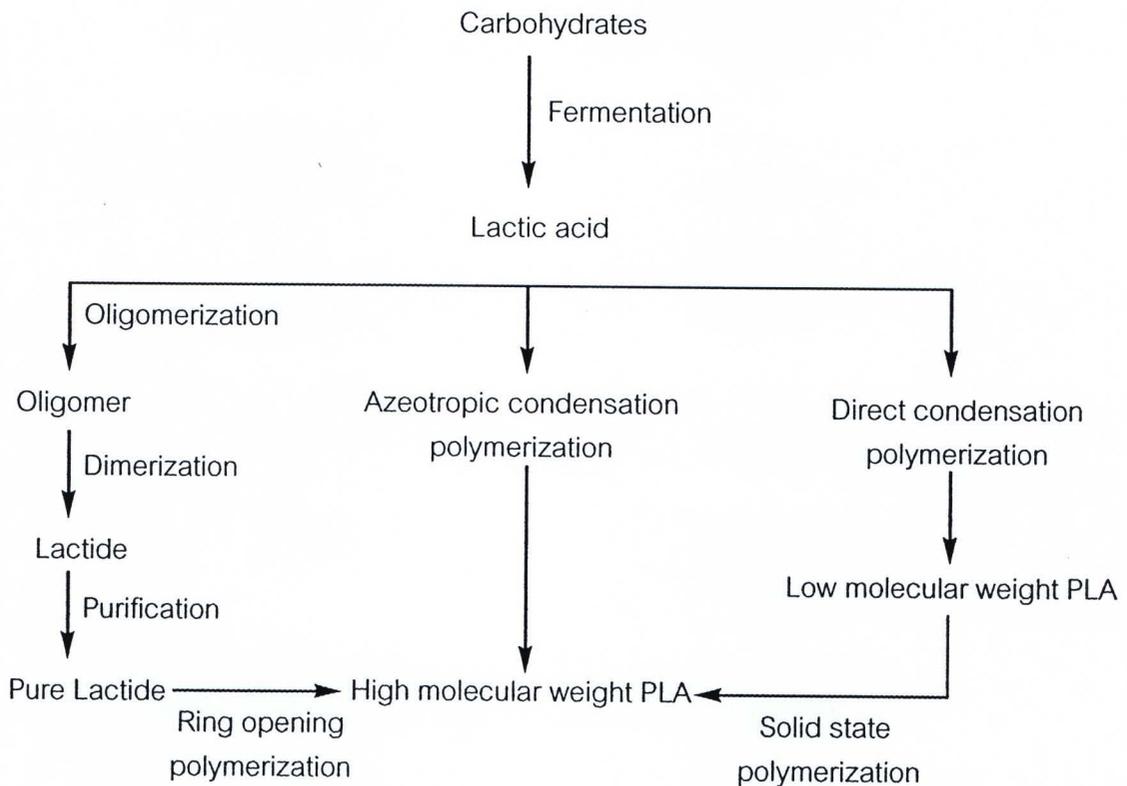


บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

พอลิแลคติก แอซิด (Poly(lactic acid); PLA)

PLA เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ โดยมีแลคติก แอซิด ($C_3H_5O_3$) และแลกไทด์เป็นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดย PLA สามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์ออกได้เป็น 2 กระบวนการ คือกระบวนการควบแน่น (Condensation) และกระบวนการเปิดวง (Ring opening method) [7-8] ซึ่งทั้ง 2 กระบวนการยังมีรูปแบบของวิธีการสังเคราะห์แบ่งออกได้อีกหลายวิธี ดังแสดงในรูป 2.1



รูป 2.1 การเตรียมพอลิแลคติก แอซิด [18]

2.1 คุณสมบัติของพอลิแลคติก แอซิด (PLA)

PLA มีคุณสมบัติที่สำคัญคือสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ เข้ากันได้เป็นอย่างดีกับร่างกาย และสามารถขึ้นรูปได้ง่ายด้วยวิธีการเช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติกอื่นๆที่ใช้ในทางการค้า และเนื่องจาก PLA มีหมู่เมทิลเป็นหมู่ห้อยตรงตำแหน่งอัลฟาคาร์บอน ส่งผลให้มีโครงสร้างเป็นไครัลคาร์บอน ทำให้มอนอเมอร์ชนิดนี้มีอยู่ด้วยกัน 3 ไอโซเมอร์ คือ L, D และ DL ซึ่งเมื่อสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ จะทำ

ให้ได้ PLA ที่มี 3 ไอโซเมอร์ คือ Poly (L-lactic acid) หรือ PLLA Poly (D-lactic acid) หรือ PDLA และ Poly(DL-lactic acid) หรือ PDLLA ซึ่ง PLA ทั้ง 3 ไอโซเมอร์จะมีอัตราการย่อยสลายที่แตกต่างกัน นอกจากนั้น PLA ยังมีคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติเชิงกลผันแปรตามน้ำหนักโมเลกุล และองค์ประกอบในโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

PLLA เป็น PLA ที่มีความเป็นระเบียบของสายโซ่โมเลกุลสูง มีค่า T_m อยู่ในช่วงระหว่าง 170-183°C มีค่า T_g อยู่ในช่วงระหว่าง 55-65°C มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วงระหว่าง 1.25-1.29 g/cm³ มีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกประมาณ 37% ในขณะที่ PDLLA ซึ่งมีความเป็นระเบียบต่ำพบว่ามีค่า T_g ประมาณ 59°C มีค่าความหนาแน่น 1.27 g/cm³ และพบเฉพาะส่วนอสัณฐานเท่านั้น เนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง [14, 19-26] ความสามารถในการละลายของ PLA ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล ระดับความเป็นผลึก และมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยพบว่าตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีฟลูออรีน และคลอรีนเป็นองค์ประกอบรวมทั้ง ไดออกเซน ไดออกโซเลน และพีวเรน เป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุดสำหรับ PLLA และ PDLLA นอกจากนี้ อะซิโตน ไพริดีน เอทิลแลกเตต เตตระไฮโดรพีวเรน ไซลีน เอทิล อะซิเตด ไดมethylซัลฟอกไซด์ *N,N*-ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ และเมทิลเอทิลคีโตน ยังเป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุดสำหรับ PDLLA อีกด้วย ในขณะที่น้ำ และแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล โพรพิลีนไกลคอล และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว เช่น เฮกเซน และเฮปเทน ไม่สามารถละลาย PLA ได้ [22]

PLLA มีความเป็นผลึกสูง ขณะที่ PDLLA มีความเป็นอสัณฐานโดยสมบูรณ์ ความเป็นผลึกของ PLLA เกิดเนื่องจากการที่ PLLA มีความสม่ำเสมอทางโครงสร้าง ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักโมเลกุลที่เท่ากัน PLLA จะมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า PDLLA อีกทั้งยังมีระยะเวลาในการใช้งานที่ยาวนานกว่า นอกจากนั้น PLLA ที่ผ่านการทำอบอ่อน (Annealing) จะมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดียิ่งขึ้นเนื่องจากมีระดับความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น [27] นอกจากนี้ระดับของความเป็นผลึกยังขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น น้ำหนักโมเลกุล ความร้อนในการขึ้นรูป ประวัติทางความร้อน อุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำอบอ่อน เป็นต้น จากการคำนวณค่าความร้อนแฝงของ 100% Crystalline PLLA พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 135-203 J/g [28,29]

คุณสมบัติเชิงกลของ PLA จะเพิ่มสูงขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA ที่เพิ่มจาก 23 k ไปเป็น 67 k มีผลทำให้ค่าความต้านแรงดัดโค้ง (Flexural strength) เพิ่มขึ้นจาก 64 MPa เป็น 106 MPa แต่ไม่ส่งผลต่อค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) ในขณะที่เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PDLLA เพิ่มขึ้นจาก 47.5 k เป็น 114 k จะส่งผลทำให้ค่าความทนแรงดึง และค่าความต้านแรงดัดโค้ง เพิ่มขึ้นจาก 49 MPa เป็น 53 MPa และจาก 84 MPa เป็น 88 MPa ตามลำดับ [27] คุณสมบัติเชิงกลของ PLA เมื่อเปรียบเทียบกับคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่มีการใช้ประโยชน์ทางการค้าสามารถสรุปได้ดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแล็กติก แอซิด และพอลิเมออร์ที่มีการใช้ประโยชน์ทางการค้า [30-32]

Physical Properties		PLA		Commodity plastics			
		Standard	IRG ^a	GPPS ^b	PET ^c	PBT ^d	LDPE ^f
Tensile strength	[MPa]	68	44	45	57	56	8.34±0.72
Elongation							
at break	[%]	4	3	3	300	-	627±40
Flexural strength							
	[MPa]	98	76	76	88	-	12.1±0.9
Flexural modulus							
	[MPa]	3700	4700	3000	2700	2340	-
Izod impact	[kJm ⁻²]	29	43	21	59	53	-
Vicat							
softening point	[°C]	58	114	98	79	170	-
Density	[kg m ⁻³]	1.26	1.48	1.05	1.4	-	-

หมายเหตุ: ^a คือ Impact resistant grades

^b คือ General purpose polystyrene

^c คือ Polyethylene terephthalate

^d คือ Polybutylene terephthalate

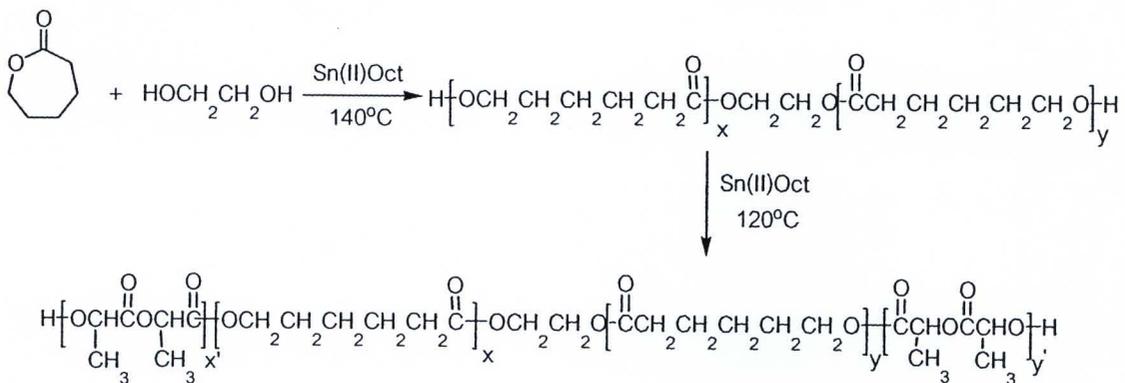
^f คือ Low-density polyethylene

จากตาราง 2.1 พบว่า PLA มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับ GPPS ซึ่งมีคุณสมบัติแข็งแต่เปราะ การนำไปใช้ประโยชน์จึงมีข้อจำกัด ดังนั้นหากต้องการใช้ประโยชน์ PLA ในรูปบรรจุภัณฑ์ ไม่ว่าจะเป็นฟิล์มสำหรับบรรจุภัณฑ์ ถุงหิ้วพลาสติก แก้วเครื่องดื่มเย็น หรือถาดหลุมสำหรับใส่ของ จำเป็นต้องปรับปรุง PLA ให้มีการขยายตัว มีความยืดหยุ่น และทนต่อแรงกระแทกได้เพิ่มขึ้น และบรรจุภัณฑ์ในปัจจุบันเป็นการใช้ประโยชน์จากพลาสติกที่มาจากปิโตรเลียมโดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเอทิลีน และพอลิพอพธิลีน จึงเห็นได้ว่าคุณสมบัติของ PLA ที่ต้องปรับปรุงเพื่อการใช้ประโยชน์ทดแทนพอลิเอทิลีน และพอลิพอพธิลีน คือเพิ่มค่าความยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) และค่าความเหนียวของชิ้นงานให้สูงเพิ่มขึ้น

2.2. พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) และพอลิเมอร์ร่วม (Copolymer)

จากปัญหาด้านความแข็งแรงเปราะของไบโอพลาสติคดังกล่าวมาข้างต้น ในปัจจุบันจึงได้มีการศึกษาพัฒนาเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับไบโอพลาสติคในหลายรูปแบบ ทั้งการผสมโดยตรง หรือการทำปฏิกิริยาทางเคมีร่วมกับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นที่ดี ในปี ค.ศ. 2005 Parulekar, Y., et al. [33] ศึกษาการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิไฮดรอกซีบิวทิลเลต (PHB) โดยการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 25% (ENR 25) และพอลิบิวตะไดอินที่มีการดัดแปรด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์มาผสมโดยตรงร่วมกับ PHB ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวทวนคู่ (Twin screw extruder) จากการทดลองพบว่าการเติม 30 wt% ENR 25 และ 10 wt% พอลิบิวตะไดอินที่มีการดัดแปรด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์มีส่วนช่วยในการปรับปรุงคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงาน PHB ได้ดีขึ้น เมื่อเทียบกับชิ้นงาน PHB บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามชิ้นงานทุกสภาวะเงื่อนไขยังคงพบปัญหาการแยกเฟสระหว่าง PHB กับยางธรรมชาติดัดแปร ซึ่งปัญหาดังกล่าวมีผลกระทบต่อคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่เตรียมได้

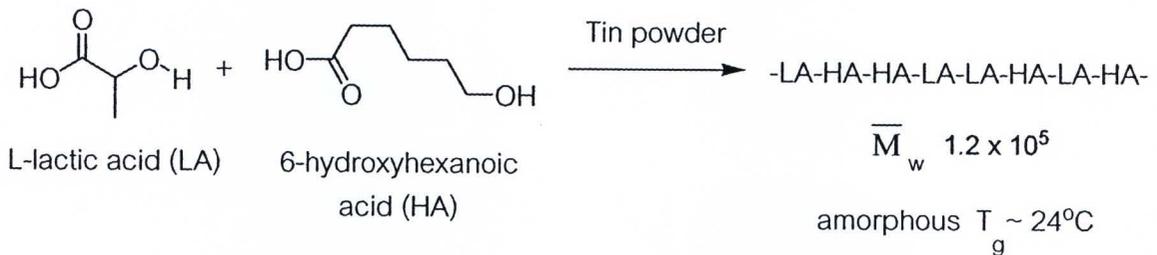
ปี ค.ศ. 1999 Qian, H., et al. [34] ศึกษาการเตรียมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิคาโปรแลกโตน (Poly(ϵ -caprolactone); PCL) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายกับ L-แลกไทด์ ในสภาวะหลอมเหลว โดยมีสแตนนัส ออกโทเอท (Sn(II)Oct) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง PCL เตรียมจากปฏิกิริยาการเปิดวงของคาโปรแลกโตนกับเอทิลีนไกลคอล โดยบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีส่วนของ PCL ที่ จะแสดงพฤติกรรมเป็นส่วนอ่อนนุ่ม (Soft segment) ในการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงาน ในขณะที่ PLA จะเป็นส่วนแข็ง (Hard segment) ในการเพิ่มความแข็งแรงและคุณสมบัติเชิงกลให้กับชิ้นงาน ปฏิกิริยาการเตรียมดังแสดงในรูป 2.2



รูป 2.2 ปฏิกิริยาการเตรียมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิคาโปรแลกโตนกับ L-แลกไทด์ [34]

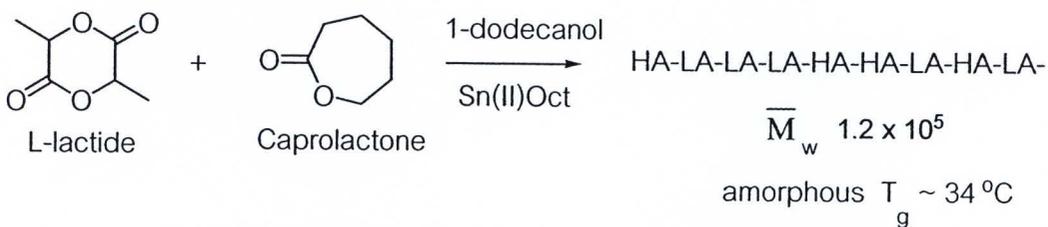
นอกจากปฏิกิริยาการเปิดวงแล้วโคพอลิเมอร์ของ PLA สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน โดยในปี ค.ศ. 1997 Ajioka, M., et al. [17] ได้ทำการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ PLA จากวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 3 วิธีการ คือ

วิธีการที่ 1 แบบ Direct method เป็นการนำ L-แลกติก แอซิด มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับ 6-ไฮดรอกซีเฮกซะโนอิก แอซิด (6-hydroxyhexanoic acid; HA) โดยมีไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลายและมีผงดีบุก (Tin powder) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์แบบสุ่มที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\bar{M}_w) 1.2×10^5 g/mol และมีค่า T_g ประมาณ 24°C (รูป 2.3)



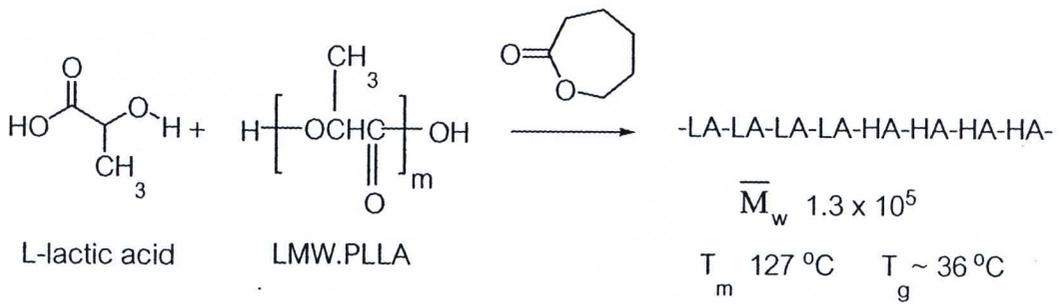
รูป 2.3 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกติก แอซิด กับ 6-ไฮดรอกซีเฮกซะโนอิก แอซิด [17]

วิธีการที่ 2 Ring opening method เป็นการนำ L-แลกไทด์ มาทำปฏิกิริยาร่วมกับคาโปรแลกโตน โดยมี 1-โดเดเคนอล (1-dodecanol) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะในโตรเจน ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์แบบสุ่มที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\bar{M}_w) 1.2×10^5 g/mol และมีค่า T_g ประมาณ 34°C (รูป 2.4)



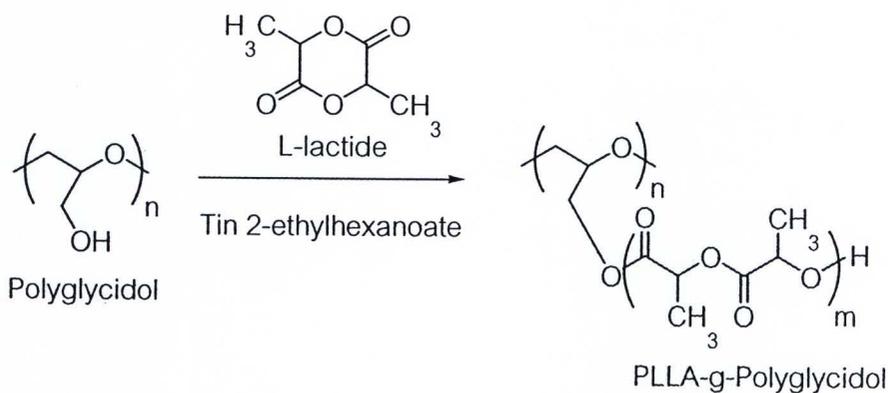
รูป 2.4 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกไทด์กับคาโปรแลกโตน [17]

วิธีการที่ 3 Sequential method เป็นการนำ L-แลกติก แอซิด มาทำปฏิกิริยาร่วมกับพอลิแลกติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PLLA) ภายใต้สภาวะเงื่อนไขเช่นเดียวกับวิธีการที่ 1 จากนั้นเมื่อครบ 2 ชั่วโมง จึงเติมมอนอเมอร์ของคาโปรแลกโตนลงไป ทำปฏิกิริยาต่อเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\bar{M}_w) 1.3×10^5 g/mol และมีค่า T_g ประมาณ 36°C (รูป 2.5)



รูป 2.5 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกับ คาโปรแลกโตน [17]

นอกจากการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของ PLA ร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆเพื่อเพิ่มคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นแล้ว ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมเป็นกราฟโคพอลิเมอร์ของ PLA ด้วย โดยในปี ค.ศ. 2005 Ouchi, T., et al. [16] ได้ทำการเตรียมและศึกษาคุณสมบัติของกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไกลซิโดล (Polyglycidol) กับ PLLA ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ L-แลกไทด์ ด้วย หมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนสายโซ่โมเลกุลของพอลิไกลซิโดลในสภาวะหลอมเหลว โดยมีทิน 2-เอทิลเฮกซะโนเอท (Tin 2-ethylhexanoate) 0.001 wt% ของ L-แลกไทด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 115°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (รูป 2.6)



รูป 2.6 ปฏิกิริยาการเตรียม PLLA-g-Polyglycidol [16]

ศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม PLLA-g-Polyglycidol ที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน และเมื่อนำกราฟโคพอลิเมอร์ผสมร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ จากเทคนิค DSC พบว่า PLLA บริสุทธิ์ (Linear PLLA) มีค่า T_g เท่ากับ 59.8°C และ T_m เท่ากับ 175.5°C ในขณะที่ PLLA-g-Polyglycidol ทุกสูตรให้ค่า T_g และ T_m ต่ำกว่า PLLA บริสุทธิ์ โดย PLLA-g-

Polyglycidol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA เพิ่มขึ้น ตรวจพบค่า T_g และ T_m ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อผสม PLLA-g-Polyglycidol ร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ ในอัตราส่วน 10:90 พบว่าทั้ง PLLA-g-Polyglycidol ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (66 k) และ PLLA-g-Polyglycidol ที่น้ำหนักโมเลกุลสูง (287 k) ต่างมีส่วนช่วยให้ค่า T_g โดยรวมของชิ้นงานมีค่าลดลงกว่า PLLA บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามการเติม PLLA-g-Polyglycidol ไม่ส่งผลกระทบต่อค่า T_m มากนัก ดังแสดงในตาราง 2.2

จากผลการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน PLLA-g-Polyglycidol (287 k) และพอลิเมอร์บริสุทธิ์ที่มีการผสม PLLA-g-Polyglycidol (287 k) พบว่าชิ้นงานมีค่าความเครียด ณ จุดขาด (Strain at break (%)) 163 และ 199 ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าชิ้นงาน PLLA บริสุทธิ์ (Strain at break = 14) จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าพอลิไกลิซิดอลน่าจะเป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง และมีส่วนช่วยในการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงาน

คุณสมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จาก PLLA บริสุทธิ์ และ PLLA-g-Polyglycidol ดังแสดงในตาราง 2.2 จากการศึกษาถึงคุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ชีวภาพทั้งพอลิเมอร์ชีวภาพบริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ชีวภาพที่ผ่านการดัดแปร สามารถสรุปได้ดังแสดงในตาราง 2.3

ตาราง 2.2 ผลการทดสอบทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม PLLA บริสุทธิ์ PLLA-g-Polyglycidol และ PLLA/PLLA-g-Polyglycidol [16]

Sample film	$\bar{M}_n \times 10^4$	T_g (°C)	T_m (°C)
Linear PLLA	5.1	59.8	175.5
PLLA-g-Polyglycidol, 25 k	2.2	27.9	Not detected
PLLA-g-Polyglycidol, 30 k	2.5	35.6	119.0
PLLA-g-Polyglycidol, 66 k	5.1	39.8	149.6
PLLA-g-Polyglycidol, 112 k	9.7	39.7	156.7
PLLA-g-Polyglycidol, 160 k	13.9	40.1	161.1
PLLA-g-Polyglycidol, 287 k	24.1	41.1	167.5
Linear PLLA/ PLLA-g-Polyglycidol, 66 k (90:10)	-	39.4	174.1
Linear PLLA/ PLLA-g-Polyglycidol, 287 k (90:10)	-	40.1	174.5

ตาราง 2.3 คุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดต่างๆ [17]

Polymers (molar ratio)	DSC		Yield strength (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
	T _g (°C)	T _m (°C)			
PLLA ($\bar{M}_w = 1.4 \times 10^5$)	58	165	-	660	7
PHB ($\bar{M}_w = 1.9 \times 10^5$)	4	179	-	430	5
PCL ($\bar{M}_w = 1.2 \times 10^5$)	-60	60	160	400	780
PBS ($\bar{M}_w = 1.1 \times 10^5$)	-40	110	310	280	200
PLLA/PHB					
copolymer (90/10)	42	157	-	480	7
PLLA/PCL					
copolymer (90/10)	44	152, 160	380	220	290
PLLA/PBS					
copolymer (90/10)	42	107, 157	340	260	170

หมายเหตุ: PHB = Poly(hydroxybutylate)

PCL = Polycaprolactone

PBS = Polybutylenesuccinate

จากงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับ PLA จะเห็นว่าการศึกษาส่วนใหญ่เป็นการใช้หมูฟังกซ์ไฮดรอกซิลของสารพอลิเมอร์ยี่ดหุ่่นที่สนใจทำปฏิกิริยาร่วมกับหมูฟังกซ์คาร์บอนิลของ PLA คณะผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวตัดแปรกับ PDLLA โดยสนใจเตรียมยางธรรมชาติเหลวตัดแปร 2 ชนิด คือ ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิไดซ์ (LENR) และยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) ในการเกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์เช่นร่วมกับ DL-แลกติก แอซิด พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์