIC ACID) PREPARATION BY POLYCONDENSATION OF LACTIC ACID

By

Piyathida Laonud

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 “ การเตรียมพอลิแลกติก แอซิดด้วยกระบวนการควบแน่นของกรดแลกติก ” เสนอโดย นางสาวปิยธิดา เหลาหนด เป็นส่วน หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรม พอลิเมอร์

(Handwritten initials)

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ชินะตั้งกูร)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ 26 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2553

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

อาจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

(Handwritten signature) ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิมลรัตน์ ศรีจรัสสิน)

21 / พ.ค. / 2553

(Handwritten signature) กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สอาด ริยะจันทร์)

21 / พ.ค. / 2553

(Handwritten signature) กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เหมะปะบุตร)

21 / พ.ค. / 2553

(Handwritten signature) กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์)

21 / พ.ค. / 2553

50402214 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

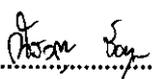
คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด/กระบวนการควบแน่น/ไบโอพอลิเมอร์

ปียริดา เหลาหนด : การเตรียมพอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการควบแน่นของกรดแลคติก. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.ณัฐฉิ ชัยยศต์. 88 หน้า.

การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerization) ของกรดแลคติก โดยใช้ไดฟีนีลอีเทอร์ (Diphenyl ether) เป็นตัวทำละลาย โดยในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้น้ำหนักโมเลกุลสูง เช่น อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณ และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) แล้วนำไปหาค่าน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) และศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ซึ่งจากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้าง และสมบัติทางความร้อนที่ดีที่สุด คือ น้ำหนักโมเลกุล 1.98×10^5 กรัมต่อโมล อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) 56 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) 150 องศาเซลเซียสและปริมาณผลึกร้อยละ 45.85 ที่สภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส เวลา 16 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) ในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะอื่นจะมีค่าประมาณ 0.49×10^5 - 2.28×10^5 กรัมต่อโมล และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะอยู่ในช่วง 47-56 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลวจะอยู่ในช่วง 123-155 องศาเซลเซียส และปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในช่วงร้อยละ 47-69

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนักศึกษา.....ปี.....เลข.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

50402214 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : POLY(LACTIC ACID)/POLYCONDENSATION/BIOPOLYMER

PIYATHIDA LAONUAD : POLY (LACTIC ACID) PREPARATION BY
POLYCONDENSATION OF LACTIC ACID. THESIS ADVISOR : NATTAWUT CHAIYUT, Ph.D.. 88
pp.

Poly(lactic acid), PLA was synthesized by direct condensation of lactic acid. Polymerizations was carried out with diphenyl ether as solvent. As synthesized PLA were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). The molecular weights were characterized by using the gel permeation chromatography (GPC). Thermal properties of polymers were determined with differential scanning calorimetry (DSC). The effects of reaction temperature, reaction time, types and amounts of the catalysts on PLA characteristics were investigated. The results from spectroscopic methods confirmed that poly(lactic acid) can be received. The optimal reaction condition for the highest molecular weight of PLA which was about 1.98×10^5 g/mol was obtained by 0.05 wt% SnCl_2 at 180°C for 16 hrs at low reaction pressure, and the good thermal properties can be obtained. In addition, molecular weight of all synthesized PLA are around $0.49 \times 10^5 - 2.28 \times 10^5$ g/mol and thermal properties, i.e. T_g of all synthesized PLA are around $47-56^\circ\text{C}$ T_m of all synthesized PLA are around $123-155^\circ\text{C}$, and %crystallinity of all synthesized PLA are around 25-69

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

Student's signature*ปิยธิดา ลาอ่อนอาด*.....

Thesis Advisor's signature*n. Nattawut*.....

กิตติกรรมประกาศ

การทำงานวิจัยในครั้งนี้ ผู้เขียนวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาให้ความรู้และให้ข้อชี้แนะช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร และผู้ช่วยศาสตราจารย์มาณพ ปานะโปย ที่กรุณาให้คำปรึกษา และคำแนะนำในด้านต่างๆ ขอขอบคุณ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติ ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนทุนการวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณ ทุก ๆ คนที่ไม่ได้กล่าวไว้ ณ ที่นี้ที่ทำให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จได้ด้วยดี

และขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และพี่ ที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุก ๆ ด้านมาจนถึงทุกวันนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัยโดยสังเขป.....	2
ประโยชน์ที่จะได้รับ.....	2
2 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	3
พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพกับสถานการณ์ปัจจุบันในระดับโลก.....	3
ปัจจัยเอื้อในการพัฒนาพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพของประเทศไทย.....	4
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับกรดแลคติก.....	4
ลักษณะโดยทั่วไป.....	4
การสังเคราะห์.....	5
การประยุกต์ใช้งานของกรดแลคติก.....	7
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับพอลิแลคติกแอซิด.....	7
ลักษณะโดยทั่วไป.....	7
การสังเคราะห์.....	8
กระบวนการเปิดวง (Ring-opening polymerization).....	8
กระบวนการควบแน่น (Polycondensation).....	10
คุณสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด.....	19
การย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด.....	23
การประยุกต์ใช้งานของพอลิแลคติกแอซิด.....	26
Life Cycle Analysis.....	28

บทที่	หน้า
2	วิธีการทดลอง 30
	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 30
	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 30
	การสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิด 31
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง..... 35
	การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)..... 35
	การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) 36
	การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคเจลเพอร์มิเอชัน โครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography, GPC) 37
	การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry, DSC)..... 38
3	ผลการทดลอง 40
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ 40
	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี... 41
	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี. 43
	การศึกษาปัจจัยต่างๆ ในการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดใ้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง 44
	อิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิด 44
	ผลต่อปริมาณของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ 45
	ผลต่อน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ 45
	ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้..... 46
	อิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิด 47
	ผลต่อปริมาณของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ 48

บทที่	หน้า
ผลต่อน้ำหนัก โมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้	48
ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้.....	49
อิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ พอลิแลกติกแอซิด	50
ผลต่อปริมาณของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้	51
ผลต่อน้ำหนัก โมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้	51
ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้.....	52
อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิด ผลต่อปริมาณของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้	53
ผลต่อน้ำหนัก โมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้	53
ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้.....	54
2 สรุปผลการทดลอง	56
บรรณานุกรม	57
ภาคผนวก	60
ภาคผนวก ก ผลการวิเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	61
ภาคผนวก ข ผลการวิเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี.....	65
ภาคผนวก ค ผลการวิเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี.....	73
ภาคผนวก ง คำนำณ.....	81
ภาคผนวก จ ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์จากงานวิจัยฉบับนี้	83

บทที่

หน้า

ประวัติผู้วิจัย

88

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิด (จากบริษัท Naturework™ Cargill Dow).....	22
2	ขั้นตอนการสลายตัวของชีวภาพของพอลิแลกติกแอซิด.....	24
3	อัตราการสลายตัวของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิแลกติกแอซิดในน้ำ ที่มีต่ออุณหภูมิ.....	25
4	สถานะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	31
5	สถานะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	31
6	สถานะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
7	สถานะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
8	อิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิแลกติกแอซิด	44
9	อิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิแลกติกแอซิด.....	47
10	อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ พอลิแลกติกแอซิด	50
11	อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ พอลิแลกติกแอซิด.....	53

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 โครงสร้างไอโซเมอร์ของกรดแลกติก.....	5
2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลกติกแอซิด	7
3 โครงสร้างไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันของแลคไทด์	9
4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดของแลคไทด์.....	9
5 กระบวนการผลิตพอลิแลกติกแอซิด โดยไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ของบริษัท Cargill Dow LLC	10
6 กลไกการทำปฏิกิริยาของ $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในปฏิกิริยาการควบแน่น โดย L คือ ลิแกนด์ เช่น คาร์บอกซิเลต คาร์บอกซิล ไฮดรอกซิล เป็นต้น	11
7 ปฏิกิริยาการเกิด Allophanate	15
8 วิธีการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง.....	18
9 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Solid State Polymerization (SSP).....	19
10 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลกติกแอซิด เมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกชนิดอื่นๆ	20
11 ความสามารถในการละลายของพอลิแลกติกแอซิดในตัวทำละลายอินทรีย์บางตัว	21
12 การเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิดกับพลาสติกที่ใช้ทำบรรจุภัณฑ์ ในเชิงพาณิชย์ต่างๆ.....	23
13 กลไกการเกิดไฮโดรไลซิสของพอลิแลกติกแอซิด	24
14 การสลายตัวทางชีวภาพของพอลิแลกติกแอซิดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	25
15 ตัวอย่างการนำพอลิแลกติกแอซิดไปประยุกต์ใช้งานด้านการแพทย์	26
16 ตัวอย่างการนำพอลิแลกติกแอซิดไปประยุกต์ใช้งานด้านสิ่งทอและผ้าที่ไม่ทอ	27
17 ตัวอย่างการนำพอลิแลกติกแอซิดไปประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์	27
18 กราฟแสดงปริมาณพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ.....	28
19 กราฟแสดงการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ.....	29
20 ภาพถ่ายการจัดชุดอุปกรณ์ทำการทดลอง	33
21 ภาพถ่ายสารที่สังเคราะห์ได้ในขวดก้นกลม.....	34
22 ภาพถ่ายตะกอนสีขาวที่เกิดขึ้น	34
23 ภาพถ่ายลักษณะของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้	35
24 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer รุ่น Vertex 70	36

ภาพที่	หน้า
25 เครื่อง NMR Spectrometer รุ่น AVANCE 300 ของบริษัท Bruker.....	37
26 เครื่อง GPC รุ่น 1100 Series ของบริษัท Hewlett Packard.....	38
27 เครื่อง Differential scanning calorimeter รุ่น Pyris 7 ของบริษัท Perkin Elmer	39
28 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerization).....	41
29 สเปกตรัม FT-IR ของกรดแลคติก และพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้.....	41
30 โครงสร้างของกรดแลคติก	42
31 โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด.....	42
32 สเปกตรัม ¹ H-NMR ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้	43
33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนัก โมเลกุล ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการ สังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด.....	45
34 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนัก โมเลกุล ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์ พอลิแลคติกแอซิด.....	48
35 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนัก โมเลกุล ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด.....	51
36 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนัก โมเลกุล ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาใน การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด.....	54
37 สเปกตรัม FT-IR ของกรดแลคติก	62
38 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl ₂ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..	62
39 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl ₂ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..	63
40 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl ₂ ร้อยละ 0.10 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..	63

ภาพที่	หน้า
68 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	79
69 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ TNBT ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.	80

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลาสติกเป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในเกือบทุกกิจกรรมในชีวิตประจำวัน พลาสติกเป็นสารพอลิเมอร์ (Polymer) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเลียมหรือน้ำมันดิบ ทั้งจากการกลั่นแยกปิโตรเลียมโดยตรง หรือนำมาผ่านกระบวนการทางเคมีอื่นก็ได้ เนื่องจากพลาสติกมีสมบัติที่หลากหลาย และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง จึงทำให้อัตราการผลิตและบริโภควัสดุชนิดนี้มีสูงมาก

แต่อย่างไรก็ตามพลาสติกที่ผลิตได้เหล่านี้ก็กำลังก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมขึ้น เนื่องจากอัตราการกำจัดพลาสติกที่ใช้แล้วไม่สอดคล้องกับอัตราการผลิตนั่นเอง เนื่องจากกระบวนการกำจัดวัสดุเหล่านี้หลังการใช้งานนั้นทำได้ยาก เพราะพลาสติกสามารถย่อยสลายได้ยากมาก หรือบางชนิดก็ไม่สามารถสลายตัวได้เลย แม้ในปัจจุบันจะมีการรณรงค์ให้นำพลาสติกบางชนิดกลับมาใช้ใหม่ โดยกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) แต่นั่นก็ยังไม่เพียงพอกับอัตราการผลิตและการบริโภค นอกจากนี้วิธีการอื่น ๆ ที่สามารถนำมาใช้เพื่อจัดการกับวัสดุเหล่านี้ เช่น การฝังกลบ การเผา ก็ก่อให้เกิดปัญหาอื่นตามมาอีก เช่น การรั่วไหลของสารพิษลงสู่แหล่งน้ำ หรือการเกิดก๊าซจากการเผาไหม้ที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อมอีกด้วย [1]

พลาสติกชีวภาพ เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางกายภาพเทียบเคียงกับพลาสติก แต่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบที่ไม่ได้มาจากปิโตรเลียม และมีสมบัติที่สำคัญคือ สามารถย่อยสลายเองได้ตามธรรมชาติ ส่วนใหญ่ผลิตจากวัตถุดิบที่เป็นพืช สถาบัน Biodegradable Products Institute ในประเทศสหรัฐอเมริกา นิยามการย่อยสลายของพลาสติกชีวภาพว่า ต้องย่อยสลายกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำภายใน 90 วันเมื่อปล่อยทิ้งไว้ในสภาวะแวดล้อมสำหรับการย่อยสลาย [2]

พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) หรือพอลิแลกไทด์ (Polylactide) เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ทางการค้าอย่างแพร่หลายในขณะนี้ โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้ข้าวโพดเป็นหลัก กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดสามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกัน คือ กระบวนการควบแน่น (Polycondensation)

และกระบวนการเปิดวง (Ring-opening polymerization) โดยใช้มอนอเมอร์เป็นกรดแลกติก หรือแลคไทด์ซึ่งมาจากแหล่งวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้

จากปัญหาข้างต้น ในงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดที่ทำการเตรียมพอลิแลกติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากสารตั้งต้นกรดแลกติกโดยกระบวนการควบแน่น เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเชิงอุตสาหกรรม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ทำการเตรียมพอลิแลกติกแอซิดหรือ PLA จากกรดแลกติก
2. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแลกติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง
3. เพื่อศึกษาสมบัติและพิกัดของพอลิแลกติกแอซิดที่เตรียมขึ้นได้

1.3 ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัยโดยสังเขป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสภาวะในการเตรียมพอลิแลกติกแอซิด เพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูง จากปฏิกิริยาควบแน่นของกรดแลกติก โดยศึกษาถึงตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลและสมบัติเชิงความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ เช่น อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพิจารณาจากน้ำหนักโมเลกุล อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับ

1. สามารถเตรียมพอลิแลกติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้
2. ทราบสภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแลกติกแอซิด
3. สามารถนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้

บทที่ 2 เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพกับสถานการณ์ปัจจุบันในระดับโลก [1]

โดยนิยาม (ISO 472:1988) แล้ว พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ พลาสติกที่ได้รับการออกแบบให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีอย่างเด่นชัดภายใต้สภาวะแวดล้อมจำเพาะ ส่งผลให้เกิดการสูญเสียสมบัติบางชนิดซึ่งอาจแตกต่างกันจากการประเมินด้วยวิธีทดสอบมาตรฐานที่เหมาะสมกับพลาสติกและการใช้งานภายใต้ช่วงเวลาที่กำหนดอันบ่งชี้ว่าเป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพหรือไม่ ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีต้องมาจากการทำงานของจุลินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ

กล่าวโดยรูปธรรม คือ พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ เนื่องจากวัตถุดิบนั้นสามารถสลายสภาพเป็นปุ๋ยหมักได้เมื่อถูกนำไปหมักในสภาวะที่เหมาะสมและกลับสู่ธรรมชาติโดยกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในที่สุด

วัตถุดิบที่สามารถนำมาผลิตเป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้น เป็นไปได้ทั้งวัตถุดิบที่มาจากมวลชีวภาพ หรือจากปิโตรเคมี ในกรณีที่มาจากมวลชีวภาพได้แก่ผลผลิตจากการเกษตรที่ให้แป้ง เช่น ข้าวเจ้า อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด และ ปาล์มน้ำมัน ฯลฯ ซึ่งจะผ่านกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล และเปลี่ยนน้ำตาลเป็นมอนอเมอร์ ซึ่งเรียกว่ากระบวนการดัดน้ำตาล) เช่น กรดแลกติก 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butane diol, BDO) กรดซักซินิก (Succinic acid) แล้วจึงผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic polymerization) ซึ่งเรียกว่ากระบวนการกลางน้ำ เป็นพอลิแลกติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) พอลิบิวทิลีนซักซินิก (Polybutylene Succinate, PBS) หรือจากแป้งเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ประเภทต่างๆ โดยตรงด้วยกระบวนการเทคโนโลยีชีวภาพ (กระบวนการดัดน้ำตาล-กลางน้ำ) เช่น พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Polyhydroxylakanoates, PHAs) ในขณะที่วัตถุดิบที่มาจากปิโตรเคมีใช้ผลิตมอนอเมอร์ประเภทต่างๆ เช่น 1,4-บิวเทนไดออล กรดซักซินิก กรดเทอเรพธาลิก (Terephthalic acid, TPA) ไดเมทิลเทอเรพธาลेट (Dimethyl terephthalate, DMT) แล้วจึงผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อแปลงให้เป็นพอลิเมอร์ต่อไป

กระบวนการปลายน้ำเป็นขั้นตอนที่นำพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพผสมกับสารเติมแต่งและขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปพลาสติกทั่วไปเพื่อให้ได้ชิ้นงานที่เหมาะสม เป็นผลิตภัณฑ์

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่รู้จักกันดี โดยเฉพาะบรรจุภัณฑ์ ภาชนะ ฯลฯ ซึ่งได้แก่ แป้งเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic, TPS) พอลิแลคติกแอซิด พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต พอลิคาร์โปแลคโตน (Polycaprolactone, PCL) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต พอลิบิวทิลีนเทอเรพทาเลต พอลิไตรเมทิลีนเทอเรพทาเลต (Polytrimethylene terephthalate, PTT) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ฯลฯ ในจำนวนนี้ที่มีการผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้แก่ แป้งเทอร์โมพลาสติก พอลิแลคติกแอซิด พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

2.2 ปัจจัยเอื้อในการพัฒนาพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพของประเทศไทย

ความจำเป็นในการใช้ผลิตภัณฑ์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยเฉพาะพลาสติก นอกจากเป็นเรื่องที่เกี่ยวกับปริมาณการใช้ที่เพิ่มขึ้นและเป็นส่วนหลักส่วนหนึ่งของขยะที่ยากต่อการจัดการแล้ว ความก้าวหน้าด้านเทคโนโลยีและนวัตกรรมทำให้การผลิตพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้รับการยอมรับว่า มีความเป็นไปได้และเป็นคลื่นอุตสาหกรรมลูกใหม่ที่จะเข้ามาเป็นทางเลือกใหม่สำหรับพลาสติกเพื่ออนาคต ในการที่จะผลิตพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้น วัตถุดิบด้านผลิตผลทางการเกษตรที่ให้แป้งเป็นหลักเป็นเงื่อนไขหลักที่ทำให้การพัฒนาพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเป็นไปได้อย่างยิ่งยืนและแข่งขันได้

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีความอุดมสมบูรณ์ไปด้วยวัตถุดิบมวลชีวภาพหรือผลผลิตจากการเกษตร ได้แก่ ข้าวเจ้า อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด เซลลูโลส ปาล์มน้ำมัน เป็นต้น โดยผลผลิตจากการเกษตรที่มีส่วนประกอบของแป้ง (คาร์โบไฮเดรต) น้ำตาล (กลูโคส) หรือเส้นใย (เซลลูโลส) เหล่านี้สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในผลิตพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เมื่อผนวกกับความแข่งขันได้ด้านราคาและความสามารถในการเพาะปลูกของประเทศไทยแล้ว จึงถือได้ว่าประเทศไทยมีข้อได้เปรียบมาก และเมื่อเทียบราคาแป้งมันสำปะหลังกับแป้งที่ทำจากพืชชนิดอื่นตามราคาตลาดโลก แป้งมันสำปะหลังจะมีราคาถูกที่สุด อีกทั้งประเทศไทยยังสามารถส่งออกผลิตภัณฑ์จากมันสำปะหลังเป็นอันดับ 1 ของโลกด้วยจึงสรุปได้ว่ามันสำปะหลังเป็นพืชที่มีความเป็นไปได้และเหมาะสมมากที่สุด

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับกรดแลคติก [2,3]

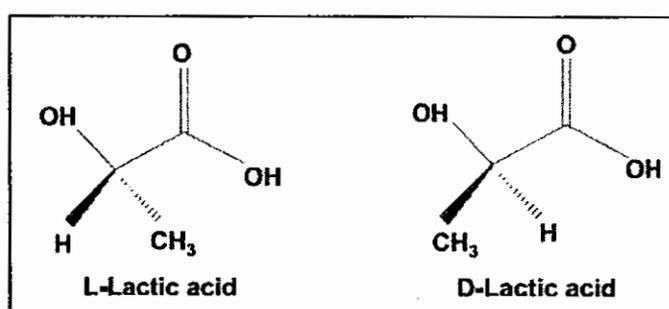
2.3.1 ลักษณะโดยทั่วไป

กรดแลคติกเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด ในปี ค.ศ. 1780 นักเคมีชาวสวีเดน สามารถสกัดกรดแลคติกจากน้ำนมได้เป็นครั้งแรก ต่อมากรดแลคติกถูกสังเคราะห์ในเชิงพาณิชย์ขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ.1881 ในสหรัฐอเมริกาประมาณร้อยละ 85 ของบรรจุภัณฑ์

ทางด้านอาหารจะผลิตมาจากกรดแลกติก กรดแลกติกสามารถผลิตได้ในระดับอุตสาหกรรมทั้งจากกระบวนการหมักของคาร์โบไฮเดรตหรือสังเคราะห์จากสารเคมี แม้ว่าการสังเคราะห์จากกระบวนการหมักมีประสิทธิภาพสูงกว่าก็ตาม

2.3.2 การสังเคราะห์

กรดแลกติก (2-hydroxy propionic acid) เป็นกรดไฮดรอกซีที่มีอะตอมของคาร์บอนที่ไม่สมมาตรกันและมีการจัดเรียงตัวเป็น 2 ลักษณะ คือ แบบ L(+) ไอโซเมอร์และแบบ D(-) ไอโซเมอร์ ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยแบบ L(+) ไอโซเมอร์ จะพบได้ในมนุษย์และสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมชนิดอื่นๆ และทั้ง D(-) ไอโซเมอร์และL(+) ไอโซเมอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากระบบของแบคทีเรีย นอกจากนี้กรดแลกติกยังสามารถสังเคราะห์ได้จากพืช สัตว์ เชื้อจุลินทรีย์ในธรรมชาติ โดยมีแหล่งที่มาจากทรัพยากรที่สามารถเกิดทดแทนได้ เช่น อะซิทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) เอทานอล (Ethanol) หรือจากสารที่มีที่มาจากถ่านหิน เช่น อะซิทิลีน (Acetylene) หรือจากน้ำมัน เช่น เอทิลีน (Ethylene) แต่การสังเคราะห์กรดแลกติกในเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่สังเคราะห์จากกระบวนการหมักของคาร์โบไฮเดรต โดยใช้ระบบโฮโมแลกติก ออร์แกนนิซึม (Homolactic organisms) เช่น การหาสายพันธุ์ที่เหมาะสมหรือการปรับปรุงสายพันธุ์ของแบคทีเรียตระกูลแลคโตบาซิลลัส (Lactobacilli) โดยตระกูลที่สามารถผลิต L(+) ไอโซเมอร์ได้มาก คือ Lactobacilli amylophilus L. bavaricus L. casei L. maltaromicus และL. salivarius ส่วนตระกูล L. delbrueckii L. jensenii หรือ L. acidophilus จะผลิต D(-) ไอโซเมอร์หรือสารผสมของ D(-) ไอโซเมอร์ และL(+) ไอโซเมอร์ โดยแบคทีเรียเหล่านี้เป็นแบบโฮโมเฟอเมทิฟ (Homofermentive) ซึ่งผลิตกรดแลกติกด้วยวิธี Embden-Meyerhof และเปลี่ยนเป็นแลกติกแอซิดได้มากถึง 1.8 โมลต่อโมลของเฮกโตส (ร้อยละ 90 ของกรดแลกติกมาจากกลูโคส) แบคทีเรียตระกูลเหล่านี้ให้คาร์บอนในปริมาณสูงจากสารตั้งต้นที่สภาวะที่ค่า pH ต่ำ อุณหภูมิประมาณ 40 องศาเซลเซียส และที่ความเข้มข้นของออกซิเจนต่ำ



ภาพที่ 1 โครงสร้างไอโซเมอร์ของกรดแลกติก [4]

การเลือกใช้คาร์โบไฮเดรตชนิดต่างๆ ในกระบวนการหมักขึ้นอยู่กับสายพันธุ์ของ Lactobacilli โดยทั่วไปใช้น้ำตาลซึ่งจะได้จากการเกษตร น้ำตาลเหล่านี้จะรวมถึง (1) กลูโคส มอลโตส และเคร็กโตสจากข้าวโพดหรือมันฝรั่ง (2) ซูโครสจากไม้ไผ่ และ (3) แล็กโตสจากเนยแข็ง ชนิดที่ผลิตจากเวย์ (Cheese whey) นอกจากนี้คาร์โบไฮเดรตแล้วแบคทีเรียเหล่านี้ยังต้องการโปรตีน และธาตุอาหารอื่นๆ อีก เช่น วิตามินบี กรดอะมิโน และนิวคลีโอไทด์ (Nucleotide) ซึ่งสามารถพบได้จากน้ำแช่ข้าวโพด (Corn steep liquor) แป้งเมล็ดฝ้าย (Cottonseed flour) หรือแป้งถั่วเหลือง ซึ่งความต้องการธาตุอาหารเหล่านี้เป็นความจำเพาะเจาะจงของแบคทีเรียแต่ละชนิด

โดยทั่วไปกระบวนการหมักในเชิงพาณิชย์ใช้กระบวนการแบบกะในการสังเคราะห์กรดแลกติก ซึ่งจะใช้เวลาประมาณ 3-6 วัน ได้กรดแลกติกในอัตรา 2 กรัมต่อbroth 1 ลิตร ต่อชั่วโมง โดยความเข้มข้นของน้ำตาลที่ใช้เป็นร้อยละ 5-10 การสังเคราะห์กรดแลกติกให้ได้ปริมาณสูงนั้นเป็นความต้องการที่สำคัญในกระบวนการผลิตใหญ่ๆ แต่การสังเคราะห์ให้ได้กรดแลกติกในปริมาณสูงนั้นๆ จะทำให้เกิดความเป็นพิษและไปยับยั้งการเจริญเติบโตของกรดแลกติก ดังนั้นเพื่อให้ประสิทธิภาพในการผลิตสูงและการเจริญเติบโตของเซลล์ยังคงอยู่ จึงต้องทำการปรับปรุงวิธีการ ทำให้เป็นกลาง (Neutralization) หรือปรับปรุงการสกัดเอาผลิตภัณฑ์ออกมา ซึ่งวิธีหลักๆ ที่ใช้ในการสกัดเอากรดแลกติกออกมาก็คือ การเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ หรือแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อทำให้กรดกลายเป็นกลางในกระบวนการหมัก ซึ่งทำให้ได้แคลเซียมแลคเตต (Calcium lactate) ที่ละลายอยู่ในสารละลายได้ จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองเพื่อแยกเอาเซลล์ของมวลชีวภาพ และส่วนอื่นๆ ที่ไม่ละลายออก และนำสารละลายที่ได้ไประเหย และตกตะกอน จากนั้นทำให้กลายเป็นกรดด้วยการเติมกรดซัลฟิวริกก็ได้กรดแลกติกบริสุทธิ์ (Crude lactic acid) ออกมา ซึ่งอัตราส่วนของปริมาณแคลเซียมซัลเฟต (Gypsum) ที่ไม่ละลายและถูกกรองออกมาต่อกรดแลกติกที่สังเคราะห์เป็น 1:1 การนำเอากรดแลกติกไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเภสัชกรรม และผลิตภัณฑ์ทางด้านอาหารที่ต้องการกรด แลกติกที่มีความบริสุทธิ์สูง จะต้องทำการแยกเอาโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตออก ซึ่งการทำให้กรดแลกติกที่ได้จากกระบวนการหมักมีความบริสุทธิ์สูงมีหลายวิธีการที่นำมาประยุกต์ใช้ แต่เดิมในทางอุตสาหกรรมจะเริ่มจากการทำปฏิกิริยากับเบสเพื่อให้เป็นกลาง จากนั้นนำไปผ่านการกรองแล้วนำมาทำให้เข้มข้นและผ่านกระบวนการทำให้เป็นกรดอีกครั้งได้แลกติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ยังมีกระบวนการที่อาศัยการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) ของกรดแลกติกกับแอลกอฮอล์แล้วนำมากลั่น และจากนั้นจึงทำไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เพื่อให้กลับมาเป็นกรดอีก โดยกระบวนการที่กล่าวมาข้างต้นสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคการแยกต่างๆ เช่น Ultrafiltration Nanofiltration Electrodialysis และกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนในการทำให้กรดแลกติกบริสุทธิ์

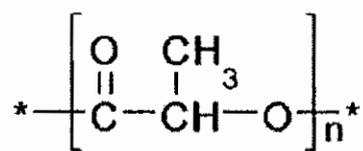
2.3.3 การประยุกต์ใช้งานของกรดแลกติก

กรดแลกติกถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในด้านเครื่องสำอาง เช่น ใช้เป็นส่วนผสมของน้ำยาทำความสะอาดผิว หรือเป็นส่วนผสมของเครื่องสำอางเพื่อทำผิวหน้าขาว เป็นต้น และยังถูกใช้เป็นตัวทำละลายอีกด้วย นอกจากนี้กรดแลกติกยังถูกใช้เป็นตัวปรับให้เป็นกรด (Acidic flavoring) ตัวควบคุมค่า pH (Buffering agent) สารให้กรด (Acidulant) ตัวยับยั้งแบคทีเรียในกระบวนการทางอาหารหลายกระบวนการ และใช้เป็นมอนอเมอร์ในการผลิตพอลิแลกติกแอซิด โดยอาจใช้กรดแลกติกเป็นมอนอเมอร์โดยตรงสำหรับการกระบวนการแบบควบแน่น หรือการเปลี่ยนกรดแลกติกให้เป็นแลคไทด์ก่อนแล้วจึงเกิดปฏิกิริยาการแบบเปิดวงแหวนเพื่อให้ได้พอลิแลคไทด์

2.4 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับพอลิแลกติกแอซิด

2.4.1 ลักษณะโดยทั่วไป [4-6]

พอลิแลกติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) หรือพอลิแลคไทด์ (Polylactide, PLA) จัดเป็นพลาสติกสังเคราะห์ชนิดเทอร์โมพลาสติกที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในการผลิตประเภทย่อยสลายได้ทางชีวภาพกลุ่มพอลิเอสเทอร์ สำหรับการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการค้าอย่างแพร่หลายในขณะนี้ โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้ข้าวโพดเป็นหลัก



ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลกติกแอซิด

พอลิแลกติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะคล้ายพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต (PET) และนอกจากนี้ยังแสดงพฤติกรรมคล้ายพอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) อีกด้วย พอลิแลกติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถเกิดผลึกเนื่องจากความร้อนได้ (Stress crystallized) และสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้โดยการใส่สารเติมแต่ง และการทำโคพอลิเมอร์ของพอลิแลกติกแอซิด นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ให้เป็นฟิล์มโปร่งใส เส้นใย หรือทำการฉีดขึ้นรูปเป็นขวดพลาสติกเช่นเดียวกับพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลตได้ และยังมีคุณสมบัติที่สามารถยึดติดกับอาหารที่ดีเยี่ยมและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้าน

บรรจุก๊าซได้อีกด้วย แม้ว่าคุณสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดดีเยี่ยมและสามารถที่นำไปใช้งานในด้านต่างๆ ได้ในเชิงพาณิชย์ แต่เนื่องจากในช่วงแรกพอลิแลคติกแอซิดมีราคาสูง (มากกว่า 2 ดอลลาร์ต่อน้ำหนักปอนด์) ทำให้ยังมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานอยู่ ปัจจุบันพอลิแลคติกแอซิดประสบความสำเร็จในการนำมาประยุกต์ใช้งานแทนพลาสติกที่มาจากปิโตรเลียมได้ในบางด้าน เช่น ด้านการแพทย์

แต่เมื่อ 20 ปีที่ผ่านมาเทคโนโลยีทางด้านพอลิเมอร์ถูกพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วและได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก กลุ่มบริษัท Cargill เป็นบริษัทที่มุ่งมั่นที่จะพัฒนากระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดเป็นอย่างมาก จนกระทั่งปี ค.ศ. 1997 บริษัท Cargill และบริษัท Dow Chemical ได้ร่วมมือกันก่อตั้งบริษัท Cargill Dow polymers LLC เพื่อผลิตกรดแลคติก และพอลิแลคติกแอซิด หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2002 บริษัทใหม่ก็เริ่มผลิตพอลิแลคติกแอซิดในเชิงพาณิชย์ขึ้น และผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ในด้านต่างๆ ก็ขยายตัวมากขึ้น

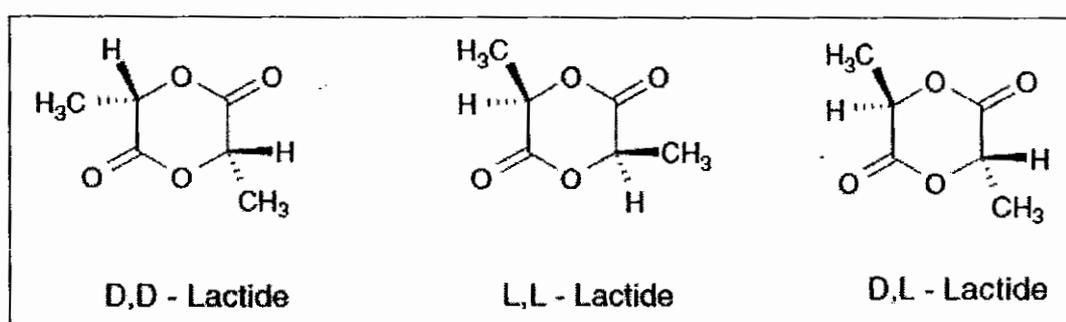
2.4.2 การสังเคราะห์

โดยทั่วไปกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด สามารถจำแนกหลักๆ ได้เป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกัน คือ กระบวนการควบแน่น (Polycondensation) และกระบวนการเปิดวง (Ring-opening polymerization) ของแลคไทด์

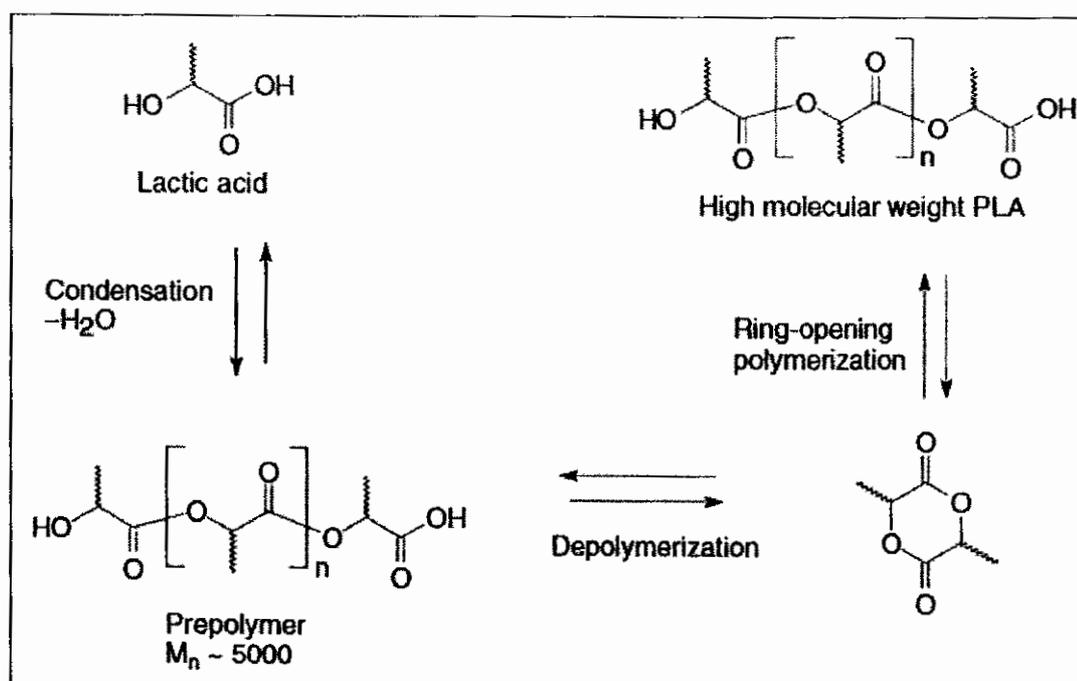
2.4.2.1 กระบวนการเปิดวง (Ring-opening polymerization) [7-8]

โดยทั่วไปจะทำการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้น้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยกระบวนการเปิดวงแหวนของแลคไทด์ Carother นักวิจัยของบริษัท Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกา เป็นคนแรกที่ศึกษากระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้น้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรก จะทำให้เกิดแลคไทด์ซึ่งเป็นสาร ตัวกลาง (Intermediate) ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวเป็นวงของกรดแลคติกเมื่อมีการระเหยน้ำที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาควบแน่นของกรดแลคติกออกในกระบวนการ โอลิโกเมอไรเซชัน (Oligomerization) ซึ่งกรดแลคติกทั้งแบบ L(+) ไอโซเมอร์ D(-) ไอโซเมอร์ หรือสารผสมของทั้ง 2 ไอโซเมอร์เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแล้วจะเกิดเป็น โอลิโกเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิด จากนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิดดีโพลิเมอไรซ์ (Depolymerized) ด้วยปฏิกิริยาการเกิดทรานเอสเตอริฟิเคชันภายใน (Internal Transesterification) เช่น ปฏิกิริยา Back-biting เพื่อให้เกิดแลคไทด์ ซึ่งปฏิกิริยาดีโพลิเมอไรเซชัน (Depolymerization) นี้จะทำให้เกิดแลคไทด์ที่มีโครงสร้างต่างกัน 3 แบบ คือ L-แลคไทด์, D-แลคไทด์ และ meso-แลคไทด์ (DL-แลคไทด์) แสดงดังภาพที่ 3 จากนั้นขั้นตอนที่สอง จะเปลี่ยน L-แลคไทด์, D-แลคไทด์ หรือ meso-แลคไทด์ (เกิดจาก L(+)) ไอโซเมอร์ และ D(-) ไอโซเมอร์ในอัตราส่วน 50:50 ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ให้เป็นพอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปิดวงแสดงดังภาพที่ 4 ซึ่งการทำปฏิกิริยาเปิดวงสามารถทำได้ทั้งแบบหลอม (Melt Solution) แบบบัลค์ (Bulk Solution) หรือแบบอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (Emulsion Polymerization) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มในการปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน การเลือกใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Initiator หรือ Coinitiator ในปฏิกิริยาเปิดวงจะส่งผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้หลายรูปแบบ เช่น Coordination/insertion Anionic Cationic Zwitterionic Active hydrogen หรือ Free-radical

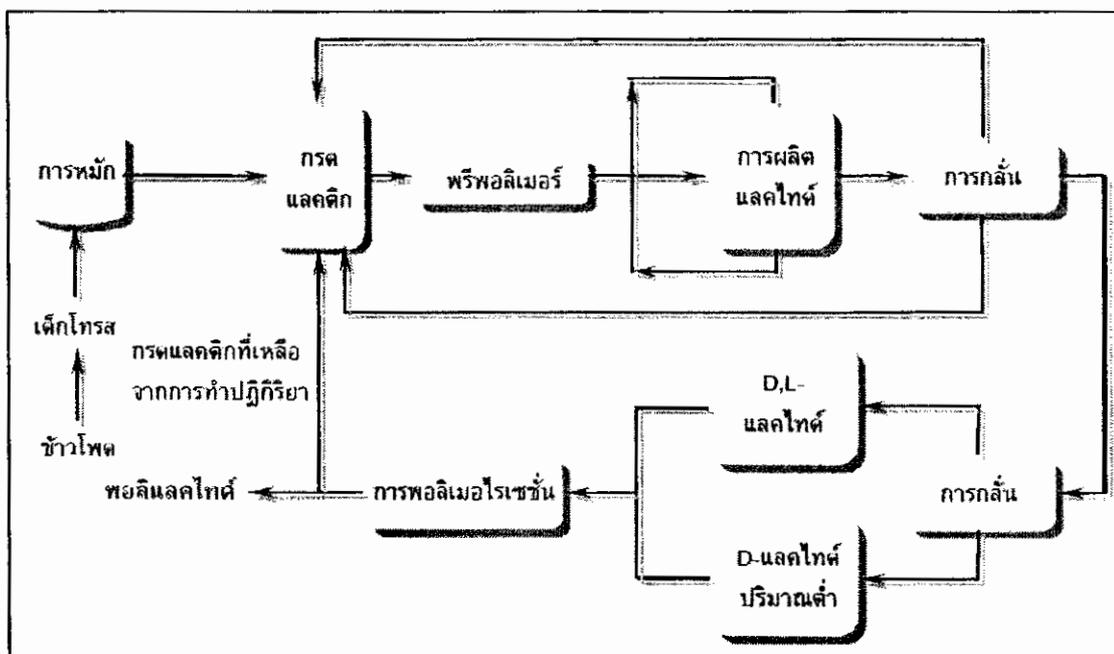


ภาพที่ 3 โครงสร้างไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันของแลคไทด์ [9]



ภาพที่ 4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดของแลคไทด์

ในปี ค.ศ. 1987 บริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นหนึ่งในบริษัทผู้ผลิตพอลิแลคติกแอซิดได้เริ่มทำการวิจัยเพื่อผลิตกรดแลคติก แลคโทด์ และพอลิแลคติกแอซิด และในปี 1992 ได้เริ่มการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบ จากนั้น ในปี 1997 ได้ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา แล้วสร้างบริษัท Cargill Dow LLC ขึ้นมา เพื่อทำการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตพอลิแลคติกแอซิด แสดงดังภาพที่ 5 อย่างไรก็ตาม ข้อเสียของการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการนี้ คือ ขั้นตอนในการผลิตยุ่งยาก ซับซ้อน และต้นทุนในการผลิตสูง เนื่องจากกระบวนการมีหลายขั้นตอน และต้องทำให้แลคโทด์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน จึงได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง



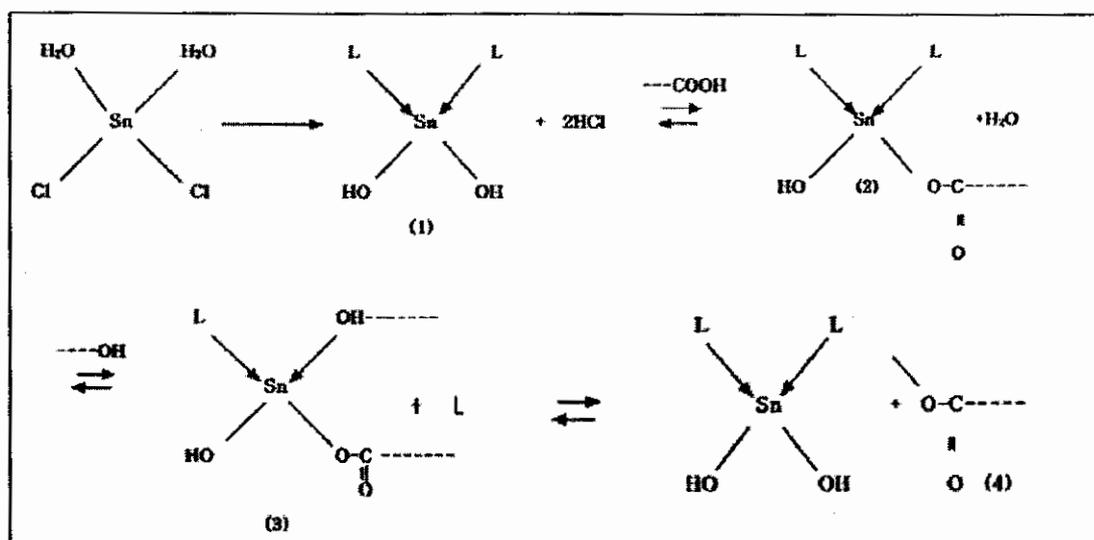
ภาพที่ 5 กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิด โดยไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ของบริษัท Cargill Dow LLC [7]

2.4.2.2 กระบวนการควบแน่น (Polycondensation) [2, 9]

โครงสร้างทางเคมีของกรดแลคติกประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) และหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาควบแน่นกลายเป็นพอลิเอสเตอร์ได้ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและมีการลดความดัน แต่พอลิเมอร์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ เพราะการกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งของกระบวนการควบแน่นออกจากระบบด้วย เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเร็วขึ้น ซึ่งการกำจัดน้ำออกจากของผสมในระบบนั้นเป็นเรื่องที่ทำได้ยาก แต่การ

สังเคราะห์ด้วยกระบวนการควบแน่นเป็นวิธีที่ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำที่สุดจึงมีผู้ที่พยายามศึกษาวิธีการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยวิธีนี้อยู่ และในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้น้ำหนักโมเลกุลสูงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มดีบุก (Tin-based catalysts) เช่น Tin(II หรือ IV) chloride และ Tin(II) bis-2-ethylhexanoic acid (Stannous octoate หรือ Tin octate) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ละลายได้ดีในแลกไทด์ และ โอลิโกเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิด มีความเป็นพิษต่ำ รวมถึงได้รับการรับรองจาก FDA (Food and Drug Administration) [5]

Seong Ihl Woo และ Ki Woong Kim [10] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดโดยการควบแน่นของกรดแลคติกในเฟสของการเตรียมพอลิเมอร์แบบสารละลาย (Solution Polymerization) ซึ่งในระหว่างการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันปริมาณน้ำในสารละลายจะส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ในงานวิจัยจึงได้กำจัดน้ำในระบบออกโดยใช้ Molecular sieve เป็นตัวทำให้แห้ง (Drying agent) เพื่อลดปริมาณของน้ำในตัวทำละลายอินทรีย์ และนอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด ซึ่งพบว่าเมื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดก็จะมากขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ Tin(II) chloride dehydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งได้เสนอกลไกในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไว้ดังภาพที่ 6 ซึ่งพอลิแลคติกแอซิดที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย โดยความหนืด (\bar{M}_v) สูงถึง 33,000 กรัมต่อโมล



ภาพที่ 6 กลไกการทำปฏิกิริยาของ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในปฏิกิริยาการควบแน่น โดย L คือ ลิแกนด์ เช่น คาร์บอซัลเฟต คาร์บอซัลไฮไดรด์ ไฮดรอกซิด เป็นต้น [10]

Slawomir Dutkiewicz และคณะ [11] ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้ได้ น้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยกระบวนการควบแน่น โดยวิธีการเตรียมพอลิเมอร์แบบสารละลายซึ่งใช้ Stannous chloride anhydrous และ Metallic tin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน คือ o-Dichlorobenzene p-Xylene o-Chlorotoluene และ ไดฟีนิลอีเทอร์ จากการทดลองพบว่า พอลิเมอร์ ที่ได้จากการใช้ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลายมีน้ำหนัก โมเลกุลสูงที่สุด และยังมีคุณสมบัติที่สามารถขึ้นรูปเป็นเส้นใยได้ และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่ควรเกิน 140 องศาเซลเซียส เนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงๆ อาจทำให้เกิดปฏิกิริยา Racemisation ได้

Z.-Q. Lei, S.-F. Wang และ Y.-B. Bai [12] ยังได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ พอลิแลคติกแอซิดผ่านกระบวนการควบแน่นของกรดแลคติก โดยใช้ ϵ -caprolactam และ Tin(II) chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการเกิดพอลิเมอร์ไซเคชันแบบหลอมเหลว (Melt Polymerization) ซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนัก โมเลกุลและความบริสุทธิ์สูงในเวลาสั้นๆ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณของ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ ϵ -caprolactam ที่มีผลต่อการ เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไซเคชันภายใต้สภาวะ 180 องศาเซลเซียส ความดัน 0.015 MPa ทำปฏิกิริยาเป็น เวลา 10 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไซเคชันเกิดขึ้นโดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คำนำนหนัก โมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\bar{M}_w) ของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าเป็น 3,000 กรัมต่อโมล และเมื่อเติม ตัวเร่งปฏิกิริยา Tin(II) chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เพียงแค่อ้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก ค่า (\bar{M}_w) ของพอลิ เมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 8,000 กรัมต่อโมล และมีปริมาณพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 53.3 และเมื่อมี การเติม ϵ -caprolactam ลงไปอีกร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก ค่า (\bar{M}_w) ของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีค่า เพิ่มขึ้นจาก 8,000 เป็น 25,400 กรัมต่อโมล และมีปริมาณพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 53.3 เป็นร้อย ละ 70.6 ภายใต้สภาวะในการทำปฏิกิริยาเดียวกัน และเมื่อทำการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิ เมอร์ไซเคชันพบว่าปริมาณของพอลิแลคติกแอซิดในระบบที่มีการใช้ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ ϵ -Caprolactam เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 89 และมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุด คือ 50,000 กรัมต่อโมล เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 16 ชั่วโมง

Kazuhiko Takeuchi และคณะ [13] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด โดย การใช้แผ่นสี่ของคลื่นไมโครเวฟช่วยในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไซเคชันแบบควบแน่นของกรด แลคติก เพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาควบแน่นให้เกิดในเวลาอันสั้น โดยทำการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่ง ปฏิกิริยา และสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาที่มีค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งจากการ ทดลองพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มดีบุก เช่น Tin(II) chloride (SnCl_2) Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) Dibutyl tin(IV) chloride (Bu_2SnCl_2) และการลดความดันในระบบจะทำให้ได้พอลิเมอร์

ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 10,000 กรัมต่อโมล โดยในระบบของ Binary catalyst คือ $\text{SnCl}_4/p\text{-TsOH}$ จะให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด (\overline{M}_w) คือ 16,000 กรัมต่อโมล ภายในเวลาเพียง 30 นาที ภายใต้ความดันประมาณ 30 มิลลิเมตรปรอท

Otera และคณะ [14] กล่าวว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก Distannoxane มีประสิทธิภาพในการช่วยทำปฏิกิริยา Dehydropolycondensation ของกรดแลกติก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวก Distannoxane นี้จะประกอบไปด้วยส่วนที่มีขั้ว เนื่องจาก หมู่อัลคิล (Alkyl) และหมู่บัลคิล (Bulky) จัดเรียงตัวอยู่รอบๆ อะตอมของดีบุกทำให้มันสามารถทำหน้าที่เป็นตัวจับกับน้ำที่เกิดจากกระบวนการควบแน่นได้ (Water-tolerant catalyst) J-S Yoon และคณะ [14] ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งมีการใช้ L(+) ไอโซเมอร์ของกรดแลกติกเป็นมอนอเมอร์ และใช้ Titanium(IV) butoxide (TNBT) เป็นตัวช่วยในการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เวลาในขั้น Decompression Esterification และ Polycondensation ที่แตกต่างกัน เขาพบว่าในระหว่างขั้น Decompression ของปฏิกิริยานั้น ความดันจะส่งผลต่อค่าน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิแลกติกแอซิดที่ได้ ซึ่งจะควบคุมไว้ที่ 1 Torr และเมื่อให้เวลาในการเกิดขั้น Decompression นานขึ้นจาก 3 เป็น 7 ชั่วโมง จะทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นจาก 30,000 กรัมต่อโมลเป็น 130,000 กรัมต่อโมล ซึ่งเป็นน้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุดในการทดลอง และจะได้พอลิแลกติกแอซิดที่มีปริมาณ D(-) ไอโซเมอร์ของกรดแลกติกร้อยละ 12.9 โดยน้ำหนัก แต่ถ้าใช้เวลาในขั้นเอสเตอริฟิเคชันจาก 3 เป็น 7 ชั่วโมงก็จะทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มจาก 30,000 กรัมต่อโมล เป็น 120,000 กรัมต่อโมลด้วย

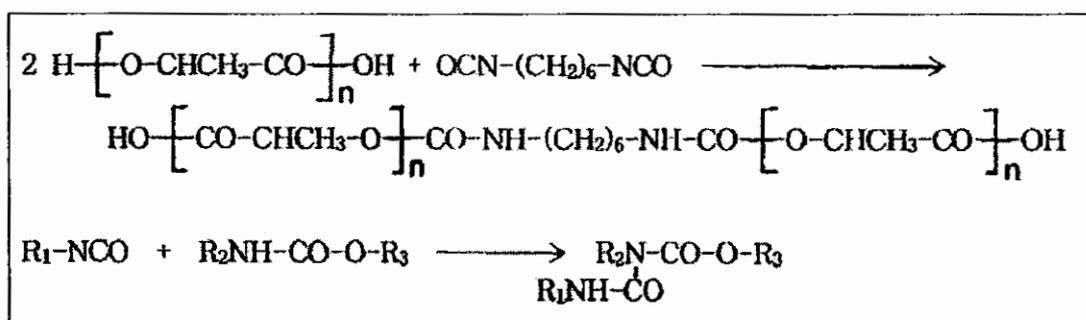
ปัทิตตา เปลี่ยนประเสริฐ และคณะ [15] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดด้วยกระบวนการควบแน่น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ TNBT และ SnCl_4 จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ คือ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาค่าๆ พอลิเมอร์ที่ได้จากการใช้ TNBT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ซึ่งมีค่าประมาณ 8,000 กรัมต่อโมล แต่เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปมากกว่า 35 ชั่วโมง พอลิเมอร์ที่ได้จากการใช้ SnCl_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ซึ่งมีค่าประมาณ 18,000 กรัมต่อโมล

อย่างไรก็ตามมีวิธีการที่จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นได้โดยการเติม Coupling agents หรือ Esterification-promoting adjuvants ซึ่ง Coupling agents ไปทำหน้าที่เชื่อมระหว่างสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยๆ เข้าด้วยกัน เนื่องจากปฏิกิริยา Self-condensation ของกรดแลกติก ซึ่งเป็นผลมาจากการเข้าทำปฏิกิริยาของหมู่ปลายไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิล ในจำนวนเท่าๆ กัน ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น Chain-coupling agents ที่เติมลงไป จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ปลายของไฮดรอกซิล และคาร์บอกซิลด้วย Multi-functional co-monomer ทำให้พอลิแลกติกแอซิดถูกคัดแปลงหมู่ปลายทั้งหมด การเติมสาร Bi/Multi-functional hydroxyl

compounds เช่น 2-Butene 1,4-Diol, glycerol หรือ 1,4-Butanediol ลงไปในปริมาณเล็กน้อย ทำให้ได้ Hydroxyl terminated PLA ในทำนองเดียวกันการสังเคราะห์ Carboxyl terminated PLA ทำได้โดยใช้สารจำพวกกรดมาเลอิก กรดซัคซินิก กรดอะโดพิค หรือกรดอิตะโคมิก นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังสามารถเกิด Post-reacted ได้กับ Acid anhydrides เช่น มาเลอิก หรือกรดซัคซินิกเพื่อเปลี่ยนหมู่ปลายไฮดรอกซิลให้กลายเป็นหมู่ปลายคาร์บอกซิล การทำปฏิกิริยาของ Bi/multi functional PLA กับ Coupling agent ที่เหมาะสม เช่น Di/polyacids หรือไอโซไซยานเนตเพื่อสังเคราะห์ Copolyester และ Poly(lactic acid-co-urethane) ตามลำดับ ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยาวมากขึ้น พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการนี้มักเรียกว่า พอลิแลคติกแอซิด ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการนี้เริ่มต้นจากการใช้กรดแลคติกโดยตรงจนได้พอลิเมอร์ในขั้นตอนสุดท้าย

เมื่อเติม Esterification-promoting adjuvants และ Chain-extending agents ลงไปในพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากกระบวนการควบแน่นของกรดแลคติก สามารถทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้มีค่ามากขึ้น ซึ่งตัวอย่างของ Esterification-promoting adjuvants ได้แก่ Bis(trichloromethyl) carbonate Carbonyl diimidazole และ Dicyclohexylcarbodiimide ซึ่ง Adjuvants เหล่านี้ทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องทำให้เป็นกลางหรือทำการกำจัดออก เช่น Bis(trichloromethyl) carbonate ทำให้เกิดกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) ซึ่งสามารถทำให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวได้ หรือ Dicyclohexylcarbodiimide สามารถทำให้อยู่ในรูปของ Dicyclohexylurea ซึ่งไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและไม่ละลายในสารละลายทำให้สามารถกรองออกได้ในขั้นตอนสุดท้าย ซึ่งเป็นข้อดีของการใช้ Esterification-promoting adjuvants ซึ่งจะทำได้พอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยไม่มีกากของโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยา และโอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ข้อเสีย คือ ทำให้มีราคาสูงขึ้น เนื่องจากมีขั้นตอนในการทำปฏิกิริยามากขึ้น มีการใช้ตัวทำละลายที่เป็นอันตรายและสามารถติดไฟได้ ไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็น โคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน และการใช้ Chain-extending agents ประหยัดมากกว่าการใช้ Esterification-promoting adjuvants เนื่องจากใช้ในปริมาณที่น้อยกว่าและไม่ต้องการแยก Chain-extending agent ออก นอกจากนี้การใช้ Chain-extending agents ยังสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ และสามารถจัดเรียงตัวเป็น โคพอลิเมอร์กับหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน ได้ แต่ข้อเสียคือ พอลิเมอร์สุดท้ายที่ได้ยังคงมี Chain-extending agents ที่ไม่ทำปฏิกิริยา กากของโลหะ หรือตัว Chain-extending agents ที่ไม่สามารถเกิดการสลายตัวทางชีวภาพได้ ซึ่งตัวอย่างของ Chain-extending agents คือ Isocyanates Acid chlorides Anhydrides Epoxides Thiirane และ Azoline และข้อเสียของการใช้ไอโซไซยานเนตเป็น Chain-extending agents คือความเป็นพิษและสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกับมอนอเมอร์ไอโซไซยานเนตได้

Seong Ihl Woo. และคณะ [16] ได้ทำการวิจัยศึกษาการสังเคราะห์ พอลิแลกติก แอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลโดยการใช้กรดแลกติกเป็นมอนอเมอร์ และใช้เฮกซะเมทธิลีน ไดไอโซไซยานต (Hexamethylene diisocyanate, HDI) เป็นตัว Chain extender เพื่อทำหน้าที่ในการเชื่อม หมู่ปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์ (OH) โดยในงานวิจัยได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ Zinc acetate Dibutyltin oxide (DBTO) และ Antimony trioxide (Sb_2O_3) และจากการศึกษาพบว่า Sb_2O_3 จะทำให้ได้พอลิแลกติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด คือ (\bar{M}_n) เป็น 7,000 กรัมต่อโมล และ (\bar{M}_w) เป็น 11,000 กรัมต่อโมล และเมื่อมีการเติมตัว Chain extender ลงไปในระบบที่มี Antimony trioxide (Sb_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกติกแอซิด (\bar{M}_n) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 33,000 กรัมต่อโมล และ (\bar{M}_w) 76,000 กรัมต่อโมล แต่ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ก็มีค่าสูงขึ้นด้วย เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงมาก โดยจะเกิดปฏิกิริยา Allophanate ขึ้น คือ หมู่ NCO ของตัว Chain extender จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิก หรือ หมู่ยูรีเทนทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบกิ่งขึ้น และยังส่งผลให้อัตราเร็วในการเกิดผลึกช้าลงด้วย แสดงดังภาพที่ 7 และเมื่อให้เวลาในการทำ Chain extending มากขึ้น ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 7 ปฏิกิริยาการเกิด Allophanate

Jie Ren และคณะ [17] ทำการศึกษาผลของการเติม Chain-extending agents คือ Toluene diisocyanate (TDI) ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุล และสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่ได้กระบวนการควบแน่นของกรดแลกติก ซึ่งจากการทดลองพบว่า การเติมโทลูอิน ไดไอโซไซยานต (Toluene Diisocyanate, TDI) ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงในเวลาที่ย่นลง และในอุณหภูมิที่ต่ำลงอีกด้วย ซึ่งการใช้เวลา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำลงจะเป็นการช่วยป้องกันการเกิดการสลายตัวของความร้อน และการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง หรืออาจกล่าวได้ว่าการเติม Chain-extending agents เป็นการเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์ได้

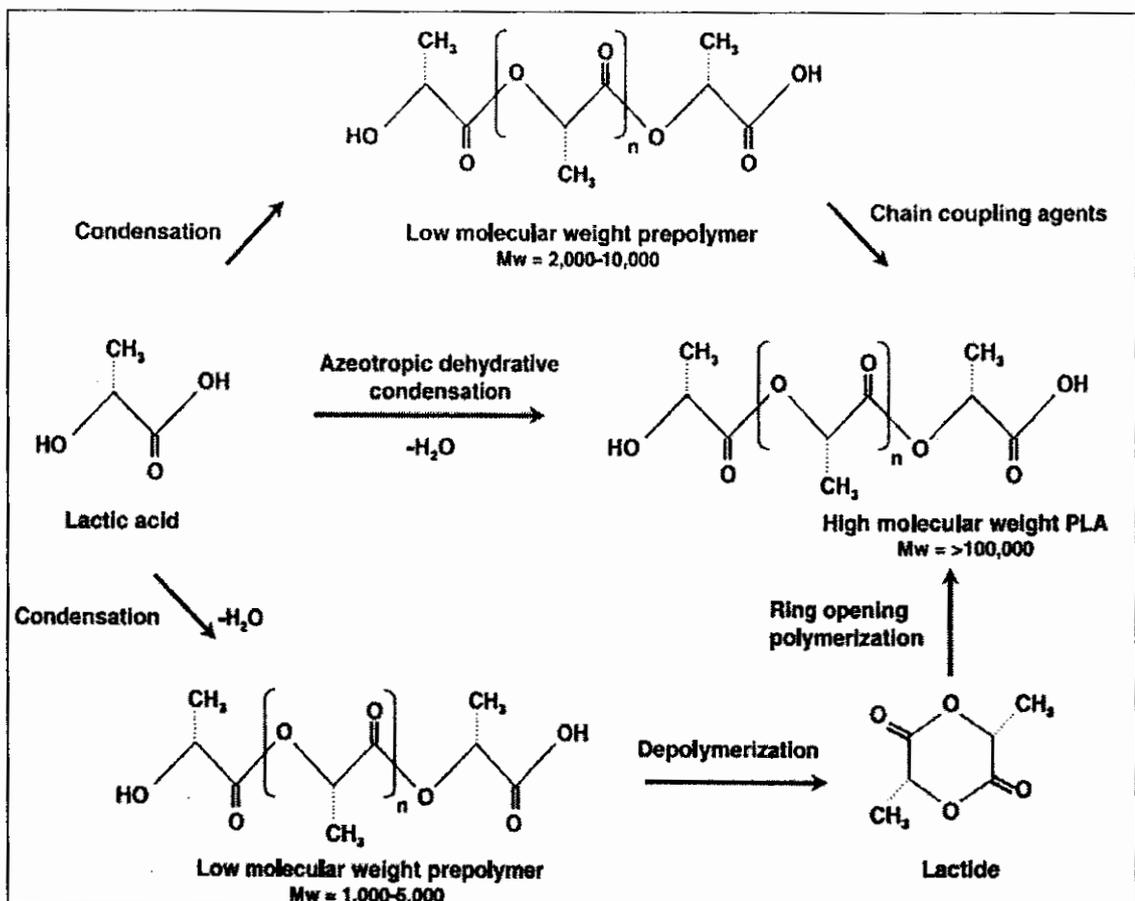
Bo-Hsin Li และ Ming-Chien Yang [18] ทำการปรับปรุงสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิด โดยการเติม 4,4-methylene diphenyl diisocyanate (MDI) เป็นตัว Chain-extending agents จากการทดลองพบว่า การเติม 4,4-methylene diphenyl diisocyanate (MDI) ลงในพอลิแลคติกแอซิดในสัดส่วนร้อยละ 0.125 ทำให้สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่ดีที่สุด โดยอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์เพิ่มจาก 55 องศาเซลเซียส เป็น 64 องศาเซลเซียส และค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) ของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจาก 4.9 เป็น 5.8 MPa นอกจากนี้การเติม MDI ในปริมาณที่มากขึ้นยังทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความเป็น Hydrophilicity มากขึ้น และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพมากขึ้นอีกด้วย

J. Kylma และคณะ [19] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดผ่านกระบวนการควบแน่น โดยใช้ 2,2-bis(2-oxazoline) (BOX) และ 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) เป็น Chain-extending agents ซึ่งจากการทดลองพบว่า 2,2-bis(2-oxazoline) (BOX) มีประสิทธิภาพที่ดีทั้งในการทำหน้าที่เป็น Chain-extending agents และเป็น Acid value reducer (AV reducer) โดยในระบบผสมที่มีการเติมทั้ง 2,2-bis(2-oxazoline) (BOX) และ 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) พบว่าพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุล (M_n) สูงถึง 200,000 กรัมต่อโมล และมีสมบัติเชิงกลที่ดีอีกด้วย นอกจากนี้ในระบบที่มีการเติม 2,2-bis(2-oxazoline) (BOX) ยังทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรต่อความร้อนอีกด้วย ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าการเติม Chain-extending agents ที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการควบแน่นทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และมีค่า Acid value (AV) ที่ต่ำลง ซึ่งสารประกอบ Diisocyanate จะประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้นเมื่อพอลิเมอร์มีค่า AV ที่ต่ำ ทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลดลง พอลิเมอร์ที่ได้ก็就会有ความเสถียรทางความร้อนมากขึ้น

Jukka Tuominen และคณะ [20] ศึกษาลำดับ และปริมาณการเติมตัว Chain-extending agents ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาการควบแน่น โดยใช้ 2,2-bis(2-oxazoline) (BOX) และ 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) เป็น Chain-extending agents จากการทดลองพบว่าทั้งลำดับ และปริมาณการเติมตัว Chain-extending agents จะส่งผลต่อความเป็นกิ่งของพอลิเมอร์ที่ได้ โดยการเติม 1,6-hexamethylene diisocyanate (HMDI) ก่อน 2,2-bis(2-oxazoline) (BOX) จะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความเป็นกิ่งมากกว่าการเติมลงไปพร้อมกันทั้ง 2 ตัว ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดกิ่ง (Branching) และปฏิกิริยาการเชื่อมโยง (Crosslinking) เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงของการทำปฏิกิริยาของ Chain-extending agents

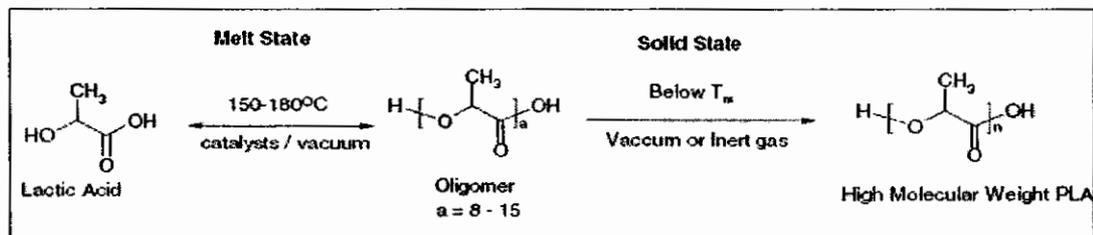
เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการควบแน่นเป็นวิธีที่ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ จึงได้มีนักวิจัยหลายคนพยายามที่ปรับปรุง และพัฒนากระบวนการผลิตให้ได้

น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น โดยกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นให้หมดไปด้วยวิธี Azeotropic Condensation Polymerization แสดงดังภาพที่ 8 ซึ่งทำการปรับสมดุลระหว่างมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ในตัวทำละลายอินทรีย์ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยไม่ต้องเติม Chain extender หรือ Adjuvants แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้ไม่บริสุทธิ์ และยังก่อให้เกิดปัญหาหลาย เช่น ความไม่ต้องการให้เกิดการสลายตัว ควบคุมอัตราการเกิดไฮโดรไลซิสไม่ได้ และในกรณีที่น่าไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจก่อให้เกิดอันตราย และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ตกตะกอนและกรองออกได้โดยการเติมกรดแก่ เช่น กรดซัลฟิวริก Ajioka และคณะ ได้ทำการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยวิธี One-step Azeotropic Condensation Polymerization ของกรดแลคติกด้วยตัวทำละลาย Azeotropic ที่เหมาะสมในกระบวนการมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวและสารอินทรีย์ที่มีจุดเดือดต่ำ น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงถูกดึงออก ในขณะที่ตัวทำละลายถูกทำให้แห้งแล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อุณหภูมิที่ใช้ควรต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์เพื่อป้องกันการเกิด Racemisation และดีพอลิเมอร์ไรเซชันซึ่งจะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 300,000 กรัมต่อ โมล



ภาพที่ 8 วิธีการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง [4]

แต่เมื่อไม่นานมานี้การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีความก้าวหน้ามากขึ้น เนื่องจากมีการนำกระบวนการ Melt/solid Polycondensation (SSP) มาใช้เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น โดยกระบวนการนี้เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่พรีพอลิเมอร์กิ่งผลึกในสถานะของแข็ง (มีความสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลน้อยๆ) ที่มีลักษณะเป็นผง เม็ด ชิป หรือเส้นใย จนถึงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว ในขณะที่เดียวกันก็ทำการดึงผลิตภัณฑ์ข้างเคียงออกจากผิวหน้าของวัสดุแต่ละอัน โดยการระเหยภายใต้การลดความดันหรือมีการใช้ตัวพา แสดงดังภาพที่ 9 ประโยชน์ของวิธีการนี้คือ ใช้อุณหภูมิในกระบวนการต่ำในขณะที่สามารถควบคุมปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น การสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) การสลายตัวโดยการเกิดไฮโดรไลซิส และการสลายตัวโดยการเกิดออกซิเดชันอันส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีและการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ แต่การสังเคราะห์ด้วยวิธีก็ยังใช้ต้นทุนในการผลิตสูงอยู่ จึงไม่เป็นที่นิยม



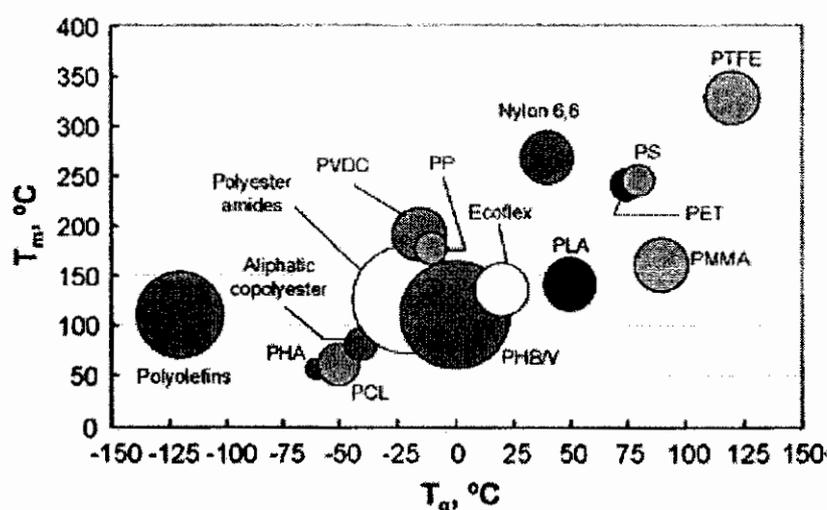
ภาพที่ 9 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Solid State Polymerization (SSP) [9]

S.-I. Moon และคณะ [21] ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการ Melt/solid Polycondensation ของกรดแลคติก โดยใช้ Tin chloride dihydrate/*p*-toluenesulfonic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนแรกจะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 20,000 กรัมต่อโมล จากกระบวนการ Melt-Polycondensation จากนั้นนำไปทำให้เป็นผลึกโดยการ Heat-treatment ที่อุณหภูมิประมาณ 105 องศาเซลเซียส แล้วนำไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 140 – 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 – 30 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาควบแน่นซึ่งจะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 500,000 กรัมต่อโมล ในเวลาอันสั้น

2.4.3 คุณสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด [9]

พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะใส มีความแวววาวสูง มีความสามารถในการขึ้นรูปที่ดี มีความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (ผ่าน

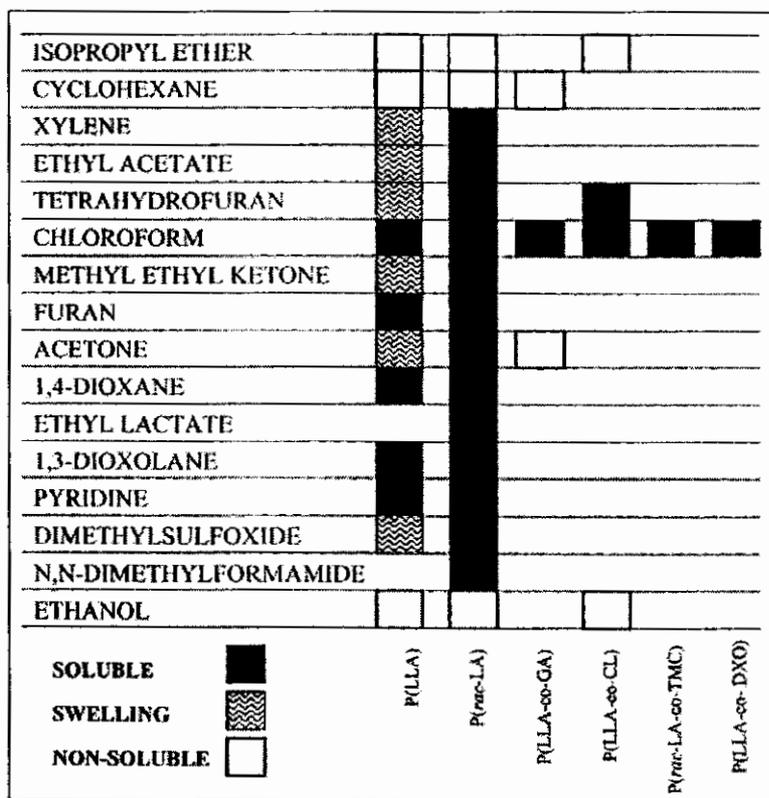
กระบวนการไฮโดรไลซิส) สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของมันมีความหลากหลาย เนื่องจากการจัดเรียงตัวของหมู่เมทิลที่อยู่บนอะตอมของอัลฟาคาร์บอน ซึ่งโครงสร้างลักษณะเช่นนี้ในกรดแลกติกทำให้เกิดไอโซเมอร์ของกรดแลกติกที่แตกต่างกัน คือ L-ไอโซเมอร์ D-ไอโซเมอร์ และ DL-ไอโซเมอร์ โดย L-พอลิแลกติกแอซิด (PLLA) D-พอลิแลกติกแอซิด (PDLA) และ DL-พอลิแลกติกแอซิด (PDLLA) สามารถสังเคราะห์ได้จาก L(+) ไอโซเมอร์ D(-) ไอโซเมอร์ และ DL ไอโซเมอร์ของกรดแลกติก ตามลำดับ ทำให้อัตราการสลายตัว สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิดขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล และองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ของพอลิแลกติกแอซิด โดย L-พอลิแลกติกแอซิด (PLLA) จะมีอุณหภูมิในการหลอมเหลวเป็น 170 – 183 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็น 55 – 65 องศาเซลเซียส ในขณะที่ D-พอลิแลกติกแอซิด (PDLA) มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว เป็น 59 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นของ L-พอลิแลกติกแอซิด (PLLA) มีค่าเป็น 1.25 – 1.29 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และความหนาแน่นของ D-พอลิแลกติกแอซิดมีค่าเป็น 1.27 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพลาสติกโพลีเอทิลีนส์ที่ผลิตจากกระบวนการทางปิโตรเคมีบางชนิดแสดงดังภาพที่ 10



ภาพที่ 10 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลกติกแอซิดเมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกชนิดอื่นๆ [22]

ความสามารถในการละลายของพอลิแลกติกแอซิดจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล ปริมาณความเป็นผลึก และโคมอนอเมอร์ที่อยู่ในพอลิเมอร์ ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ดีของ L-พอลิแลกติกแอซิด คือ คลอโรเนต (Chlorinated) หรือฟลูออโรเนต (Fluorinated) ไดออกเซน (Dioxane) ไดไอโซ

เลน (Dioxolane) ฟูแรน (Furan) และสำหรับ DL-พอลิแลคติกแอซิด นอกจากตัวทำละลายที่กล่าวถึงก่อนหน้านี้อันแล้วยังมีตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ อีกมากมาย เช่น อะซิโตน (Acetone) ไพริดีน (Pyridine) เอทิล แลคเตต (Ethyl lactate) เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) ไซลีน (Xylene) เอทิล อะซิเตต (Ethyl acetate) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide) N,N-ไดเมทิลฟอร์มามิด (N,N-dimethylformamide) และเมทิล เอทิล คีโตน (Methyl ethyl ketone) ส่วนตัวทำละลายที่ไม่ละลายพอลิแลคติกแอซิด คือ น้ำ อัลกอฮอล์ เช่น เมทานอล (Methanol) เอทานอล (Ethanol) โพรพิลีน ไกลคอล (Propylene glycol) และ Unsubstituted hydrocarbons เช่น เฮกเซน (Hexane) เฮปเทน (Heptane) แสดงดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 ความสามารถในการละลายของพอลิแลคติกแอซิดในตัวทำละลายอินทรีย์บางตัว [3]

L-พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก (Crystalline) ส่วน DL-พอลิแลคติกแอซิดเป็นอสัณฐานพอลิเมอร์ (Amorphous Polymer) L-พอลิแลคติกแอซิด จะมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับ DL-พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากัน เนื่องจาก L-พอลิแลคติกแอซิดมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบและแข็งแรงมากกว่าทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าและมีอายุการใช้งานที่

ยาวนานกว่า อย่างไรก็ตาม L-พอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการอบอ่อน (Annealing) แล้วก็จะมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า L-พอลิแลคติกแอซิดไม่ได้ผ่านการอบอ่อนเนื่องจากการอบอ่อนจะทำให้ปริมาณความเป็นผลึกในพอลิเมอร์ (Degree of Crystallinity) สูงขึ้น นอกจากนี้ปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น น้ำหนักโมเลกุล ความร้อน กระบวนการขึ้นรูป และ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบอ่อน

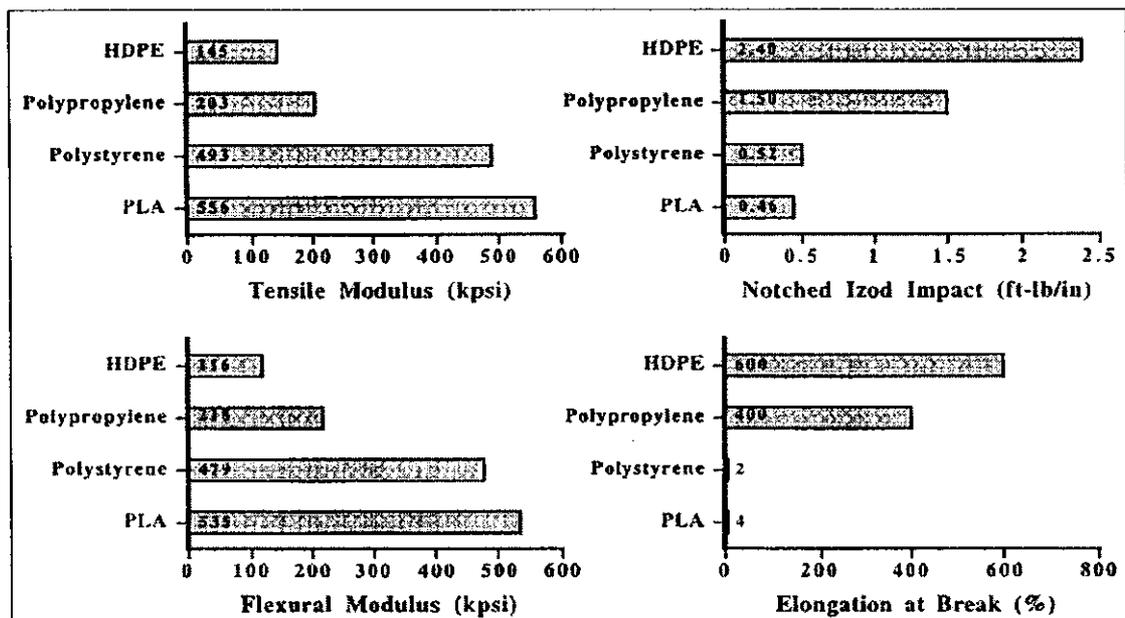
สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดมีตั้งแต่อ่อนนุ่ม อีลาสติก (Elastic plastic) จนถึงพลาสติกที่มีความแข็งแรงสูง โดยสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดจะสูงขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของมันสูงขึ้น โดยเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ L-พอลิแลคติกแอซิดเพิ่มขึ้นจาก 23,000 เป็น 67,000 กรัมต่อโมล จะทำให้ค่า Flexural strength เพิ่มขึ้นจาก 64 เป็น 106 MPa แต่ค่าความต้านทานแรงดึงคงที่ที่ 59 MPa ในกรณีของ DL-พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นจาก 47,500 เป็น 114,000 กรัมต่อ โมล ค่าความต้านทานแรงดึง และความต้านทานการตัด (Flexural strength) เพิ่มขึ้นจาก 49 เป็น 53 MPa และ 84 เป็น 88 MPa ตามลำดับ สมบัติเชิงกลต่างๆ ของพอลิแลคติกแอซิดจะแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิด (จากบริษัท Naturework™ Cargill Dow) [9]

	2002D	2100D	PLA resin
Specific gravity	1.24 D792	1.30 D792	1.24 D792
Melt index, g/10 min (190°C/2.16 K)	4-8 D1238	5-15 D1238	10-30 D1238
Clarity	Transparent	Opaque	-
Tensile strength at break, psi (MPa)	7700 (53) D882	8100 (56) D638	7000 (48) D638
Tensile yield strength, psi (MPa)	8700 (60) D882	9000 (62) D638	-
Tensile modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5) D882	500 (3.5) D638	-
Tensile elongation, %	6.0 D882	3.0 D638	2.5 D638
Notched izod impact, ft-lb/in (J/m)	0.24 (12.81) D256	0.37 (19.8) D638	0.3 (0.16) D256
Shrinkage	Similar to PET	-	-

นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังสามารถกักกันกลิ่นและรสชาติได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง ในขณะที่แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี มีความทนต่อการกระแทก (Impact strength) ต่ำ มีค่าใกล้เคียงกับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl

chloride, PVC) ที่ไม่มีการเติมสารเสริมสร้างพลาสติกและความแข็ง ความคงทนต่อการกระแทก และความยืดหยุ่นใกล้เคียงกับพอลิเอทธิลีนเทอเรพทาเลต นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังมีสมบัติใกล้เคียงกับ พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) และสามารถนำไปดัดแปรให้มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทธิลีน หรือพอลิโพรพิลีน ดังภาพที่ 12 พอลิแลคติกแอซิดจึงสามารถนำไปปรับปรุงสมบัติพื้นฐานทั้งด้านการขึ้นรูปและการใช้งานได้เช่นเดียวกับพลาสติกโอเลฟินส์ที่ผลิตจากกระบวนการทางปิโตรเคมี



ภาพที่ 12 การเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดกับพลาสติกที่ใช้ทำบรรจุภัณฑ์ในเชิงพาณิชย์ต่างๆ [23]

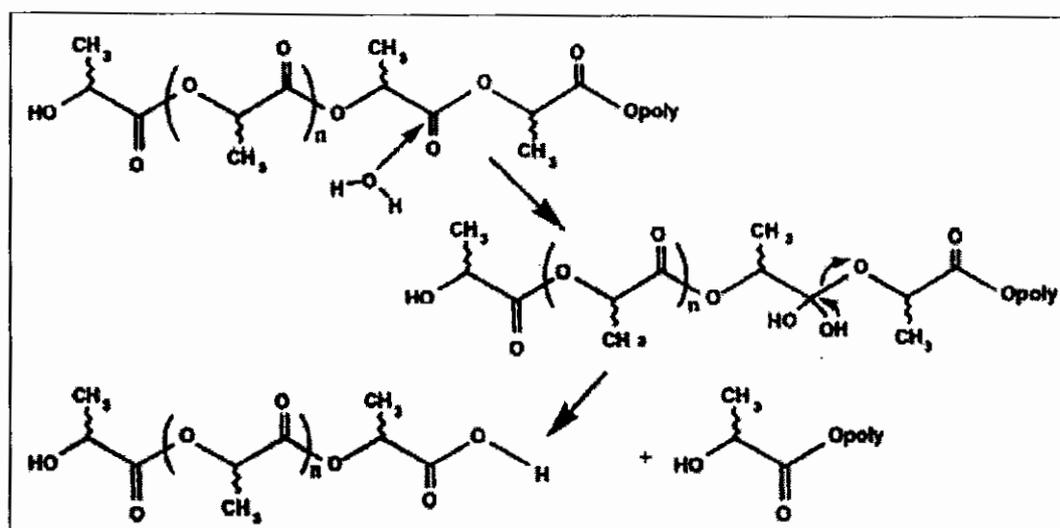
2.4.4 การย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด [6, 24]

ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิและความชื้นสูงเป็นสภาวะที่ทำให้การสลายตัวของพอลิแลคติกแอซิดเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายในเวลาประมาณ 1 อาทิตย์ – 1 months โดยกลไกการสลายตัวของพอลิแลคติกแอซิดจะประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน แสดงดังตารางที่ 2 โดยในขั้นแรกเกิดการไฮโดรไลซิสของสายโซ่พอลิเอสเทอร์ โดยใช้น้ำเป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยา ดังภาพที่ 13 ซึ่งแสดงถึงการแตกพันธะของเอสเทอร์โดยการดูดซับน้ำเพื่อทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งอัตราการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและปริมาณความชื้นที่ได้รับ ตารางที่ 3 แสดงอัตราการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่มีต่ออุณหภูมิ นอกจากนี้ปริมาณความเป็นผลึก

และการทำพอลิเมอร์ผสมที่ส่งผลอัตราเร็วในการสลายตัวของพอลิเมอร์อีกด้วย โดยการสลายตัวของพอลิแลคติกแอซิดสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในสภาวะที่ใช้ออกซิเจน (Aerobic) และไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic) ซึ่งในช่วงแรกของการเกิดการสลายตัวนี้ยังไม่มีการใช้ไมโครออร์กานิซึม (Microorganisms) หลังจากนั้นเมื่อพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยประมาณ 10,000 กรัมต่อโมล ไมโครออร์กานิซึมในดินจะเริ่มย่อยให้พอลิเมอร์กลายเป็นโพลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง และก่อให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ แสดงดังภาพที่ 14

ตารางที่ 2 ขั้นตอนการสลายตัวทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด [6]

Stage	Molecular Weight (g/mol)	Rate of MW Decrease	Weight loss	Hydrolysis Reaction	Degradation Mechanism
First stage	High Critical (Mn:10,000-20,000)	Slow (rate determined)	None	Nonenzymatic	Bulk
Second stage	Low	Rapid	Onset Rapid	Nonenzymatic and enzymatic	Bulk and surface

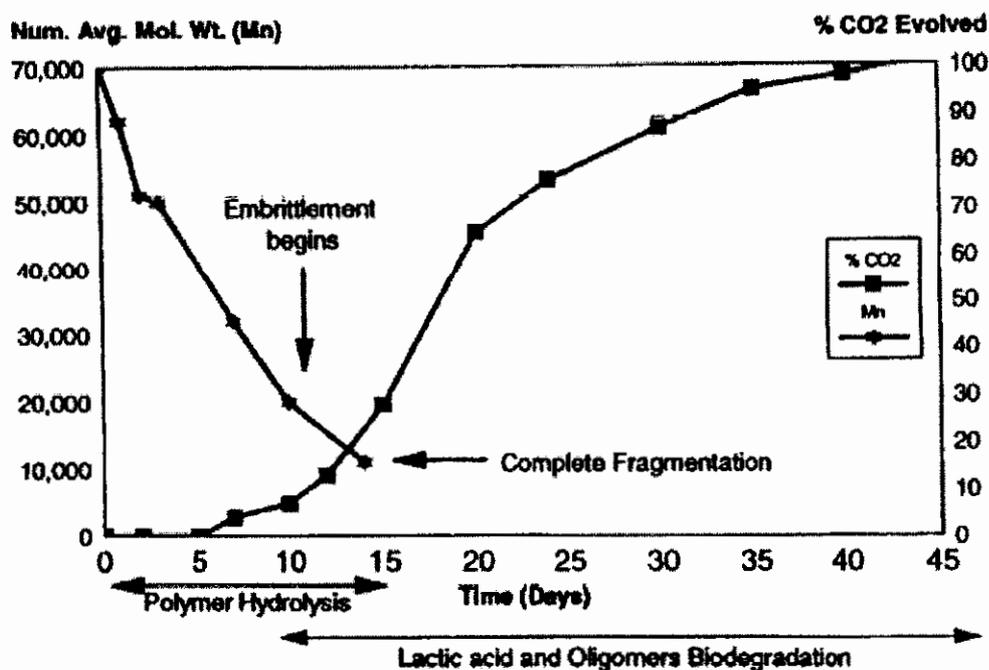


ภาพที่ 13 กลไกการเกิดไฮโดรไลซิสของพอลิแลคติกแอซิด [24]

ในขั้นที่สองของกลไกการสลายตัวจะแตกต่างจากผลิตภัณฑ์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพอื่นๆ ในท้องตลาด คือ พอลิเมอร์โดยทั่วไปเกิดการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียวโดยการใช้แบคทีเรียช่วยในการย่อยสลายพอลิเมอร์ บรรจุภัณฑ์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพทั่วไปจึงถูกทำลายโดยการฝังกลบ โดยพอลิแลคติกแอซิดจะสามารถสลายตัวได้อย่างรวดเร็วในสภาวะที่มีความชื้นสูง และอุณหภูมิประมาณ 55- 70 องศาเซลเซียส แต่ไม่ย่อยสลายทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วใกล้เคียง 60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3 อัตราการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิแลคติกแอซิดในน้ำที่มีต่ออุณหภูมิ [24]

Temperature	Onset of fragmentation	Onset of biodegradation
4°C 40°F	64 months	123 months
13°C 55°F	25 months	48 months
25°C 77°F	6 months	11.4 months
30°C 86°F	4.4 months	8.5 months
50°C 122°F	1.5 months	2.9 months
60°C 140°F	8.5 days	16 days
70°C 158°F	1.8 days	3.5 days



ภาพที่ 14 การสลายตัวทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [24]

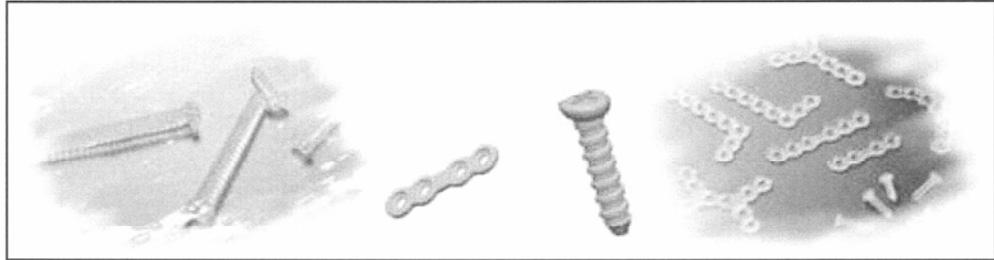
ภายใต้สภาวะการใช้งานของพอลิแลคติกแอซิด มันมีความเสถียรมาก น้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางกายภาพจะยังคงที่เป็นเวลาหลายปี จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเสื้อผ้า และนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นๆ ที่ต้องการความทนทานได้ พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะสามารถต้านทานการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย และเชื้อราได้ ทำให้ปลอดภัยเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อาหาร และด้านสุขอนามัย

2.4.5 การประยุกต์ใช้งานของพอลิแลคติกแอซิด [5]

เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ทำให้นิยมนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น อุปกรณ์ทางการแพทย์ และผลิตภัณฑ์ทั่วไป ซึ่งผลิตภัณฑ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่มบรรจุภัณฑ์ และกลุ่มเส้นใยสำหรับสิ่งทอและผ้าที่ไม่ทอ (Nonwoven) นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์ประเภทอื่นๆ อีกเล็กน้อย เช่น ผลิตภัณฑ์สำหรับสุขอนามัย ผลิตภัณฑ์สำหรับการเกษตร เป็นต้น

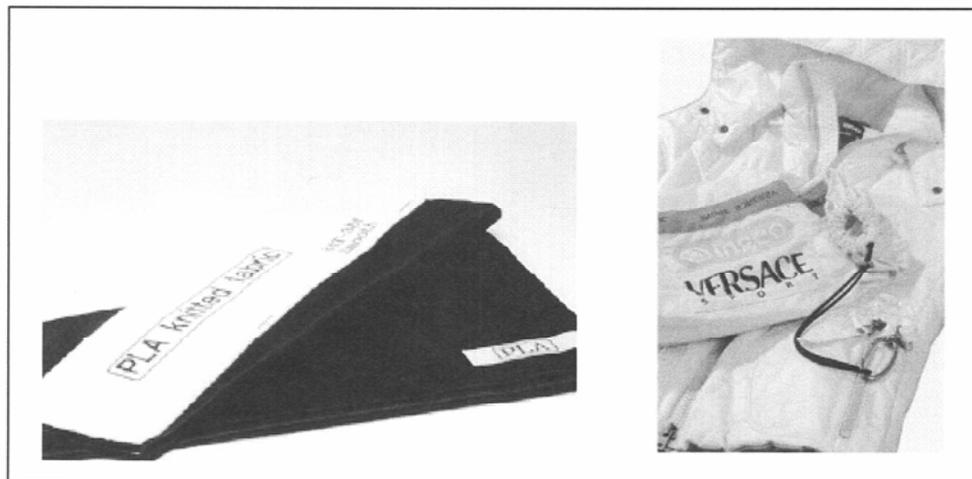
- ด้านการแพทย์ เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable) สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (Biocompatible) และสามารถถูกดูดซึม (Bioresorbable) ได้โดยระบบชีวภาพ (Biological system) ในร่างกาย จึงทำให้พอลิแลคติกแอซิดเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับงานทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้ทางด้านนี้มานานกว่า 20 ปี เช่น ไหมเย็บแผล

(Sutures) ตัวเย็บแผล (Staples) วัสดุปิดแผล (Wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (Surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (Orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 15 ตัวอย่างการนำพอลิแลคติกแอซิดไปประยุกต์ใช้งานด้านการแพทย์ [25]

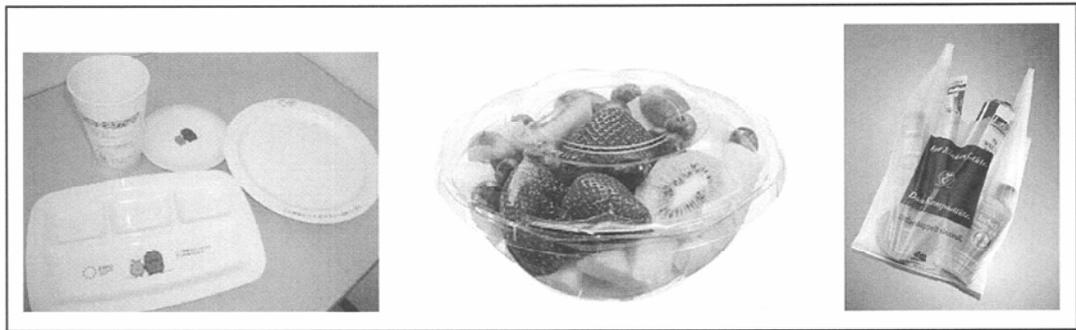
- ด้านสิ่งทอและผ้าที่ไม่ทอ (Nonwoven) เส้นใยจากพอลิแลคติกแอซิดมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างจากเส้นใยอื่นๆ หลายด้าน เช่น ความสามารถในการพับและบิดได้โดยไม่คลายตัว มีสมบัติด้าน Elastic recovery ทนทานต่อแสง UV ดีมาก และเมื่อติดไฟแล้วเกิดควันน้อยและสามารถดับเองได้ จึงทำให้พอลิแลคติกแอซิดถูกนำมาใช้ในงานด้านสิ่งทอและผ้าที่ไม่ทอมากที่สุด เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เครื่องนุ่งห่ม เส้นใยสำหรับบรรจุในเครื่องนอน พรม และอุปกรณ์ตกแต่งบ้าน



ภาพที่ 16 ตัวอย่างการนำพอลิแลคติกแอซิดไปประยุกต์ใช้งานด้านสิ่งทอและผ้าที่ไม่ทอ [26, 27]

- ด้านบรรจุภัณฑ์ พอลิแลคติกแอซิดถูกนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ 2 ประเภทหลักๆ

คือฟิล์ม (High-value film) และบรรจุภัณฑ์แข็ง (Rigid thermoformed container) ซึ่งพอลิแลคติก ถูกนำมาใช้งานด้านฟิล์มเป็นอันดับสองรองจากผลิตภัณฑ์ด้านเส้นใย เนื่องจากพอลิแลคติกสามารถ พับและหมุนบิดได้โดยที่ไม่คลายตัวกลับ ป้องกันการซึมผ่านของของเหลวและก๊าซได้ดี มีความใส และมันวาว นอกจากนี้ยังสามารถพิมพ์และเคลือบโลหะ (Metallization) ได้ง่าย ดังนั้นพอลิแลคติก แอซิดจึงถูกนำมาใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เช่น บรรจุภัณฑ์ใช้แล้วทิ้ง ภาชนะบรรจุอาหาร ขวด น้ำ ถุงพลาสติก กระดาษไปห่อลูกอม ฟิล์มสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟม เม็ดโฟมกันกระแทก ตัวเคลือบ ภาชนะกระดาษ



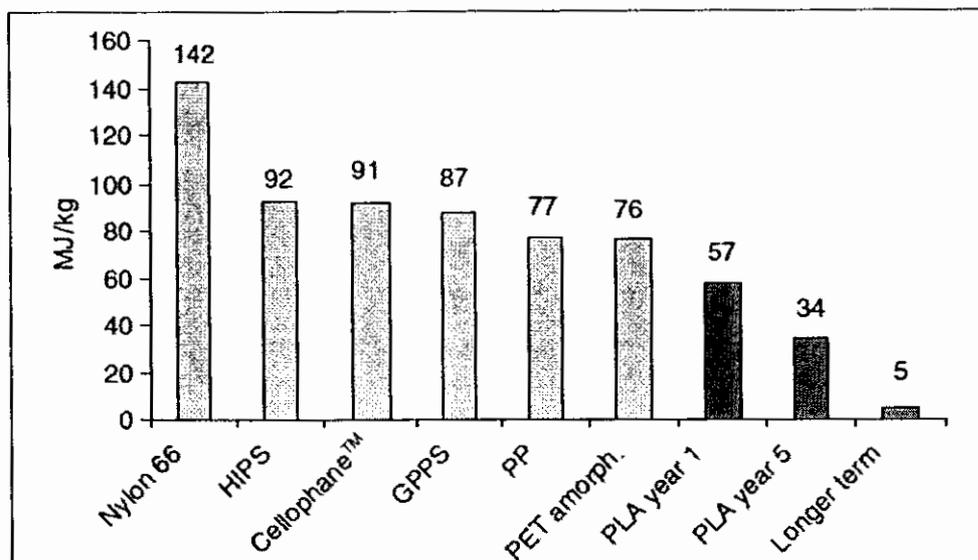
ภาพที่ 17 ตัวอย่างการนำพอลิแลคติกแอซิดไปประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ [27]

- ผลิตภัณฑ์สำหรับการเกษตร เช่น ภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามเวลาที่กำหนด

2.4.6 Life Cycle Analysis [5, 6]

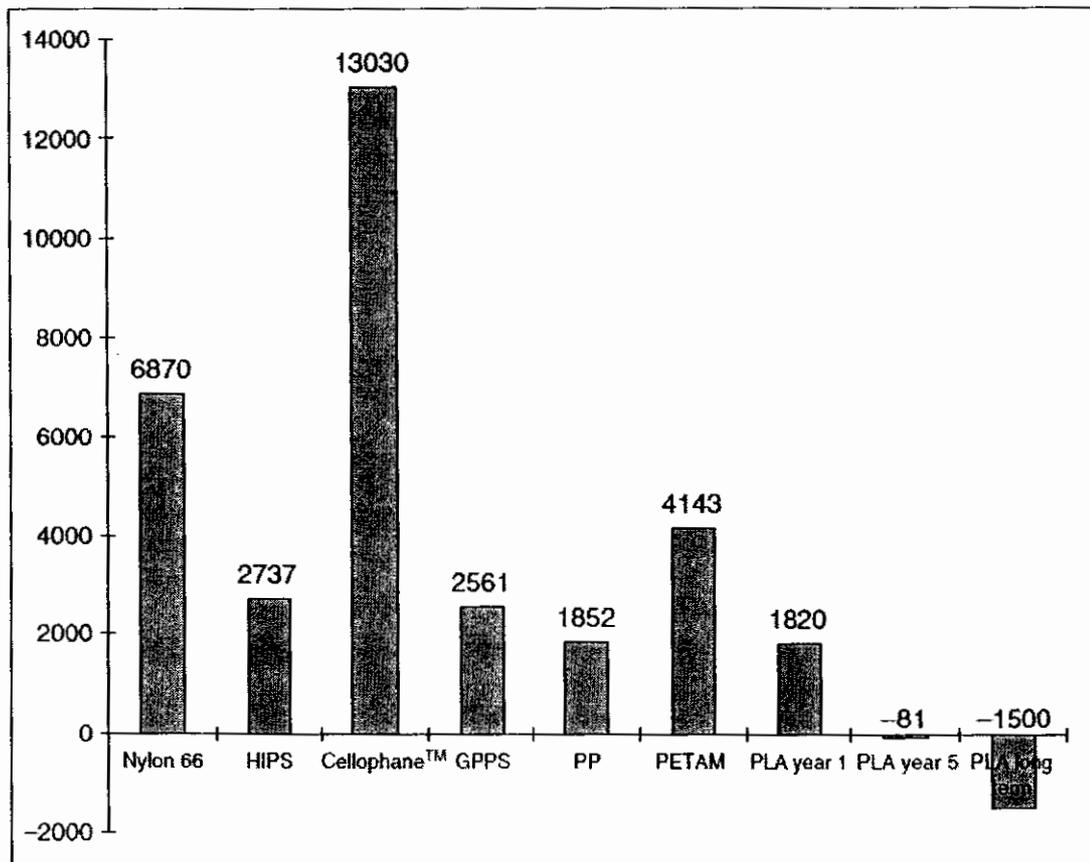
พอลิเมอร์สังเคราะห์ทั่วไปที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันนั้นส่วนใหญ่ได้มาจากแหล่งวัตถุดิบ ประเภทฟอสซิล (Fossil) ได้แก่ น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ ซึ่งข้อเสียของแหล่งวัตถุดิบเหล่านี้ คือ จะต้องใช้เวลาเป็นเวลาหลายปีเพื่อที่จะสร้างวัตถุดิบขึ้นมาใหม่ และเมื่อการนำมาใช้งานยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ในทางตรงกันข้าม มอนอเมอร์ที่ใช้ในการผลิตพอลิแลคติกแอซิด นั้นได้มาจากแหล่งวัตถุดิบที่สามารถสร้างได้ง่ายและรวดเร็ว หากมองในความเป็นจริงแล้วการผลิต พอลิแลคติกแอซิดนั้นก็ยังต้องใช้วัตถุดิบแบบฟอสซิลอยู่เนื่องจากต้องใช้พลังงานในกระบวนการ ผลิต แต่อย่างไรก็ตามปริมาณฟอสซิลที่ใช้ในการผลิตพอลิแลคติกแอซิดก็น้อยกว่าพลาสติกเชิง การค้าทั่วไปถึงร้อยละ 20 – 50 แสดงดังภาพที่ 18 ซึ่งแสดงถึงปริมาณฟอสซิลที่ต้องใช้ในการผลิต พลาสติกทั่วไปเปรียบเทียบกับการผลิตพอลิแลคติกแอซิด โดยข้อมูล PLA year 1 แสดงถึง กระบวนการผลิตที่ Cargill Dow ใช้อยู่ในปัจจุบัน (ปี ค.ศ.2001) ในขณะที่ข้อมูลของ PLA year 5

และ Long-term แสดงถึงกระบวนการผลิตด้วยเทคโนโลยีใหม่ที่คาดว่าจะได้รับการพัฒนาขึ้นในอนาคตเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตพอลิแลคติกแอซิดให้มากที่สุด



ภาพที่ 18 กราฟแสดงปริมาณพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ [6]

นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังเป็นพอลิเมอร์ที่ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมน้อยมาก เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพมีค่าเท่ากับปริมาณที่ดึงมาใช้จากบรรยากาศในระหว่างกระบวนการ Feedstocks ในทางตรงกันข้ามเมื่อนำพอลิเมอร์ที่มาจากปิโตรเคมี เมื่อนำไปเผาจะก่อให้เกิดสารประกอบอินทรีย์เล็กๆ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังภาพที่ 19 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่สิ่งแวดล้อมของพอลิแลคติกแอซิด และพลาสติกทั่วไป ซึ่ง PLA long-term แสดงถึงพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการนำเอาชีวมวลไปใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์กรดแลคติก



ภาพที่ 19 กราฟแสดงการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ [6]

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 เครื่องเทอร์โมสแตท (Thermostat)
- 3.1.2 เครื่องดูดสุญญากาศ (Vacuum pump)
- 3.1.3 เครื่องทำความเย็น (Cooling)
- 3.1.4 เครื่องกวนให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
- 3.1.5 อ่างน้ำ
- 3.1.6 ขวดกั้นกลม 3 คอ
- 3.1.7 คอลัมน์สำหรับกลั่นและข้อต่อ
- 3.1.8 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer บริษัท Bruker รุ่น Vertex 70
- 3.1.9 เครื่อง Nuclear magnetic resonance บริษัท Bruker รุ่น AVANCE 300
- 3.1.10 เครื่อง Differential scanning calorimeter บริษัท Perkin Elmer, DSC 7
- 3.1.11 เครื่อง Gel permeation chromatography บริษัท Hewlett Packard รุ่น 1100 Series

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 กรดแลกติก (Lactic acid, $C_3H_6O_3$) จากบริษัท Fluka Analytical น้ำหนักโมเลกุล 90.08 g/mol ความหนาแน่น 1.21 g/cm³ Assay (acidimetric) min. 99.6%
- 3.2.2 Tin(II) chloride anhydrous ($SnCl_2$) เกรด purum; $\geq 97.0\%$ (RT) จากบริษัท Fluka Analytical น้ำหนักโมเลกุล 189.60 กรัมต่อโมล
- 3.2.3 Titanium(IV) butoxide (TNBT) เกรด purum; $\geq 97.0\%$ (gravimetric) จากบริษัท Fluka Analytical น้ำหนักโมเลกุล 340.36 กรัมต่อโมล
- 3.2.4 Tin(II) 2-ethylhexanoate ($C_{16}H_{30}O_4Sn$ หรือ Tin(II) octoate ($Sn(Oct)_2$) จากบริษัท Sigma น้ำหนักโมเลกุล 405.11 g/mol ความหนาแน่น 1.251 g/cm³
- 3.2.5 ไคฟีนิลอีเทอร์ จากบริษัท VWR International Ltd.
- 3.2.7 คลอโรฟอร์ม เกรด Analytical reagent 99.8% จากบริษัท Labscan
- 3.2.8 เมทานอล (CH_3OH) เกรด Commercial 95% จากบริษัท Union intarco CO.,LTD.
- 3.2.9 น้ำมันซิลิโคน
- 3.2.10 แก๊สไนโตรเจน เกรด OFN

3.3 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด

ในการสังเคราะห์จะมีการปรับเปลี่ยนสภาวะเพื่อทำการศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ โดยทำการศึกษาที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในตารางต่อไปนี้ ตารางที่ 4 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตารางที่ 5 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตารางที่ 6 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และตารางที่ 7 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

ตัวอย่าง	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
PLA 1	SnCl ₂	0.05	160	12
PLA 2	SnCl ₂	0.05	180	12
PLA 3	SnCl ₂	0.05	200	12

ตารางที่ 5 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

ตัวอย่าง	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
PLA 4	SnCl ₂	0.05	180	8
PLA 2	SnCl ₂	0.05	180	12
PLA 5	SnCl ₂	0.05	180	16
PLA 6	SnCl ₂	0.05	180	20
PLA 7	SnCl ₂	0.05	180	24

ตารางที่ 6 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
PLA 5	SnCl ₂	0.05	180	16
PLA 8	SnCl ₂	0.10	180	16
PLA 9	SnCl ₂	0.15	180	16
PLA 10	SnCl ₂	0.20	180	16
PLA 11	SnCl ₂	0.25	180	16

ตารางที่ 7 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
PLA 5	SnCl ₂	0.05	180	16
PLA 12	TNBT	0.05	180	16
PLA 13	Sn(Oct) ₂	0.05	180	16

เตรียมขวดกันกลม 3 คอ กรดแลกติก ไคฟีนอลีเทอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ไว้ไปใน Glove box ที่มีเครื่องซั่งอยู่ภายใน จากนั้นทำการปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้าไป เพื่อให้บรรยากาศใน Glove box เป็นสูญญากาศ ซั่งกรดแลกติกจำนวน 80.0000 กรัม ไคฟีนอลีเทอร์ 19.00 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาตามปริมาณที่กำหนดไว้ในตารางที่ 4 – 7 ใส่ลงไปในขวดกันกลม 3 คอ แล้วใช้จุกแก้วปิดปากขวดกันกลม 3 คอ จากนั้นนำขวดกันกลม 3 คอมาจัดชุดอุปกรณ์ให้ความร้อนตั้งภาพที่ 20 ซึ่งประกอบด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคน แท่งแม่เหล็กคนสาร เครื่องเทอร์โมสเตท เทอร์โมมิเตอร์แบบปรอท เครื่องกวนให้ความร้อน

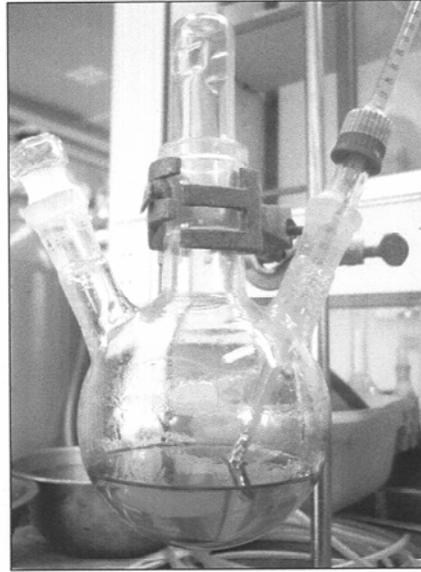


ภาพที่ 20 ภาพถ่ายการจัดชุดอุปกรณ์ทำการทดลอง

เมื่อจัดชุดอุปกรณ์ทำการทดลองเรียบร้อยแล้ว ทำการกวนสารด้วยแท่งแม่เหล็กคนสาร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ (760 มิลลิเมตรปรอท) จากนั้นค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิขึ้นคราวละ 10 องศาเซลเซียส จนอุณหภูมิในขวดก้นกลมเป็น 120 องศาเซลเซียส และค่อยๆ ลดความดันลงจนความดันในเครื่องปฏิกรณ์เป็น 40 มิลลิเมตรปรอท (ประสิทธิภาพสูงสุดของปั๊มสุญญากาศ) ภายในเวลา 3 ชั่วโมง

จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิกว่า 10 องศาเซลเซียส โดยคงความดันไว้ที่ 40 มิลลิเมตรปรอท จนอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์เป็น 180 องศาเซลเซียสแล้ว ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปตามเวลาที่กำหนดดังตารางที่ 4 - 7

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปครบตามเวลาที่กำหนด ปล่อยให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นลงแล้วหยุดการทำสถานะสุญญากาศ หลังจากนั้นทำการทิ้งขวดก้นกลมไว้ให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 21



ภาพที่ 21 ภาพถ่ายสารที่สังเคราะห์ได้ในขวดก้นกลม

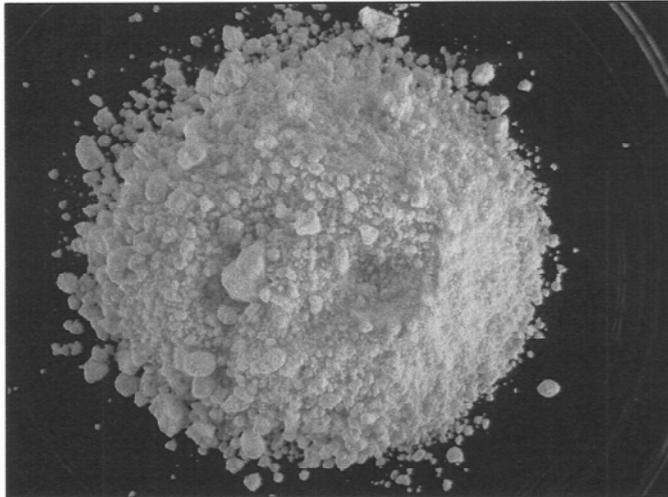
จากนั้นเทคลอโรฟอร์มลงไปในขวดรูปก้นกลม 3 คอ แล้วรอกจนกว่าสารในขวดก้นกลมจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันอย่างสมบูรณ์ จากนั้นนำสารละลายนั้นเทลงในขวดรูปชมพู่ที่มีเมทธานอลอยู่ ทำการเขย่าแล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการตกตะกอนเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 22 ภาพถ่ายตะกอนสีขาวที่เกิดขึ้น

ตั้งทิ้งไว้จนมีการแยกชั้นเกิดขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 22 ส่วนบนของขวดรูปชมพู่ซึ่งเป็นของเหลวใส จะใช้หลอดหยดค่อยๆ ดูดออกมา ซึ่งจะเหลือส่วนของของเหลวปริมาณเล็กน้อยกับตะกอนของพอลิแลกติกแอซิดที่เกิดขึ้น ทำการแยกตะกอนที่เกิดขึ้นโดยการกรอง

จากนั้นนำตะกอนที่กรองได้ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อตะกอนแห้งแล้วจะมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว แสดงดังภาพที่ 23 จากนั้นนำมาบดเพื่อให้มีเนื้อที่ละเอียดขึ้น จากนั้นนำสารที่ได้เก็บไว้ในขวดเก็บสารตัวอย่าง และนำไปเก็บไว้ใน Desiccator เพื่อป้องกันความชื้น และรอที่จะนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ต่อไป

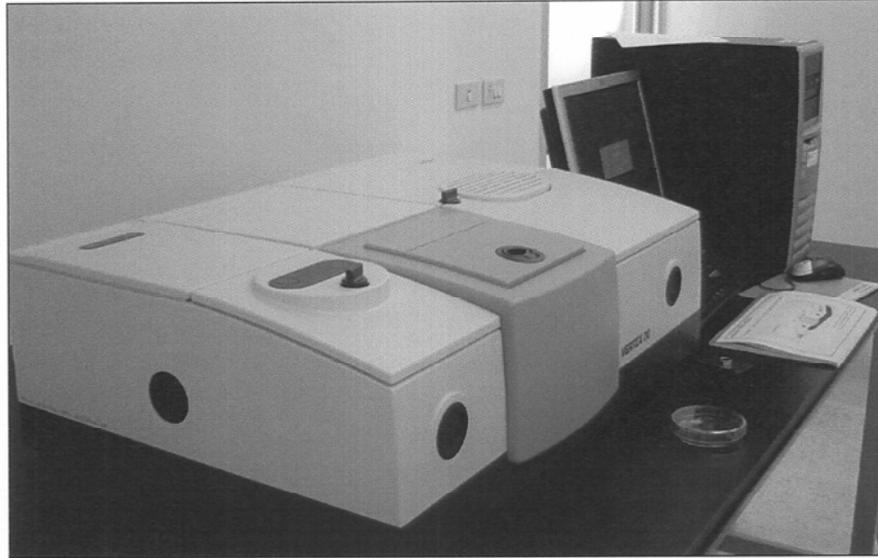


ภาพที่ 23 ภาพถ่ายลักษณะของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง

3.3.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer รุ่น Vertex 70 ของบริษัท Bruker แสดงดังภาพที่ 24 ในการวิเคราะห์เพื่อหาองค์ประกอบและลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ โดยอาศัยการพิจารณาพีคที่เกิดขึ้นเนื่องจากหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่สำคัญ



ภาพที่ 24 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer รุ่น Vertex 70

การเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR โดยการนำสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์มาบดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) โดยใช้ปริมาณผงโพแทสเซียมโบรไมด์มากกว่าสารตัวอย่างประมาณ 10 เท่า จากนั้นอัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่นบางโดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกและอุปกรณ์ช่วยสร้างแผ่นตัวอย่าง โดยใช้แรงดันในการกดอัด 10,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 2.00 นาที จากนั้นจึงนำแผ่นตัวอย่างที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ต่อไป

ผลการวิเคราะห์แสดงในลักษณะของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีที่มีความถี่ต่างๆ

3.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR)

ในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง NMR Spectrometer รุ่น AVANCE 300 ของบริษัท Bruker ดังแสดงในภาพที่ 25 ในการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่าง



ภาพที่ 25 เครื่อง NMR Spectrometer รุ่น AVANCE 300 ของบริษัท Bruker

การเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR จะทำการละลายสารตัวอย่างด้วยตัวทำละลายชนิดคิวเทอเรต (Deuterated solvent) ซึ่งในที่นี้จะใช้ CDCl_3 ผลการวิเคราะห์จะแสดงในลักษณะของสเปกตรัมซึ่งเป็นผลของการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่ต่างๆ

3.3.3 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography, GPC)

ในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC) รุ่น 1100 Series ของบริษัท Hewlett Packard ดังแสดงในภาพที่ 26 ในการศึกษาน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกติกแอซิด



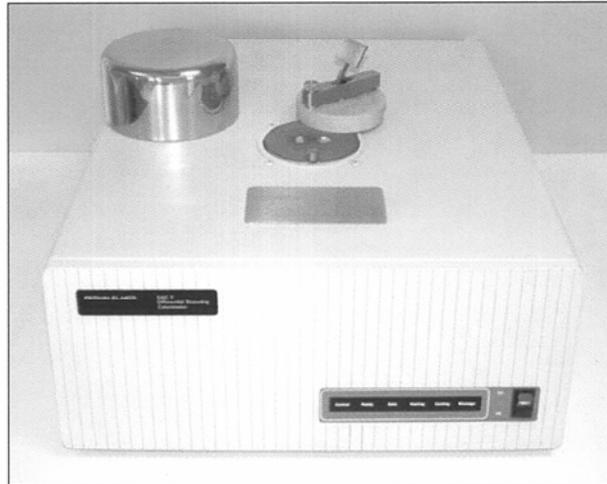
ภาพที่ 26 เครื่อง GPC รุ่น 1100 Series ของบริษัท Hewlett Packard

การเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี จะใช้สารละลายพอลิเมอร์เจือจางในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม โดยใส่ลงไปนาคอลัมน์โครมาโทกราฟี และชะด้วยกระแสของตัวทำละลาย โมเลกุลพอลิเมอร์จะถูกชะออกมาจากคอลัมน์ตามขนาดของพอลิเมอร์

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

3.3.1 การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry, DSC)

ในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิคเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี ในการหาช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลว และวิเคราะห์หาปริมาณผลึกของพอลิแลกติกแอซิดด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter รุ่น Pyris 7 ของบริษัท Perkin Elmer ดังแสดงในภาพที่ 27



ภาพที่ 27 เครื่อง Differential scanning calorimeter รุ่น Pyris 7 ของบริษัท Perkin Elmer

ในการวิเคราะห์จะเริ่มจากการเตรียมพอลิแลกติกแอซิดประมาณ 10 มิลลิกรัม บรรจุในภาชนะอะลูมิเนียมรูปทรงกระบอก (Pan) จากนั้นทำการปิดฝาแล้วอัด Pan ให้ปิดสนิท แล้วนำสารตัวอย่างใส่ในเครื่อง DSC ทำการตั้งโปรแกรมการทำงาน โดยการให้ความร้อนตั้งแต่ 30 – 180 องศาเซลเซียส ในอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

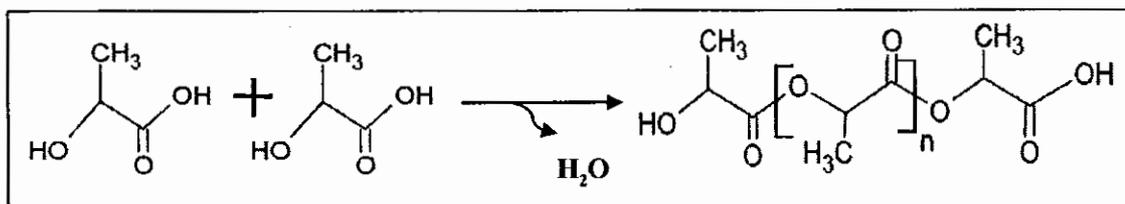
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerization) ของกรดแลคติก แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยปัจจัยต่างๆ ที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นแรกทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ทำการเลือกมาจากขั้นตอนแรก จากนั้นจึงทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เวลาและอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ได้มาจากการศึกษาในขั้นตอนที่สอง และเมื่อเลือกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้แล้วก็ทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เวลา อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษาก่อนหน้านี้

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์

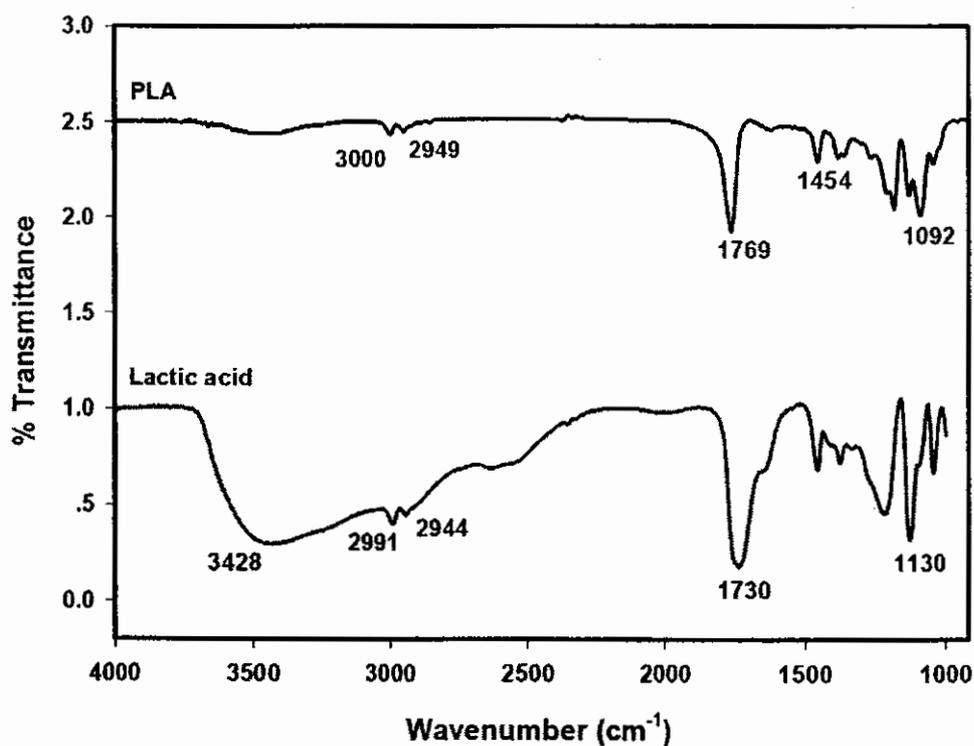
ก่อนที่กล่าวถึงอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด ขอกกล่าวถึงการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ เพื่อเป็นการยืนยันว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลคติกดังแสดงในภาพที่ 28 นั้นเป็นพอลิแลคติกแอซิดจริง



ภาพที่ 28 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation Polymerization)

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของกรดแลคติก และพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีพบว่าสเปกตรัมของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากทุกสภาวะมีลักษณะเดียวกัน ดังแสดงในภาพที่ 29

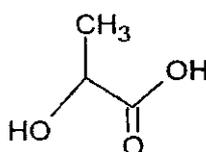


ภาพที่ 29 สเปกตรัม FT-IR ของกรดแลคติก และพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากภาพที่ 29 สเปกตรัม FT-IR ของกรดแลกติกปรากฏพีคที่แสดงตำแหน่งของเลขคลื่นที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันภายใน โครงสร้างของกรดแลกติก ดังนี้

- ตำแหน่ง 3428 cm^{-1} แสดงถึง -O-H stretching
- ตำแหน่ง 2991 และ 2944 cm^{-1} แสดงถึง -C-H stretching
- ตำแหน่ง 1730 cm^{-1} แสดงถึง -C=O stretching
- ตำแหน่ง 1130 cm^{-1} แสดงถึง -C-O stretching

ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของกรดแลกติก ดังภาพที่ 30

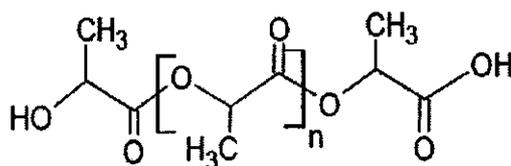


ภาพที่ 30 โครงสร้างของกรดแลกติก

จากภาพที่ 29 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้จะปรากฏพีคที่ตำแหน่งของเลขคลื่นที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันภายใน โครงสร้างของพอลิแลกติกแอซิด ดังนี้

- ตำแหน่ง 3000 และ 2949 cm^{-1} แสดงถึง -C-H stretching
- ตำแหน่ง 1769 cm^{-1} แสดงถึง -C=O stretching
- ตำแหน่ง 1454 cm^{-1} แสดงถึง -O- ester
- ตำแหน่ง 1092 cm^{-1} แสดงถึง -C-H blending

ซึ่งสอดคล้องกับ โครงสร้างของพอลิแลกติกแอซิด ดังภาพที่ 31



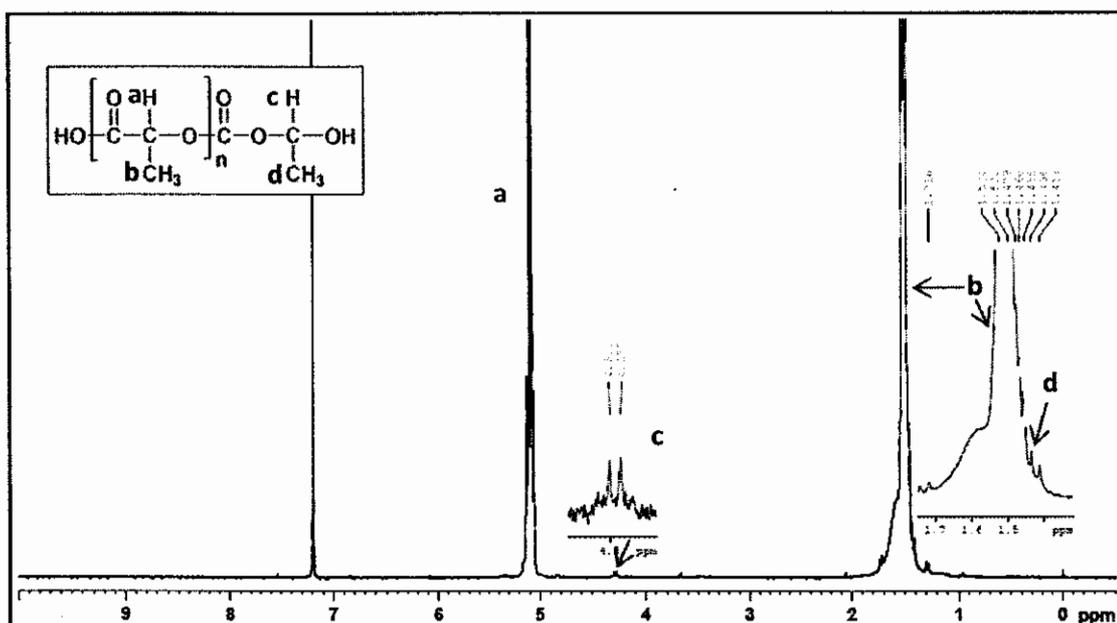
ภาพที่ 31 โครงสร้างของพอลิแลกติกแอซิด

จากภาพที่ 28 จะเห็นได้ว่าพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้จากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลกติกนั้นเกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยากันของหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิลที่อยู่ในกรดแลกติก ซึ่งพบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจะทำให้ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล

ในพอลิแลคติกแอซิดลดลง และจากภาพที่ 29 เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัม FT-IR ของกรดแลคติก และพอลิแลคติกแอซิด เห็นได้ว่าพีคที่บ่งบอกถึงหมู่ไฮดรอกซิล (ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) ในพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีความเข้มเพียงเล็กน้อยจนแทบจะมองไม่เห็นเลย แสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลในกรดแลคติกได้เข้าทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกลายเป็นพอลิเมอร์ ซึ่งจากการศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR นี้อาจกล่าวได้ว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นพอลิแลคติกแอซิดจริง

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

จากการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีพบว่าสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากทุกสภาวะมีลักษณะเดียวกัน ดังแสดงในภาพที่ 32



ภาพที่ 32 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากภาพที่ 32 แสดงสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแลคติกแอซิด พบว่าสเปกตรัมที่ได้ จะแสดงการเลื่อนทางเคมี (Chemical shift) ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยที่ตำแหน่ง 5.12 ppm (a) จะพบพีค 4 พีค (Quartet) ซึ่งแสดงสัญญาณของโปรตอนในสายโซ่หลัก (Backbone) และที่ตำแหน่ง 1.52 ppm (b) จะพบพีค 2 พีค (Doublet) ซึ่งแสดงสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ซึ่งเป็นหมู่ห้อย (Side group) ในสายโซ่หลัก

นอกจากนี้ยังพบพีคที่มีความเข้มของสัญญาณต่ำที่ตำแหน่ง 4.30 (c) และ 1.42 ppm (d) ซึ่งแสดงสัญญาณของโปรตอนในสายโซ่หลัก และ โปรตอนของหมู่เมทิลที่ต่ออยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด แต่มีสิ่งเจือปนอยู่ ซึ่งพีคของสิ่งเจือปนคือพีคเดี่ยว (Singlet) ซึ่งแสดงสัญญาณของโปรตอนของกลูโรฟอร์มที่ช่วงความถี่ประมาณ 7.26 ppm ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายในการวิเคราะห์ จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ NMR แล้วทำให้สามารถยืนยันได้ว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นพอลิแลคติกแอซิดจริง

นอกจากการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพแล้วนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปียังสามารถวิเคราะห์ในเชิงปริมาณได้อีกด้วย โดยสามารถใช้ในการหาค่า Polymerization number (n) ได้ โดยคำนวณได้จากอัตราส่วนความเข้มของพีคที่แสดงสัญญาณของโปรตอนในสายโซ่หลัก (a) ต่อความเข้มของพีคที่แสดงสัญญาณของโปรตอนในสายโซ่หลักที่ต่ออยู่กับหมู่ไฮดรอกซิล (c) ซึ่งค่า Polymerization number ที่ได้สามารถนำไปคำนวณเพื่อหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

4.2 การศึกษาปัจจัยต่างๆ ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

4.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด

โดยทั่วไปอุณหภูมิจะเป็นตัวแปรสำคัญต่อปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด เนื่องจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิแลคติกแอซิดสามารถเกิดขึ้นได้พร้อมกันซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 8 โดยในการทดลองจะทำการคงความดันไว้ที่ 40 มิลลิเมตรปรอท ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย แล้วทำการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 160 – 180 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 8 อิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิแลคติกแอซิด

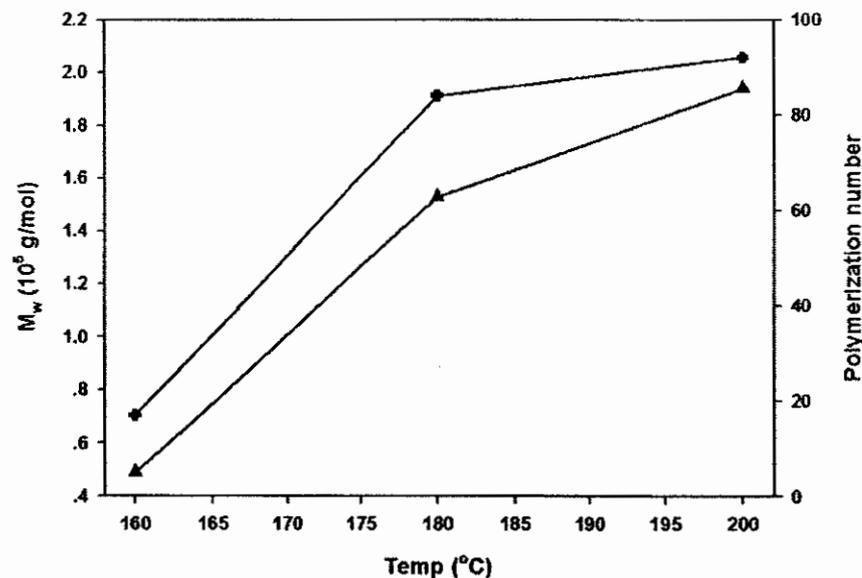
Sample	Temp (°C)	Yield (%)	\bar{M}_w ($\times 10^5$ g/mol)	PDI	T_g (°C)	T_m (°C)	Crystallinity (%)
PLA 1	160	33.97	0.49	2.76	47.23	150.49	59.96
PLA 2	180	25.43	1.53	1.80	55.20	151.59	45.32
PLA 3	200	31.54	1.94	1.60	49.33	130.16	42.17

4.2.1.1 ผลต่อปริมาณของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากตารางที่ 8 จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น ปริมาณของพอลิเมอร์ที่ได้มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากัน จึงอาจกล่าวได้ว่าที่สภาวะนี้ อุณหภูมิในการสังเคราะห์มีอิทธิพลต่อปริมาณพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้น้อยมาก

4.2.1.2 ผลต่อน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

ภาพที่ 33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ซึ่งจากภาพที่ 33 แสดงให้เห็นว่าแนวโน้มของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number มีทิศทางเดียวกัน จึงอาจกล่าวได้ว่าค่า Polymerization number ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยแลกไทด์ สามารถบ่งบอกถึงแนวโน้มของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้



ภาพที่ 33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด เมื่อ ▲ คือน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และ + คือค่า Polymerization number

จากการศึกษาของ Ling Fang และคณะ [28] พบว่าในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นนั้นจะมีการแข่งขันกันระหว่าง 2 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic polymerization) และการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) โดยอุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ควบคุมการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดดังกล่าว ซึ่งที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาดำ การเกิดพอลิเมอไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลมากกว่า โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โมเลกุลจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากเพียงพอที่จะช่วยให้การเติบโตของ Insertion-coordinative center เกิดได้ดี ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเกินกว่าจุดวิกฤต (Critical point) ค่าหนึ่งอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันจะน้อยกว่าอัตราการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์จะทำให้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง ซึ่งจากการทดลองนี้จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่เป็นจุดวิกฤต ในสถานะที่ใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย และความดันในการทำปฏิกิริยาเป็น 40 มิลลิเมตรปรอท จะมากกว่า 200 องศาเซลเซียส ซึ่งพบได้จากตารางที่ 8 ว่า เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะเพิ่มขึ้น และจากตารางที่ 8 จะพบว่าค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลจะแคบลง เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น แสดงว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น จะส่งผลให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีลักษณะของโมเลกุลที่มีความสม่ำเสมอ (Uniform) มากยิ่งขึ้น

4.2.1.3 ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากตารางที่ 8 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์มากขึ้นจนถึง 180 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์มากกว่า 180 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะมีค่าลดลง โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และอุณหภูมิหลอมเหลวของตัวอย่าง PLA 2 มีค่าสูงสุด คือ 55 และ 152 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และอุณหภูมิหลอมเหลวของตัวอย่าง PLA 3 มีค่าต่ำที่สุด คือ 130 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าตัวอย่าง PLA 1 และ 2 ถึง 20 องศาเซลเซียส และจากตารางที่ 8 ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะลดลงเมื่อปริมาณน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้ Zhou Zhi-hua และคณะ [29] อธิบายไว้ว่าในกรณีที่ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (\bar{M}_v) มีค่าต่ำกว่า 1×10^7 กรัมต่อโมล ถ้า (\bar{M}_v) มีค่าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ลดลงทำให้โมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดมีการรวมตัวกันมากขึ้น ทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นด้วย และในกรณีที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (\bar{M}_v) มีค่าสูงกว่า 1×10^7 กรัมต่อโมล เมื่อ (\bar{M}_v) มีค่าเพิ่มขึ้น โครงสร้างผลึกที่เป็นทรงกลม (Spherulite) ของพอลิเมอร์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทำให้ปริมาณผลึกลดลง ซึ่งจากการทดสอบแม้ว่าตัวอย่าง PLA 3 จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด แต่สมบัติทางความร้อนที่

ได้กลับมีค่าต่ำที่สุด และตัวอย่าง PLA 2 แม้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าตัวอย่าง PLA 3 แต่สมบัติทางความร้อนที่ได้กลับมีค่าสูงกว่ามาก แสดงว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงมากเกินไป ถึงแม้ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงมากก็จริง แต่อุณหภูมิการหลอมเหลวที่ทดสอบได้มีค่าไม่สูงเท่าที่ควร ซึ่งคาดว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 200 องศาเซลเซียส อาจจะเกินจุดวิกฤตที่จะทำให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีสมบัติทางความร้อนที่ดีแล้ว

ดังนั้นจากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูง และมีสมบัติทางความร้อนดีคือ 180 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่ใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย ความดัน และเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 40 มิลลิเมตรปรอท เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ตามลำดับ

4.2.2 อิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด

นอกจากอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์แล้ว ยังมีเวลาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่เป็นปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่ง ผลของเวลาที่มีต่อพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้แสดงดังตารางที่ 9 ซึ่งในการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์นี้ทำการคงอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส ความดัน 40 มิลลิเมตรปรอท โดยใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย แล้วทำการศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาดังนี้ 8 – 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 9 อิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิแลคติกแอซิด

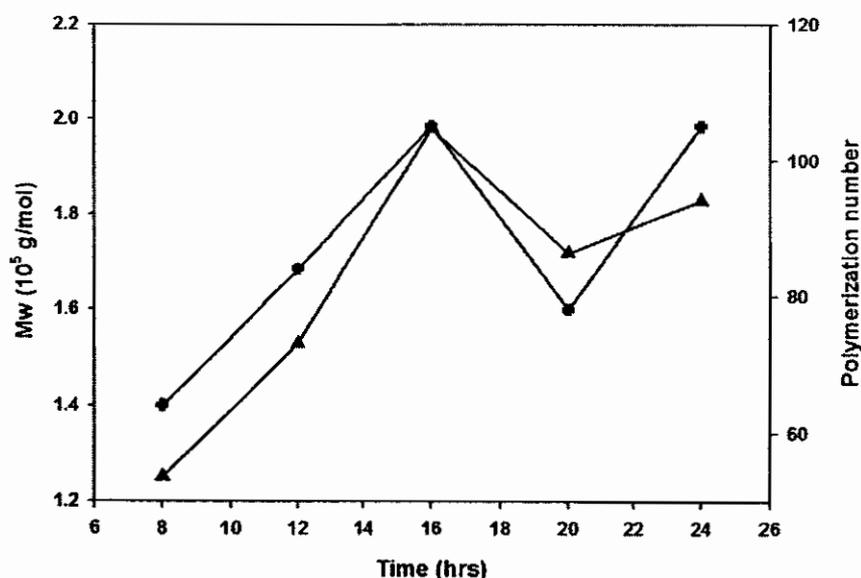
Sample	Time (h)	Yield (%)	\overline{M}_w ($\times 10^5$ g/mol)	PDI	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Crystallinity (%)
PLA 4	8	13.25	1.25	2.55	55.09	155.51	56.23
PLA 2	12	25.43	1.53	1.80	55.20	151.59	45.32
PLA 5	16	28.79	1.98	1.69	56.60	149.53	45.85
PLA 6	20	43.54	1.72	2.58	55.50	154.15	53.83
PLA 7	24	48.33	1.83	1.84	56.06	150.08	46.25

4.2.2.1 ผลต่อปริมาณของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากตารางที่ 9 จะเห็นได้ว่าปริมาณของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มากขึ้นตามเวลา ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เนื่องจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เกิดขึ้นเป็นแบบการเติม (Step-growth Polymerization) ทำให้โมเลกุลของมอนอเมอร์กลายเป็นพอลิเมอร์มากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

4.2.2.2 ผลต่อน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

ภาพที่ 34 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ซึ่งจากภาพที่ 34 แสดงให้เห็นว่าแนวโน้มของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number มีทิศทางเดียวกัน



ภาพที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด เมื่อ ▲ คือน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และ + คือค่า Polymerization number

จากตารางที่ 9 เมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์นานขึ้นจนถึง 16 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.25×10^7 เป็น 1.98×10^7 กรัมต่อโมล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลมีค่าลดลงจาก 2.55 เป็น 1.69 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 8 เป็น 16 ชั่วโมง เนื่องจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เกิดขึ้นเป็นแบบควบแน่นทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีความยาวของสายโซ่มากขึ้น เมื่อเวลานานขึ้น [29] แต่เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 16 ชั่วโมงจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงเล็กน้อย เนื่องจากพอลิแลกติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ไวต่อการสลายตัวด้วยความร้อน ซึ่งเหตุผลที่ทำให้พอลิแลกติกแอซิดเสถียรต่อความร้อนต่ำ มีดังนี้ [10]

- การเกิดไฮโดรไลซิสโดยน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาควบแน่นทำให้ปฏิกิริยาย้อนกลับ
- การเกิดดีพอลิเมอไรเซชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน
- การเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) เนื่องจากการแตกออกของสายโซ่แบบสุ่ม
- การเกิดทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างโมเลกุล (Intermolecular transesterification) ไปสู่มอนอเมอร์และโอลิโกเมอร์
- การเกิดทรานเอสเทอร์ฟิเคชันภายในโมเลกุล (Intramolecular transesterification) ทำให้เกิดเป็นมอนอเมอร์และโอลิโกเมอร์ของแลกไทด์

ดังนั้นเมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันดำเนินต่อไปเป็นเวลานาน ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างคงที่ เนื่องจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อเวลานานขึ้น โมเลกุลของพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้บริเวณที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยา ซึ่งก็คือหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ตรงปลายของสายโซ่มีปริมาณน้อยลง ดังนั้นค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกติกแอซิดก็จะมีแนวโน้มที่ค่อนข้างคงที่ได้

4.2.2.3 ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากตารางที่ 9 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ทุกตัวมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าเวลาในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ แต่อุณหภูมิหลอมเหลว และปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าลดลง และเริ่มคงที่ที่ค่าหนึ่งเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมากกว่า 8 ชั่วโมง ซึ่งจะสังเกตได้ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 16 และ 20 ชั่วโมง อุณหภูมิหลอมเหลว และปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกันมาก จนแทบไม่มีการเปลี่ยนแปลง คือ 150 องศาเซลเซียส และปริมาณผลึกคงที่ที่ร้อยละ 46

จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่มีต่อสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูง และมีสมบัติทางความร้อนคือ 16 ชั่วโมง ซึ่งจะได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 1.98×10^5 กรัมต่อโมล อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว เป็น 57 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิหลอมเหลว เป็น 150 องศาเซลเซียส

4.2.3 อิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งในการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการคงอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส ความดัน 40 มิลลิเมตรปรอท ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ตั้งแต่ร้อยละ 0.05–0.25 โดยน้ำหนักของกรดแลคติก พอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิแลคติกแอซิด

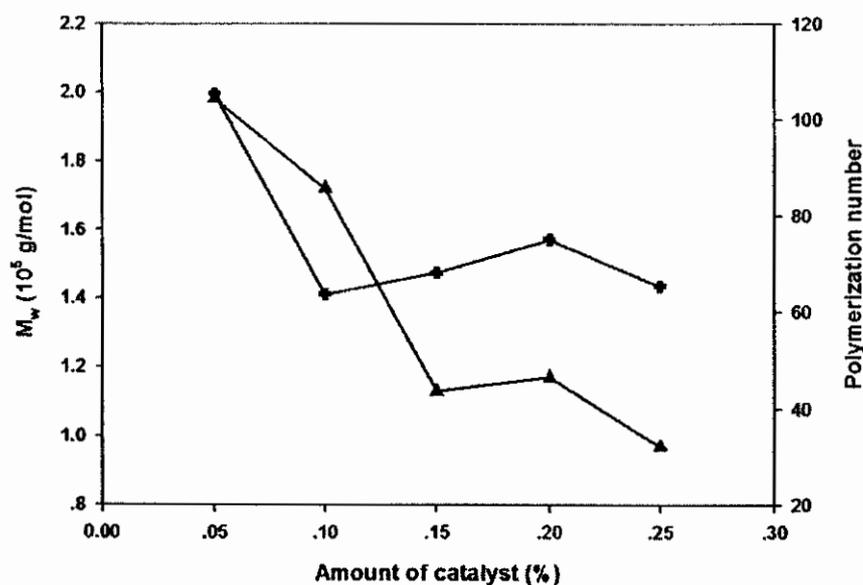
Sample	Amounts of Catalysts (wt%)	Yield (%)	\bar{M}_w ($\times 10^5$ g/mol)	PDI	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Crystallinity (%)
PLA 5	0.05	28.79	1.98	1.69	56.60	149.53	45.85
PLA 8	0.10	28.86	1.72	2.47	55.17	147.74	42.57
PLA 9	0.15	21.36	1.13	2.26	50.03	128.11	39.15
PLA 10	0.20	8.32	1.17	1.78	50.03	123.97	25.90
PLA 11	0.25	7.22	0.97	1.80	50.78	123.95	36.27

4.2.3.1 ผลต่อปริมาณของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากตารางที่ 10 เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.05–0.10 โดยน้ำหนัก ปริมาณของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างคงที่ แสดงให้เห็นว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยๆ จะไม่ส่งผลต่อปริมาณของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ แต่เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ปริมาณพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ก็เริ่มลดลง และลดลงอย่างชัดเจนที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.20 และ 0.25 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา Catalytic Depolymerization [10]

4.2.3.2 ผลต่อน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

ภาพที่ 35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ซึ่งจากภาพที่ 35 แสดงให้เห็นว่าแนวโน้มของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number มีทิศทางเดียวกัน



ภาพที่ 35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด เมื่อ ▲ คือน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และ + คือค่า Polymerization number

จากตารางที่ 10 จะเห็นได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ลดลงเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น โดยน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงจาก 1.98×10^5 เป็น 0.97×10^5 กรัมต่อโมล เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.05 เป็น 0.25 โดยน้ำหนักของกรดแลกติก ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น บริเวณที่ว่องไว (Active site) ก็จะมีมากขึ้นด้วย ทำให้ปริมาณมอนอเมอร์ที่กำลังเติบโต (Propagating monomer) ต่อบริเวณที่ว่องไว (Active site) ลดลง สายโซ่พอลิเมอร์จึงสั้นลง ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงลดลง [29] ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.05–0.15 โดยน้ำหนัก และที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.20–0.25 โดยน้ำหนัก อาจเกิดจากอิทธิพลของปฏิกิริยา Catalytic Depolymerization [10] ทำให้พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีความสม่ำเสมอมากขึ้น

4.2.3.3 ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

สมบัติทางความร้อน (อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว อุณหภูมิหลอมเหลว และปริมาณผลึก) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าลดลงดังแสดงในตารางที่ 10 เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ที่มีสมบัติทางความร้อนดีที่สุด คือ PLA 5 เป็นพอลิเมอร์ที่ถูกสังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก และจากตารางที่ 10 จะพบช่วงการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ 2 ช่วง คือ ที่ปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.05–0.10 โดยน้ำหนัก และร้อยละ 0.15–0.25 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีลักษณะที่คล้ายกันกับช่วงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุล แสดงว่าที่ปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าร้อยละ 0.10 โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ที่ใช้ ซึ่งจะทำให้ได้พอลิแลกติกแอซิดที่มีลักษณะและสมบัติที่ดี และอาจกล่าวได้ว่าที่ปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.10 โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละที่ยังคงทำให้ได้พอลิแลกติกแอซิดที่มีสมบัติคืออยู่

จากการศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักของกรดแลกติก เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ทำให้พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมีสมบัติทางความร้อนที่ดี ในสภาวะที่ใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย ความดัน 40 มิลลิเมตรปรอท อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง

4.2.4 อิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการศึกษอิทธิพลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) และ Titanium(IV) butoxide (TNBT) โดยทำการคงอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส ความดัน 40 มิลลิเมตรปรอท ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนักของกรดแลคติก ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 อิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิแลคติกแอซิด

Sample	Types of catalysts	Yield (%)	\overline{M}_w ($\times 10^5$ g/mol)	PDI	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Crystallinity (%)
PLA 5	SnCl_2	28.79	1.98	1.69	56.60	149.53	45.85
PLA 12	TNBT	24.17	0.77	3.81	55.02	149.22	46.63
PLA 13	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	28.15	2.28	1.39	56.30	136.83	35.06

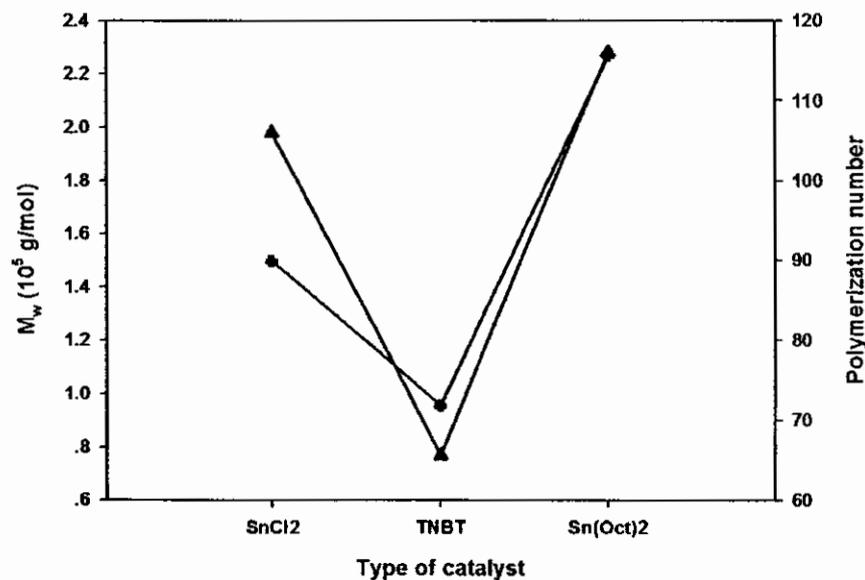
4.2.4.1 ผลต่อปริมาณของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากตารางที่ 11 พบว่าในกรณีที่ใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) และ Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีค่าไม่แตกต่างกัน แต่ในกรณีที่ใช้ Titanium(IV) butoxide (TNBT) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณลดลงร้อยละ 4 เมื่อเทียบกับการใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) และ Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)

4.2.4.2 ผลต่อน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

ภาพที่ 36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ซึ่งจากภาพที่ 36 แสดงให้เห็นว่าแนวโน้มของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้กับค่า Polymerization number มีทิศทางเดียวกัน

และจากตารางที่ 11 จะเห็นได้ว่า Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด คือ 2.28×10^5 กรัมต่อโมล และมีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุด คือ 1.39 รองลงมา คือ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) และ Titanium(IV) butoxide (TNBT) ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 1.98×10^5 และ 0.77×10^5 กรัมต่อโมล และมีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเป็น 1.69 และ 3.81 ตามลำดับ ซึ่งในแง่ของลักษณะทางโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ พบว่าการใช้ Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเหมาะสมที่สุดเมื่อเทียบกับ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) และ Titanium(IV) butoxide (TNBT) สำหรับสถานะการทำปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้



ภาพที่ 36 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Polymerization number กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด เมื่อ ▲ คือน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และ + คือค่า Polymerization number

4.2.4.3 ผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้

จากตารางที่ 11 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ทุกตัวมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดไม่ส่งผลต่อค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ ส่วนอุณหภูมิหลอมเหลว และปริมาณผลึกของตัวอย่าง PLA 5 และ PLA 12 มีค่าใกล้เคียงกัน คือ 149 องศาเซลเซียส และร้อยละ 46 ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิหลอมเหลวของตัวอย่าง PLA 13 มีค่าต่ำที่สุด คือ 137 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าตัวอย่าง PLA 5 และ

PLA 12 ถึง 13 องศาเซลเซียส และปริมาณผลึกของตัวอย่าง PLA 13 มีค่าต่ำที่สุด คือ ร้อยละ 35 ซึ่งน้อยกว่า PLA 5 และ PLA 12 ถึงร้อยละ 11 แม้ว่าตัวอย่าง PLA 13 มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด แต่สมบัติทางความร้อนที่ได้กลับมีค่าต่ำที่สุด แต่ตัวอย่าง PLA 5 และ PLA 12 แม้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า แต่ความเป็นผลึกที่ได้กลับมีค่าสูงกว่ามาก

ตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ที่ต้องการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่สูง ก็ต้องเลือกใช้ Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยปกติพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ถ้าเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) กับ Titanium(IV) butoxide (TNBT) แล้วจะทำให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีสมบัติทางความร้อนที่ดีกว่าการใช้ Tin(II) octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) และถ้าพิจารณาประกอบกันทั้งลักษณะทางโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนแล้ว พบว่า Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) จะทำให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีลักษณะและสมบัติที่เหมาะสมที่สุด

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิด เพื่อให้ได้พอลิแลกติกแอซิดมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งจากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้าง และสมบัติทางความร้อนที่ดีที่สุด คือ น้ำหนัก โมเลกุล 1.98×10^7 กรัมต่อโมล อุณหภูมิ เปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว 56 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลว 150 องศาเซลเซียสและปริมาณ ผลึกร้อยละ 45.85 ที่สภาวะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส เวลา 16 ชั่วโมง ตัวเร่ง ปฏิกิริยาเป็น Tin(II) chloride anhydrous (SnCl_2) ในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก โดยใช้ไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งน้ำหนัก โมเลกุลของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้นี้มีค่าค่อนข้าง สูง และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิหลอมเหลว และปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่ามีค่า สูงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิแลกติกแอซิดที่ใช้ในเชิงการค้า เนื่องจากพอลิแลกติกแอซิดเป็นพอลิ เมอร์ที่ค่อนข้างตกผลึกยาก ทำให้ปริมาณผลึกของพอลิแลกติกแอซิดส่วนใหญ่มีค่าต่ำ ซึ่งทำให้พอลิ แลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ดีในด้านวัสดุที่ต้องการความแข็งแรง สูง นอกจากนี้ยังกระบวนการสังเคราะห์ยังสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย ภายในเวลาอันสั้น โดยไม่มี การเติมสาร Chain-coupling agent ทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้บริสุทธิ์มากกว่า และง่ายต่อการ ปรับปรุงกระบวนการเพื่อสังเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดให้ได้ปริมาณมากขึ้น เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ ในภาคอุตสาหกรรมต่อไป

บรรณานุกรม

1. สมาคมอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพไทย. บทสรุปผู้บริหาร. [cited; Available from: <http://www.thaibioplast.com/doc/บทสรุปผู้บริหาร.doc>.
2. Donald Garlotta. *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*. Journal of Polymers and the Environment. 2001. 9: p.63-84.
3. Södergard and Stolt. *Properties of base polymer and their correlation with Composition*. Journal of Progress in Polymer Science. 2002. 27: p.1123 – 1163.
4. Bhuvanesh, G., Nilesh R. and Jons, H. *Poly(lactic acid) fiber: An overview*. Progress Polymer Science. 2007. 32: p.455–482.
5. Gruber and O' Brien. *Poly lactides, NatureWorks™ PLA*. Cargill Dow LLC. p.235-239.
6. David, E., Patrick, G., Jim, L. and Jed, R. *Poly lactic Acid Technology*. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. 2005. 1741: p.527-577.
7. สมาคมอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพไทย. บทที่ 3 เทคโนโลยีของประเทศผู้นำด้านพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ. [cited; Available from: <http://www.thaibioplast.com>
8. Jukka, T. *Chain linked lactic acid polymer: Polymerization and Biodegradation studies*. Polymer Technology Publication Series. 2003. N0.25: p.1-54.
9. Gupta and Kumar. *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique*. Journal of European Polymer. 2007. 43: p.4053-4074.
10. Seong Ihl Woo and Ki Woong Kim. *Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-lactic acid) by Direct Polycondensation*. Macromolecule Chemistry Physical 2002. 203: p.2245 – 2250.
11. Slawomir, D., Daniela, G. and Waclaw, T. *Synthesis of Poly(L(+)) Lactic Acid) by Polycondensation Method in Solution*. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. 2003. 11: p.66-70.
12. Zi-Qiang Lei, Shou-Feng Wang and Yan-Bin Bai. *Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(lactic acid) from Aqueous Lactic Acid Cocatalyzed by ε -Caprolactam and Tin(II) Chloride Dihydrate*. Journal of Applied Polymer Science. 2007. 105: p.3597-3601.

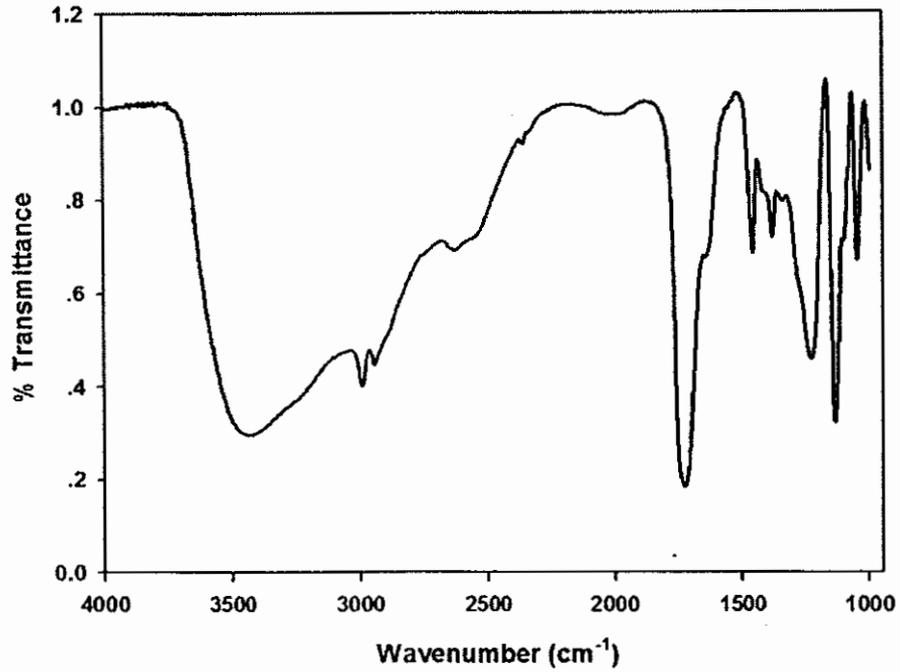
13. Kazuhiko, T., Ritsuko, N., Daisuke, S. and Hidematsu, S. *Microwave-Assisted Single-Step Synthesis of Poly(lactic acid) by Direct Polycondensation of Lactic Acid*. *Macromolecule Rapid Communication*. 2007. 28: p.437-442.
14. Jin-San Yoon, Guang-Xin Chen, Hun-Sik Kim and Eung-Soo Kim. *Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. 100: p.466-472.
15. ปัทิตดา เปลี่ยนประเสริฐ, ชุศักดิ์ พูนสวัสดิ์ และปวีณา ฆารไสว. *Synthesis of poly(L-lactic acid) vis bulk polymerization process using titanium(IV) butoxide and tin(II) chloride as a catalyst*. 33rd Congress on Science and Technology of Thailand. หน้า 1-5.
16. Seong Ihl Woo, Bong Oh Kim, Hae Sang Jun and Ho Nam Chang. *Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly(lactic acid) by chain-extending with hexamethylene diisocyanate*. *Polymer Bulletin*. 1999. 35: p.415 – 421.
17. Jie Ren, Qin-Feng Wang, Shu-Ying Gu, Nai-Wen Zhang and Tian-Bin Ren. *Chain-Linked Lactic Acid Polymers by Benzene Diisocyanate*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. 99: p.1045-1049.
18. Bo-Hsin Li and Ming-Chien Yang. *Improvement of thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate*. *Polymer Advance Technology* 2006. 17: p.439–443.
19. J. Kylmae, J. Tuominen, A. Helminen and J. Seppaelae. *Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,2-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction*. *Polymer*. 2001. 42: p.3333-3343.
20. Jukka, T., Janne, K. and Jukka, S. *Chain extending of lactic acid oligomers.2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2-bis(2-oxazoline)*. *Polymer*. 2002. 43: p.3-10.
21. S.-I. Moona, C.-W. Leeb, I. Taniguchia, M. Miyamotoa and Y. Kimuraa. *Melt/solid polycondensation of l-lactic acid: an alternative route to poly(l-lactic acid) with high molecular weight*. *Polymer Communication*. 2001. 42: p. 5059–5062.
22. L.-T. Lima, R. Aurasb and M. Rubinob. *Processing technologies for poly(lactic acid)*. *Progress in Polymer Science*. 2008. 33: p. 820–852.

23. John, R., Dorgan, Hans L. and Michael M. *Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s*. Journal of Polymers and the Environment. 2000. 8: p.1-9.
24. James Lunt. *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. Polymer Degradation and Stability. 1998. 59: p. 145-152.
25. *Biodegradable Polymers - Polylactide, PLA*. 24 ธันวาคม 2552 [cited; Available from: www.biotechone.com/.../orthopedic/series.htm].
26. กาวดี เมฆะกานนท์. *พลาสติกธรรมชาติ*. InterPlasThailand. 2005. p.1-54.
27. *พลาสติกชีวภาพ- สักยภาพ และ ทศนิยมภาพ*. 4 มกราคม 2553 [cited; Available from: http://zagazine.godsdirctcontact.nct/thai/178/ga_44.htm].
28. Ling, F., Rongrong, Q., Linbo, L., Gongwen, J. and Suangwu, H. *Synthesis of Poly(L-lactide) via Solvothermal Method*. Journal of Polymer Science. 2009. p.1-7.
29. Zhou Zhi-hua, Ruan Jian-ming, Zou Jian-peng, Zhou Zhong-cheng and Shen Xiong-jun. *Preparation of high viscosity average molecular mass poly-L-lactide*. Journal of Center South University Technology. 2006. p.608-612.

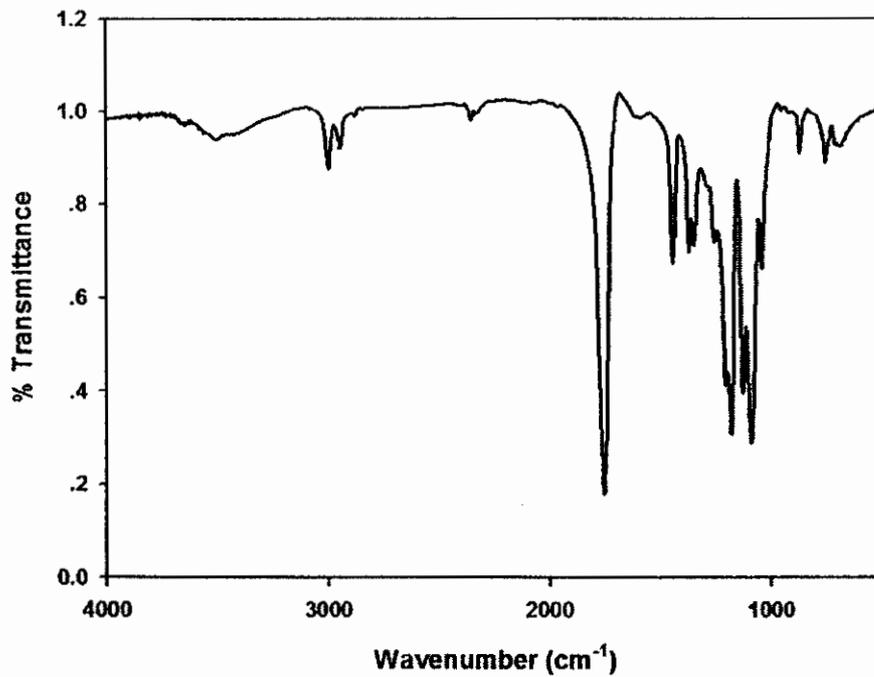
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

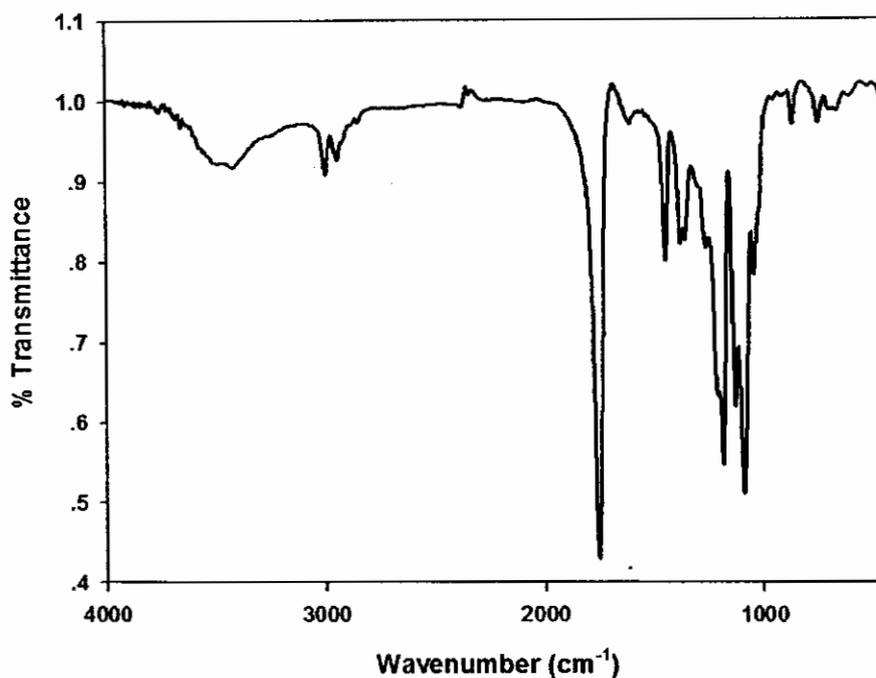
ผลการวิเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานสฟอร์ม
อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี



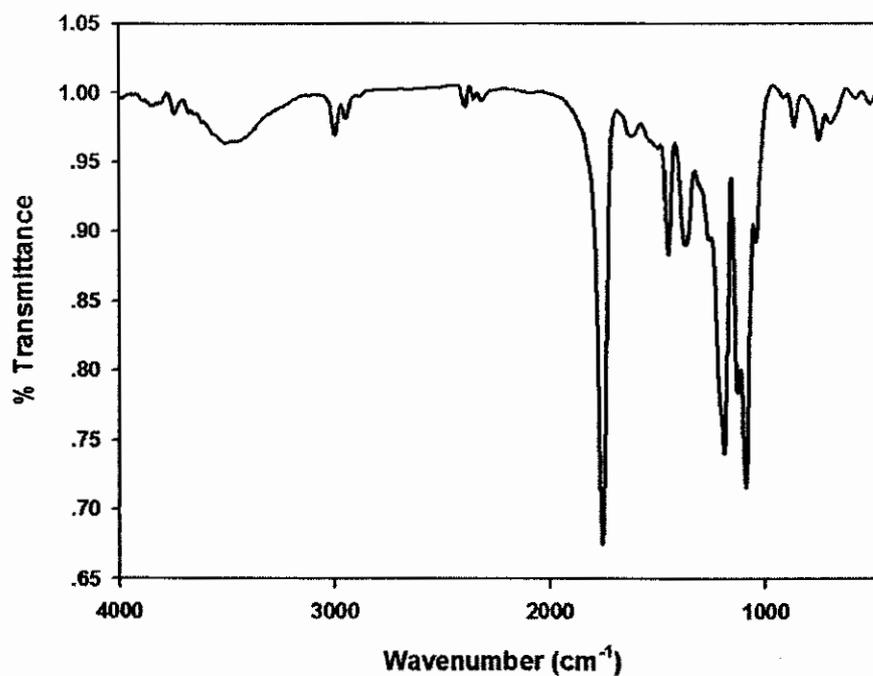
ภาพที่ 37 สเปกตรัม FT-IR ของกรดแลกติก



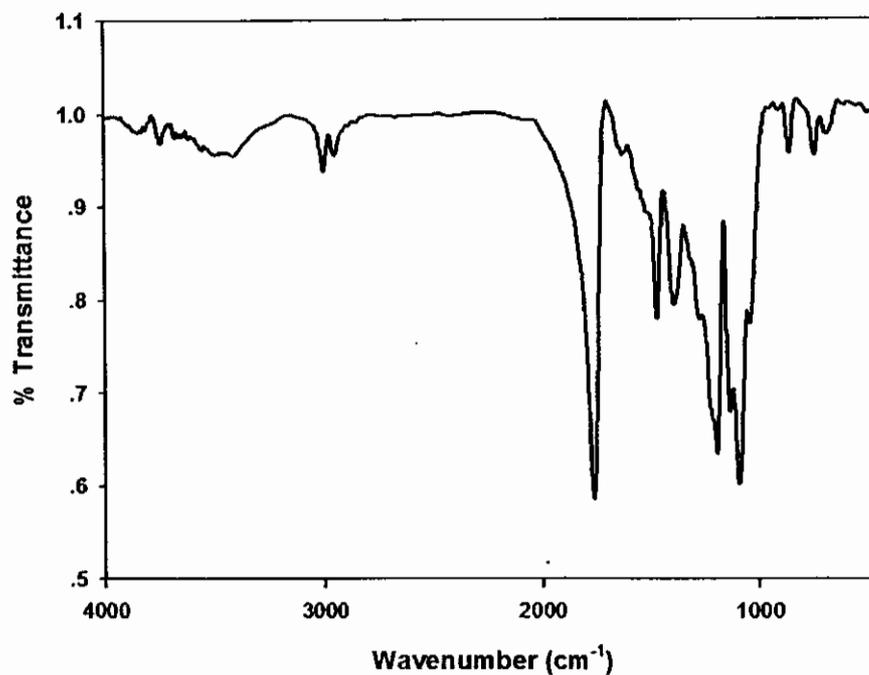
ภาพที่ 38 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



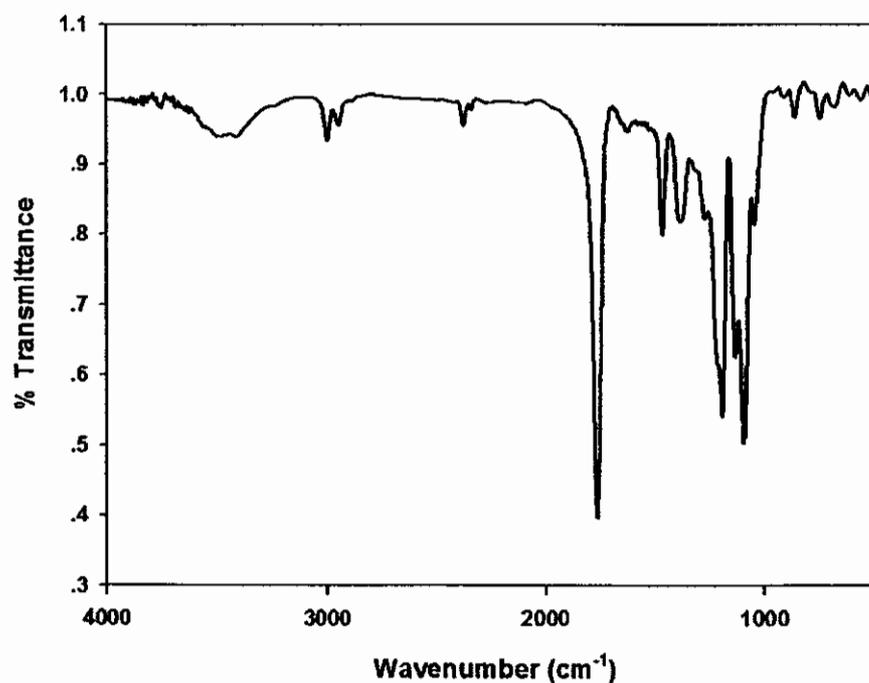
ภาพที่ 39 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแอลคิลแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl₂ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 40 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแอลคิลแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl₂ ร้อยละ 0.10 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

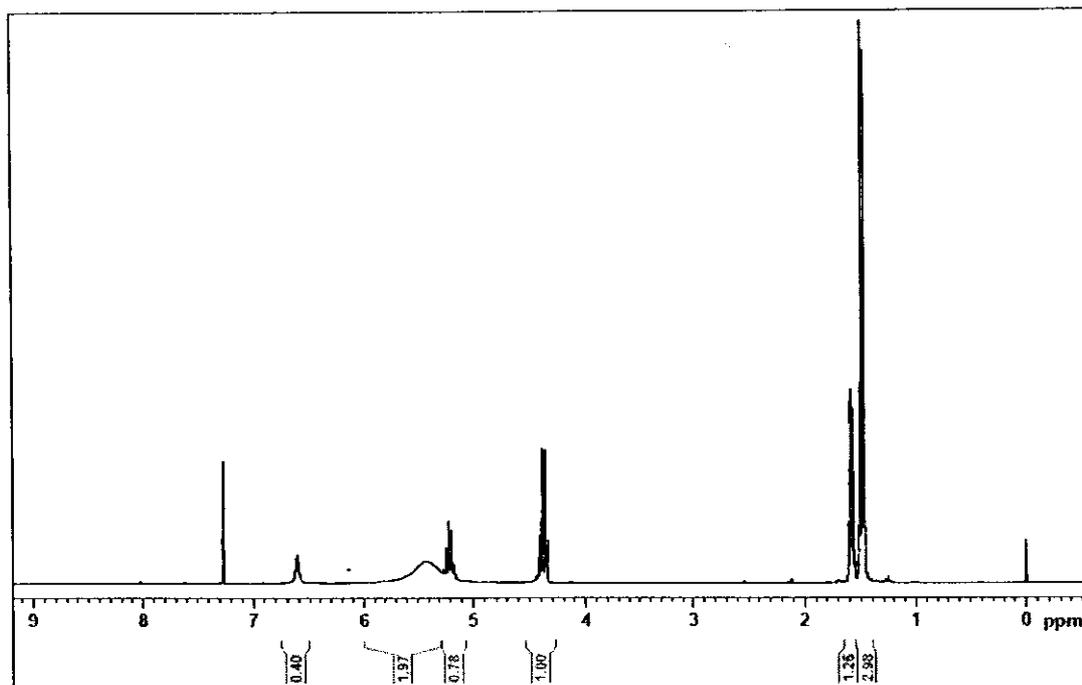


ภาพที่ 41 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

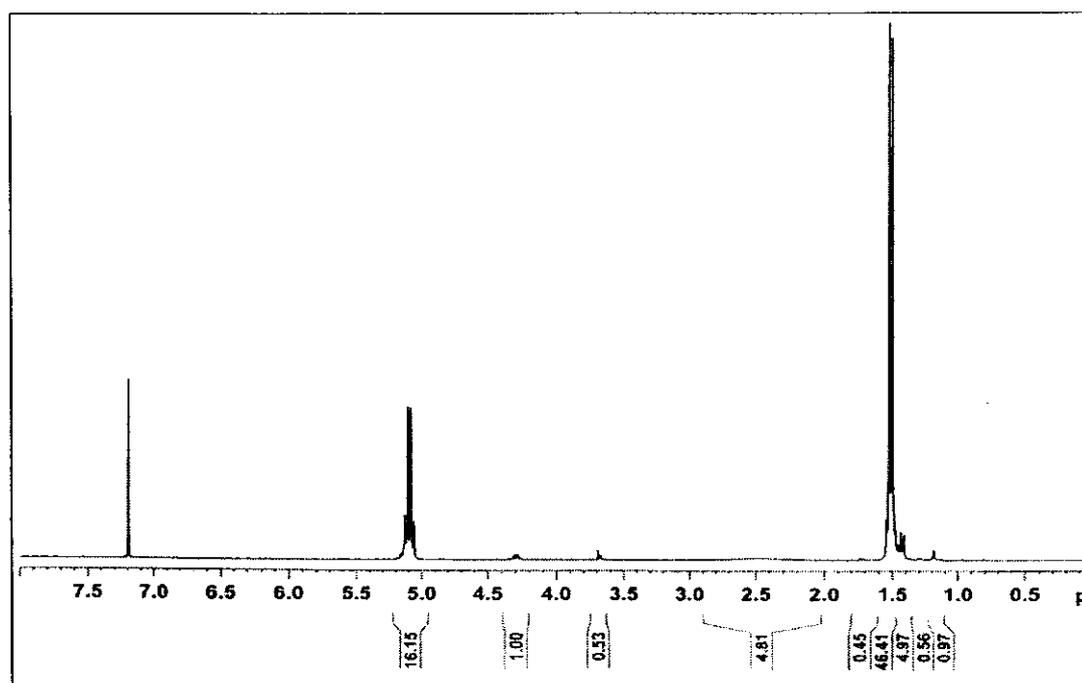


ภาพที่ 42 สเปกตรัม FT-IR ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ TNBT ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

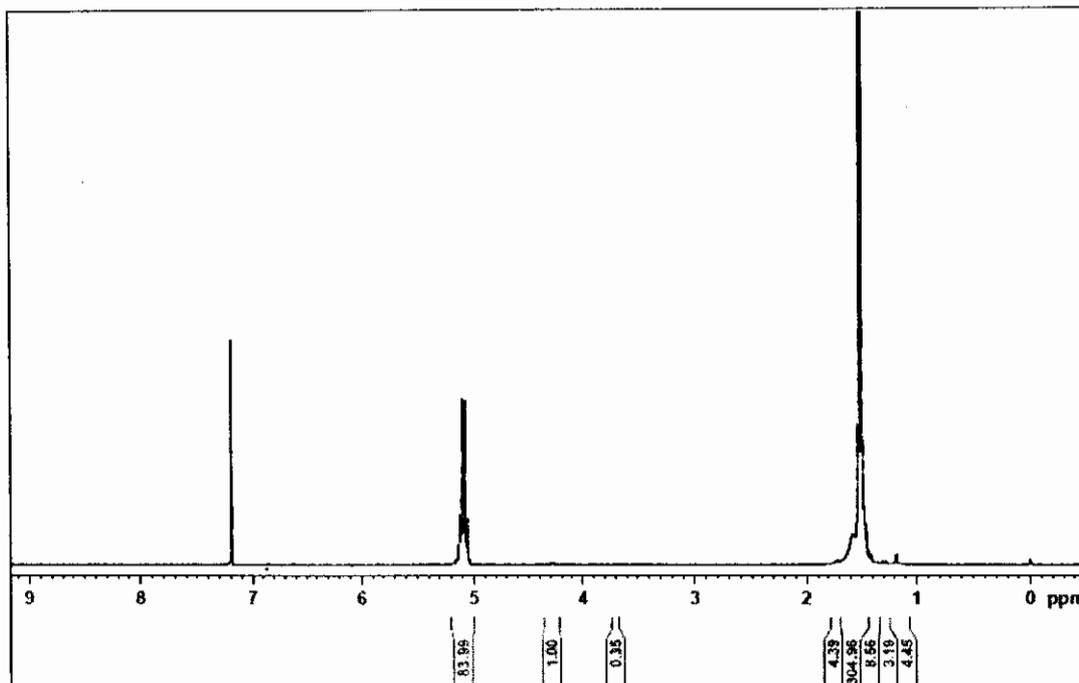
ภาคผนวก ข
ผลการวิเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก
เรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี



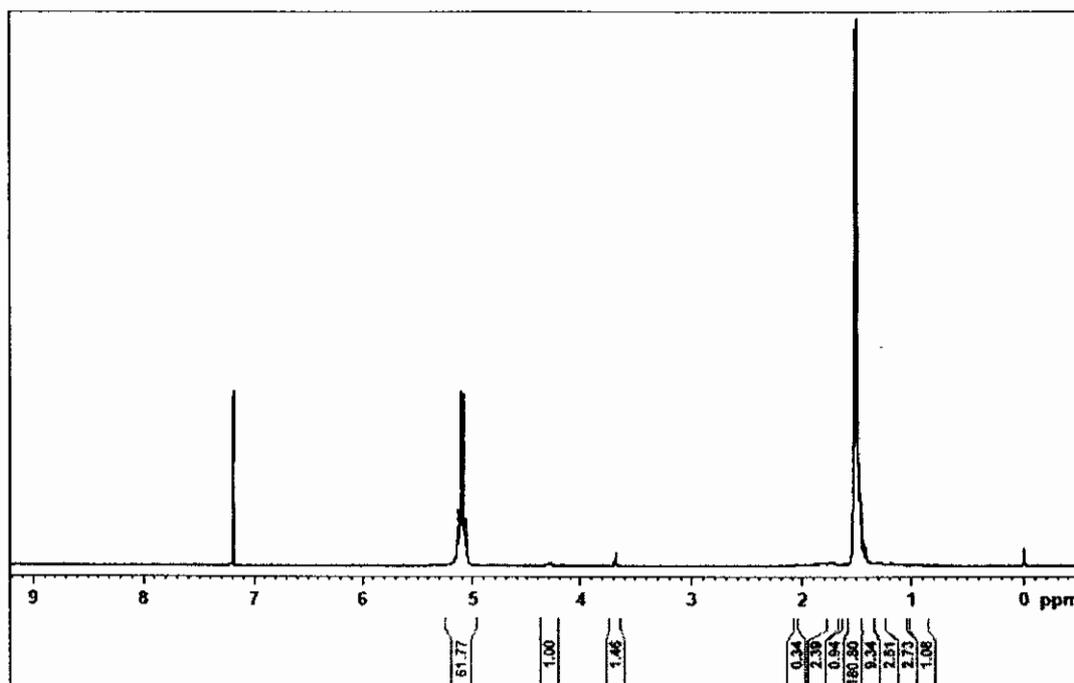
ภาพที่ 43 $^1\text{H-NMR}$ ของกรดแลกติก



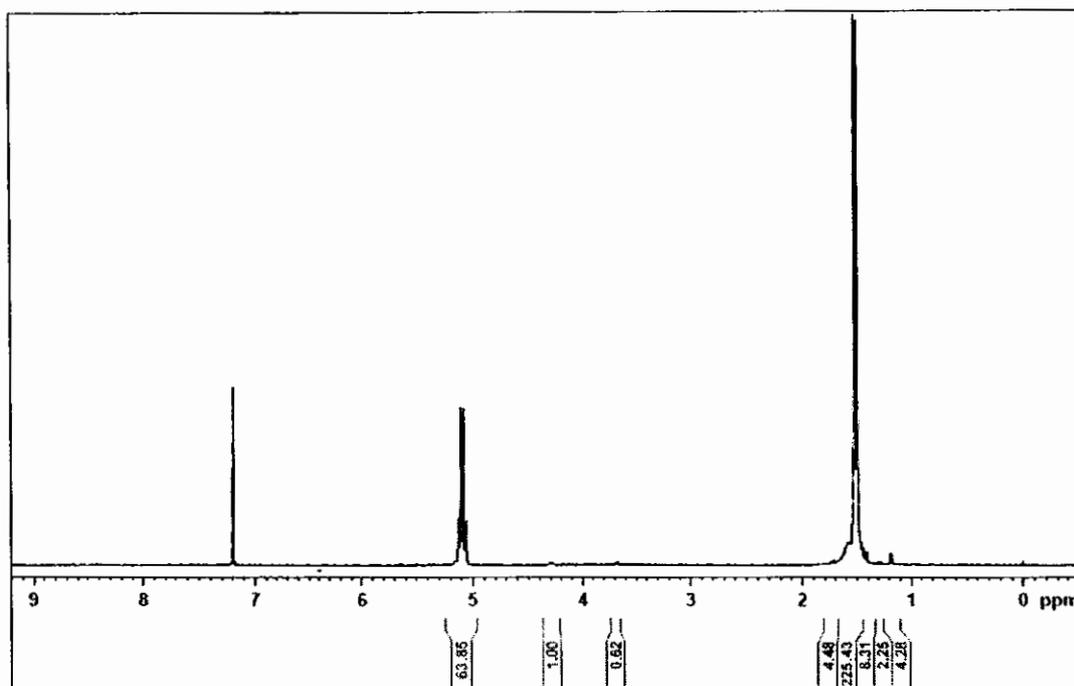
ภาพที่ 44 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



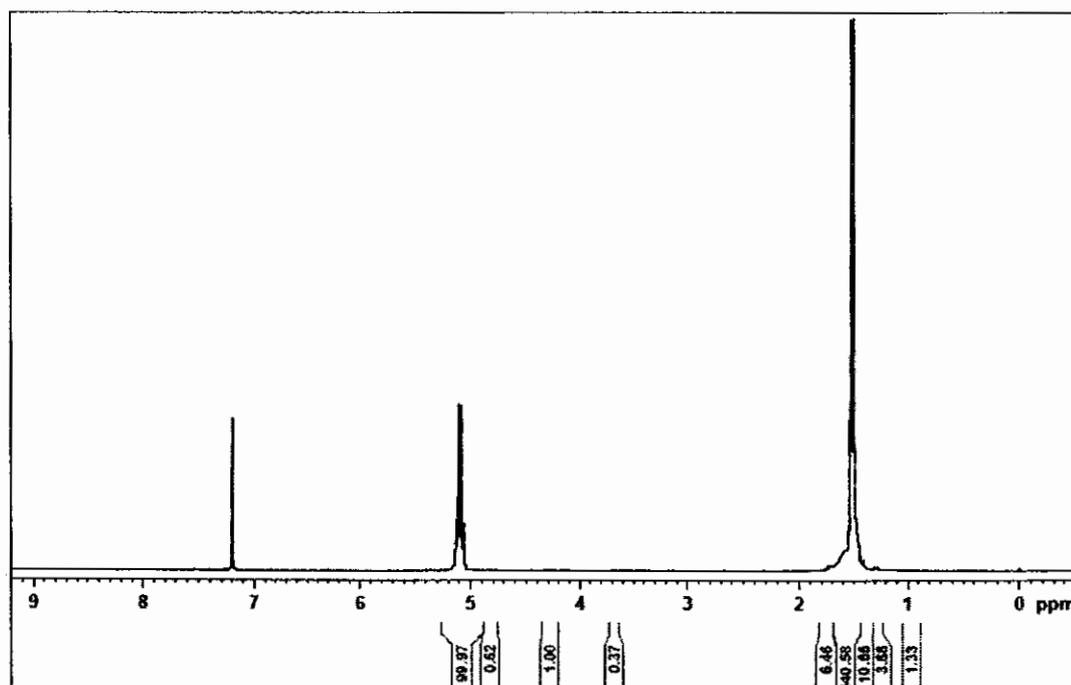
ภาพที่ 45 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแอลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



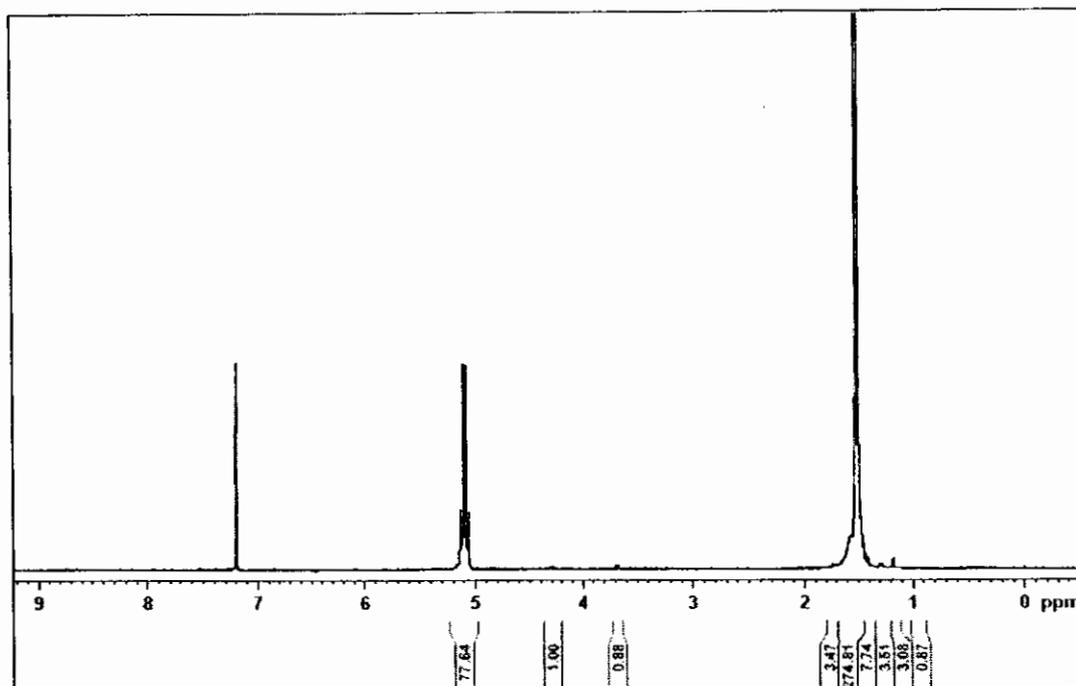
ภาพที่ 46 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแอลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



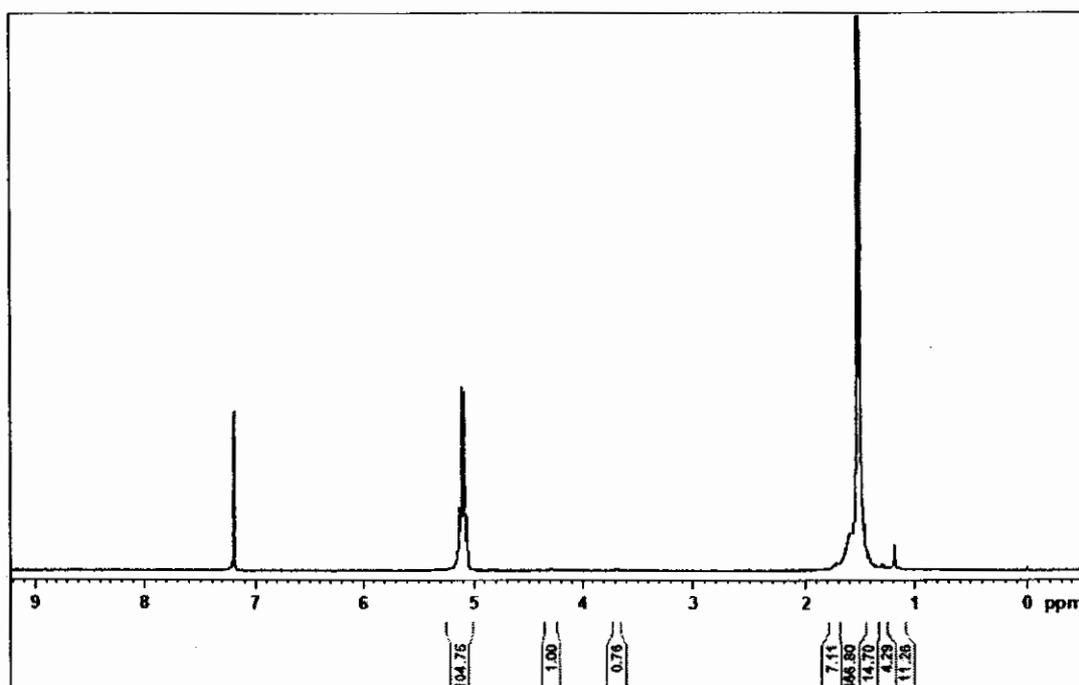
ภาพที่ 47 ¹H-NMR ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl₂ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



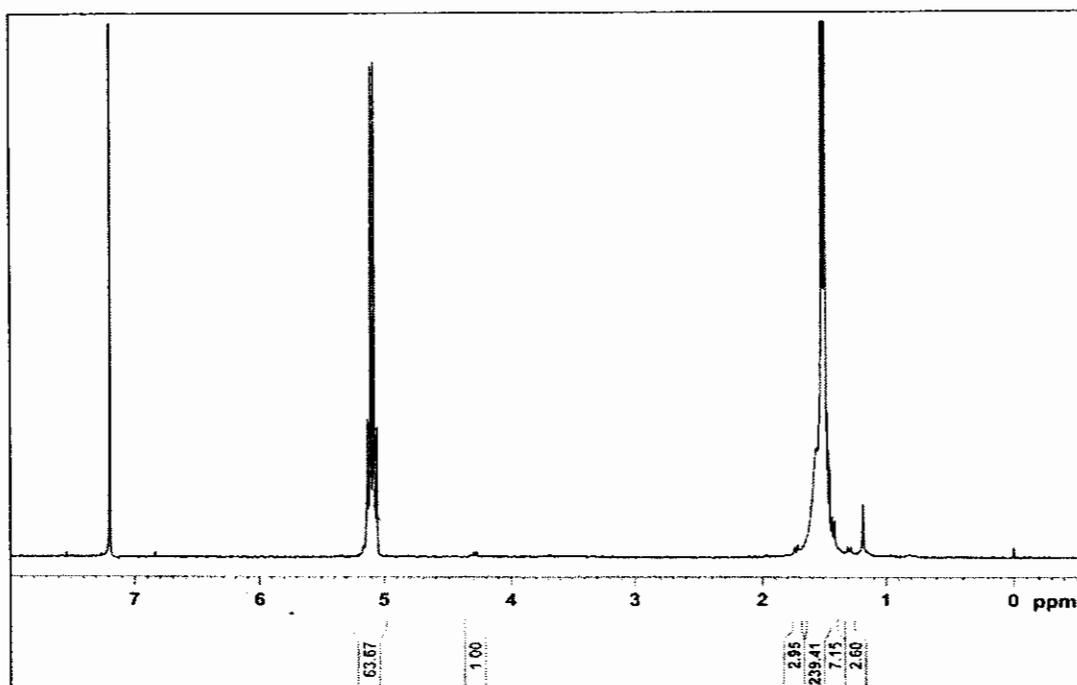
ภาพที่ 48 ¹H-NMR ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl₂ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



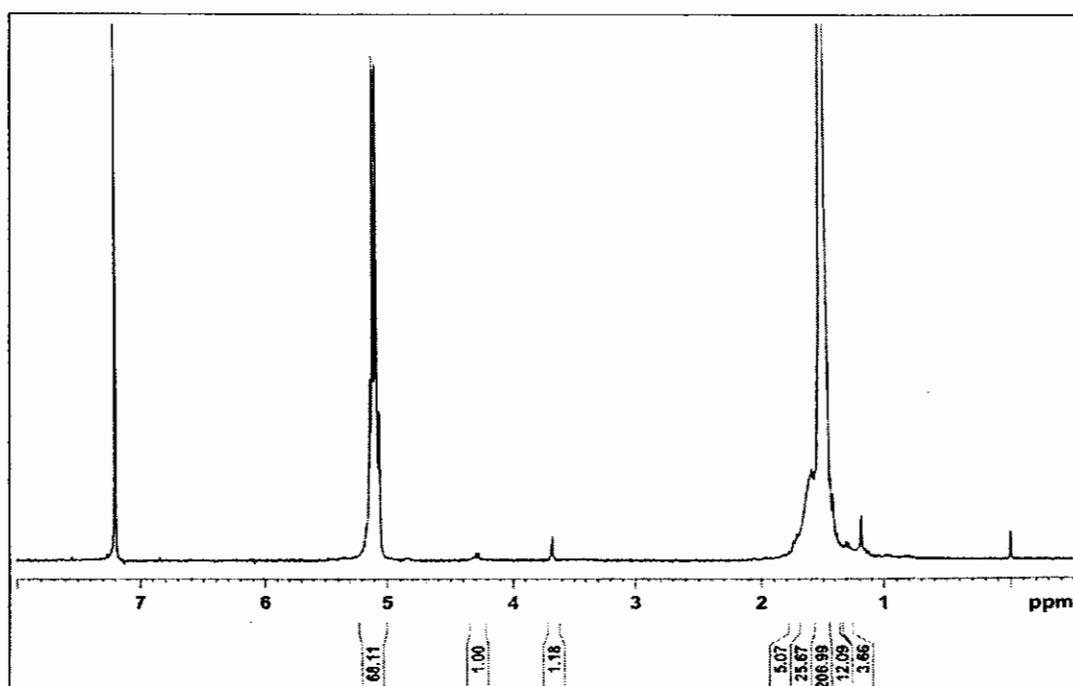
ภาพที่ 49 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



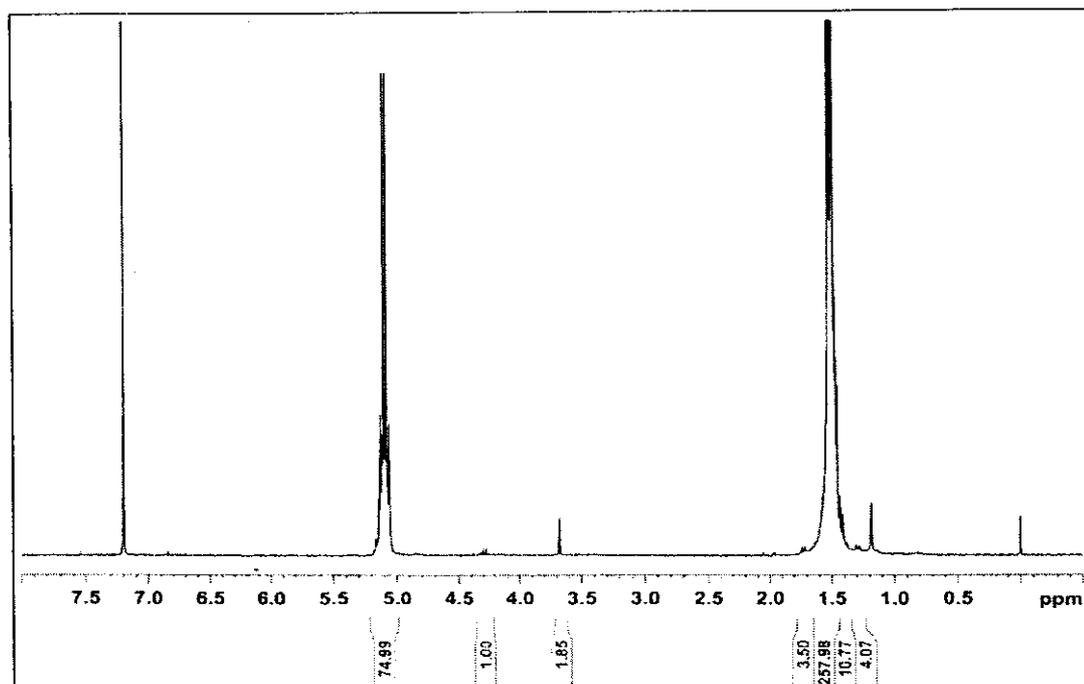
ภาพที่ 50 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



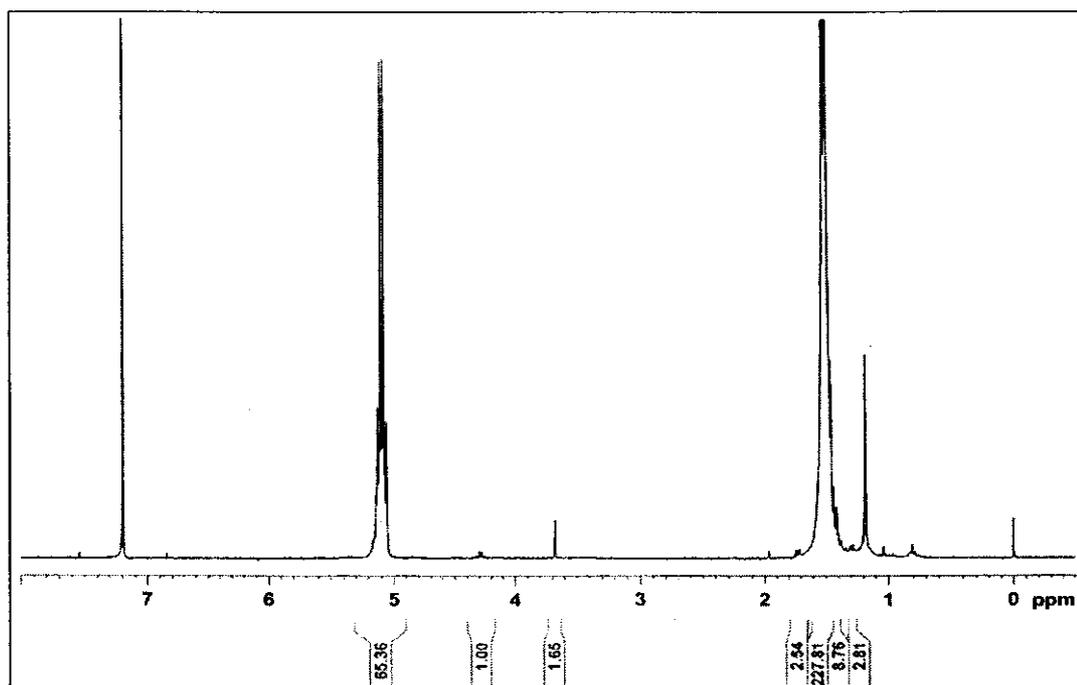
ภาพที่ 51 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแอลคิลแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.10 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



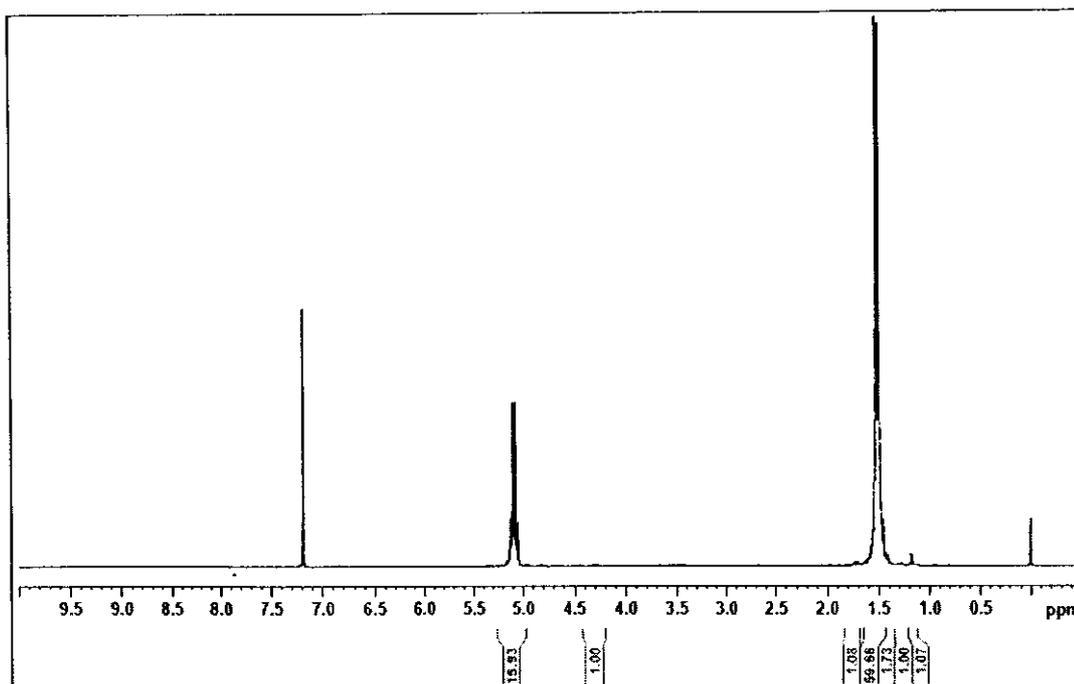
ภาพที่ 52 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแอลคิลแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



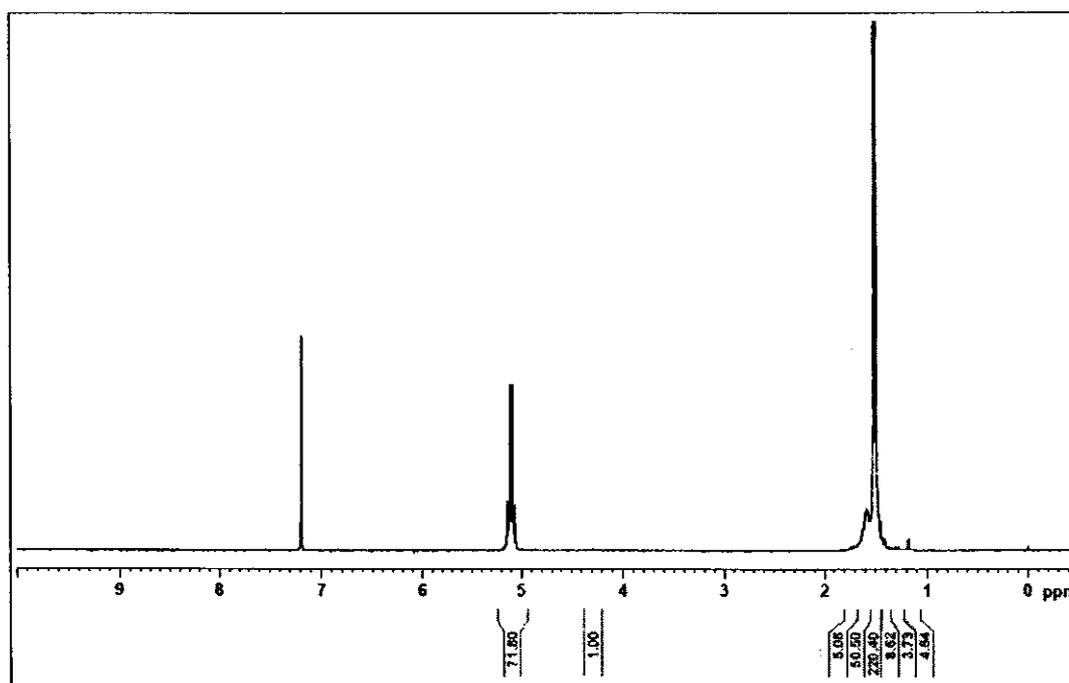
ภาพที่ 53 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแอลคิลแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 54 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแอลคิลแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.25 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



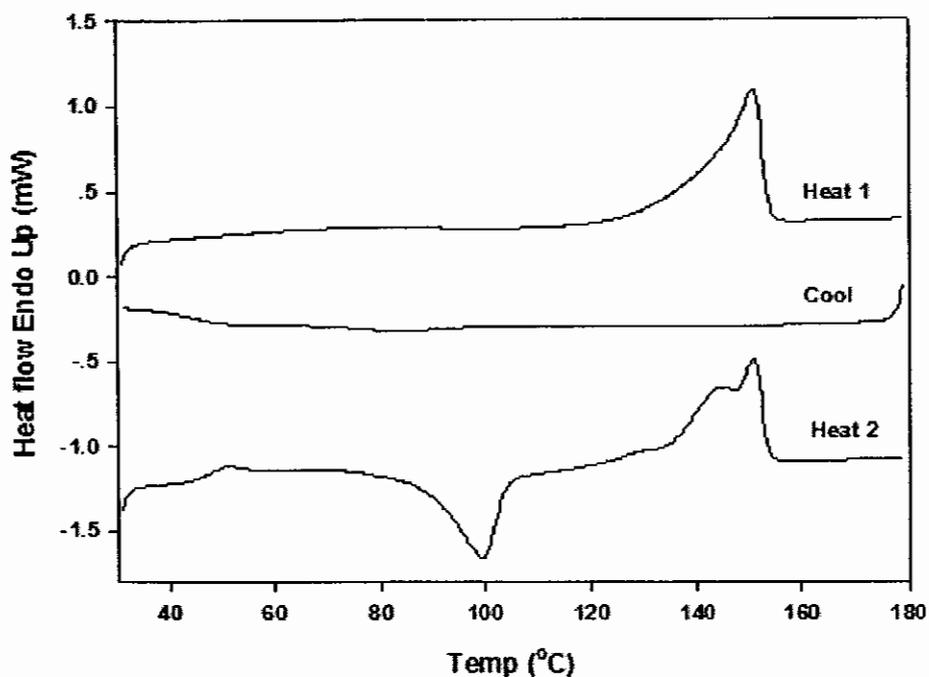
ภาพที่ 55 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



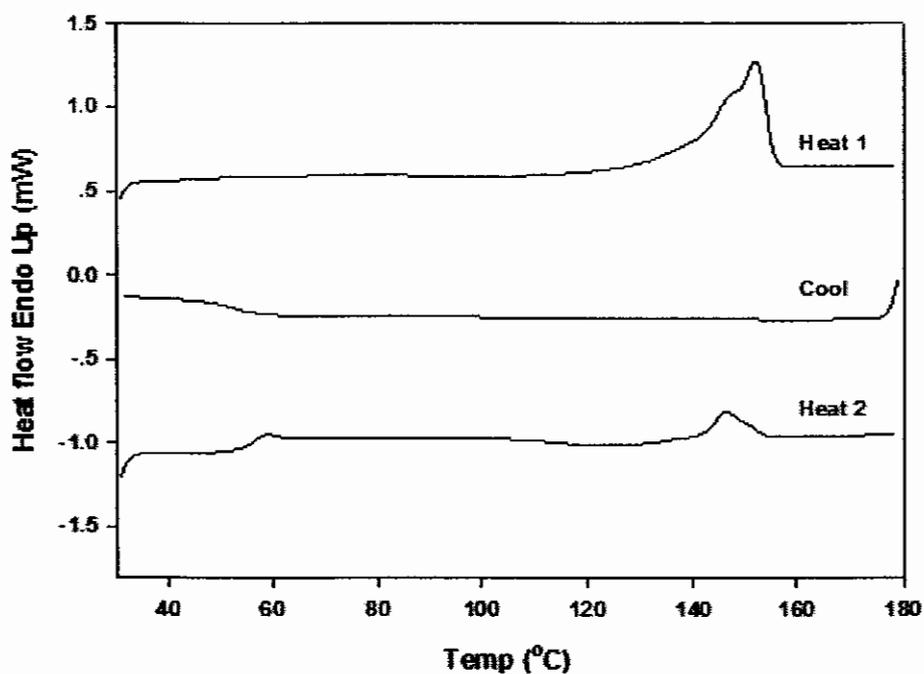
ภาพที่ 56 $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ TNBT ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาคผนวก ก

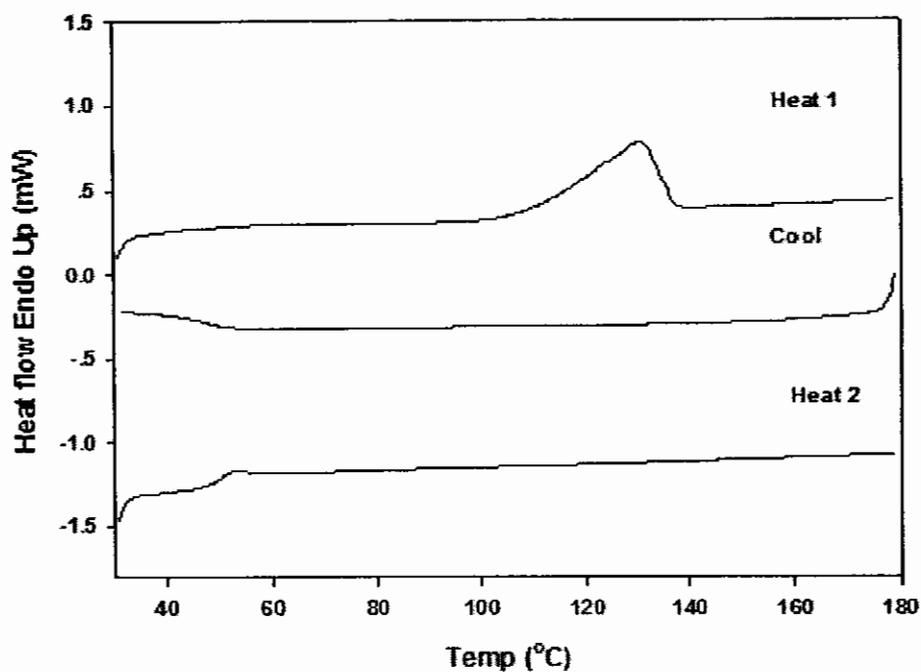
ผลการวิเคราะห์พอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ ด้วยเทคนิคดีพีเฟอเรนเชียล
สแกนนิ่งแคลอริเมทรี



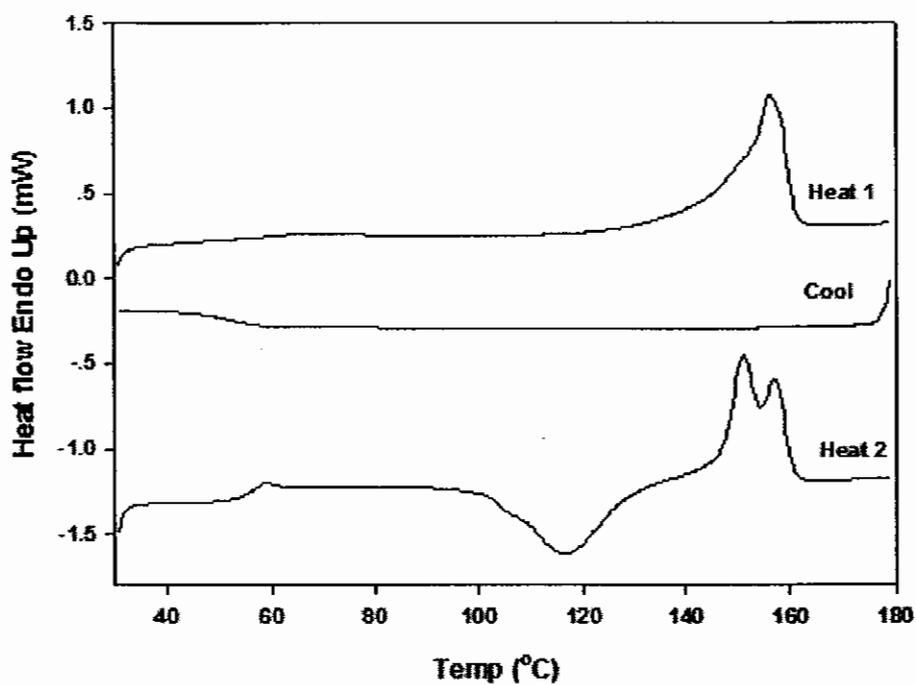
ภาพที่ 57 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



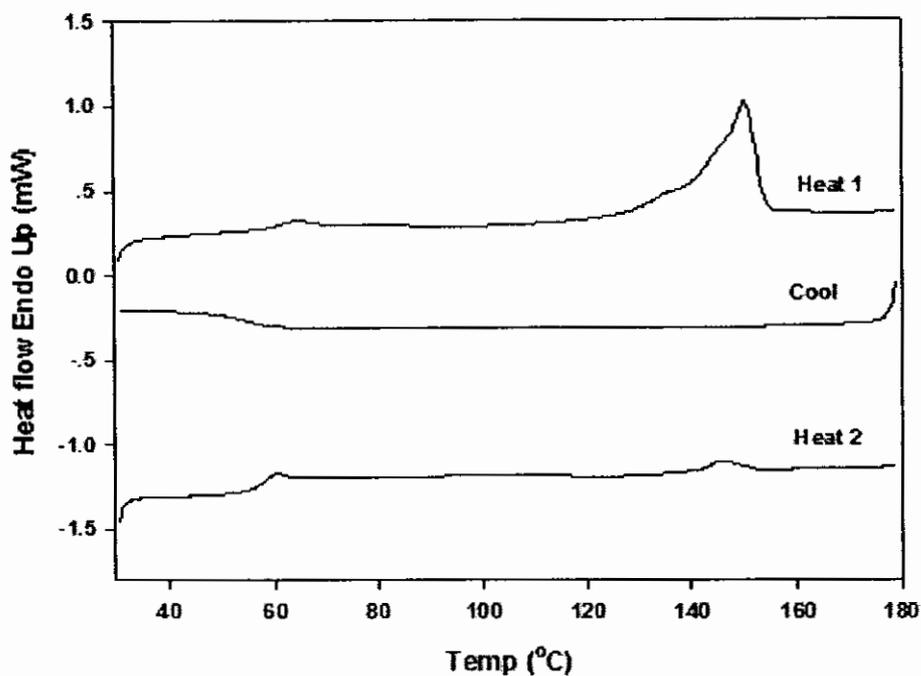
ภาพที่ 58 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



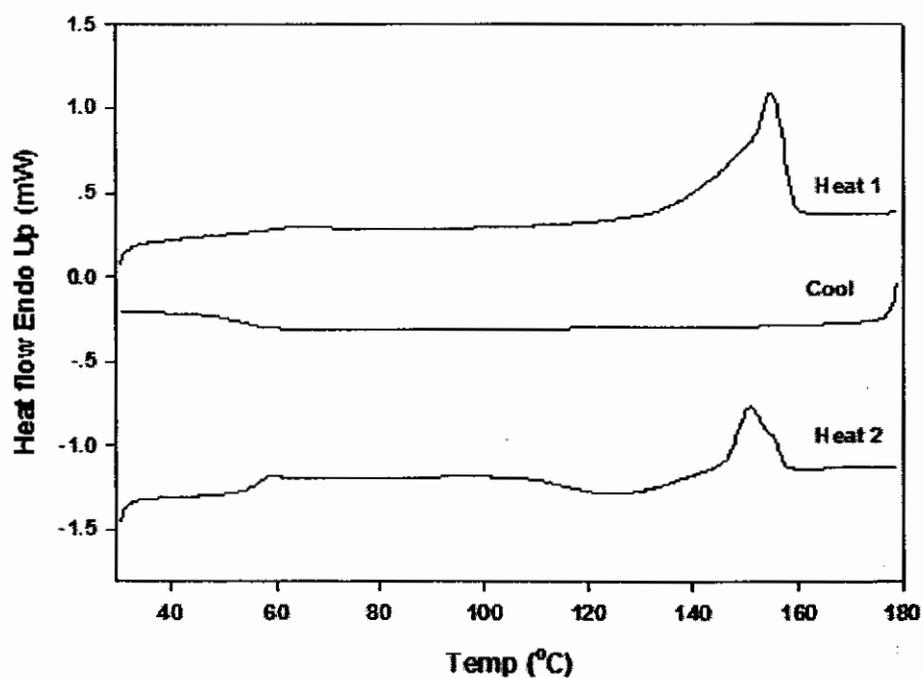
ภาพที่ 59 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



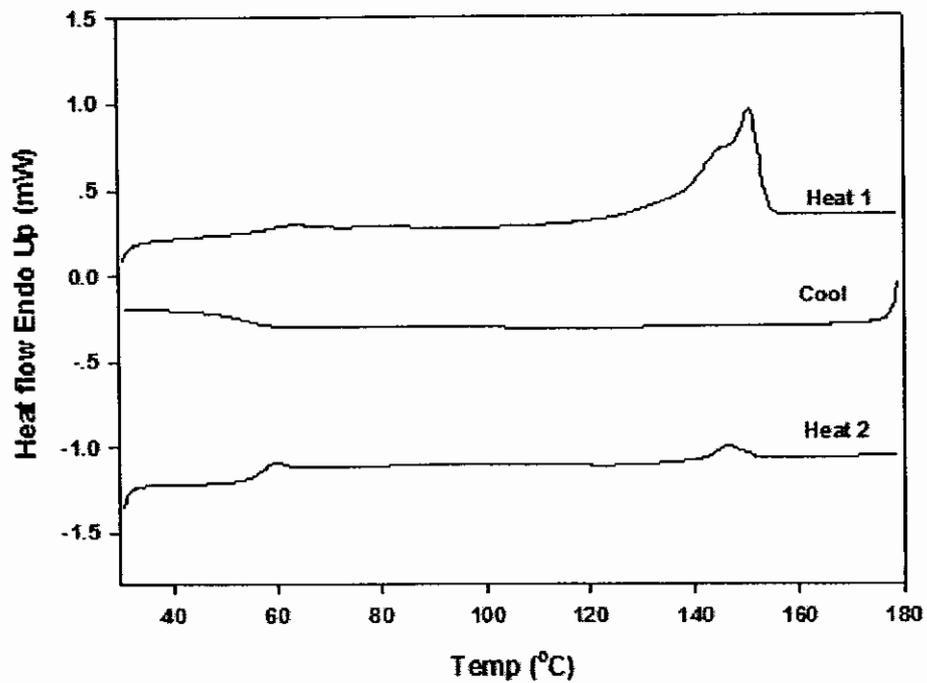
ภาพที่ 60 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



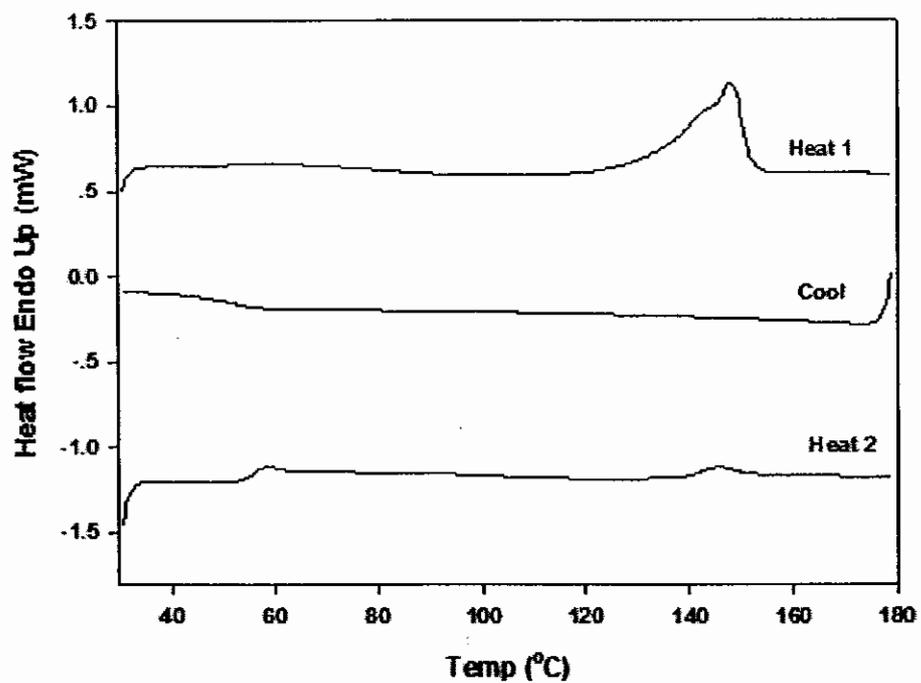
ภาพที่ 61 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



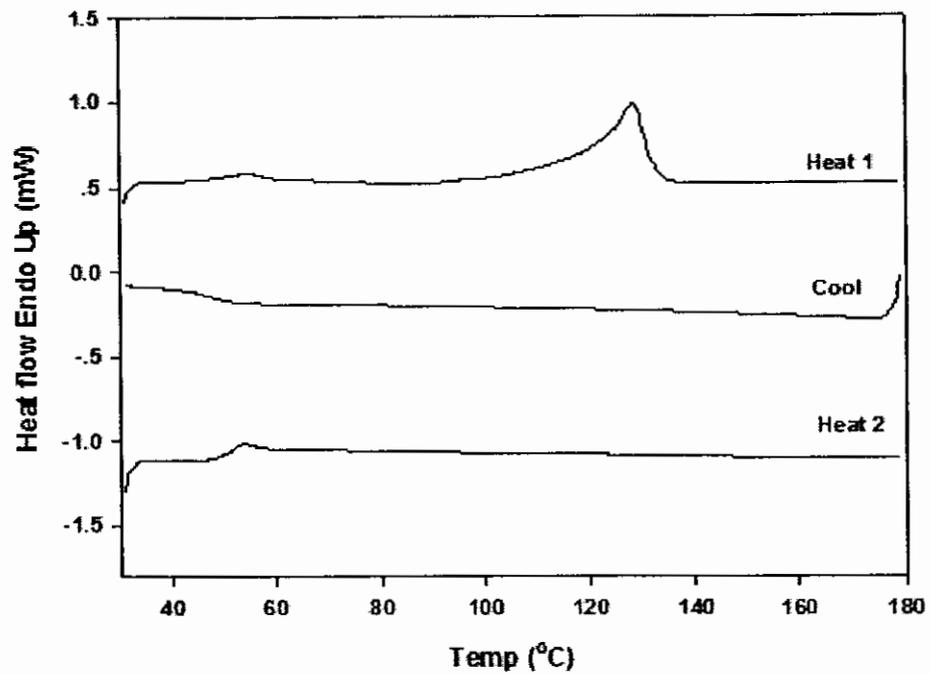
ภาพที่ 62 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



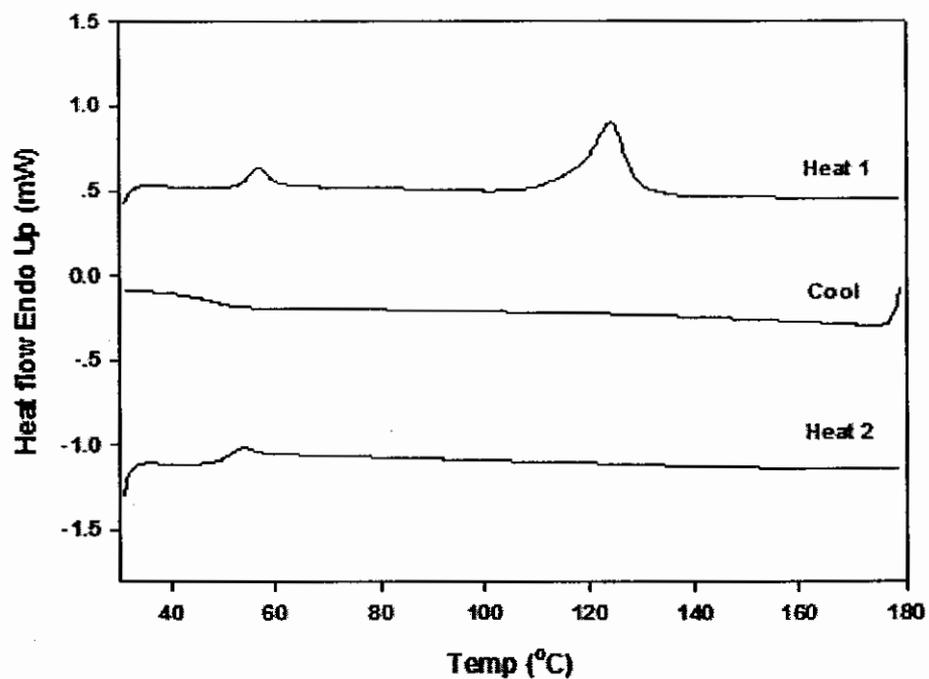
ภาพที่ 63 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกดติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



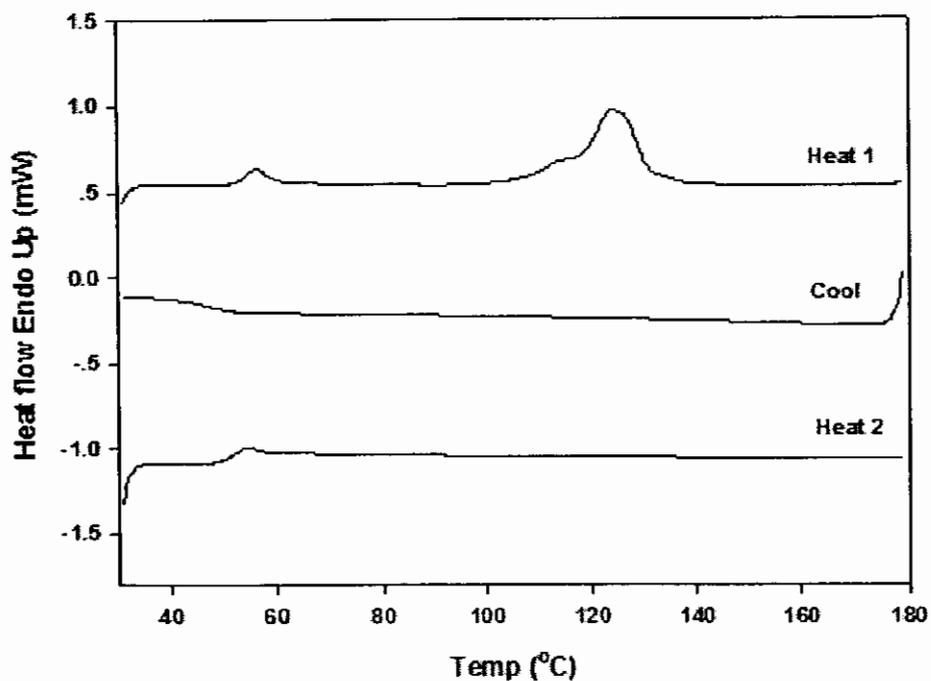
ภาพที่ 64 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกดติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.10 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



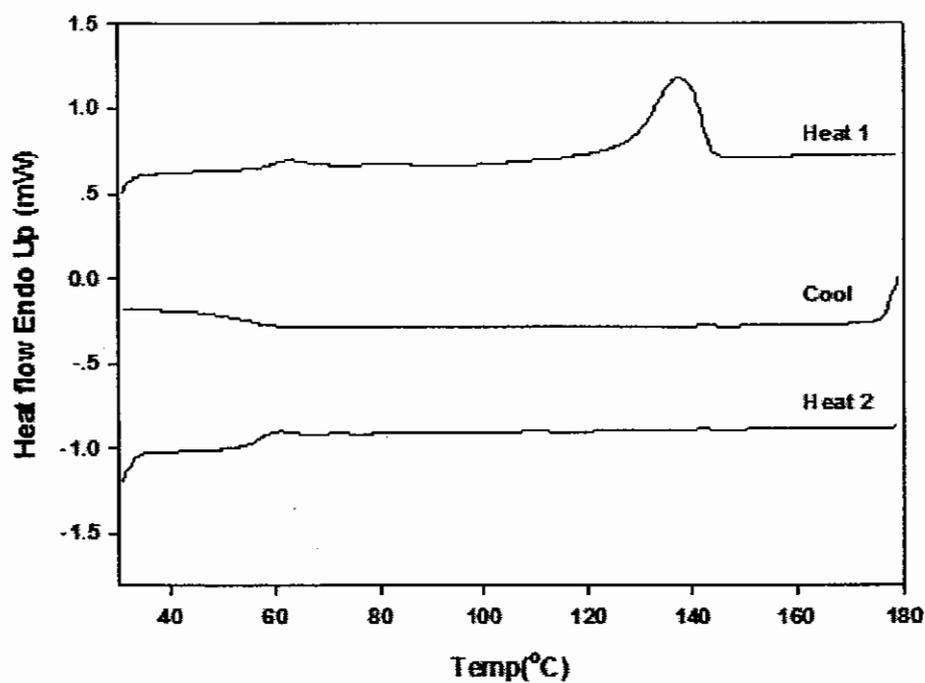
ภาพที่ 65 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



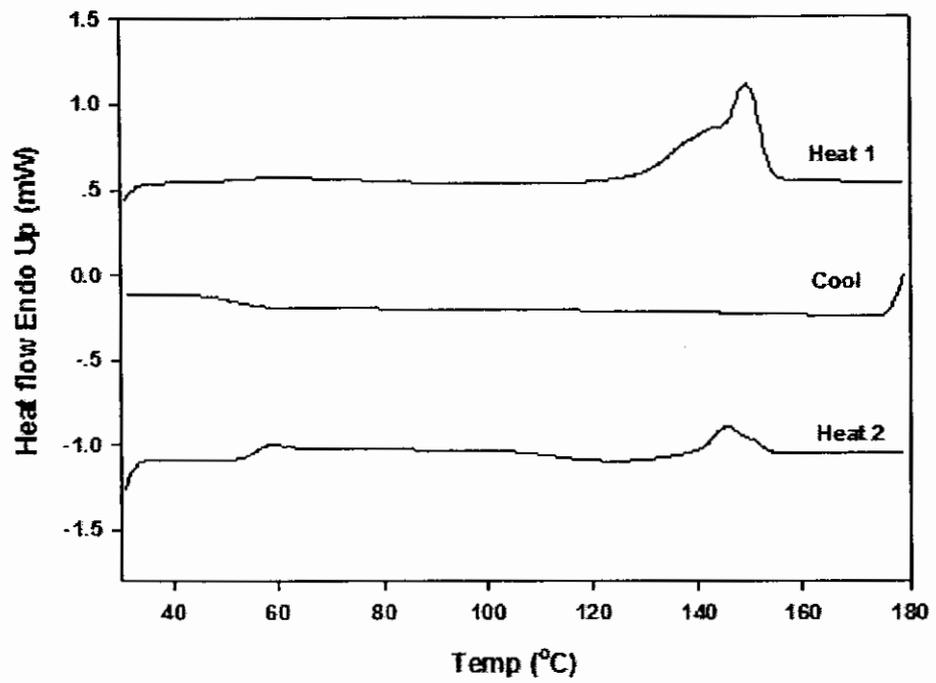
ภาพที่ 66 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_2 ร้อยละ 0.20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 67 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ SnCl_4 ร้อยละ 0.25 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 68 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 69 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 16 ชั่วโมง โดยใช้ TNBT ร้อยละ 0.05 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาคผนวก ง

การคำนวณ

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 = 93.1 J/g)

ในที่นี้จะแสดงการคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ PLA 1 เท่านั้น

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

$$\%Crystallinity = \left(\frac{(55.82 - 0) J/g}{93.1 J/g} \right) \times 100\%$$

$$\%Crystallinity = 59.96 \%$$

ภาคผนวก จ
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์จากงานวิจัยฉบับนี้

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

Poly(lactic acid) Preparation by Polycondensation Method

Piyathida Laonuad^{1,2}, Nattawut Chaiyut^{1,2,*}, 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 : E-mail: nchaiyut@hotmail.com, nchaiyut@su.ac.th

Poly(lactic acid), PLA was synthesized by direct condensation polymerization of lactic acid. Polymerizations was carried out with tin(II)chloride as a catalyst and diphenyl ether as solvent. The obtained PLA was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (¹H NMR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). The effects of reaction temperature and reaction time on molecular weight of PLA were investigated. As a result, PLA with molecular weight about 100,000 g/mol could be achieved at temperature 180-200 in 12 h. It seems that molecular weight of PLA increased with increasing polymerization temperature. In addition, thermal properties i.e. T_m and T_g, became decreased as reaction temperature increased. On the other hand, both molecular weight and thermal properties increased as longer polymerization time proceeded.

Keywords : Poly(lactic acid), Polycondensation, Biopolymer

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

The effects of amounts and types of catalysts on polycondensation of lactic acid

Piyathida Laonuad^{1,2}, Nattawut Chaiyut^{1,2,*}, 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(3)-421-9363, E-mail: nchaiyut@hotmail.com

Poly(lactic acid), PLA was synthesized by direct condensation of lactic acid. Polymerizations were carried out with tin(II) chloride (SnCl_2), tin(II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) and titanium(IV) butoxide (TNBT) as catalysts and diphenyl ether as solvent. The reaction condition was fixed at 180°C, 16 h and low pressure. As synthesized PLA were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). The effects of type and amount of the catalysts on PLA characteristics were investigated. The results from spectroscopic methods confirmed that poly(lactic acid) can be received. Effect of amounts of tin(II) chloride (0.05wt%-0.25wt%) on molecular weight of PLA was measured by GPC. The highest molecular weight of PLA was obtained by 0.05wt% SnCl_2 and the molecular weight was found to decrease with increasing the catalyst concentration. In the case of types of catalysts, compared at fixed amount of the catalyst at 0.05wt%, the results showed that $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ catalyst provided the highest molecular weight followed by SnCl_2 and TNBT, respectively. In addition, thermal properties, i.e. T_g and T_m , became decreased as catalyst concentration increased. On the other hand, PLA obtained by $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ catalyst showed the lowest thermal properties, when compared to other catalysts at the same condition.

Keywords : Poly(lactic acid), Polycondensation, Biopolymer

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล นางสาวปิยธิดา เหลาหนด
ที่อยู่ 107 หมู่ 8 ต.ห้วยยาง อ.กระนวน จ.ขอนแก่น รหัสไปรษณีย์ 40170

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2549 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยศิลปากร

พ.ศ. 2550 ศึกษาต่อระดับปริญญาโท
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ผลงานวิจัย

1. P. Laonud, N. Chaiyut and B. Ksapabutr, "The effects of amounts and types of catalysts on polycondensation of lactic acid." 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 2009, 19 – 22 November 2009, Chiangmai, Thailand.
2. P. Laonud, N. Chaiyut and B. Ksapabutr, "Poly(lactic acid) preparation by polycondensation method." Romania Conference on Advance Materials, ROCAM 2009, 25 – 28 August 2009, Brasov, Romania.