

บทที่ 4

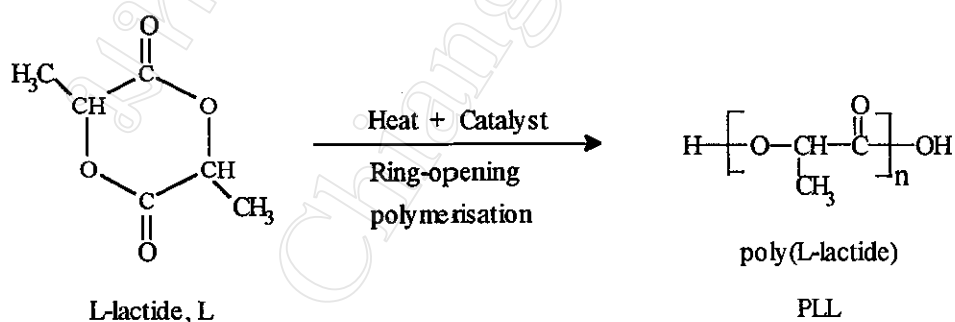
การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบบล็อกและการหาลักษณะเฉพาะ

4.1 การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบบล็อกและการทำให้บริสุทธิ์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ พอลิ(แอล-แลคไทด์) (PLL) ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์และพอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(L-lactide-b-(poly(ethylene glycol)-b-L-lactide)) และไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ ไกลคอลไคด์ และพอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(L-lactide-co-glycolide-b-poly(ethylene glycol)-b-L-lactide-co-glycolide)) รายละเอียดของการสังเคราะห์เป็นดังนี้

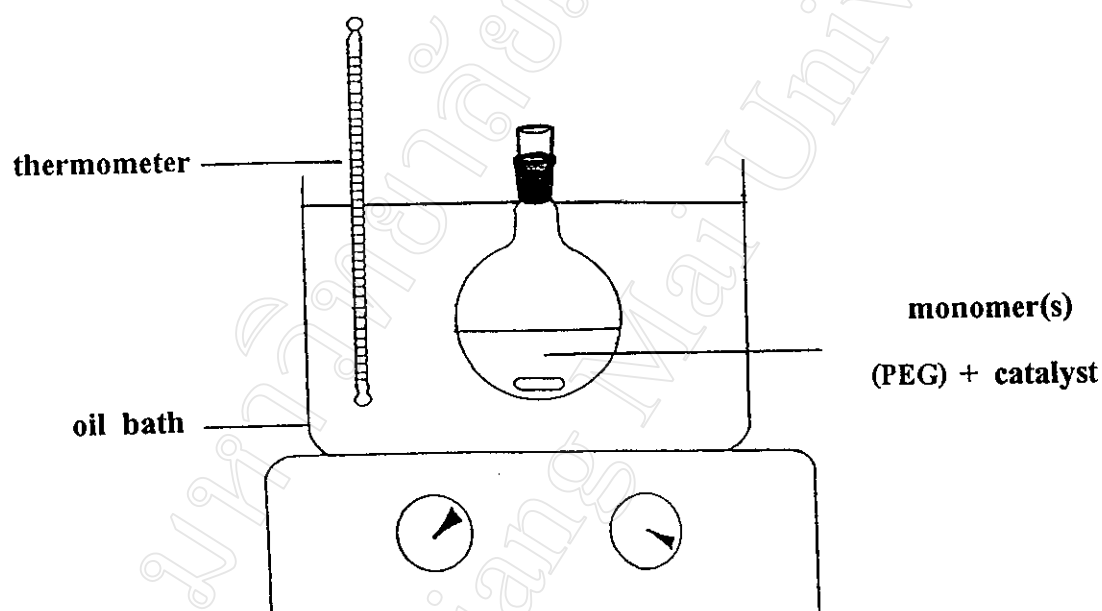
4.1.1 การสังเคราะห์พอลิ(แอล-แลคไทด์)

พอลิ(แอล-แลคไทด์) สังเคราะห์ได้โดยพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์ ที่มีสแตนนัสออกโทเอท ($\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$ หรือ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นดังนี้



การชั่งน้ำหนักสารและการเติมตัวเร่ง ทำในตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน โดยชั่งน้ำหนักแอล-แลคไทด์ 7.1280 g (คิดเป็น 0.0495 โมล) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 25 ml ที่มีแท่งคนแม่เหล็กขนาด 1 นิ้วบรรจุอยู่ เติมสารละลายตัวเร่ง (สแตนนัสออกโทเอท 0.0802 g ในโทลูอีน 1 ml) 50 μl (คิดเป็น 0.02 % โมลเมื่อเทียบกับจำนวนโมลของมอนอเมอร์) โดยใช้ไมโครไพริงค์แล้วปิดฝาขวดให้แน่นก่อนนำออกจากตู้ควบคุมความชื้น จากนั้นให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคน

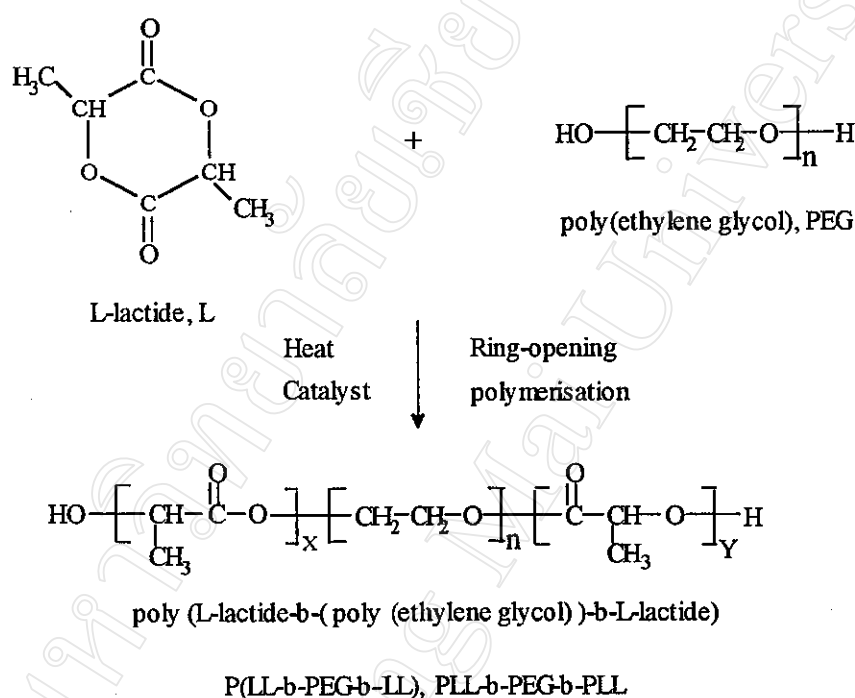
ที่อุณหภูมิ 110°C แล้วจัดอุปกรณ์ดังรูป 4.1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 7 วัน จากนั้นชั่งขวดก้นกลม ที่มีพอลิเมอร์บรรจุอยู่ขึ้นจากอ่างน้ำมันซิลิโคน ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำพอลิเมอร์ไปผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์



รูป 4.1 การจัดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

4.1.2 การสังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ และพอลิเอธิลีนไกลคอล

ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ และพอลิเอธิลีนไกลคอล ที่มีแอล-แลคไทด์ เป็นบล็อกข้าง และมีพอลิเอธิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 เป็นบล็อกกลาง สังเคราะห์ได้โดยพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง ที่มีสแตนนัสออกโทเอท เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



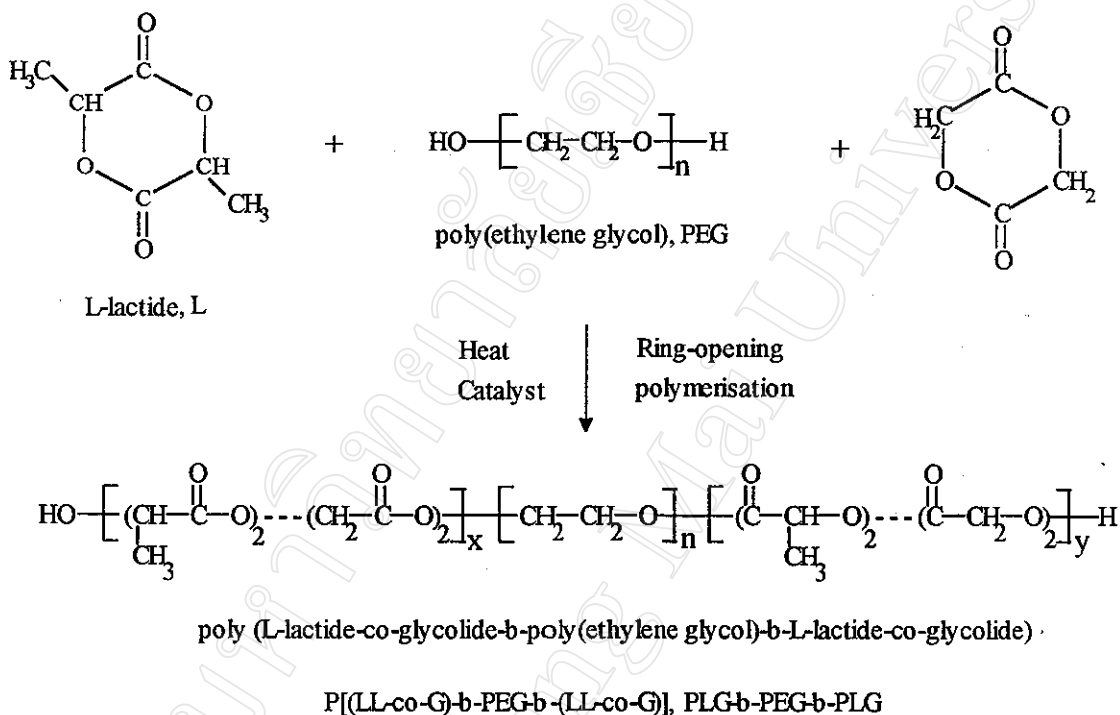
การสังเคราะห์ทำโดยชั่งน้ำหนักแอล-แลคไทด์ และพอลิเอธิลีนไกลคอล ที่ผ่านการกำจัดความชื้น ในตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน โดยใช้ปริมาณที่เป็นสัดส่วนโดยโมล ดังแสดงในตาราง 4.1 ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 25 ml ที่มีแท่งคนแม่เหล็กขนาด 1 นิ้วบรรจุอยู่ เติมนำละลายตัวเร่ง (สแตนนัสออกโทเอท 0.0802 g ในโทลูอีน 1 ml) 50 μ l (คิดเป็น 0.02 % โมลเมื่อเทียบกับจำนวนโมลของมอนอเมอร์) โดยใช้ไมโครไซริงค์ ปิดฝาขวดให้แน่นก่อนนำออกจากตู้ควบคุมความชื้น จากนั้นให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 110 $^{\circ}$ C จัดตั้งอุปกรณ์ดังรูป 4.1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 7 วัน จากนั้นยกขวดก้นกลมที่มีพอลิเมอร์บรรจุอยู่ขึ้นจากอ่างน้ำมันซิลิโคน ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำพอลิเมอร์ไปผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ต่อไป

ตาราง 4.1 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแอล-แลคไทด์ และไตรบด็อกโคพอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ และพอลิเอธิลีน ไกลคอล โดยมีสแตนนี้ออกโทเอท เป็นตัวเร่ง ที่อุณหภูมิ 110 °C

โคพอลิเมอร์	น้ำหนักของ แอล-แลคไทด์, LL (g)	น้ำหนักของ พอลิเอธิลีน ไกลคอล, PEG (g)	องค์ประกอบโดยโมลของ LL : PEG (mol %)	เวลา (วัน)	อัตราส่วนโดยโมลของ มอนอเมอร์ : ตัวเร่ง (mole ratio)
PLL	7.1280	-	100 : 0	7	5000 : 1
PLL-b-PEG900-b-PLL	7.1282	0.4501	99 : 1	7	5000 : 1
PLL-b-PEG4000-b-PLL	7.1287	2.0030	99 : 1	7	5000 : 1
PLL-b-PEG5600-b-PLL	7.1928	0.2803	99.9 : 0.1	7	5000 : 1
PLL-b-PEG5600-b-PLL	7.1283	2.8008	99 : 1	7	5000 : 1

4.1.3 การสังเคราะห์ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ ไกลคอลไคด์ และพอลิเอธิลีนไกลคอล

ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ ไกลคอลไคด์และพอลิเอธิลีนไกลคอล ที่มีโคพอลิเมอร์แบบสุ่มของแอล-แลคไทด์และไกลคอลไคด์เป็นบล็อกข้าง และมีพอลิเอธิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 เป็นบล็อกกลาง สังเคราะห์ได้โดยพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของแอล-แลคไทด์และไกลคอลไคด์ ที่มีสแตนนัสออกโทเอทเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



การสังเคราะห์ทำโดยชั่งน้ำหนักแอล-แลคไทด์ ไกลคอลไคด์ และพอลิเอธิลีนไกลคอล ที่ผ่านการกำจัดความชื้น ในตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน โดยใช้ปริมาณที่เป็นสัดส่วนโดยโมล ดังแสดงในตาราง 4.2 ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 25 ml ที่มีแท่งคนแม่เหล็กขนาด 1 นิ้วบรรจุอยู่ แล้วเติมสารละลายตัวเร่ง (สแตนนัสออกโทเอท 0.0802 g ในโทลูอีน 1 ml) 50 μl (คิดเป็น 0.02 % โมล เมื่อเทียบกับจำนวนโมลของมอนอเมอร์) โดยใช้ไมโครไซริงค์ ปิดฝาขวดให้แน่นก่อนนำออกจากตู้ควบคุมความชื้น จากนั้นให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิที่ 110°C จัดอุปกรณ์ดังรูป 4.1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 7 วัน แล้วจึงยกขวดก้นกลมที่มีพอลิเมอร์บรรจุขึ้นจากอ่างน้ำมันซิลิโคน ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำพอลิเมอร์ไปผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ต่อไป

ตาราง 4.2 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ 1-ไกลคอล และพอลิเอธิลีนไกลคอล โดยมีสแตนนัซออกโทเอท เป็นตัวเร่ง ที่อุณหภูมิ 110 °C

โคพอลิเมอร์	น้ำหนักของ แอล-แลคไทด์, LL (g)	น้ำหนักของ 1-ไกลคอลไคด์, G (g)	น้ำหนักของ พอลิเอธิลีนไกลคอล, PEG (g)	องค์ประกอบโดยโมลของ LL : G : PEG (mol %)	เวลา (วัน)	อัตราส่วนโดยโมลของ โคมอนอเมอร์: ตัวเร่ง (mole ratio)
PLG-b-PEG900-b-PLG	6.0487	0.8718	0.4504	84 : 15 : 1	7	5000 : 1
PLG-b-PEG900-b-PLG	5.3284	1.4506	0.4510	74 : 25 : 1	7	5000 : 1
PLG-b-PEG4000-b-PLG	6.4811	0.5773	0.2024	90 : 9.9 : 0.1	7	5000 : 1
PLG-b-PEG4000-b-PLG	6.0481	0.8737	2.0030	84 : 15 : 1	7	5000 : 1
PLG-b-PEG4000-b-PLG	5.3281	1.4514	2.0004	74 : 25 : 1	7	5000 : 1
PLG-b-PEG5600-b-PLG	6.4810	0.5742	0.2803	90 : 9.9 : 0.1	7	5000 : 1
PLG-b-PEG5600-b-PLG	5.3288	1.4530	2.8030	74 : 25 : 1	7	5000 : 1

4.1.4 การทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์

การทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์ ทำได้โดยนำขวดก้นกลมที่มีพอลิเมอร์บรรจุอยู่ภายในไปให้ความร้อนจนพอลิเมอร์เริ่มเกิดการอ่อนตัว แล้วจึงนำพอลิเมอร์ออกจากขวด พร้อมกับใช้กรรไกรตัดพอลิเมอร์เป็นชิ้นเล็กๆ ใส่ในภาชนะที่แห้งสนิท ทั้งพอลิเมอร์ให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อกำจัดมอนอเมอร์ที่อาจจะปนอยู่ นำพอลิเมอร์ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก เพื่อหาร้อยละของผลผลิต (%yield) ดังแสดงผลในตาราง 4.3 – 4.4 พอลิเมอร์ที่ได้นำไปใส่ในขวดสีชาแล้วเก็บไว้ในเคสิคเคเตอร์ที่บรรจุด้วยซิลิกา เจล แล้วจึงนำไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะในขั้นตอนต่อไป

การคำนวณหาร้อยละของผลผลิต

ร้อยละของผลผลิตของพอลิเมอร์ เป็นค่าที่บ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ที่พอลิเมอร์ไรซ์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ว่าเกิดขึ้นมากน้อยเพียงไร วิธีการคำนวณเป็นดังนี้

ตัวอย่างการคำนวณ : กรณีของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ

$$LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1$$

ผลการชั่งน้ำหนัก เป็นดังนี้

(1) น้ำหนักภาชนะ (แห้งสนิท)	=	41.8879 g
(2) น้ำหนักภาชนะ + พอลิเมอร์ก่อนอบไล่มอนอเมอร์	=	50.6426 g
(3) น้ำหนักภาชนะ + พอลิเมอร์หลังอบไล่มอนอเมอร์	=	49.9358 g

ดังนั้น

$$\text{น้ำหนักของพอลิเมอร์ก่อนอบไล่มอนอเมอร์ คือ (2) - (1)} = 8.7547 \text{ g}$$

$$\text{น้ำหนักของพอลิเมอร์หลังอบไล่มอนอเมอร์ คือ (3) - (1)} = 8.0479 \text{ g}$$

เมื่อ

$$\text{ร้อยละของผลผลิตของพอลิเมอร์} = \frac{\text{น้ำหนักของพอลิเมอร์หลังการอบไล่มอนอเมอร์}}{\text{น้ำหนักของพอลิเมอร์ก่อนการอบไล่มอนอเมอร์}} \times 100\%$$

แทนค่า น้ำหนักของพอลิเมอร์ก่อนและหลังอบไล่มอนอเมอร์ จะได้

$$\text{ร้อยละของผลผลิตของพอลิเมอร์} = \frac{8.0479}{8.7547} \times 100\% = 91.9\%$$

สำหรับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้อื่นๆ สามารถคำนวณหาร้อยละของผลผลิตได้โดยวิธีเดียวกัน

ตาราง 4.3 ร้อยละของผลผลิตและลักษณะทางกายภาพก่อนและหลังการทำให้บริสุทธิ์ของไตรบลิคโคโคพอลิเมอร์ของแอล-กลูไทด์ และพอลิเอทีน ไกลคอล

โคพอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ LL : PEG (mol %)	การอบไล่มอนอเมอร์		ลักษณะทางกายภาพของโคพอลิเมอร์		ร้อยละของ ผลผลิต (% yield)
		อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	ก่อนผ่านการทำให้บริสุทธิ์	หลังผ่านการทำให้บริสุทธิ์	
PLL	100 : 1	90	10	ของแข็งสีขาวขุ่น มีความ แข็งแรงและประ	ของแข็งสีขาวขุ่น มีความ แข็งแรงและประ	98.7
PLL-b-PEG900-b-PLL	99 : 1	90	10	ของแข็งสีขาวขุ่น มีความ แข็งแรงและประ	ของแข็งสีขาวขุ่น มีความ แข็งแรงและประ	97.5
PLL-b-PEG4000-b-PLL	99 : 1	90	10	ของแข็งสีเหลืองอ่อน มีความยืดหยุ่นเล็กน้อย	ของแข็งสีขาว ยืดหยุ่นคล้ายยาง	92.5
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99.9 : 0.1	90	10	ของแข็งสีเหลืองอ่อน มีความแข็งแรงและประ	ของแข็งสีขาวค่อนข้างใส มีความแข็งแรงและประ	95.7
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99 : 1	90	10	ของแข็งสีเหลืองอ่อน มีความยืดหยุ่นปานกลาง	ของแข็งสีขาวค่อนข้างใส มีความยืดหยุ่นปานกลาง	96.2

ตาราง 4.4 ร้อยละของผลผลิตและลักษณะทางกายภาพก่อนและหลังการทำให้บริสุทธิ์ของไตรบ็อกเทอร์พอลิเมอร์ของแอล-แลคไทด์ ไกลคอลไคด์ และ พอลิเอธิลีน ไกลคอล

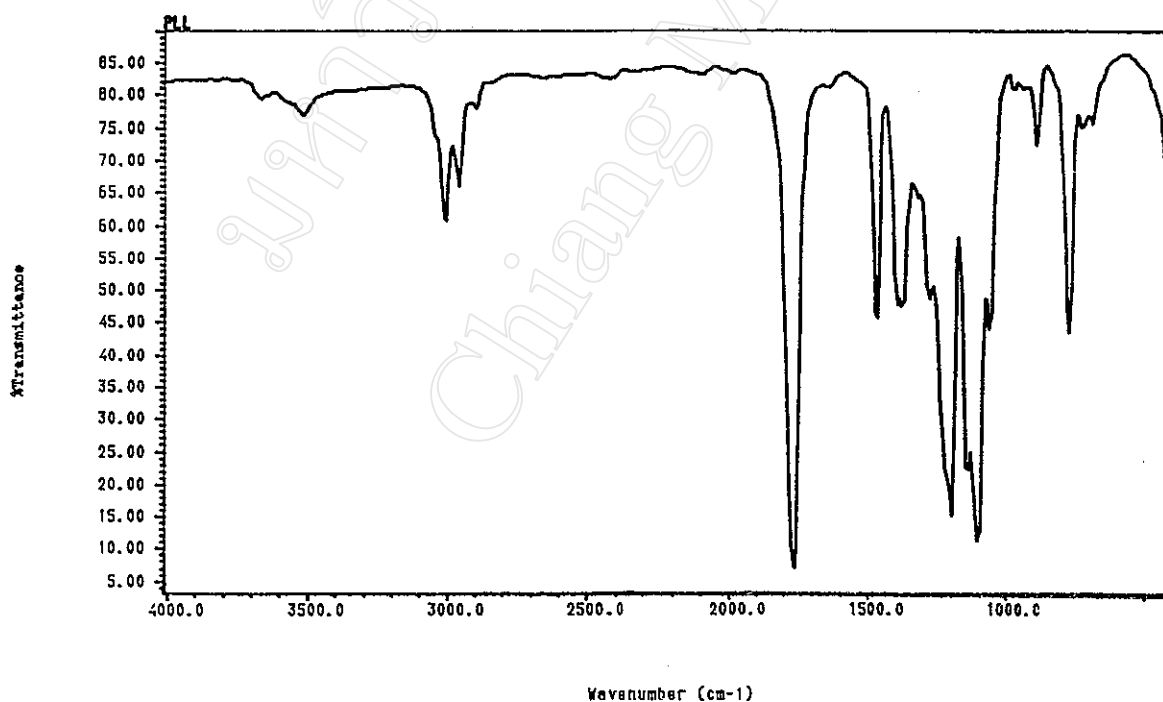
โคพอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ LL : G : PEG (mol %)	การอบไผ่บนอุณหภูมิ		ลักษณะทางกายภาพของโคพอลิเมอร์		ร้อยละของ ผลผลิต (% yield)
		อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	ก่อนผ่านการทำให้บริสุทธิ์	หลังผ่านการทำให้บริสุทธิ์	
PLG-b-PEG900-b-PLG	84 : 15 : 1	90	10	ของแข็งสีเหลืองใส เล็กน้อย	ของแข็งสีขาว เปราะ	96.1
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	90	10	ของแข็งสีเหลืองอ่อน เล็กน้อย	ของแข็งสีขาวใส เปราะ	94.5
PLG-b-PEG4000-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	90	10	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน เล็กน้อย	ของแข็งสีเหลืองอ่อน เล็กน้อย	92.4
PLG-b-PEG4000-b-PLG	84 : 15 : 1	90	10	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ยึดหยุ่นปานกลาง	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ยึดหยุ่นปานกลาง	88.1
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	90	10	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ยึดหยุ่นปานกลาง	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ยึดหยุ่นปานกลาง	91.9
PLG-b-PEG5600-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	90	10	ของแข็งสีสีขาวใส เล็กน้อย	ของแข็งสีขาวใส เปราะ	89.5
PLG-b-PEG5600-b-PLG	74 : 25 : 1	90	10	ของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ยึดหยุ่นมาก	ของแข็งสีเหลืองอ่อน ยึดหยุ่นมาก	90.5

4.2 การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์

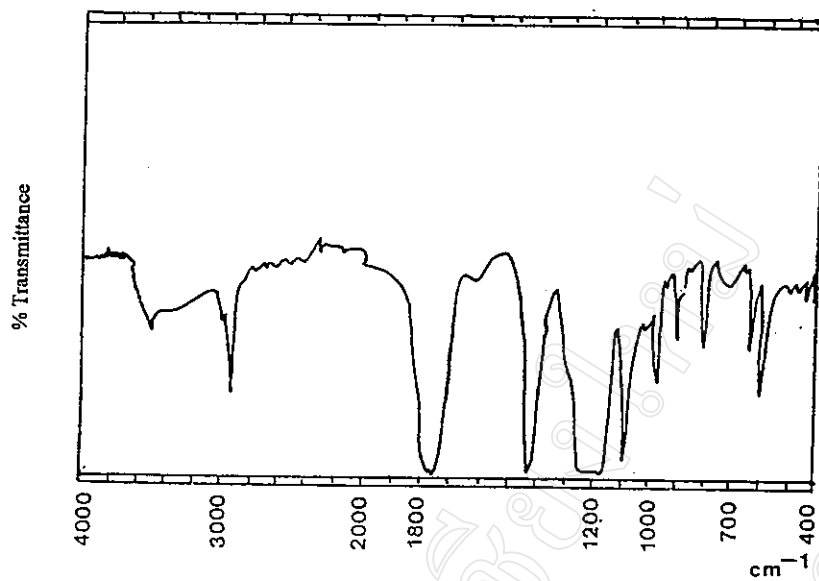
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ได้แก่ PLL PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่ อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี เทอร์โมกราวิเมตรี เจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.2.1 การวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

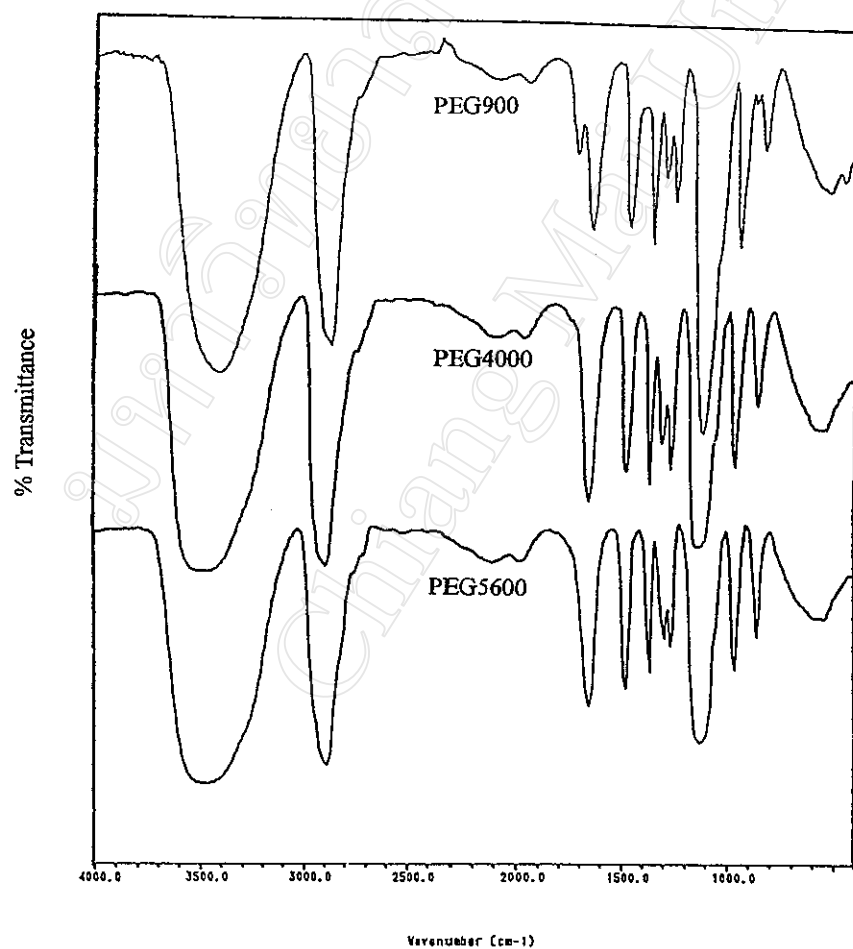
การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์โดยเทคนิคนี้ ใช้เครื่องชนิดฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR) พอลิเมอร์ที่นำมาหาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ (1) PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์ PG อ้างอิง[29] และ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ มีสเปกตรัมดังรูป 4.2 - 4.4 และความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัม แสดงในตาราง 4.5



รูป 4.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์



รูป 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PG อ้างอิง[29]



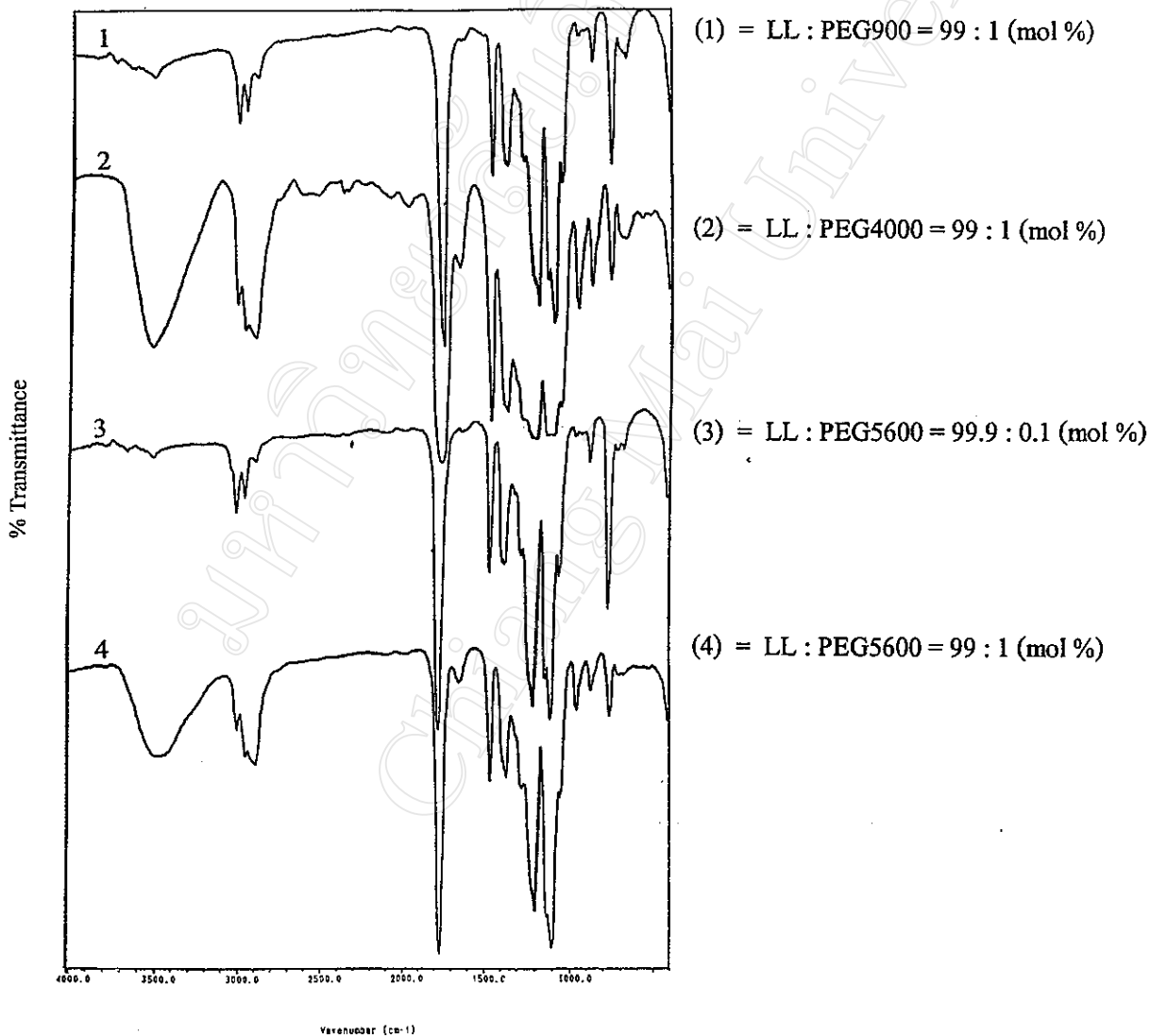
รูป 4.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600

ตาราง 4.5 ความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLL ที่ได้จากการศึกษาสัณฐานที่ PG อ้างอิง[29] และ PEG ที่น้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600

ชนิดของการสั่น (Wavenumber, cm^{-1})	ความถี่ของการสั่น (Vibration Assignment)			
	PLL	PG	PEG	
			$\bar{M}_n = 900$	$\bar{M}_n = 5600$
O-H stretching in OH and/or COOH	3600-3500	3600-3400	3600-3300	3700-3200
C-H stretching in CH, CH ₂ , CH ₃	3000	3000-2980	3000-2900	3000-2820
C=O stretching	1760	1810-1720	-	-
C-H bending in CH, CH ₂	1460	1440-1420	1460	1490
C-H bending in CH ₃	1380	-	-	-
C-O stretching, acyl-oxygen	1220, 1190	1260-1180	-	-
C-O stretching, alkyl-oxygen	1140, 1100	1080	1140-1060	1180-1060
O-H bending, out-of-plane	-	980-800	940-820	960, 860

จากรูป 4.4 และตาราง 4.5 พบว่า อินฟราเรดสเปกตรัมของ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 มีลักษณะคล้ายกัน คือมีการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในย่านของหมู่ฟังก์ชันที่ความถี่ต่างๆ เหมือนกัน ทั้งนี้เนื่องจากมีสูตรโครงสร้างเหมือนกัน แต่ปริมาณของการดูดกลืนแตกต่างกันบ้างเล็กน้อย เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

(2) PLL-b-PEG-b-PLL ที่สังเคราะห์โดยทำการแปรรัดส่วนของมอนอเมอร์และ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กัน มีสเปกตรัมดังรูป 4.5 และมีความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงในตาราง 4.6



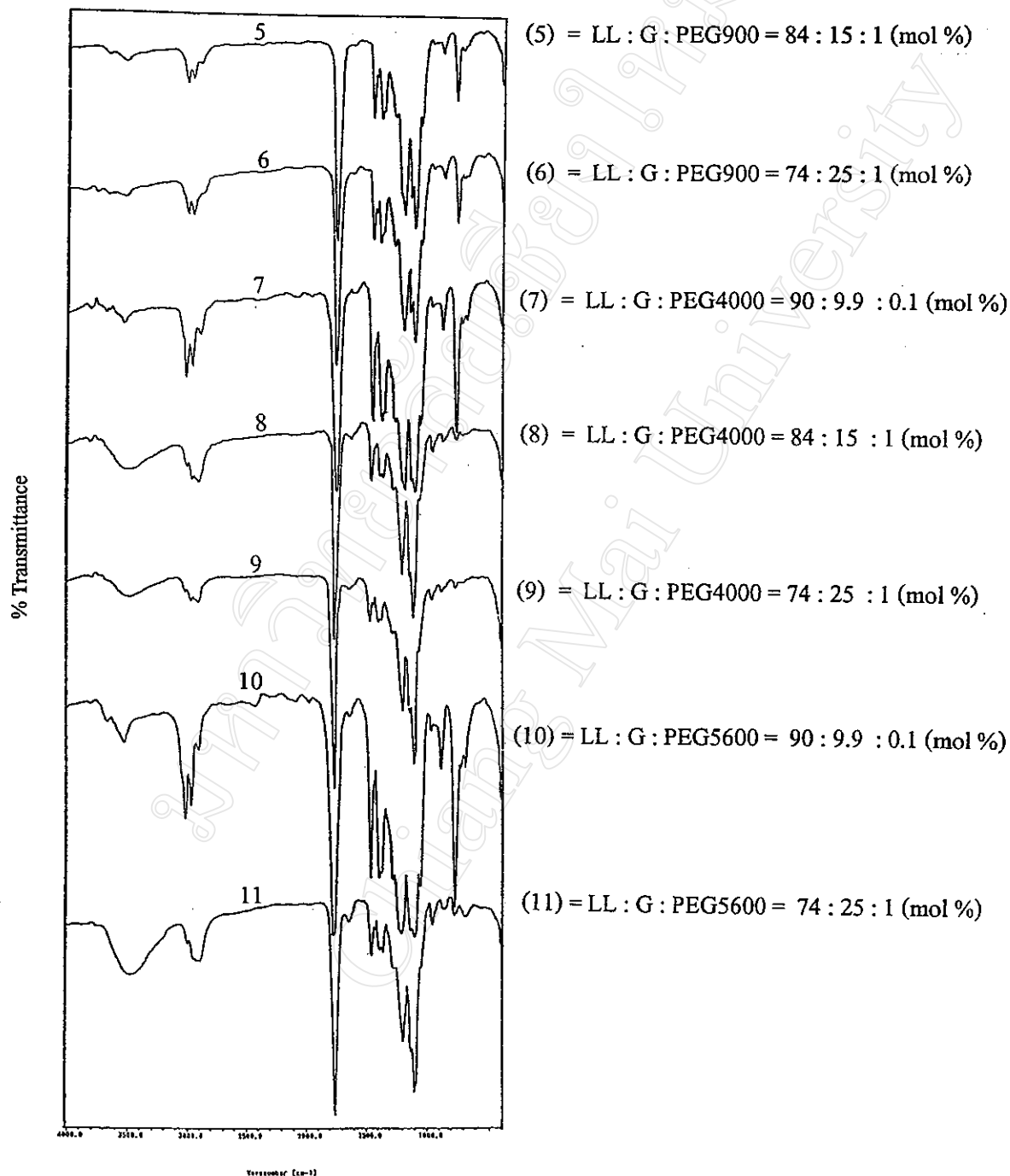
รูป 4.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PLL-b-PEG-b-PLL

ตาราง 4.6 ความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLL-b-PEG-b-PLL

ชนิดของการสั่น (Wavenumber, cm^{-1})	ความถี่ของการสั่น (Vibration Assignment) ของพอลิเมอร์			
	(1)	(2)	(3)	(4)
O-H stretching in OH and/or COOH	3550-3450	3650-3300	3550-3450	3650-3300
C-H stretching in CH, CH_2 , CH_3	3050-2950	3050-2850	3050-2950	3050-2850
C=O stretching	1740	1760	1780	1780
C-H bending in CH, CH_2	1470	1470	1480	1480
C-H bending in CH_3	1380	1380	1380	1380
C-O stretching, acyl-oxygen	1150	1200	1200	1200
C-O stretching, alkyl-oxygen	1050	1110	1100	1100
O-H bending, out-of-plane	900, 840	900, 840	960, 880	960, 880

เมื่อพิจารณาลักษณะและความหมายอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLL และ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 ในรูป 4.2-4.4 และตาราง 4.5 เปรียบเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ในรูป 4.5 และ ตาราง 4.6 พบว่าสเปกตรัมของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้ เกิดจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในย่านความถี่ของทั้ง PLL และ PEG ซึ่งยืนยันได้จากพีคที่ความถี่ 1760 cm^{-1} ในโคพอลิเมอร์ที่บ่งบอกถึงโครงสร้างที่มีหมู่เอสเทอร์[46] และ OH- stretching ที่มาจากส่วนที่เป็นของ PEG ที่ความถี่ $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ แสดงว่าโคพอลิเมอร์ชนิดนี้มีส่วนประกอบของทั้ง PLL และ PEG นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ทุกสัดส่วนมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงที่ตรงกัน เนื่องจากมีสูตรโครงสร้างที่คล้ายกัน แต่เมื่อพิจารณาทางด้านปริมาณของการดูดกลืนพบว่าแตกต่างกัน เนื่องจากสัดส่วนของโคมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แตกต่างกัน และ PEG มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

- (3) PLG-b-PEG-b-PLG ที่สังเคราะห์โดยทำการแปรสัดส่วนโดยโมลของโคมอนอเมอร์และ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กัน มีสเปกตรัมดังรูป 4.6 และมีความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงในตาราง 4.7



รูป 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PLG-b-PEG-b-PLG

ตาราง 4.7 ความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLG-b-PEG-b-PLG

ชนิดของการสั่น (Wavenumber, cm^{-1})	ความถี่ของการสั่น (Vibration Assignment) ของโคพอลิเมอร์									
	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)			
O-H stretching in OH and/or COOH	3600-3500	3600-3500	3650-3450	3650-3200	3650-3200	3650-3450	3700-3200			
C-H stretching in CH, CH_2 , CH_3	3000-2900	3000-2900	3000-2900	3000-2900	3000-2900	3000-2900	3000-2900			
C=O stretching	1780	1780	1780	1780	1780	1780	1780			
C-H bending in CH, CH_2	1490, 1420	1490, 1420	1490, 1430	1490, 1430	1490, 1440	1480, 1440	1480, 1440			
C-H bending in CH_3	1380	1380	1380	1380	1380	1380	1380			
C-O stretching, acyl-oxygen	1260, 1200	1260, 1200	1260, 1200	1260, 1210	1260, 1210	1260, 1210	1260, 1210			
C-O stretching, alkyl-oxygen	1110, 1000	1190, 1000	1100, 1000	1100, 1000	1100, 1040	1100, 1040	1100, 1040			
O-H bending, out-of-plane	900, 820	900, 820	920, 860	960, 860	960, 870	960, 880	960, 860			

การพิจารณาอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ที่มีการแปรรูปส่วนของมอนอเมอร์และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG จะคล้ายกับ PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ คือเมื่อนำสเปกตรัมและความหมายอินฟราเรดสเปกตรัมของไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ชนิดนี้ในรูป 4.6 และตาราง 4.7 ไปเปรียบเทียบกับลักษณะและความหมายอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLL PG และ PEG ในรูป 4.2-4.4 และตาราง 4.5 พบว่า สเปกตรัมของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้เกิดจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงความถี่ที่เป็นของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่มาจากทั้งส่วนที่เป็น PLL PG และ PEG โดยยืนยันได้จากพีคที่ความถี่ 1760 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่เอสเทอร์ที่มาจาก PLL และ PG และพีคที่ความถี่ $1440\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ ที่เป็นของ CH- bending ใน CH_2 ของ PG[29, 47] และมีพีคที่ความถี่ $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ที่เกิดจาก OH- stretching ของ PEG โดยไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ชนิดนี้ทุกสัดส่วนมีช่วงของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ตรงกัน แต่ปริมาณการดูดกลืนแสงไม่เท่ากัน เนื่องจากมีสัดส่วนของโคมอนอเมอร์แตกต่างกัน

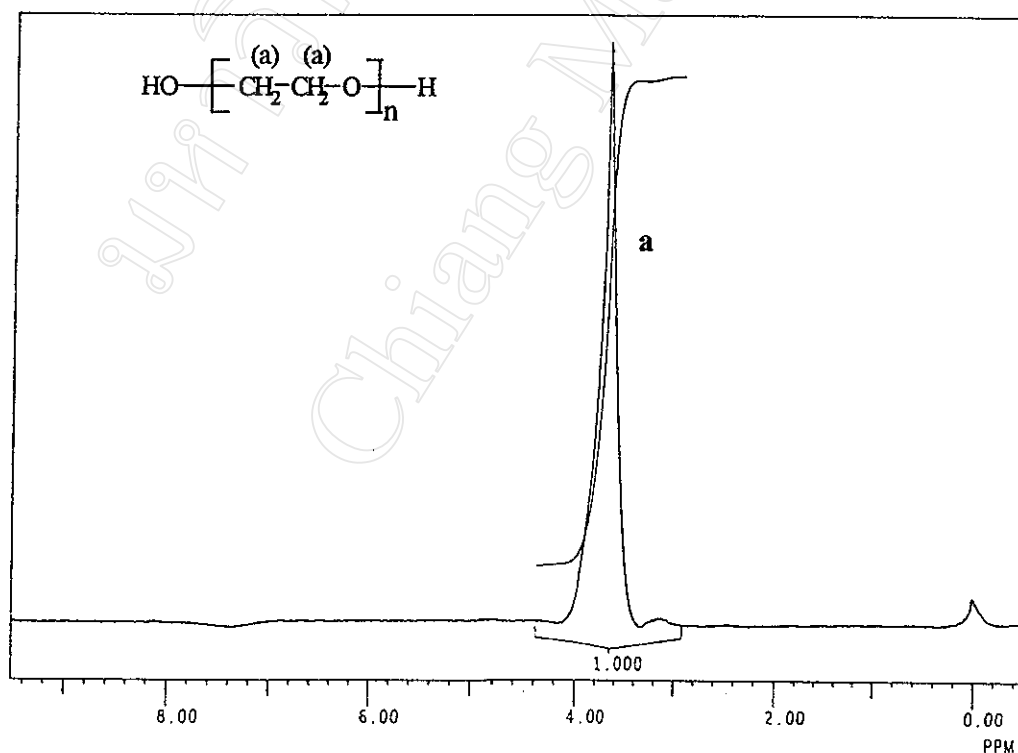
4.2.2 การวิเคราะห์ด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค NMR ได้แก่ ^1H -NMR ที่มีความถี่ 60 MHz และความถี่ 300 MHz และ ^{13}C -NMR ที่มีความถี่ 300 MHz พอลิเมอร์ที่นำมาหาลักษณะเฉพาะได้แก่ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์ PG อ้างอิง[29] PEG น้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ผลการวิเคราะห์มีดังนี้

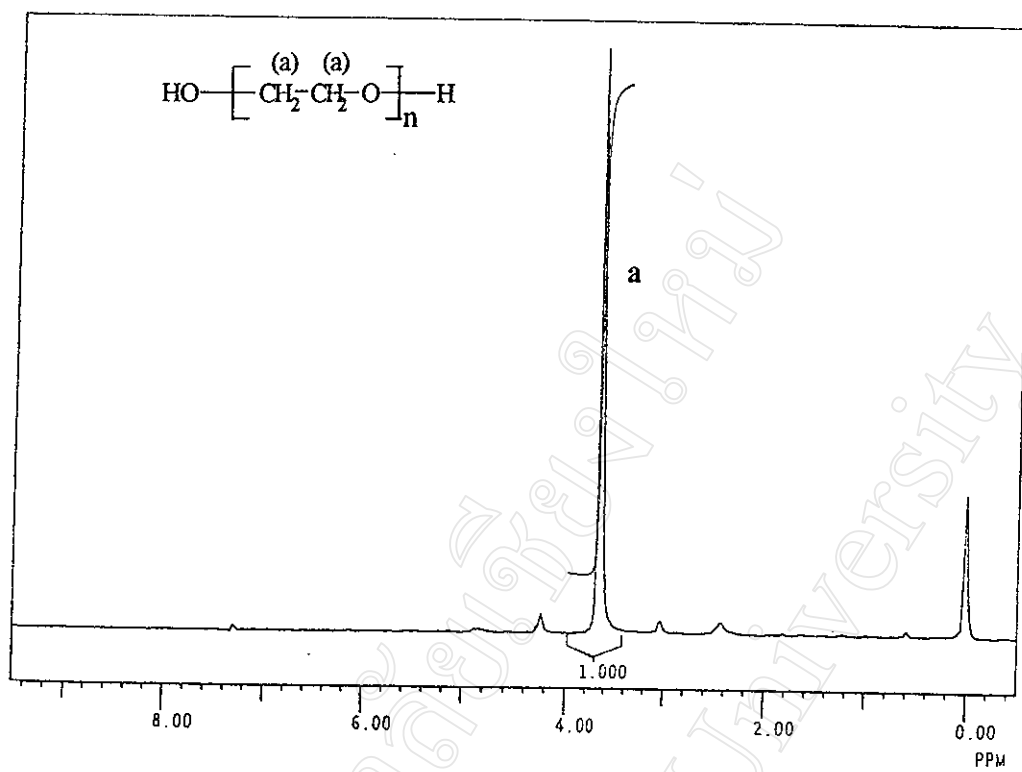
4.2.2.1 การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR

4.2.2.1.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR ความถี่ 60 MHz

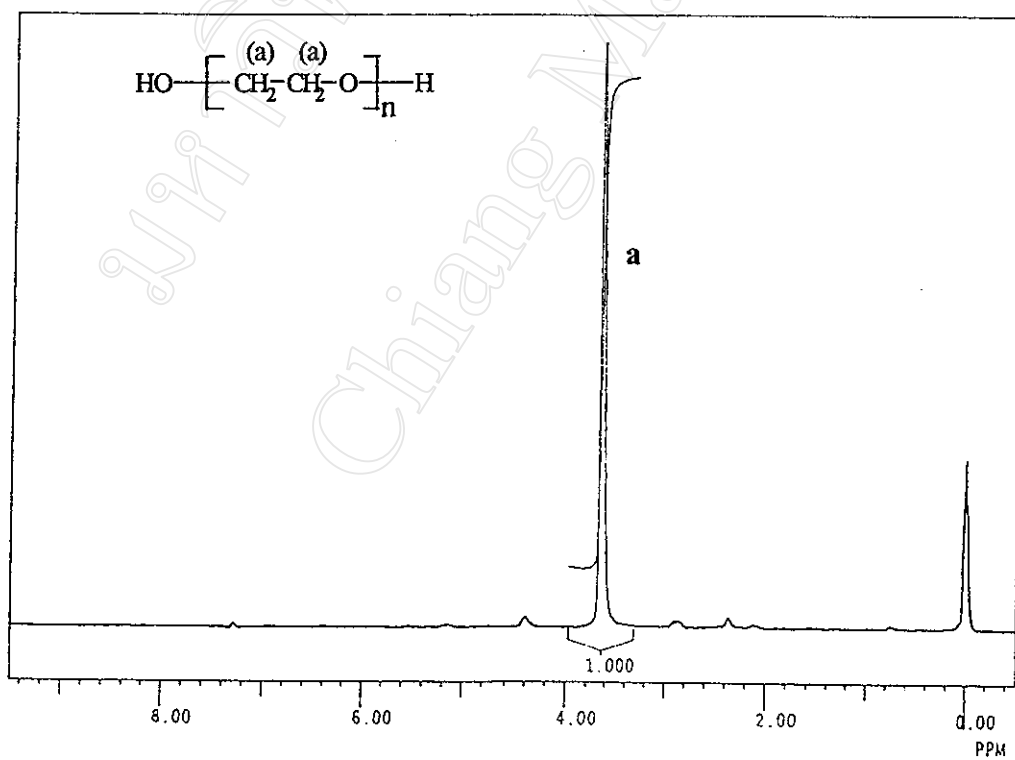
พอลิเมอร์ที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR ความถี่ 60 MHz ได้แก่ PEG น้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ ได้สเปกตรัมดังรูป 4.7 – 4.9 และมีความหมายของ ^1H -NMR สเปกตรัมดังตาราง 4.8



รูป 4.7 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 60 MHz ของ PEG900



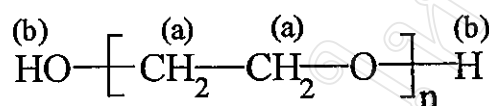
รูป 4.8 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 60 MHz ของ PEG4000



รูป 4.9 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 60 MHz ของ PEG5600

ตาราง 4.8 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 60 MHz ของ PEG น้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600

สูตรโครงสร้างของ PEG เป็นดังนี้

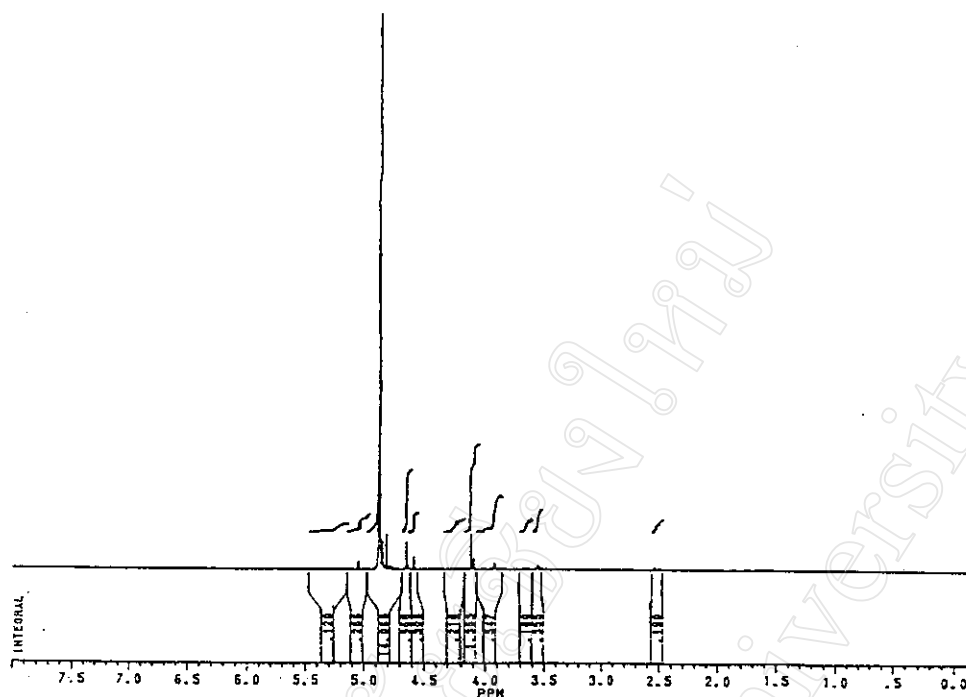


พอลิเมอร์	Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
PEG900	a	3.652	6.50
	b	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
PEG4000	a	3.643	6.50
	b	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
PEG5600	a	3.643	6.50
	b	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-

จากรูป 4.7 – 4.9 และตาราง 4.8 พบว่า $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PEG น้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 ปรากฏสัญญาณโปรตอนตำแหน่งเดียวกัน คือ ที่ $\delta \approx 3.6$ ppm (ตำแหน่ง a) ทั้งนี้เนื่องจากมีสูตรโครงสร้างที่เหมือนกัน สำหรับโปรตอนตำแหน่งปลายสายโซ่ (ตำแหน่ง b) ไม่ปรากฏสัญญาณเนื่องจากความถี่ที่ใช้ไม่สูงพอสำหรับการวิเคราะห์โปรตอนตำแหน่งนี้ซึ่งมีอยู่ในปริมาณน้อย แต่หากใช้ความถี่ในการวิเคราะห์ที่สูงถึง 200 MHz จะปรากฏสัญญาณโปรตอนนี้ที่ตำแหน่ง $\delta \approx 4.87$ ppm [29]

4.2.2.1.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 200 MHz

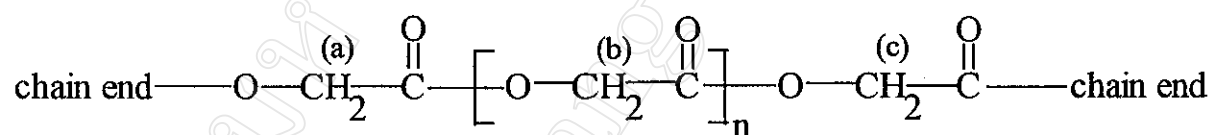
ในงานวิจัย[29] ใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 200 MHz ในการวิเคราะห์ PG ได้ผลดังสเปกตรัมในรูป 4.10 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมดังตาราง 4.9



รูป 4.10 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 200 MHz ของ PG อ้างอิง[29]

ตาราง 4.9 ความหมายของ ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 200 MHz ของ PG อ้างอิง

สูตรโครงสร้างของ PG เป็นดังนี้

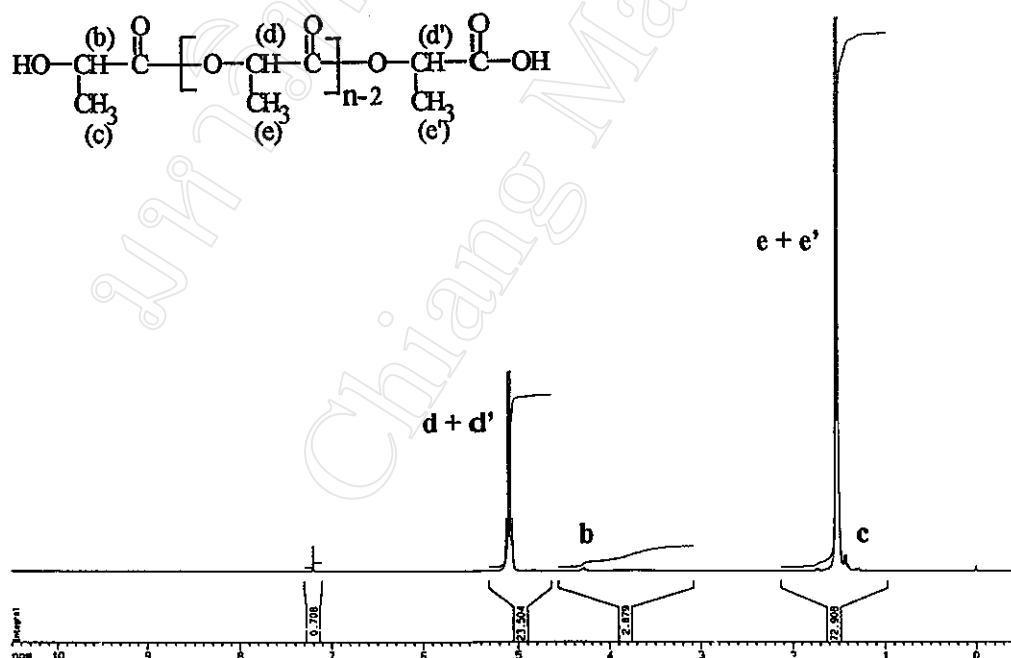


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)
a	4.13, 4.09
b	4.88, 4.85, 4.81
c	4.65, 4.58

4.2.2.1.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 300 MHz

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 300 MHz ในการวิเคราะห์หาลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ได้แก่ PLL PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงดังสเปกตรัมในรูป 4.11-4.22 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมที่ได้จากการเปรียบเทียบกับหลายๆ งานวิจัย [9, 29, 46, 48-50] แสดงในตาราง 4.10 - 4.21

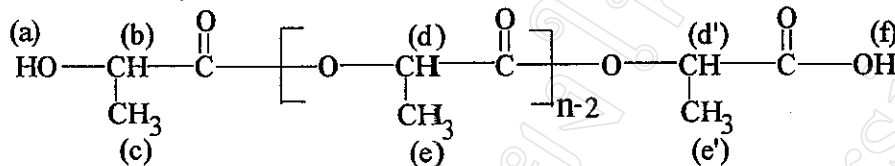
(1) ผลการวิเคราะห์ PLL ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 300 MHz



รูป 4.11 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์

ตาราง 4.10 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL

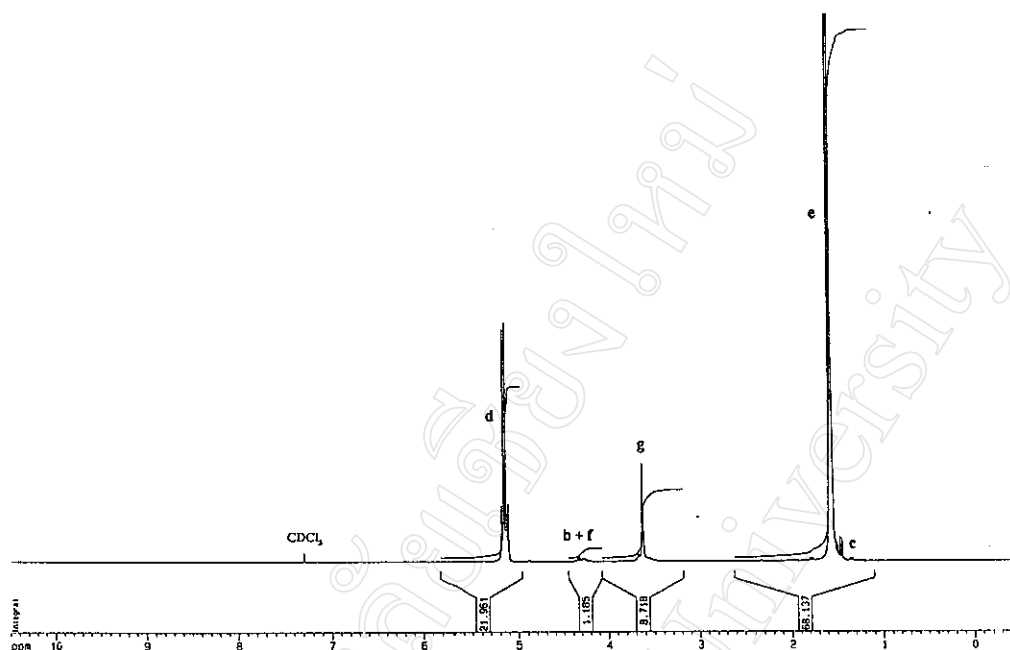
สูตรโครงสร้างของ PLL เป็นดังนี้



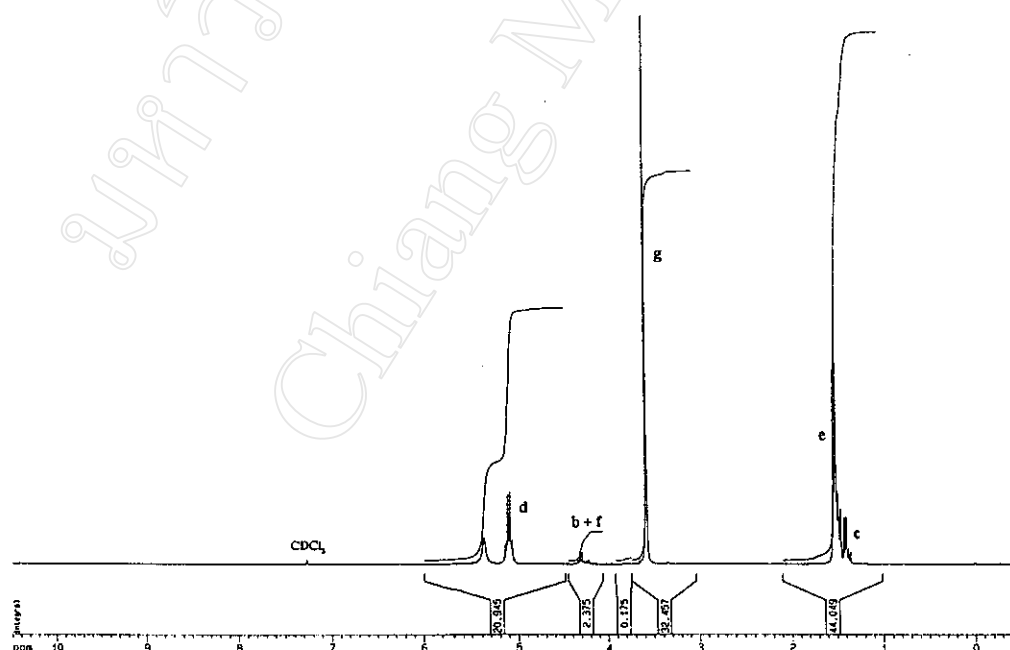
Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a, f	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
b	4.33, 4.31, 4.28, 4.26	0.15
c	1.31, 1.29	0.10
d, d'	5.16, 5.12, 5.10, 5.08	4.50
e, e'	1.53, 1.50	13.80

การที่ไม่ปรากฏสัญญาณโปรตอนตำแหน่งปลายสายโซ่ (a, f) ในสเปกตรัมของ PLL เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงทำให้โปรตอนตำแหน่งนี้มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับโปรตอนชนิดเดียวกันที่อยู่บนสายโซ่หลัก แต่ถ้า PLL มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะปรากฏสัญญาณโปรตอนนี้ที่ $\delta \approx 2.85$ ppm[46]

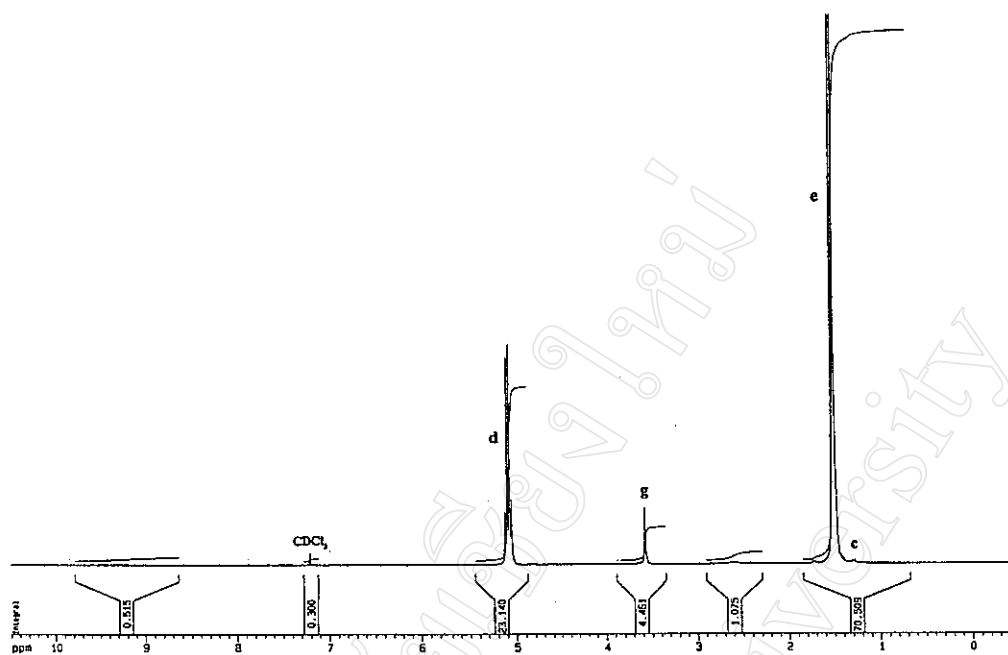
(2) ผลการวิเคราะห์ PLL-b-PEG-b-PLL ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 300 MHz



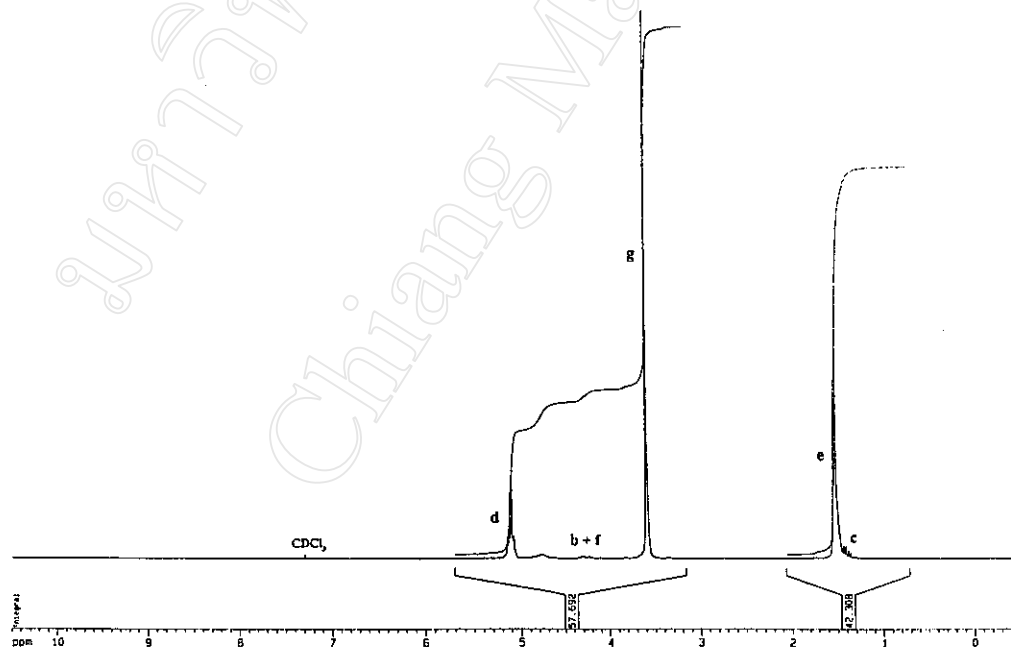
รูป 4.12 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG900 = 99 : 1



รูป 4.13 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG4000 = 99 : 1



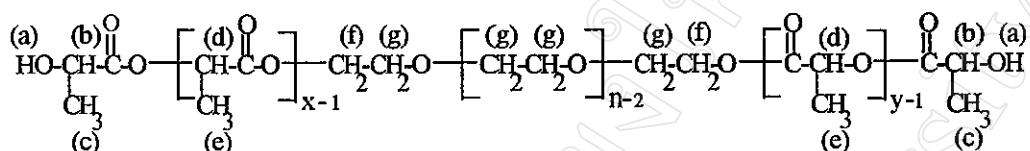
รูป 4.14 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1



รูป 4.15 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG5600 = 99 : 1

ตาราง 4.11 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG900 = 99 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLL-b-PEG-b-PLL เป็นดังนี้

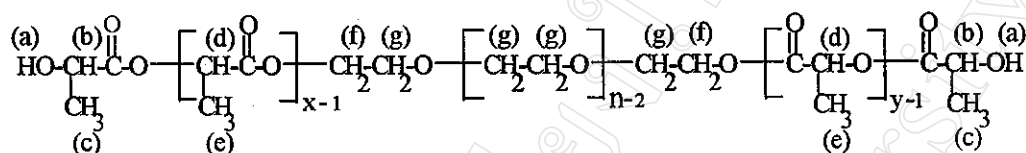


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
b+f	4.39-4.24 ^(*)	0.20
c	1.37, 1.34	0.10
d	5.18, 5.16, 5.13, 5.11	4.50
e	1.57, 1.54	13.80
g	3.64	1.80

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

ตาราง 4.12 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG 4000 = 99 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLL-b-PEG-b-PLL เป็นดังนี้

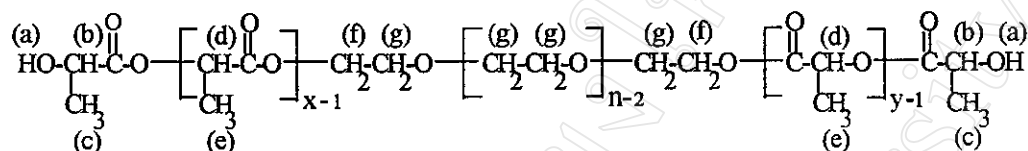


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
b + f	4.37 – 4.19 ^(*)	0.75
c	1.37, 1.35	0.10
d	5.15, 5.10, 5.09, 5.07	4.00
e	1.54, 1.50	13.80
g	3.60	10.20
unassigned peak	5.38	2.55

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

ตาราง 4.13 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1

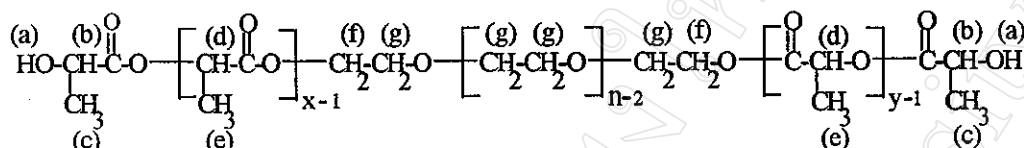
สูตรโครงสร้างของ PLL-PEG-PLL เป็นดังนี้



Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
b+f	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
c	1.30, 1.28	0.20
d	5.14, 5.00, 5.08, 5.06	4.60
e	1.53, 1.50	13.80
g	3.57	0.90

ตาราง 4.14 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99 : 1

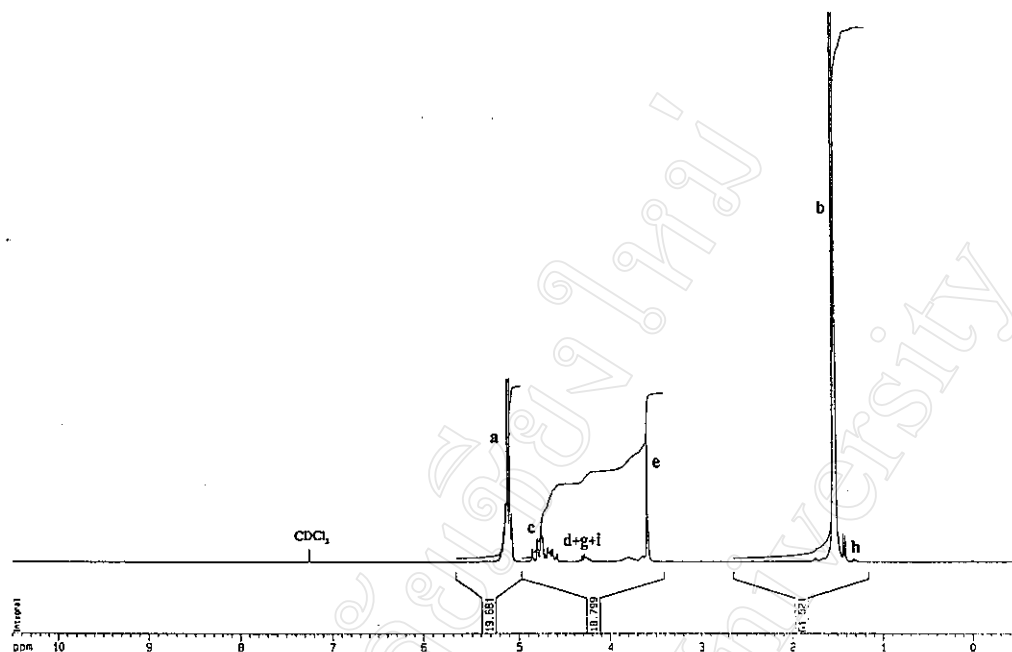
สูตรโครงสร้างของ PLL-b-PEG-b-PLL เป็นดังนี้



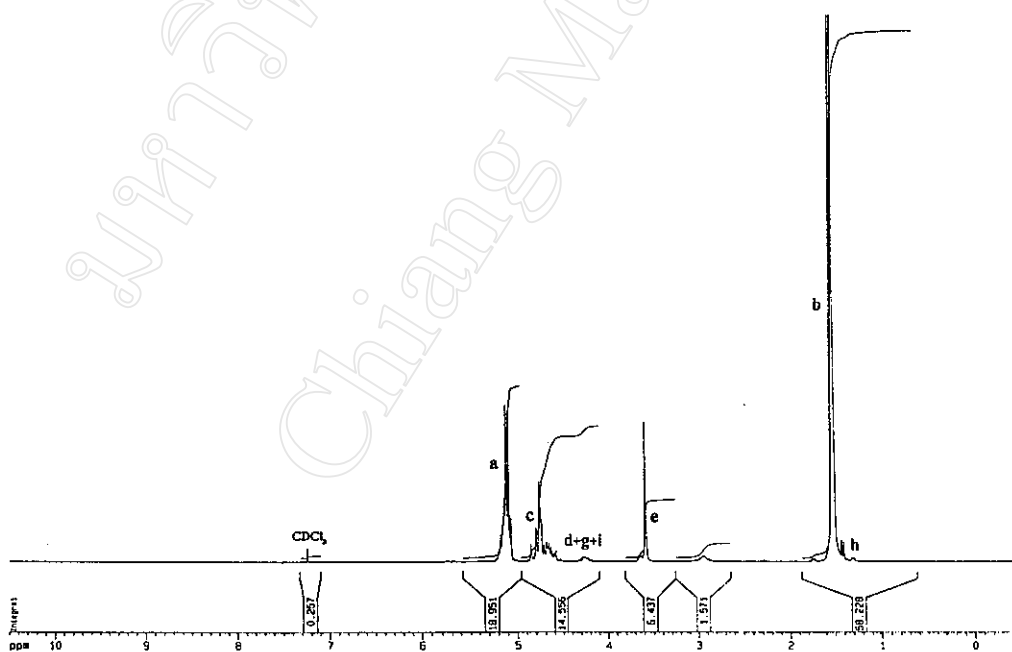
Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
b + f	4.31-4.21 ^(*)	0.30
c	1.32, 1.30	0.15
d	5.16, 5.12, 5.00, 5.08	3.25
e	1.54, 1.52	10.10
g	3.59	9.55
unassigned peak	4.78	0.70

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

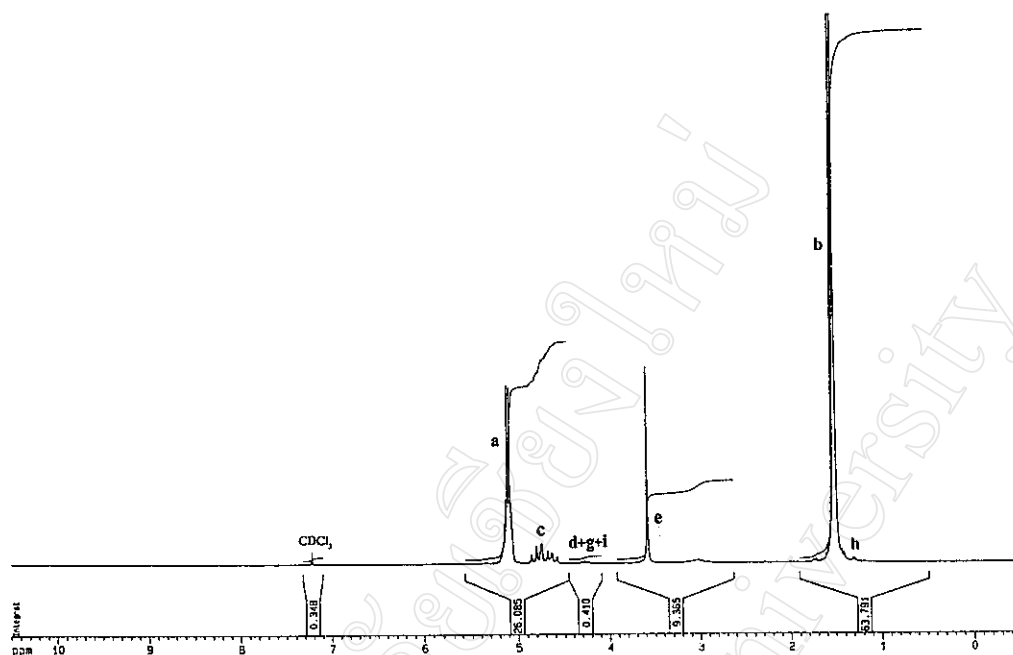
(3) ผลการวิเคราะห์ PLG-b-PEG-b-PLG ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ความถี่ 300 MHz



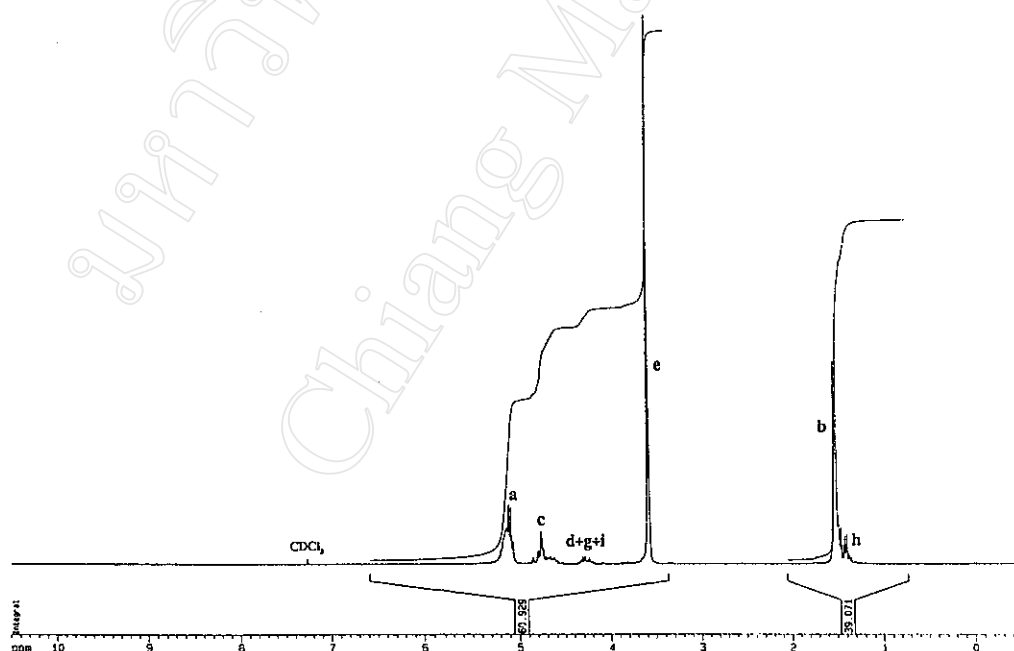
รูป 4.16 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1



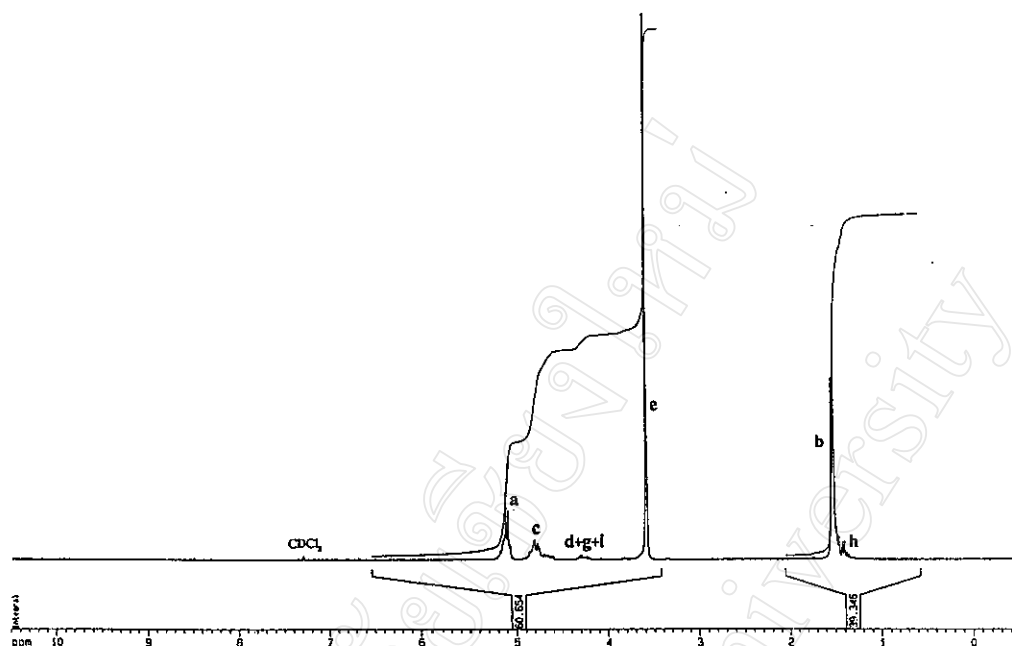
รูป 4.17 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1



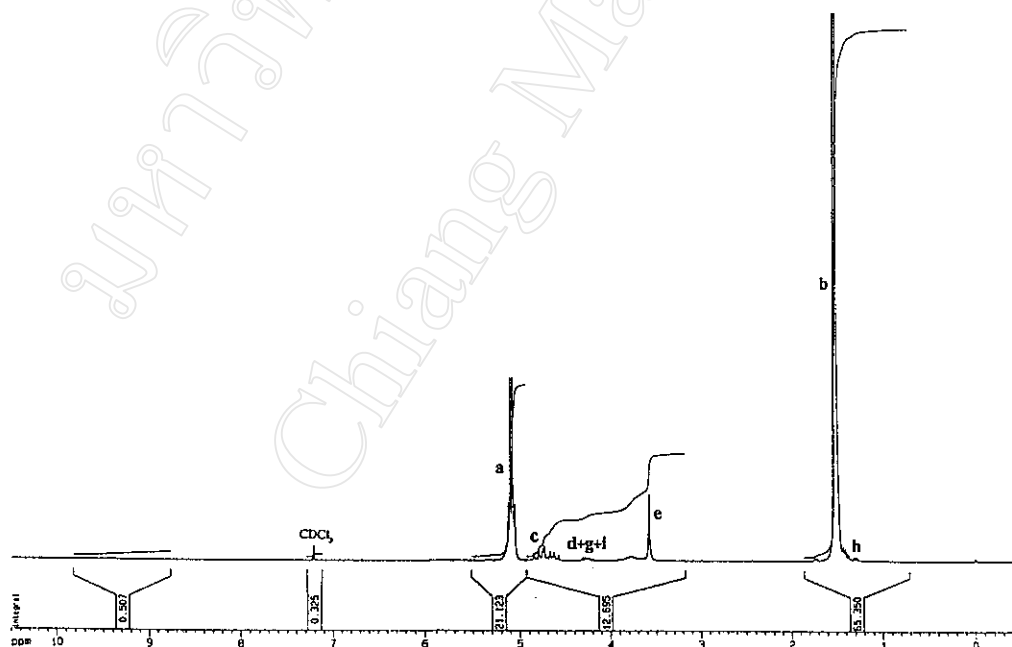
รูป 4.18 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1



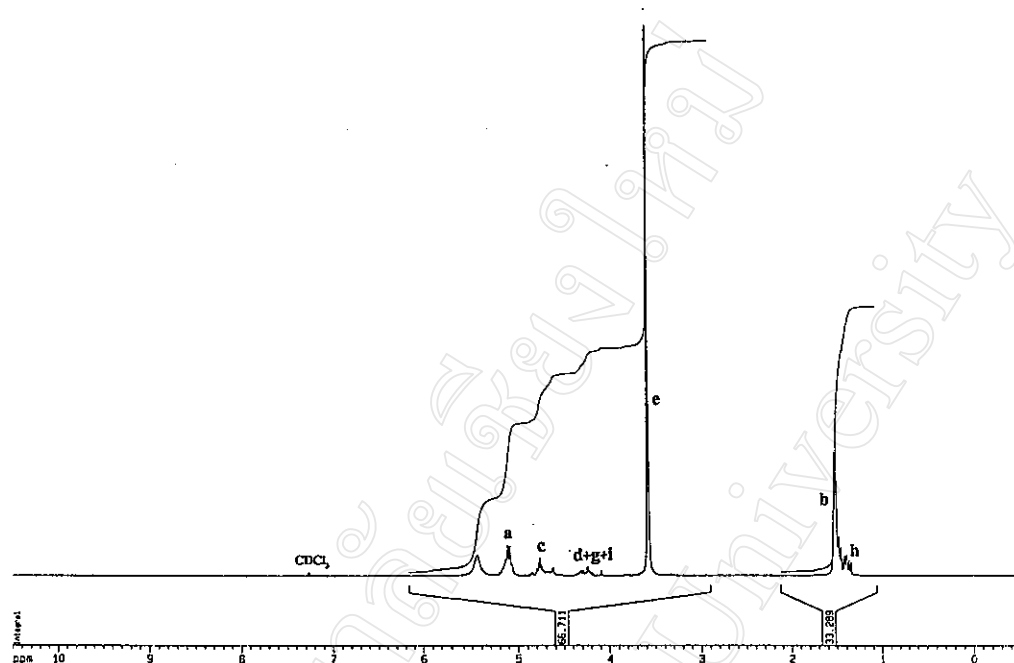
รูป 4.19 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1



รูป 4.20 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1



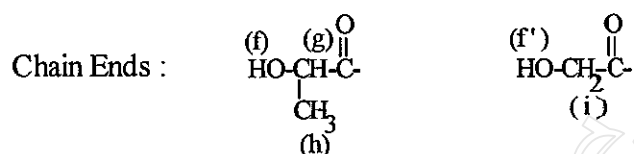
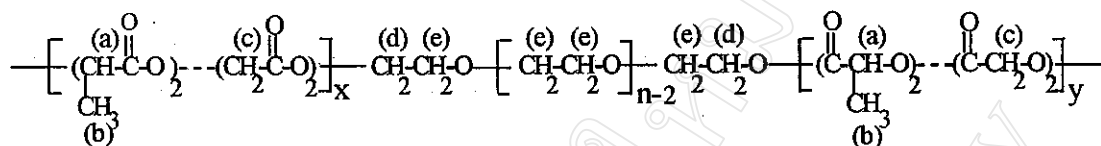
รูป 4.21 ^1H -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1



รูป 4.22 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1

ตาราง 4.15 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1

Main Chain :

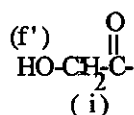
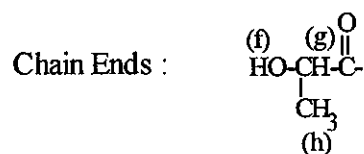
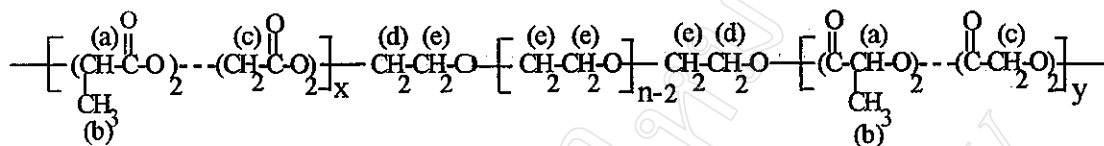


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	5.17, 5.13, 5.10, 5.08	4.45
b	1.54, 1.50	13.80
c	4.88 - 4.58 ^(*)	1.90
d + g + i	4.33 - 4.20 ^(*)	0.30
e	3.58	1.60
f + f'	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
h	1.32, 1.29	0.10

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

ตาราง 4.16 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG
 ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1

Main Chain :

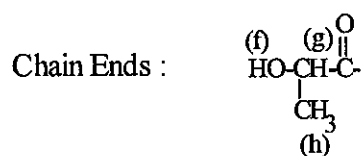
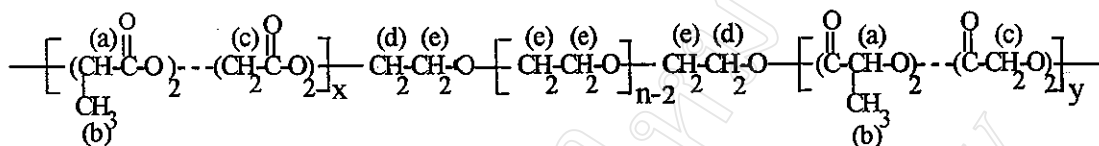


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	5.17, 5.13, 5.10, 5.07	4.50
b	1.53, 1.50	13.80
c	4.86 - 4.59 ^(*)	3.20
d + g + i	4.32 - 4.17 ^(*)	0.30
e	3.57	1.50
f + f'	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
h	1.32, 1.29	0.10
unassigned peak	2.95	0.35

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ขาดต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

ตาราง 4.17 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1

Main Chain :

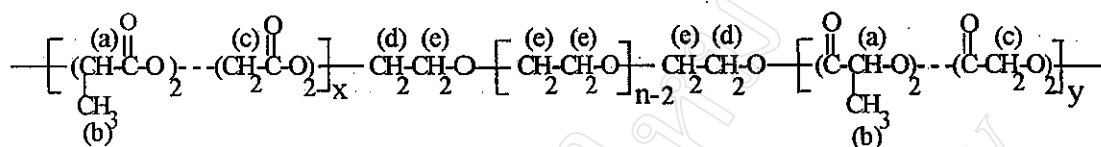


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	5.13, 5.10, 5.08, 5.06	4.50
b	1.50, 1.48	13.80
c	4.88 - 4.57 ^(*)	1.15
d + g + i	4.31 - 4.26 ^(*)	0.10
e	3.58	1.50
f + f'	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
h	1.32, 1.28	0.10

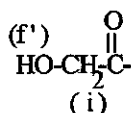
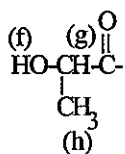
(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

ตาราง 4.18 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1

Main Chain :



Chain Ends :

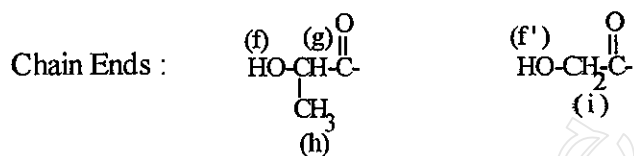
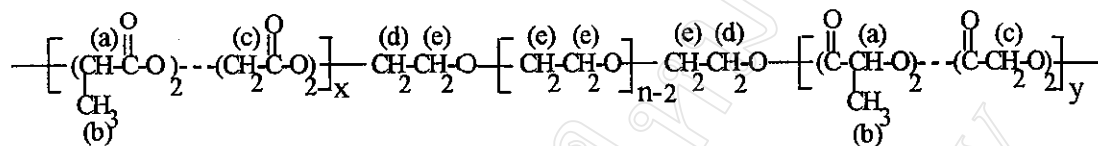


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	5.17, 5.12, 5.10, 5.07	3.90
b	1.54, 1.51	8.90
c	4.85 - 4.60 ^(*)	1.85
d + g + i	4.35 - 4.19 ^(*)	0.50
e	3.59	7.30
f + f'	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
h	1.31, 1.29	0.05

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

ตาราง 4.19 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1

Main Chain :



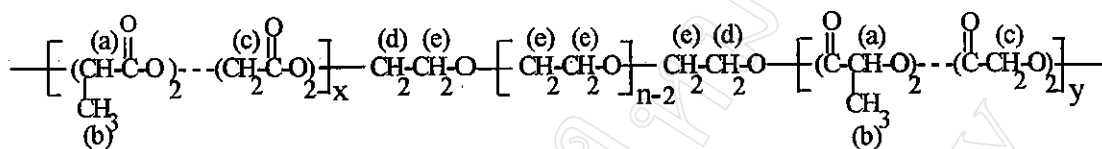
Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	5.18, 5.13, 5.10, 5.07	2.85
b	1.53, 1.50	8.95
c	4.86 - 4.60 ^(*)	2.40
d + g + i	4.35 - 4.18 ^(*)	0.35
e	3.59	8.05
f + f'	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
h	1.32, 1.29	0.10

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องมาจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

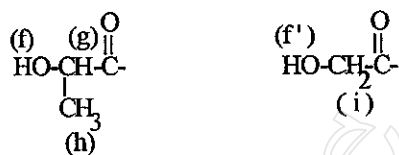
ตาราง 4.20 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG

ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1

Main Chain :



Chain Ends :

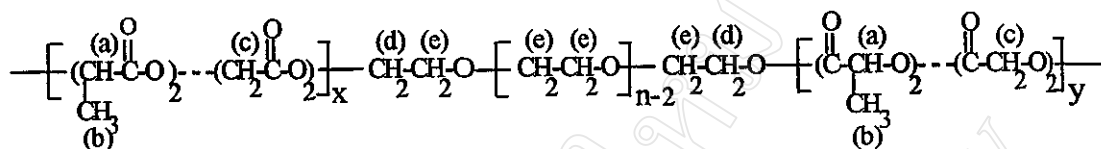


Proton Assignment	Chemical Shift δ (ppm)	Peak Integration (cm)
a	5.16, 5.13, 5.10, 5.08	4.50
b	1.51, 1.49	13.85
c	4.89 - 4.58 ^(*)	1.00
d + g + i	4.35 - 4.24 ^(*)	0.15
e	3.60	1.00
f + f'	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
h	1.32, 1.29	0.15

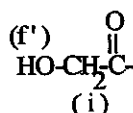
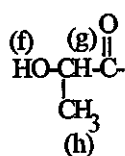
(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

ตาราง 4.21 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1

Main Chain :



Chain Ends :



Proton Assignment	Chemical Shift $\delta(\text{ppm})$	Peak Integration (cm)
a	5.17, 5.12, 5.10, 5.08	2.00
b	1.53, 1.50	6.90
c	4.88 - 4.60 ^(*)	1.30
d + g + i	4.37 - 4.19 ^(*)	0.60
e	3.60	7.95
f + f'	ไม่ปรากฏสัญญาณ	-
h	1.35, 1.33	0.10
unassigned peak	5.45	1.80

(*) หมายถึง การระบุตำแหน่งเป็นช่วงของ δ เนื่องจาก multiplet peaks ที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlapping) ทำให้มีความซับซ้อน ยากต่อการวิเคราะห์ในแต่ละพีค

4.2.2.1.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์แบบบล็อก

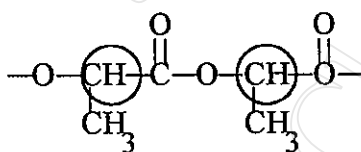
การหาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างพอลิเมอร์โดยการพิจารณา $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ เนื่องจากพื้นที่ใต้พีคจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับจำนวนของโปรตอนที่เกี่ยวข้อง ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของ PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ แสดงในตาราง 4.22 – 4.23 ตามลำดับ

(1) การคำนวณหาองค์ประกอบของ PLL-b-PEG-b-PLL

การหาองค์ประกอบของ PLL-b-PEG-b-PLL ทำได้โดยการคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของ methine proton ใน lactyl unit ของแอล-แลคไทด์ ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta \approx 5.2$ ppm และ methylene protons ใน ethylene oxide unit ของ PEG ที่ปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta \approx 3.6$ ppm เนื่องจากโปรตอนเหล่านี้แสดงพีคใน $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมที่บ่งบอกตำแหน่งได้ชัดเจนและไม่ซ้อนทับกับโปรตอนอื่น โดยจะพิจารณาเฉพาะโปรตอนที่อยู่บนสายโซ่หลักเท่านั้น เนื่องจาก peak integration ของโปรตอนที่มีบริเวณปลายสายโซ่ถือว่ามีความน้อยมากและมีแนวโน้มที่จะซ้อนทับกับพีคข้างเคียงอื่นๆ ทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณทำได้ยาก

ตัวอย่างการคำนวณ :

จากรูป 4.12 และตาราง 4.11 ซึ่งเป็นข้อมูลจาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG900 = 99 : 1 (เมื่อ PEG900 มี $\overline{DP}_n = 900/44 = 20.5$) นำมาพิจารณาดังนี้



peak integration ของ

methine proton

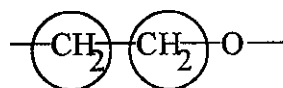
(2 protons / LL)

4.50

2

2.25

:



peak integration ของ

methylene proton

(4 protons / ethylene oxide unit)

1.80

4 x 20.5

0.022

:

ดังนั้น องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ คือ

$$\text{LL : PEG900} = 99.0 : 1.0 \quad (\text{mol } \%)$$

ในการคำนวณหาองค์ประกอบของ PLL-b-PEG-b-PLL อื่นๆ ที่มีการแปรผันทั้งสัดส่วนโดยโมลของแอล-แลคไทด์ ต่อ PEG และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่ใช้ (เมื่อ PEG4000 มี $\overline{DP}_n = 4000/44 = 90.9$ และ PEG5600 มี $\overline{DP}_n = 5600/44 = 127.3$) สามารถคำนวณได้โดยใช้วิธีเดียวกัน โดยใช้ข้อมูลในตาราง 4.12 – 4.14 ดังแสดงผลการคำนวณในตาราง 4.22

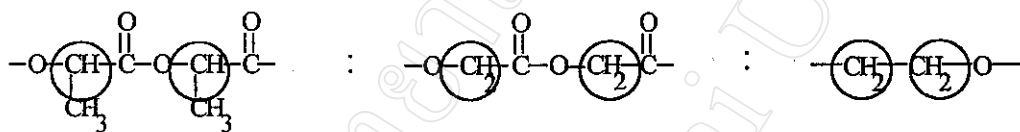
ตาราง 4.22 ผลการคำนวณหาองค์ประกอบของ PLL-b-PEG-b-PLL ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ โดยเปรียบเทียบกับองค์ประกอบของโคมอนอเมอร์เริ่มต้น

โคพอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ โคมอนอเมอร์เริ่มต้น (mol %) LL : PEG	องค์ประกอบโดยโมลของ โคพอลิเมอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์ ด้วย $^1\text{H-NMR}$ (mol %) LL : PEG
PLL-b-PEG900-b-PLL	99 : 1	99.0 : 1.0
PLL-b-PEG4000-b-PLL	99 : 1	98.6 : 1.4
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99.9 : 0.1	99.9 : 0.1
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99 : 1	98.8 : 1.2

(2) การคำนวณหาองค์ประกอบของ PLG-b-PEG-b-PLG

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของ PLG-b-PEG-b-PLG จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมทำได้ โดยการคำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของ methine proton ใน lactyl unit ($-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$) ของ แอล-แลคไทด์ (LL) ที่ปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta \approx 5.2$ ppm methylene protons ใน glycolyl unit ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-$) ของไกลคอลไคด์ (G) ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta \approx 4.8$ ppm และ methylene protons ใน ethylene oxide unit ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ของ PEG ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $\delta \approx 3.6$ ppm โดยใช้หลักในการพิจารณาเช่นเดียวกับกรณีของ PLL-b-PEG-b-PLL ตัวอย่างการคำนวณ :

จากรูป 4.19 และตาราง 4.18 ซึ่งเป็นข้อมูลจาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1 (เมื่อ PEG4000 มี $\overline{\text{DP}}_n = 4000/44 = 90.9$) นำมาพิจารณาดังนี้



peak integration ของ

methine proton

(2 protons / LL)

$$\frac{3.90}{2}$$

1.95

peak integration ของ

methylene protons

(4 protons / G)

$$\frac{1.85}{4}$$

0.46

peak integration ของ

methylene protons

(4 protons /ethylene –
oxide unit)

$$\frac{7.30}{4 \times 90.9}$$

0.02

ดังนั้น องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ คือ

$$\text{LL} : \text{G} : \text{PEG4000} = 80.2 : 19.0 : 0.8 \quad (\text{mol} \%)$$

สำหรับการคำนวณหาองค์ประกอบของ PLG-b-PEG-b-PLG อื่นๆ ที่มีการผันแปรทั้งสัดส่วนโดยโมลของโคมอนอเมอร์เริ่มต้นและน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่ใช้ (เมื่อ PEG900 มี $\overline{DP}_n = 900/44 = 20.5$ และ PEG5600 มี $\overline{DP}_n = 5600/44 = 127.3$) สามารถหาได้โดยวิธีเดียวกัน ดังแสดงผลในตาราง 4.23

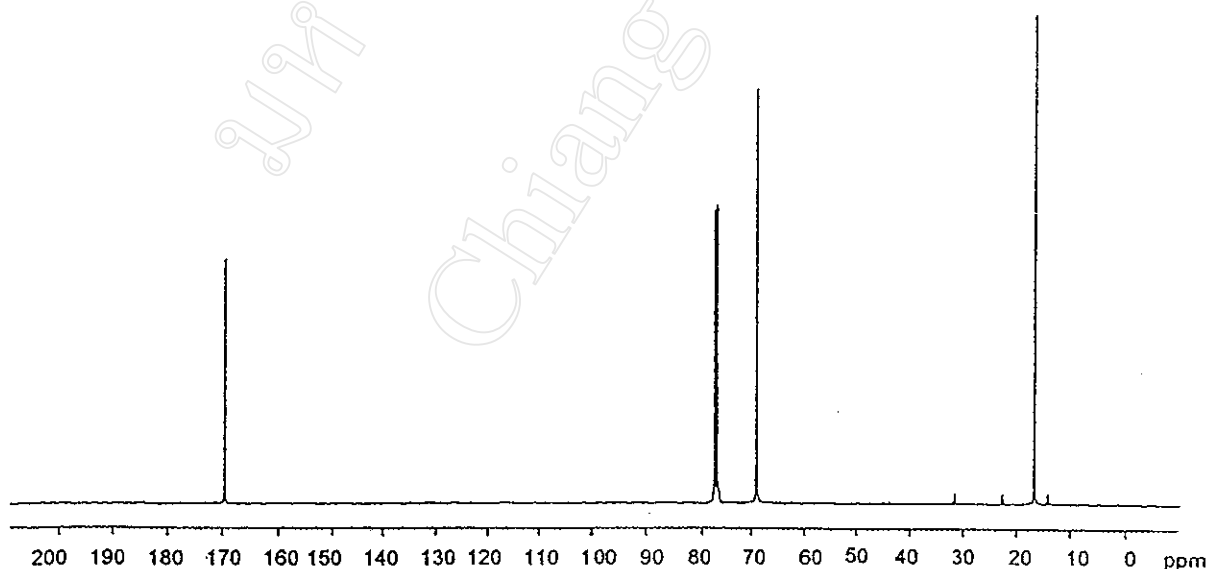
ตาราง 4.23 ผลการคำนวณหาองค์ประกอบของ PLG-b-PEG-b-PLG ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ โดยเปรียบเทียบกับองค์ประกอบของโคมอนอเมอร์เริ่มต้น

โคพอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ โคมอนอเมอร์เริ่มต้น (mol %) LL : G : PEG	องค์ประกอบโดยโมลของ โคพอลิเมอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์ ด้วย $^1\text{H-NMR}$ (mol %) LL : G : PEG
PLG-b-PEG900-b-PLG	84 : 15 : 1	82.0 : 17.3 : 0.7
PLG-b-PEG900-b-PLG	74 : 25 : 1	73.3 : 26.1 : 0.6
PLG-b-PEG4000-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	88.5 : 11.3 : 0.2
PLG-b-PEG4000-b-PLG	84 : 15 : 1	80.2 : 19.0 : 0.8
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	69.6 : 29.3 : 1.1
PLG-b-PEG5600-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	89.9 : 10.0 : 0.1
PLG-b-PEG5600-b-PLG	74 : 25 : 1	74.6 : 24.2 : 1.2

4.2.2.2 การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วย ^{13}C -NMR สเปกโตรสโคปี

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโคปี ในการหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ได้แก่ PLL อ้างอิง[11] PEG อ้างอิง[36] PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ ผลที่ได้แสดงดังสเปกตรัมในรูป 4.23 - 4.35 และมีความหมายของสเปกตรัมที่ได้จากการเปรียบเทียบกับหลายๆงานวิจัย[9, 24, 48-50] แสดงในตาราง 4.24 - 4.36

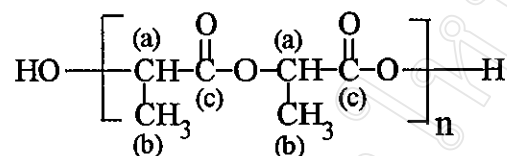
จุดประสงค์หลักของการศึกษาด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR สเปกโตรสโคปี คือเพื่อหาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างในระดับจุลภาคของโคพอลิเมอร์ ซึ่งไม่สามารถทราบได้จากเทคนิค ^1H -NMR ที่มีช่วงของการวิเคราะห์แคบเพียง 10 ppm ขณะที่ ^{13}C -NMR มีช่วงของการวิเคราะห์กว้างถึง 200 ppm จึงสามารถแยกความแตกต่างของสิ่งแวดล้อมทางเคมีที่มีปริมาณน้อยมากๆได้ ทำให้เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคของโคพอลิเมอร์มากกว่าเทคนิค ^1H -NMR โดยเฉพาะข้อมูลของการจัดเรียงลำดับของมอนอเมอร์



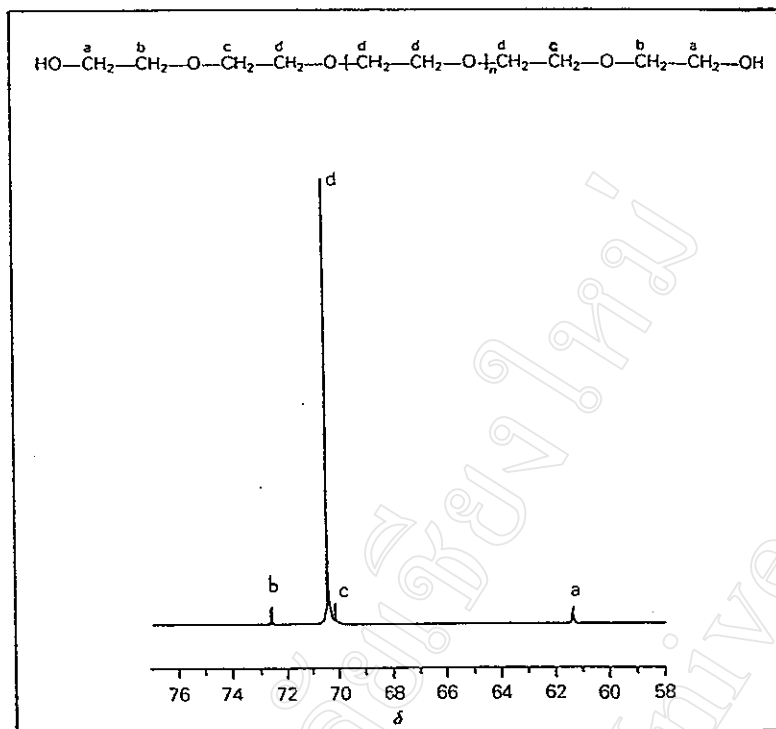
รูป 4.23 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLL อ้างอิง[11]

ตาราง 4.24 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL อ้างอิง [11]

สูตรโครงสร้างของ PLL เป็นดังนี้



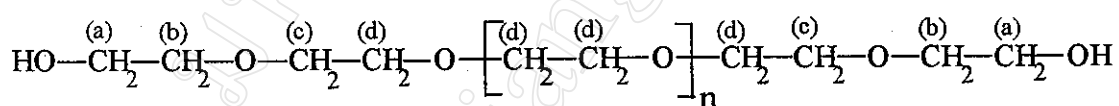
C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a	68.992
b	16.616
c	169.578
CDCl_3 solvent	77.422, 77.998, 76.575



รูป 4.24 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PEG อ้างอิง[36]

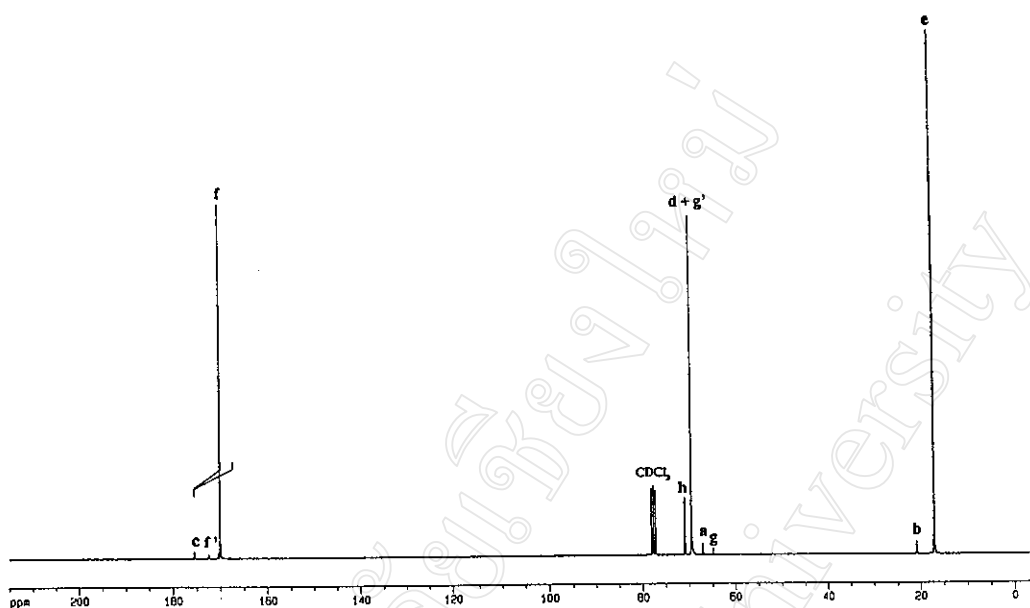
ตาราง 4.25 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ของ PEG อ้างอิง

สูตรโครงสร้างของ PEG เป็นดังนี้

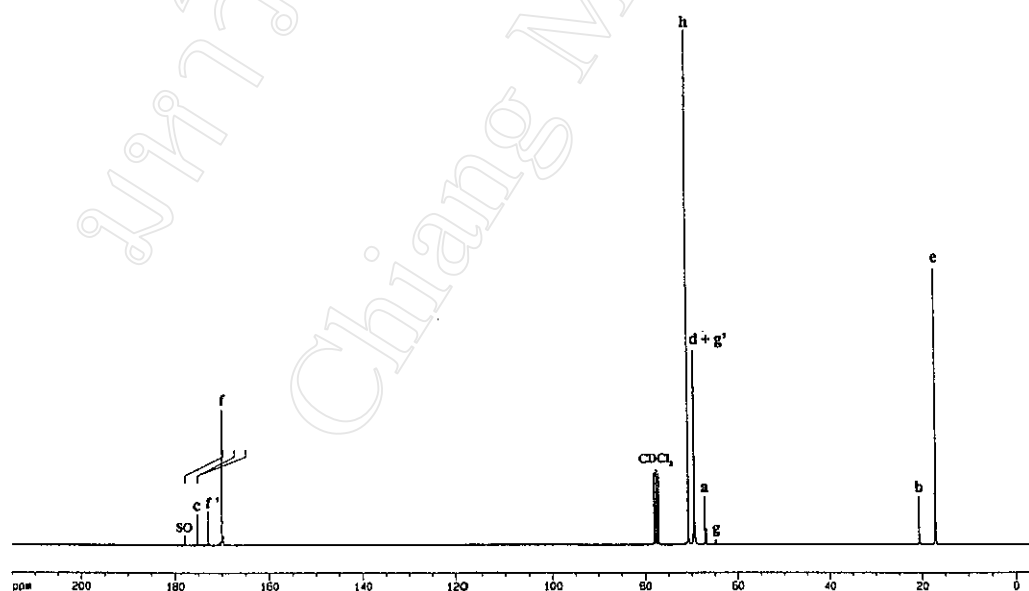


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a	61.2
b	72.5
c	70.1
d	70.3

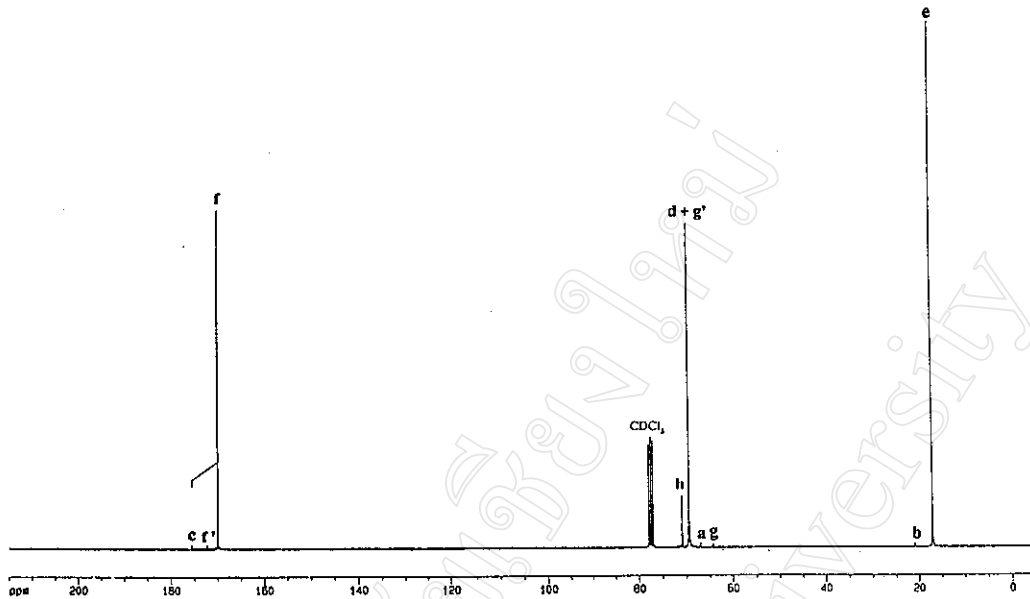
(1) ผลการวิเคราะห์ PLL-b-PEG-b-PLL ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR ความถี่ 300 MHz



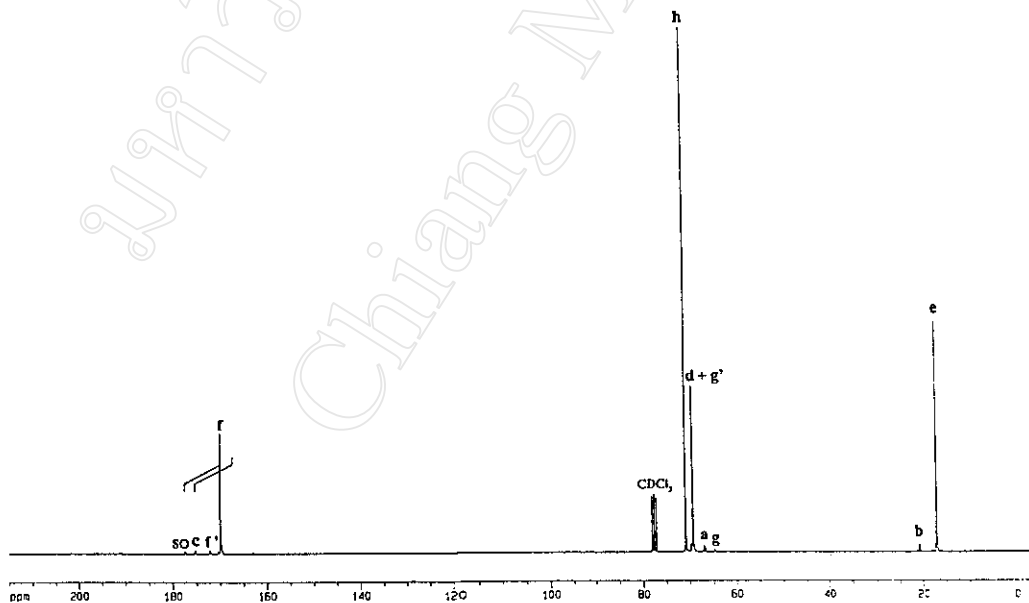
รูป 4.25 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG900 = 99 : 1



รูป 4.26 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG4000 = 99 : 1



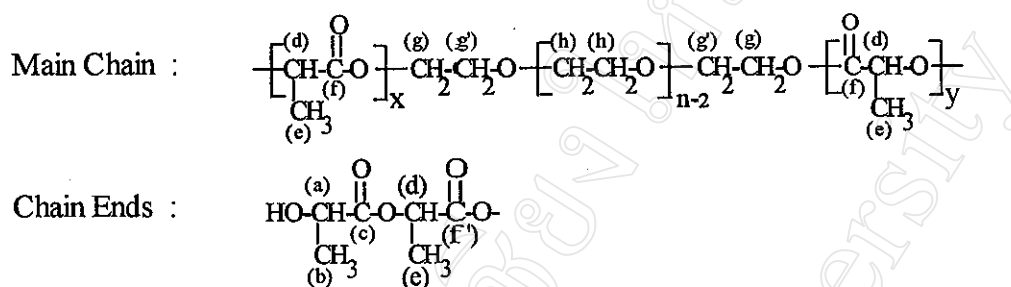
รูป 4.27 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1



รูป 4.28 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : PEG5600 = 99 : 1

ตาราง 4.26 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG900 = 99 : 1

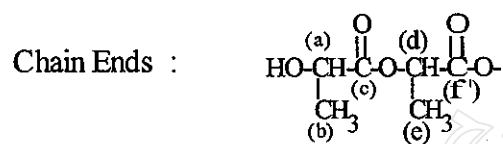
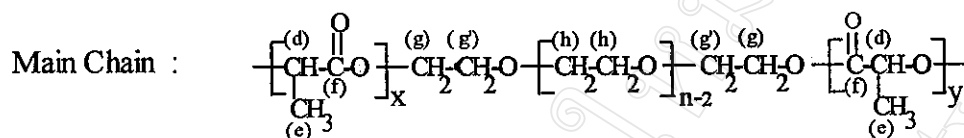
สูตรโครงสร้างของ PLL-b-PEG-b-PLL เป็นดังนี้



C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a	66.72
b	20.61
c	175.30
d + g'	69.37, 68.94
e	16.74
f	169.97
f'	172.39
g	64.80
h	70.85
CDCl_3 solvent	77.96, 77.54, 77.11

ตาราง 4.27 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG4000 = 99 : 1

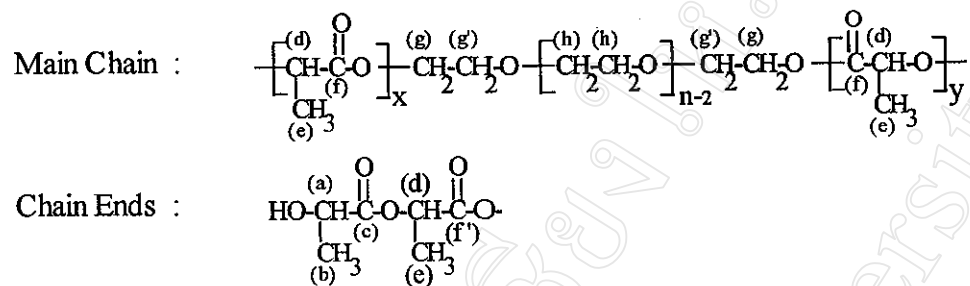
สูตรโครงสร้างของ PLL-b-PEG-b-PLL เป็นดังนี้



C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a	66.78
b	20.62
c	175.23
d + g'	69.38, 69.11
e	16.98
f	169.99
f'	172.89
g	64.78
h	70.71
SO (C=O of Stannous Octoate)	177.89
CDCl_3 solvent	77.99, 77.77, 77.57

ตาราง 4.28 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1

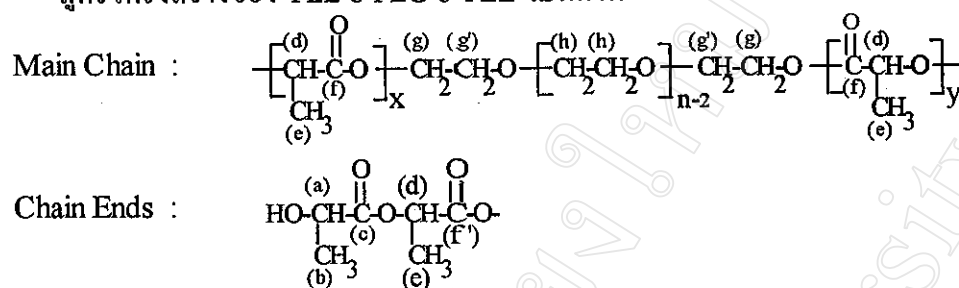
สูตรโครงสร้างของ PLL-b-PEG-b-PLL เป็นดังนี้



C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a	67.07
b	20.91
c	175.42
d + g'	69.40, 68.96
e	16.77
f	170.02
f'	172.45
g	64.82
h	70.92
CDCl_3 solvent	77.91, 77.68, 77.06

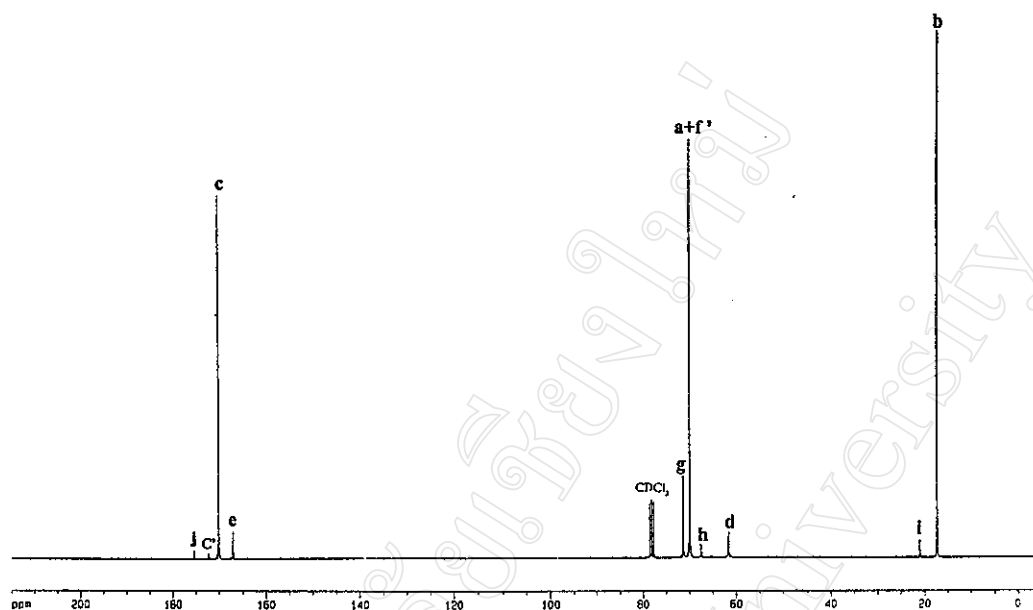
ตาราง 4.29 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLL-b-PEG-b-PLL เป็นดังนี้

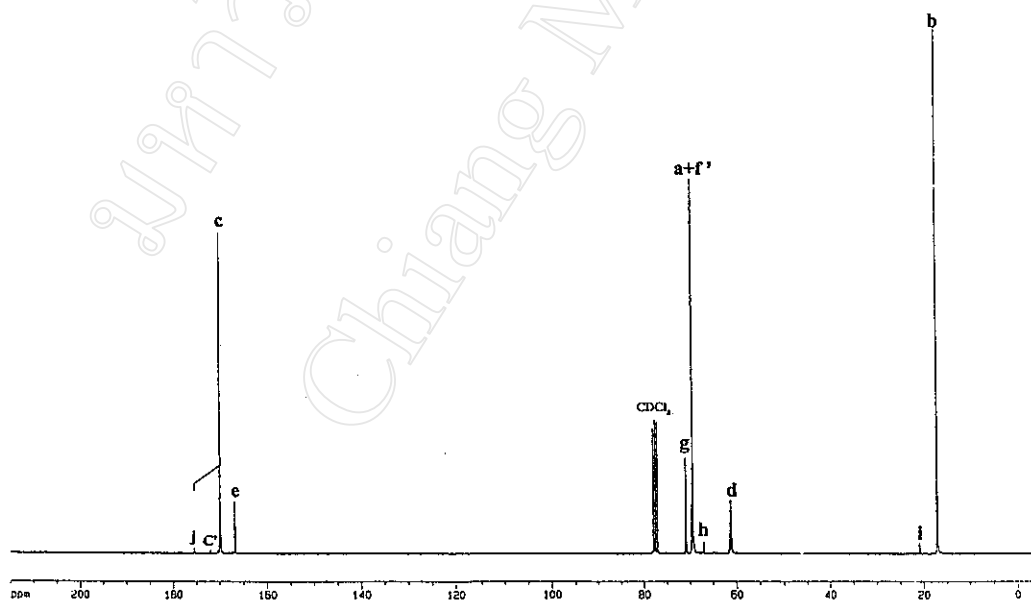


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a	66.96
b	20.65
c	175.22
d + g'	69.34, 69.11
e	16.98
f	169.94
f'	172.18
g	64.78
h	70.82
SO (C=O of Stannous Octoate)	177.37
CDCl ₃ solvent	77.81, 77.61, 77.18

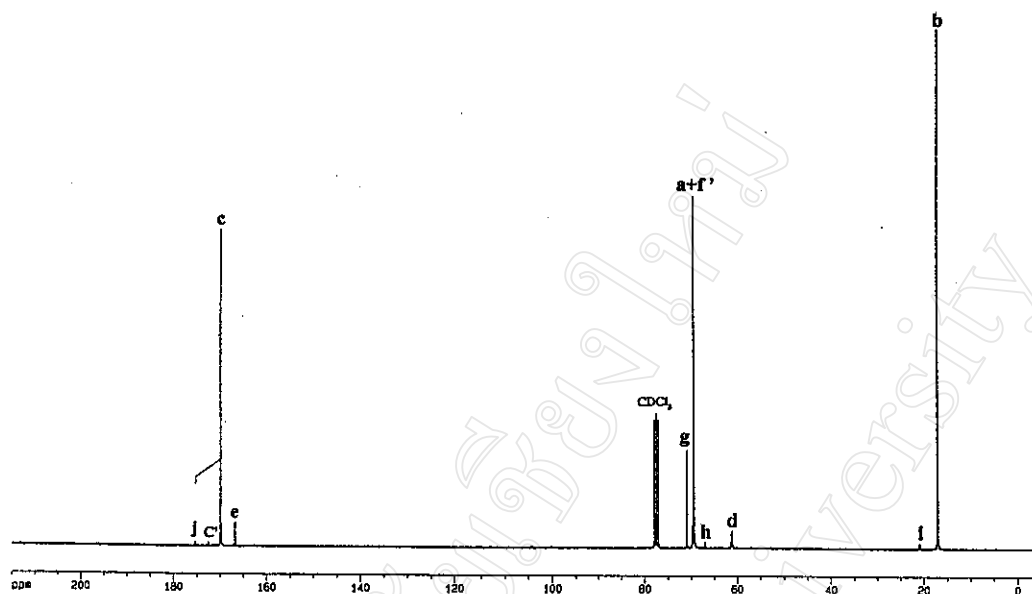
(2) ผลการวิเคราะห์ PLG-b-PEG-b-PLG ด้วยเทคนิค ^{13}C -NMR ความถี่ 300 MHz



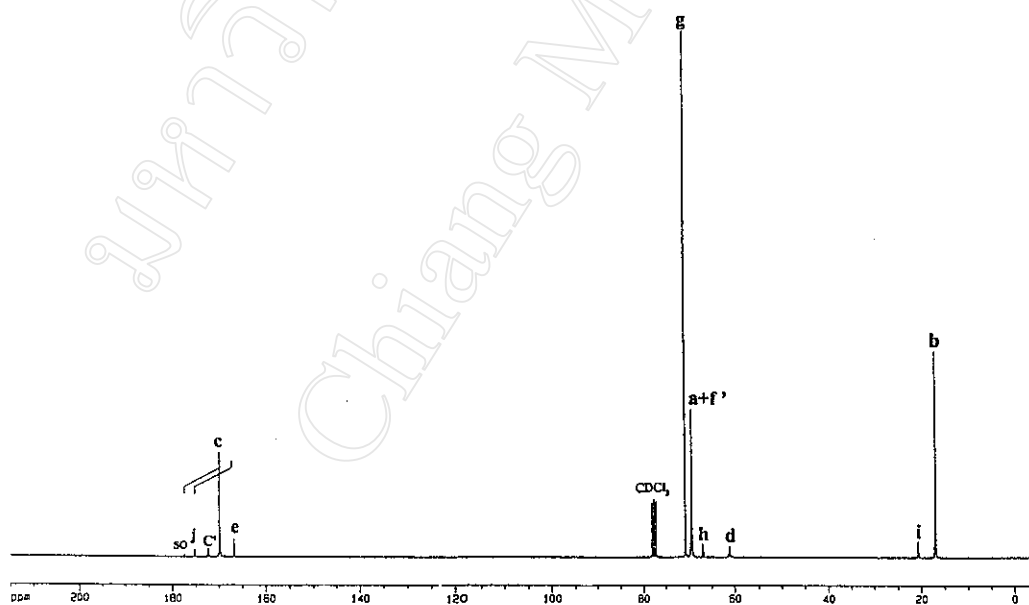
รูป 4.29 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1



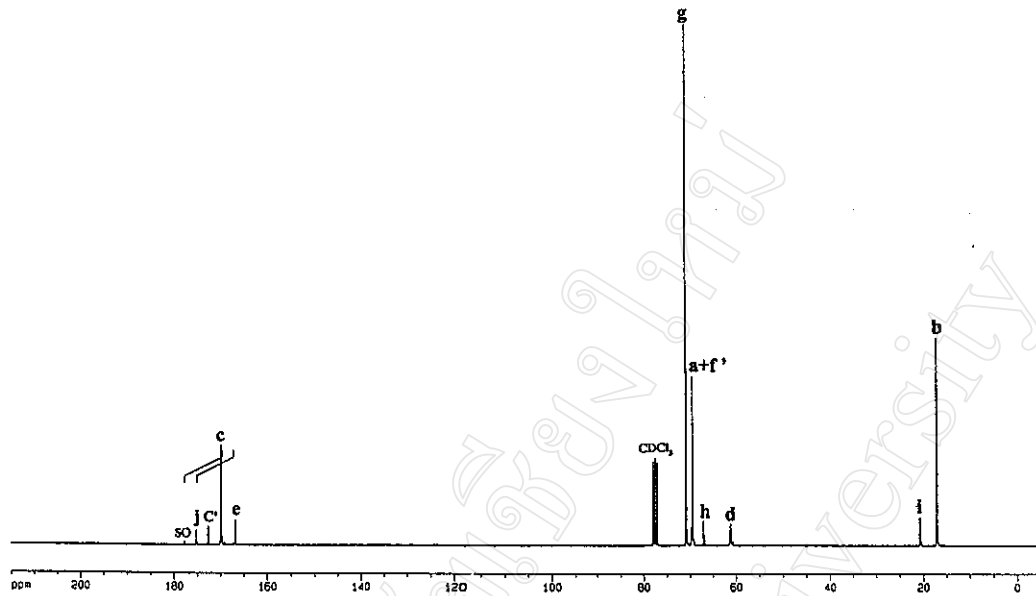
รูป 4.30 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1



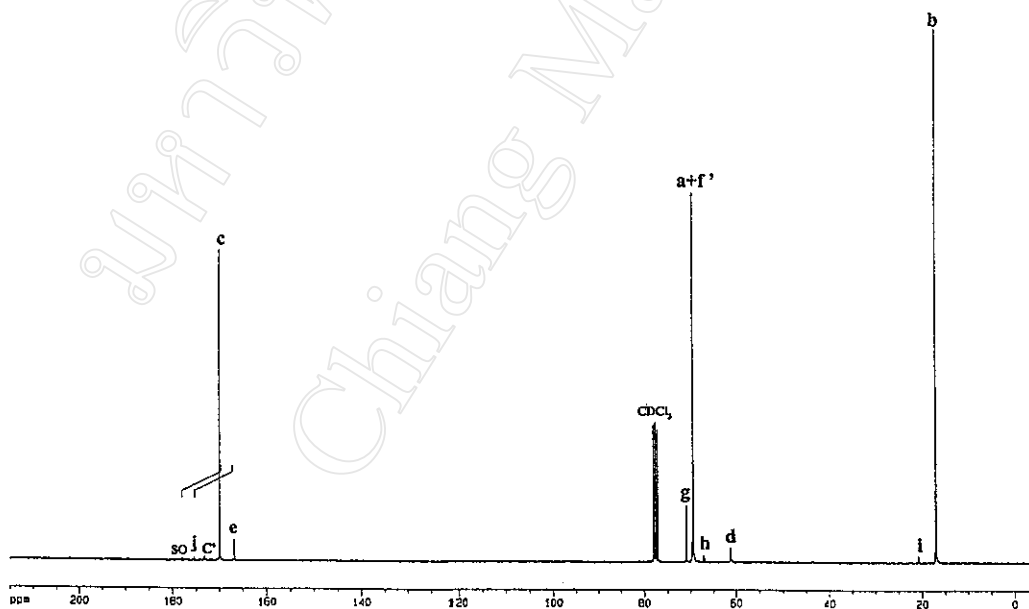
รูป 4.31 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1



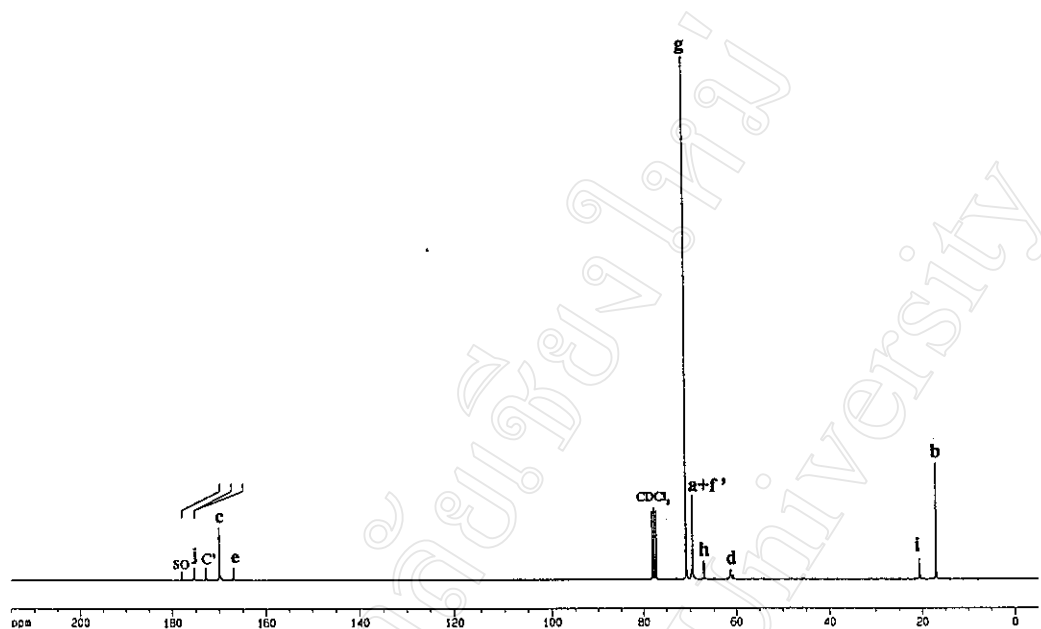
รูป 4.32 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1



รูป 4.33 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1



รูป 4.34 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1

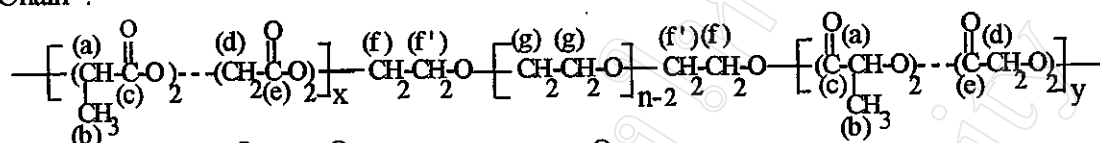


รูป 4.35 ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมล
ของ LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1

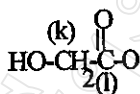
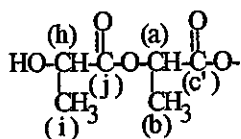
ตาราง 4.30 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLG-b-PEG-b-PLG เป็นดังนี้

Main Chain :



Chain Ends :



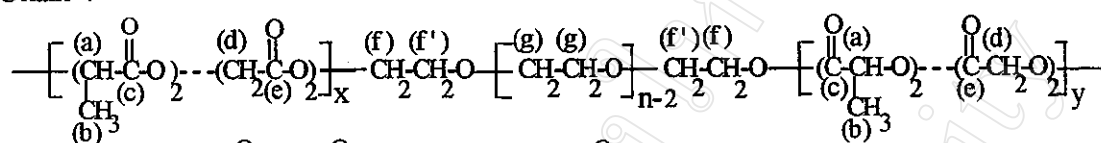
C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a + f'	69.44, 69.04
b	16.96
c	169.89
c'	172.08
d	60.68
e	166.86
f	64.78
g	70.75
h	66.97
i	20.69
j	175.20
k	ไม่ปรากฏสัญญาณ
l	ไม่ปรากฏสัญญาณ
CDCl ₃ solvent	77.82, 77.63, 77.20

ตาราง 4.31 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG900-b-PLG

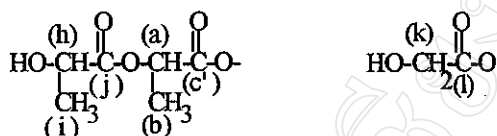
ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLG-b-PEG-b-PLG เป็นดังนี้

Main Chain :



Chain Ends :

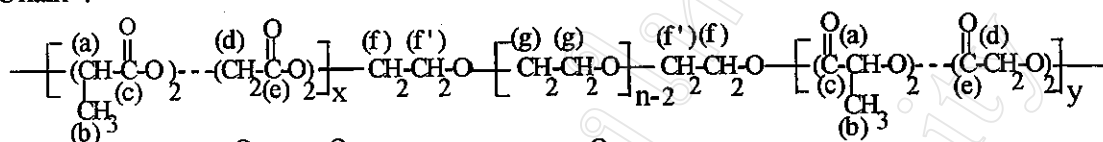


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a + f'	69.49, 68.95
b	16.75
c	169.92
c'	172.44
d	60.75
e	166.79
f	64.82
g	70.88
h	67.04
i	20.80
j	175.43
k	ไม่ปรากฏสัญญาณ
l	ไม่ปรากฏสัญญาณ
CDCl_3 solvent	77.96, 77.73, 77.11

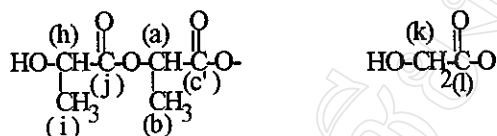
ตาราง 4.32 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1

สูตรโครงสร้างของ PLG-b-PEG-b-PLG เป็นดังนี้

Main Chain :



Chain Ends :

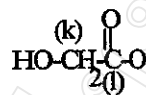
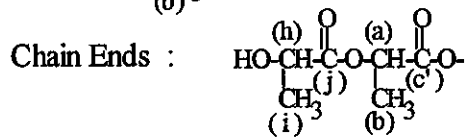
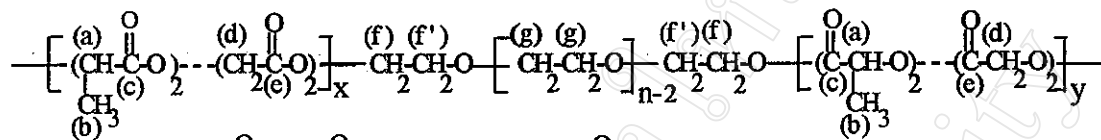


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a + f'	69.40, 68.96
b	16.77
c	169.94
c'	172.57
d	61.05
e	166.86
f	64.86
g	70.90
h	67.10
i	20.83
j	175.40
k	ไม่ปรากฏสัญญาณ
l	ไม่ปรากฏสัญญาณ
CDCl ₃ solvent	77.92, 77.49, 77.07

ตาราง 4.33 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLG-b-PEG-b-PLG เป็นดังนี้

Main Chain :

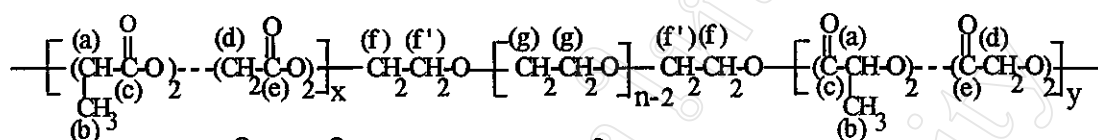


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a + f'	69.35, 69.04
b	16.98
c	169.85
c'	172.38
d	61.19
e	166.88
f	64.78
g	70.75
h	66.97
i	20.69
j	175.19
k	ไม่ปรากฏสัญญาณ
l	ไม่ปรากฏสัญญาณ
SO (C=O of Stannous Octoate)	177.49
CDCl ₃ solvent	77.82, 77.63, 77.20

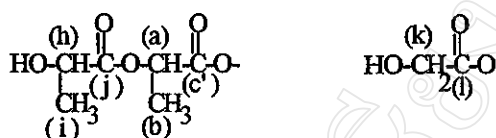
ตาราง 4.34 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLG-b-PEG-b-PLG เป็นดังนี้

Main Chain :



Chain Ends :

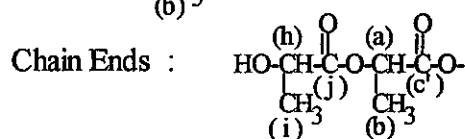
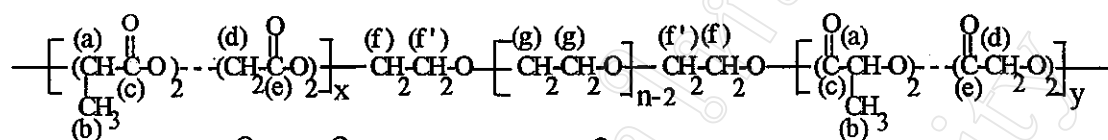


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a + f'	69.48, 69.06
b	16.98
c	169.92
c'	172.70
d	61.19
e	166.88
f	64.79
g	70.76
h	67.03
i	20.37
j	175.25
k	ไม่ปรากฏสัญญาณ
l	ไม่ปรากฏสัญญาณ
SO (C=O of Stannous Octoate)	177.75
CDCl ₃ solvent	77.77, 77.58, 77.15

ตาราง 4.35 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1

สูตรโครงสร้างของ PLG-b-PEG-b-PLG เป็นดังนี้

Main Chain :

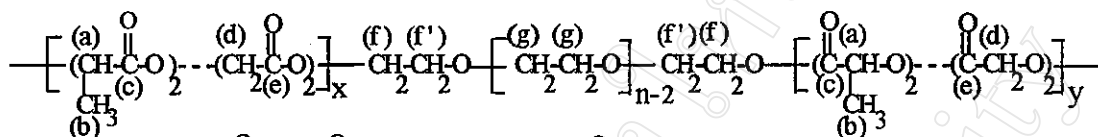


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a + f'	69.70, 69.41
b	17.04
c	169.87
c'	173.30
d	61.27
e	166.88
f	64.87
g	70.87
h	66.80
i	20.63
j	175.43
k	ไม่ปรากฏสัญญาณ
l	ไม่ปรากฏสัญญาณ
SO (C=O of Stannous Octoate)	178.10
CDCl ₃ solvent	77.91, 77.49, 77.06

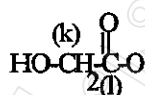
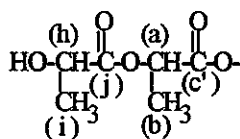
ตาราง 4.36 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ความถี่ 300 MHz ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1

สูตรโครงสร้างของ PLG-b-PEG-b-PLG เป็นดังนี้

Main Chain :



Chain Ends :

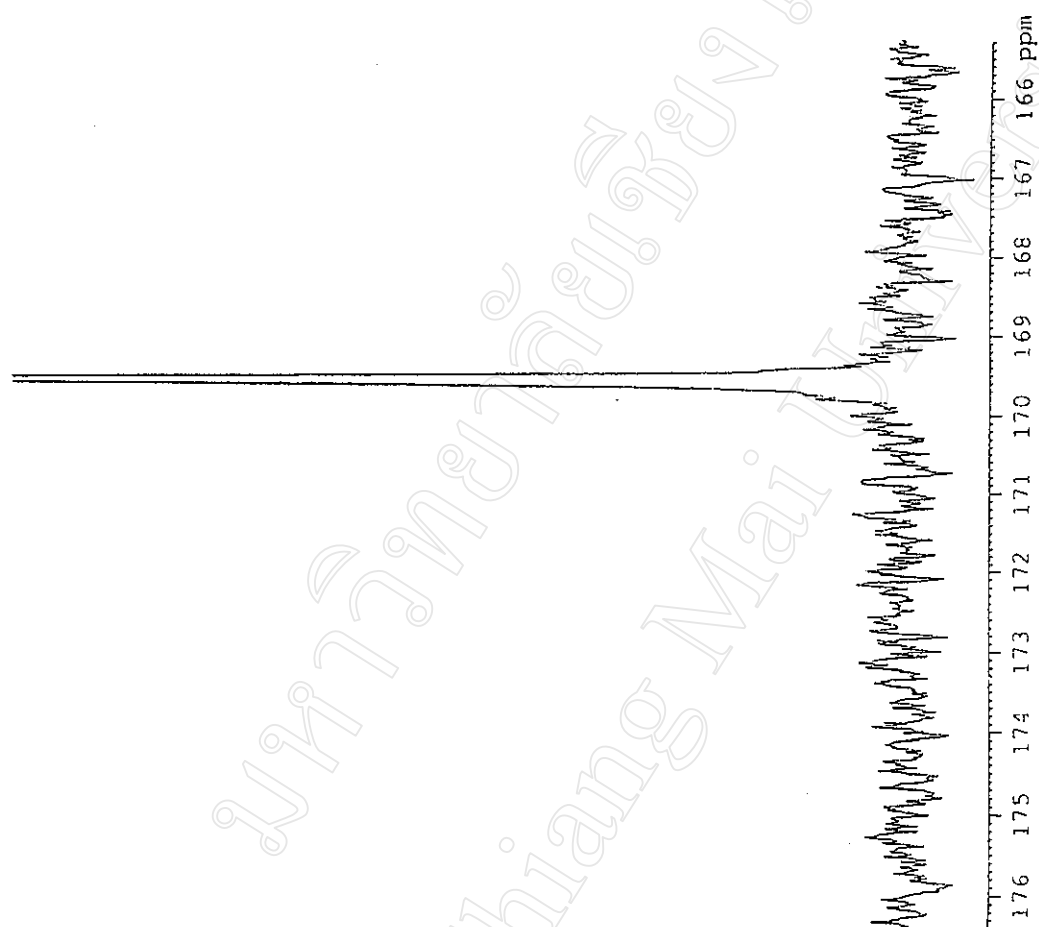


C-13 Assignment	Chemical Shift (ppm)
a + f'	69.48, 69.10
b	16.98
c	169.93
c'	172.87
d	61.05
e	166.89
f	64.79
g	70.71
h	67.04
i	20.62
j	175.23
k	ไม่ปรากฏสัญญาณ
l	ไม่ปรากฏสัญญาณ
SO (C=O of Stannous Octoate)	177.88
CDCl ₃ solvent	77.77, 77.57, 77.15

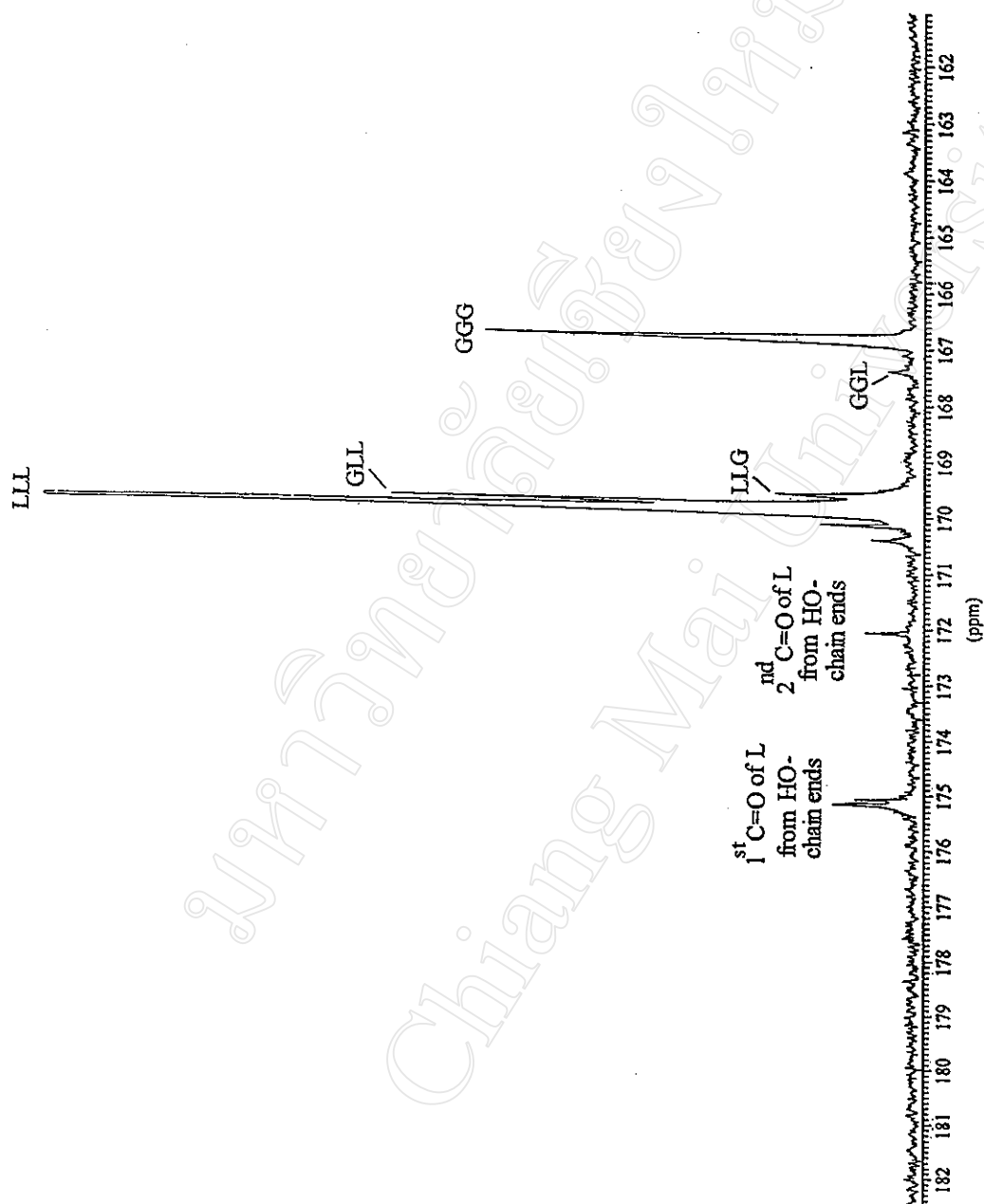
4.2.2.2.1 การวิเคราะห์ลำดับของมอนอเมอร์ในโครงสร้างระดับโมเลกุลของโคพอลิเมอร์

ลำดับของมอนอเมอร์ในโครงสร้างระดับจุลภาคของโคพอลิเมอร์ สามารถวิเคราะห์ได้จากข้อมูลใน ^{13}C -NMR สเปกตรัมที่เกี่ยวข้องกับพีคของคาร์บอนิลคาร์บอน ($\text{C}=\text{O}$) เนื่องจากพีคของคาร์บอนที่ตำแหน่งนี้มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงลำดับของมอนอเมอร์มากกว่า C-H คาร์บอนที่เป็น methyl methylene และ methine บริเวณที่เป็นตำแหน่งของ $\text{C}=\text{O}$ คาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม คือ $\delta = 165 - 175 \text{ ppm}$ ซึ่งจะให้ข้อมูลที่มีประโยชน์เกี่ยวกับโครงสร้างระดับจุลภาคของโคพอลิเมอร์มากที่สุด สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการหาลักษณะโครงสร้างในระดับจุลภาคของ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยทำการขยายพีคของ $\text{C}=\text{O}$ คาร์บอนในโคพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูป 4.37 - 4.43 แล้วนำไปเปรียบเทียบกับพีคของ $\text{C}=\text{O}$ คาร์บอนในโฮโมพอลิเมอร์ของ PLL ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ $\delta \approx 169.5 \text{ ppm}$ ดังแสดงในรูป 4.36 และพีคของ $\text{C}=\text{O}$ คาร์บอนในโฮโมพอลิเมอร์ของ PG ที่ปรากฏสัญญาณที่ $\delta \approx 166.5 \text{ ppm}$ [9, 50-51] แต่เนื่องจาก PG ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายที่เป็น CDCl_3 จึงไม่ได้ทำการวิเคราะห์

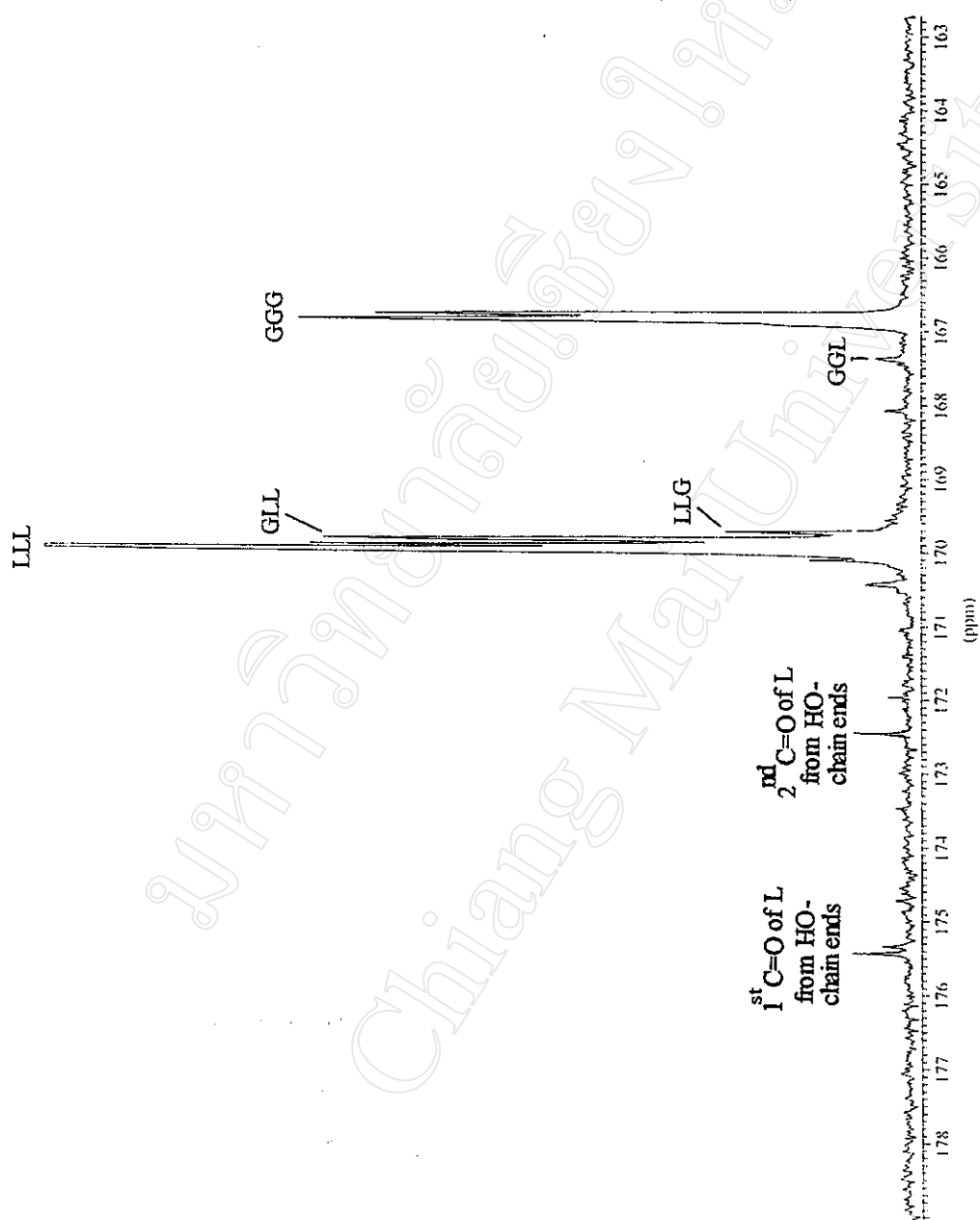
ลำดับของมอนอเมอร์ที่เป็นไตรแอด (triad) แบบต่างๆ ที่อยู่ปนกันในระดับโมเลกุลของโคพอลิเมอร์ ได้แก่ LLL LLG GLL GLG GGL LGG LGL และ GGG (เมื่อ L แทน lactyl unit, $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-)$ ใน PLL และ G แทน glycolyl unit, $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-)$ ใน PG) สามารถระบุตำแหน่งได้ โดยการวิเคราะห์จากสัญญาณที่ปรากฏเป็นพีคเล็กๆ ของ $\text{C}=\text{O}$ ที่เพิ่มขึ้นในสเปกตรัมของ ^{13}C -NMR ของโคพอลิเมอร์ระหว่าง $\delta \approx 169.5 - 166.5 \text{ ppm}$ ซึ่งไตรแอดเหล่านี้เป็นผลมาจากการเชื่อมกันโดยตรงของหน่วยในมอนอเมอร์ที่บ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ว่ามีการกระจายลำดับของมอนอเมอร์เป็นแบบสุ่มหรือแบบบล็อก



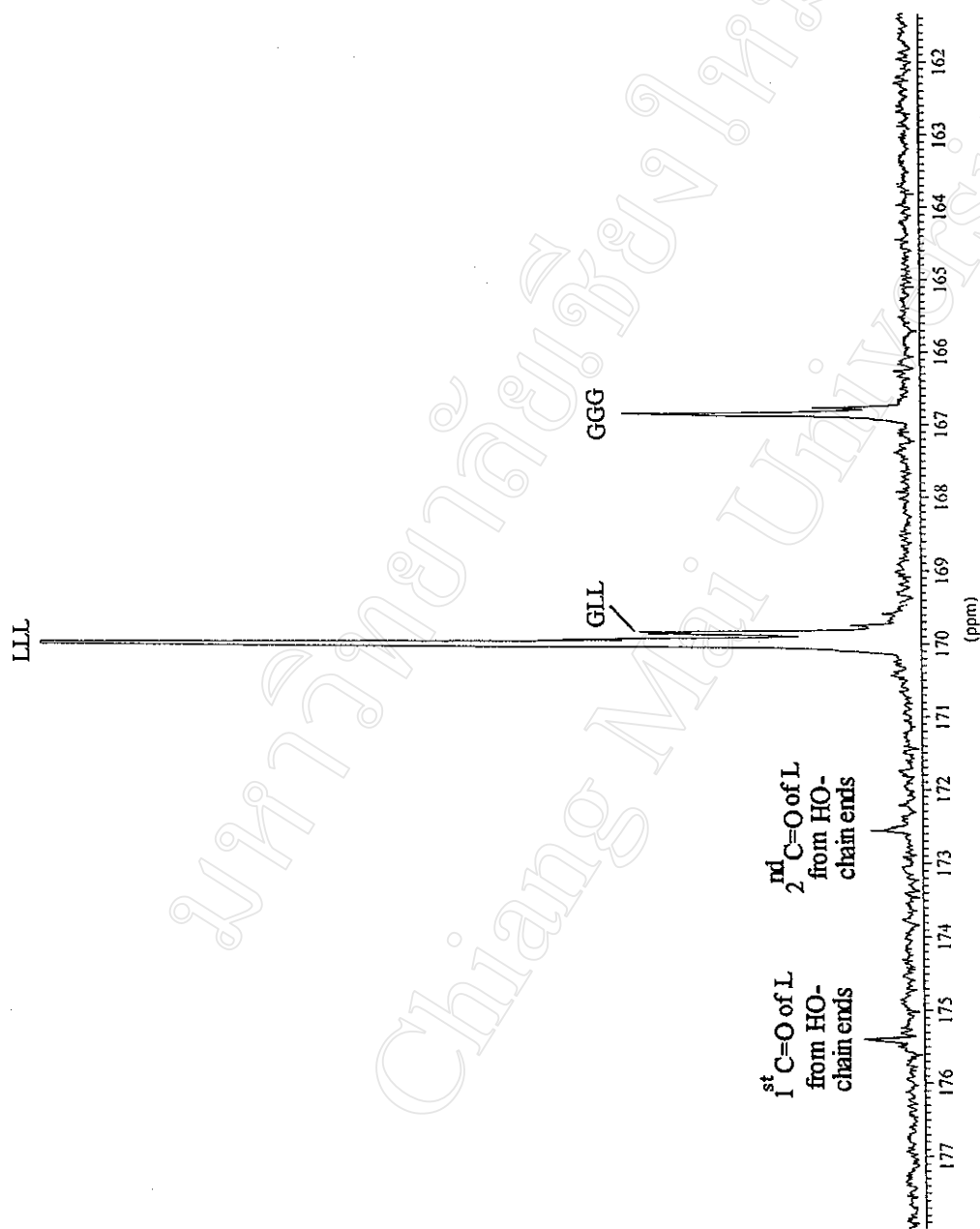
รูป 4.36 ภาพขยายของพีคคาร์บอนใน ^{13}C -NMR ของ PLL อ้างอิง[11]



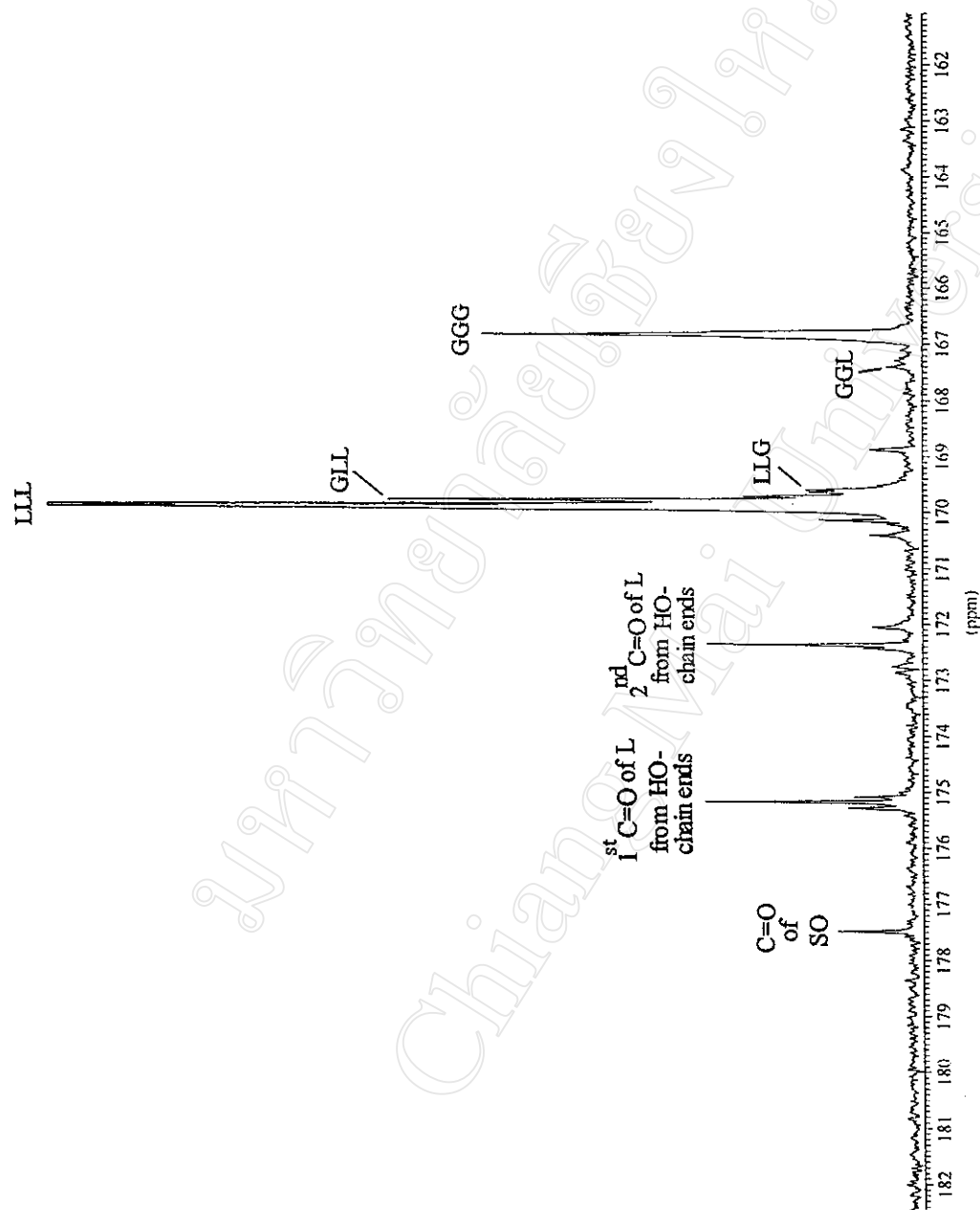
รูป 4.37 ภาพขยายของพีคคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1



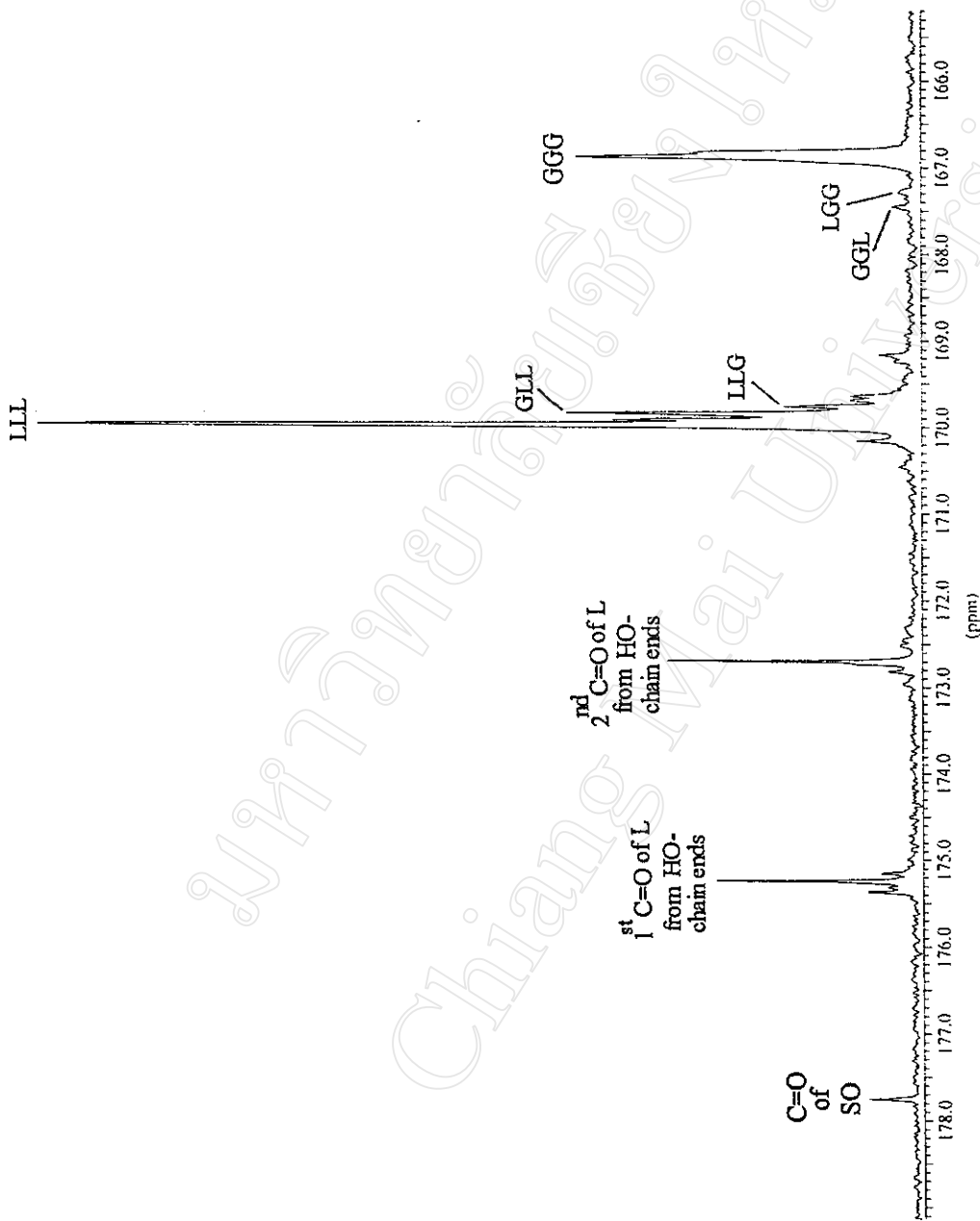
รูป 4.38 ภาพขยายของพีคคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1



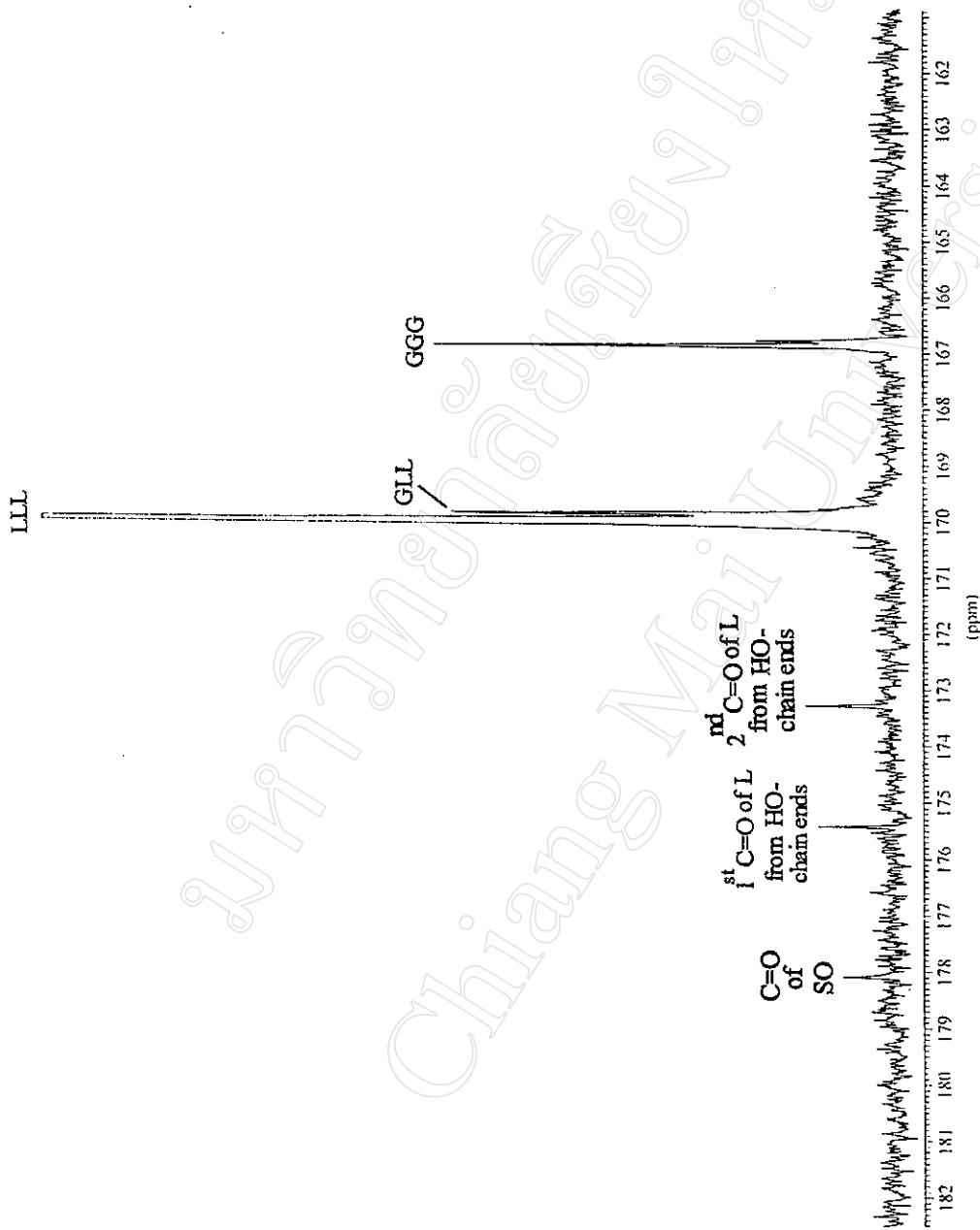
รูป 4.39 ภาพขยายของพีคคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL:G:PEG4000 = 90:9.9:0.1



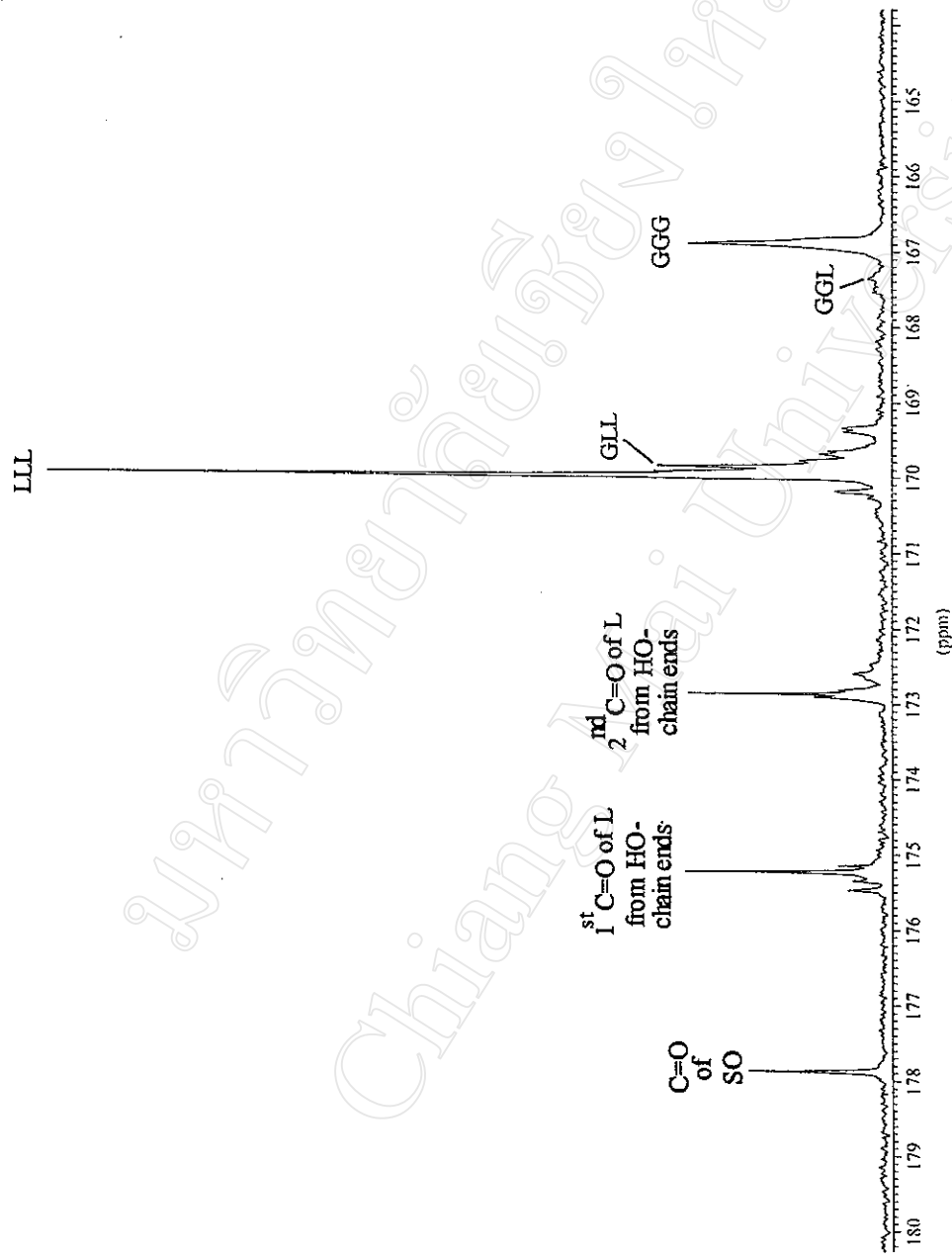
รูป 4.40 ภาพขยายของพีคคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีส่วนโดยโมลของ LL:G:PEG4000 = 84:15:1



รูป 4.41 ภาพขยายของพีคคาร์บอนิลคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วน โดยโมเลกุล LL:G:PEG4000 = 74:25:1



รูป 4.42 ภาพขยายของพีคคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL:G:PEG5600 = 90:9.9:0.1



รูป 4.43 ภาพขยายของพีคคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วน โดยโมเลกุล LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1

ตาราง 4.37 ตำแหน่งพีคของคาร์บอนิลคาร์บอนใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม ที่แสดงถึงลำดับของมอนอเมอร์ของ PLL และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์

พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ โคมอนอเมอร์ (mol %) LL : G : PEG	Carbonyl Carbon Chemical Shift δ (ppm) ⁽ⁿ⁾	Monomer Sequence ⁽ⁿ⁾ (triad) ⁽ⁿ⁾
PLL	100 : 0 : 0	169.578	LLL
PLG-b-PEG900-b-PLG	84 : 15 : 1	169.89	LLL
		169.80	GLL
		169.62	LLG
		167.40	GGL
		166.86	GGG
PLG-b-PEG900-b-PLG	74 : 25 : 1	169.92	LLL
		169.81	GLL
		169.71	LLG
		167.49	GGL
		166.79	GGG
PLG-b-PEG4000-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	169.94	LLL
		169.82	GLL
		166.86	GGG
PLG-b-PEG4000-b-PLG	84 : 15 : 1	169.85	LLL
		169.79	GLL
		169.62	LLG
		167.41	GGL
		166.88	GGG

ตาราง 4.37 (ต่อ)

พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ ไตรมอนอเมอร์ (mol %) LL : G : PEG	Carbonyl Carbon Chemical Shift δ (ppm) ^(ก)	Monomer Sequence ^(ข) (triad) ^(ก)
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	169.92	LLL
		169.82	GLL
		169.76	LLG
		167.45	GGL
		167.29	LGG
		166.88	GGG
PLG-b-PEG5600-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	169.87	LLL
		169.78	GLL
		166.88	GGG
PLG-b-PEG5600-b-PLG	74 : 25 : 1	169.93	LLL
		169.83	GLL
		167.36	GGL
		166.89	GGG

หมายเหตุ :

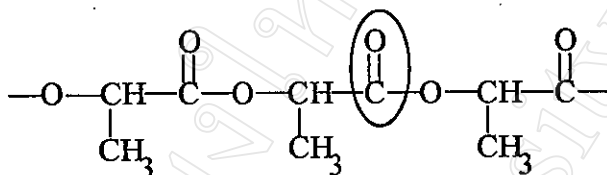
- (ก) ค่า chemical shifts ที่อ่านได้จากข้อมูลใน ^{13}C -NMR สเปกตรัม
- (ข) การเรียงลำดับของมอนอเมอร์ ที่ได้จากแหล่งอ้างอิง [9, 11, 51]
- (ค) L = lactyl unit ($-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$) G = glycolyl unit ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-$)
 ดังแสดงในรูป 4.36-4.43

ลำดับของมอนอเมอร์ที่เป็นไตรแอคแบบต่างๆ ที่อาจพบใน PLG-b-PEG-b-PLG ไตร-บล็อกเทอร์พอลิเมอร์ และ โครงสร้างที่สอดคล้องกันของหมู่คาร์บอนิล มีลักษณะเป็นดังนี้

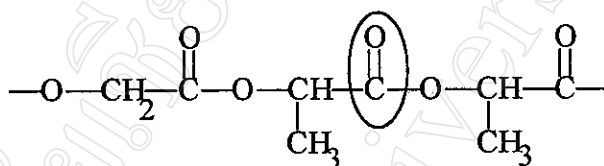
ลำดับของไตรแอค

โครงสร้างของไตรแอค

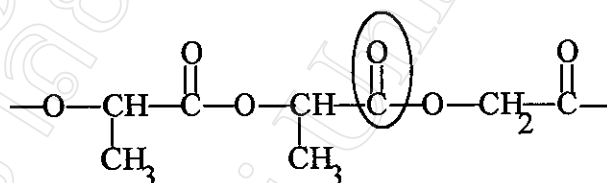
LLL



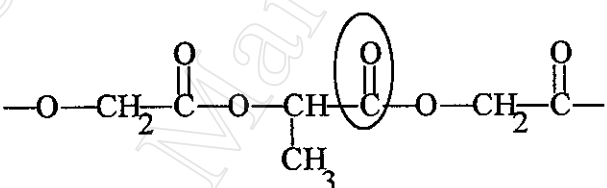
GLL



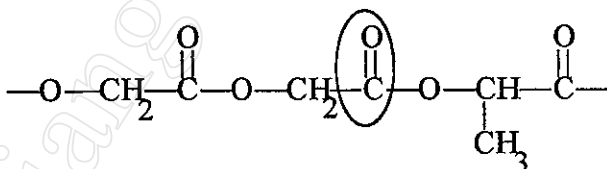
LLG



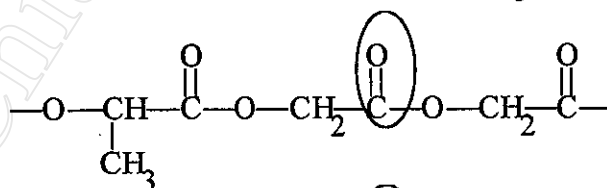
GLG



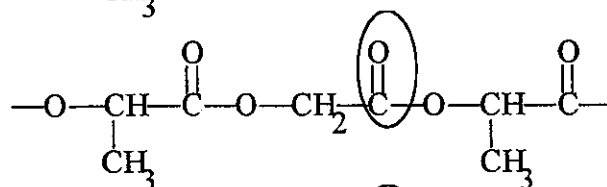
GGL



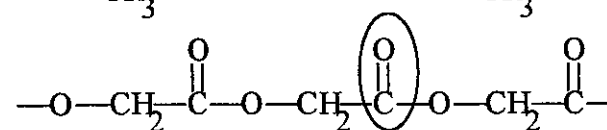
LGG



LGL

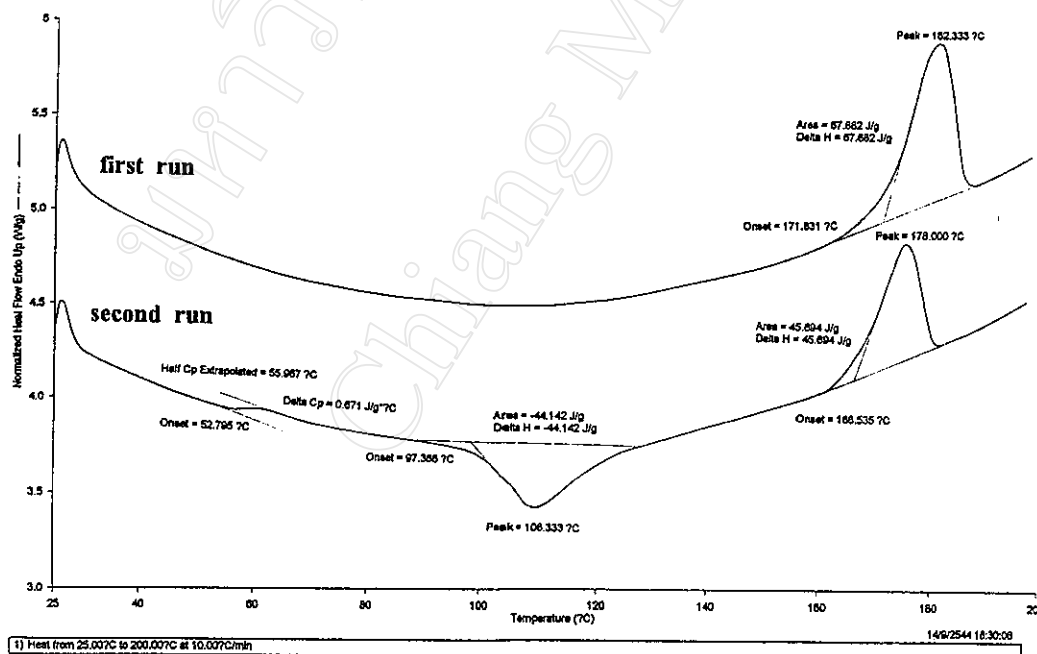


GGG

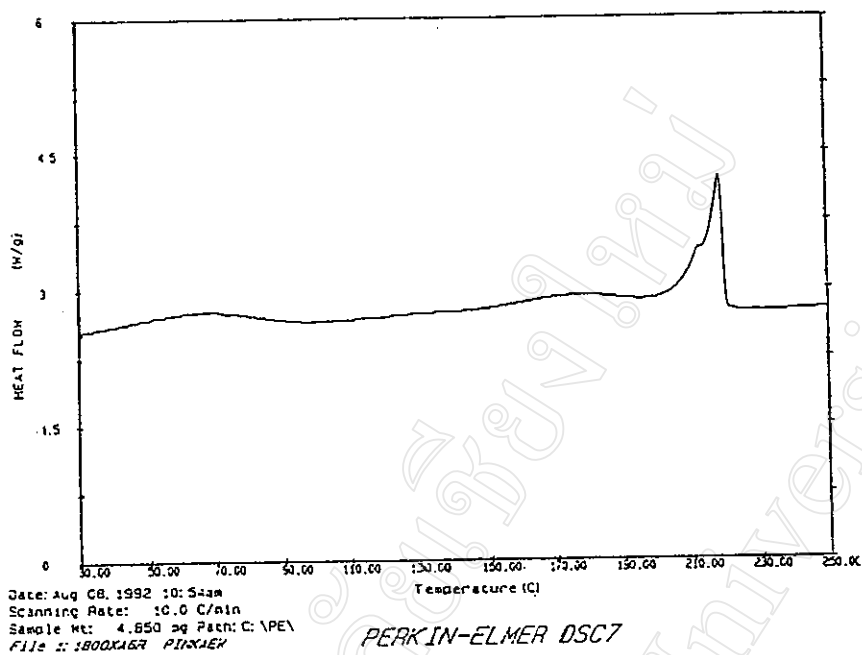


4.2.3 การวิเคราะห์ด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี

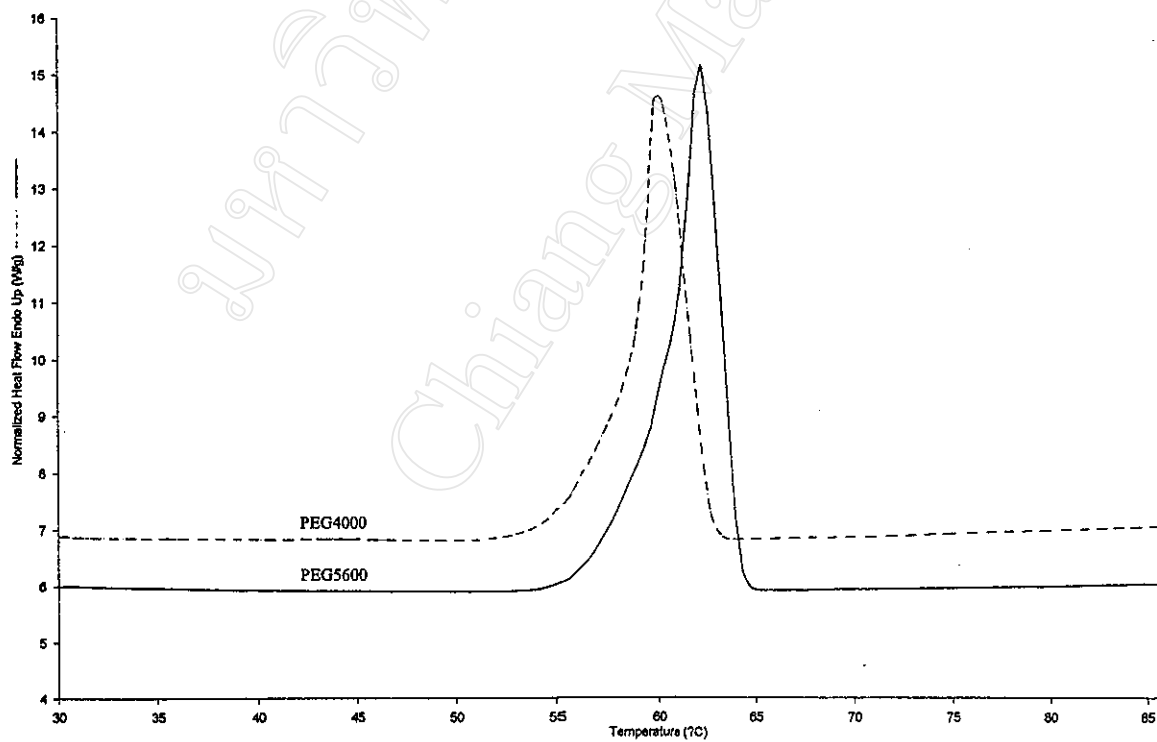
ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค DSC พอลิเมอร์ที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์ PG อ้างอิง[29] PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 และ 5600 PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ทำการวิเคราะห์ first run และ second run โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์ (น้ำหนักสารตัวอย่าง 3-5 mg) จากอุณหภูมิ 25 °C ไปจนถึง 200 °C โดยใช้ อัตราเร็ว 10 °C ต่อ นาที ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน หลังจากทำการวิเคราะห์ first run สิ้นสุดลง ปล่อยให้พอลิเมอร์เย็นลงตัวอย่างรวดเร็วภายใต้เครื่อง DSC จากนั้นเริ่มทำการวิเคราะห์ second run โดยใช้สภาวะเดียวกันกับการวิเคราะห์ first run ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงดัง DSC เทอร์โมแกรมในรูป 4.44 – 4.50 และตารางสรุปพารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรม ดังตาราง 4.38 – 4.40



รูป 4.44 DSC เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์



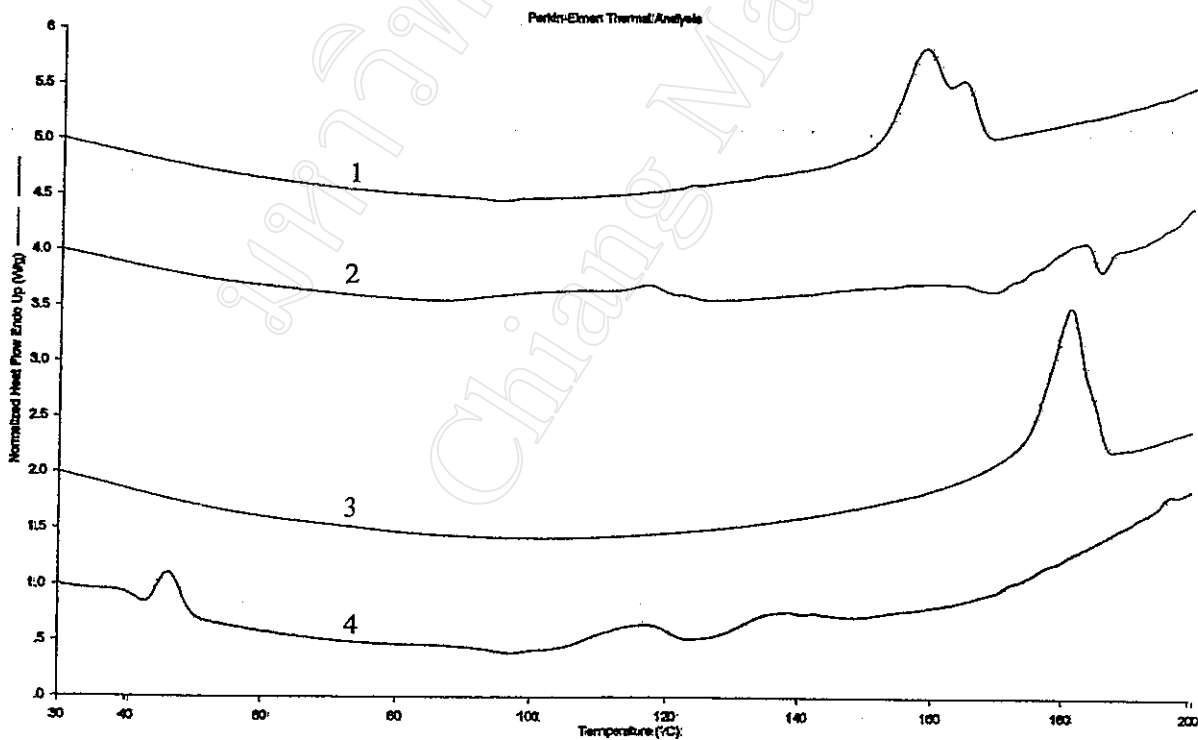
รูป 4.45 DSC เทอร์โมแกรมของ PG อ้างอิง[29]



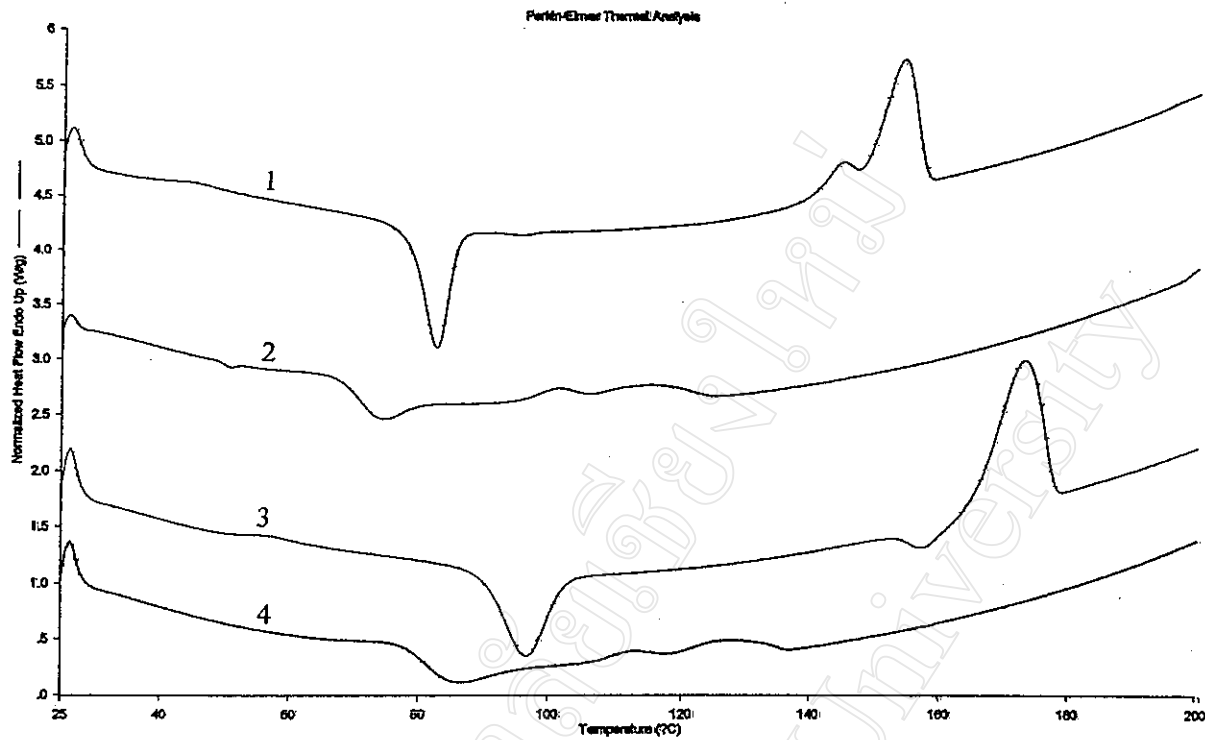
รูป 4.46 DSC เทอร์โมแกรมของ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 และ 5600

ตาราง 4.38 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์ PG อ้างอิง PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 และ 5600

พอลิเมอร์	T _g (°C)	T _c			T _m		
		Onset (°C)	Peak (°C)	Delta H (J/g)	Onset (°C)	Peak (°C)	Delta H (J/g)
PLL	55.9	97.4	108.3	-44.1	171.8	182.3	67.9
PG	-	-	-	-	214.8	219.8	95.9
PEG4000	-	-	-	-	58.1	60.7	179.5
PEG5600	-	-	-	-	59.9	62.3	181.2



รูป 4.47 DSC เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG-b-PLL ในการวิเคราะห์ first run



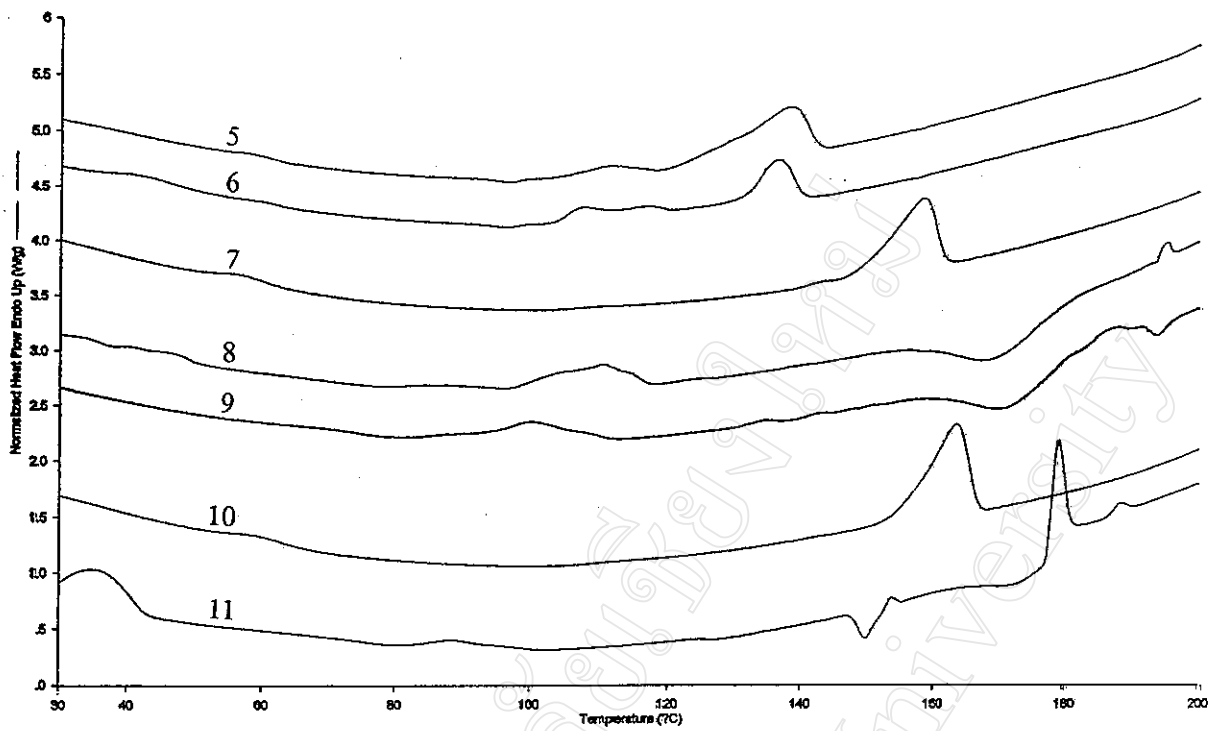
รูป 4.48 DSC เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG-b-PLL ในการวิเคราะห์ second run

เมื่อ

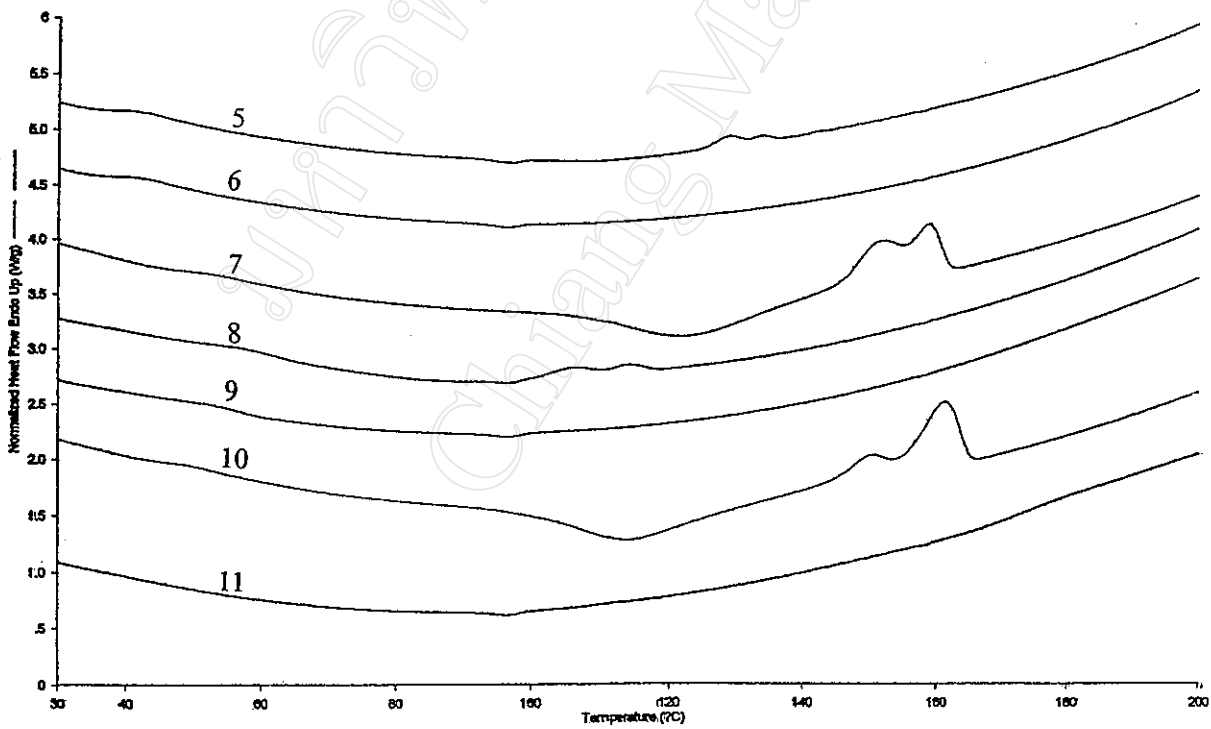
- (1) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
LL : PEG900 = 99 : 1
- (2) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
LL : PEG4000 = 99 : 1
- (3) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1
- (4) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
LL : PEG5600 = 99 : 1

ตาราง 4.39 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG-b-PLL

พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมล LL : PEG (mol %)	T _g (°C)	T _c			T _m		
			Onset (°C)	Peak (°C)	Delta H (J/g)	Onset (°C)	Peak (°C)	Delta H (J/g)
PLL-b-PEG900-b-PLL	99 : 1	42.3	78.7	82.7	-31.4	151.8	158.3	55.1
PLL-b-PEG4000-b-PLL	99 : 1	-	68.2	74.0	-9.4	108.0	117.0	14.9
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99.9 : 0.1	53.8	89.9	96.7	-35.8	174.1	181.0	65.7
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99 : 1	-	78.3	-17.6	85.7	105.7 128.3	115.7 135.7	10.7 10.2



รูป 4.49 DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG-b-PLG ในการวิเคราะห์ first run



รูป 4.50 DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG-b-PLG ในการวิเคราะห์ second run

เมื่อ

- (5) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
 $LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1$
- (6) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
 $LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1$
- (7) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
 $LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1$
- (8) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
 $LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1$
- (9) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
 $LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1$
- (10) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
 $LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1$
- (11) เป็น DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
 $LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1$

จากการวิเคราะห์ first run และ second run ของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ได้แก่ PLL PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ พบว่า ในการวิเคราะห์ first run เทอร์โมแกรมของ PLL PLL-b-PEG-b-PLL และ PLG-b-PEG-b-PLG ที่มีปริมาณของ PEG (โมล %) ในโคมอนอเมอร์น้อย หรือกรณีที่ PEG มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะแสดงอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน คือ T_m ที่สังเกตได้ค่อนข้างชัดเจน ส่วน T_g และ T_c สังเกตได้จากการวิเคราะห์ second run ซึ่งบ่งบอกได้ว่าพอลิเมอร์เหล่านี้มีทั้งความเป็นผลึกและความเป็นอสัณฐานอยู่รวมกันหรือ เรียกว่า เป็นแบบกึ่งผลึก (semi-crystalline polymer) ส่วนในกรณีของ PLG-b-PEG-b-PLG ที่มีปริมาณของไกลคอลไคด์ในโคมอนอเมอร์สูง เช่น อัตราส่วนโดยโมลของ $LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1$ พบว่า ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนใดๆ แสดงว่าพอลิเมอร์นี้มีความเป็นอสัณฐานอยู่มาก

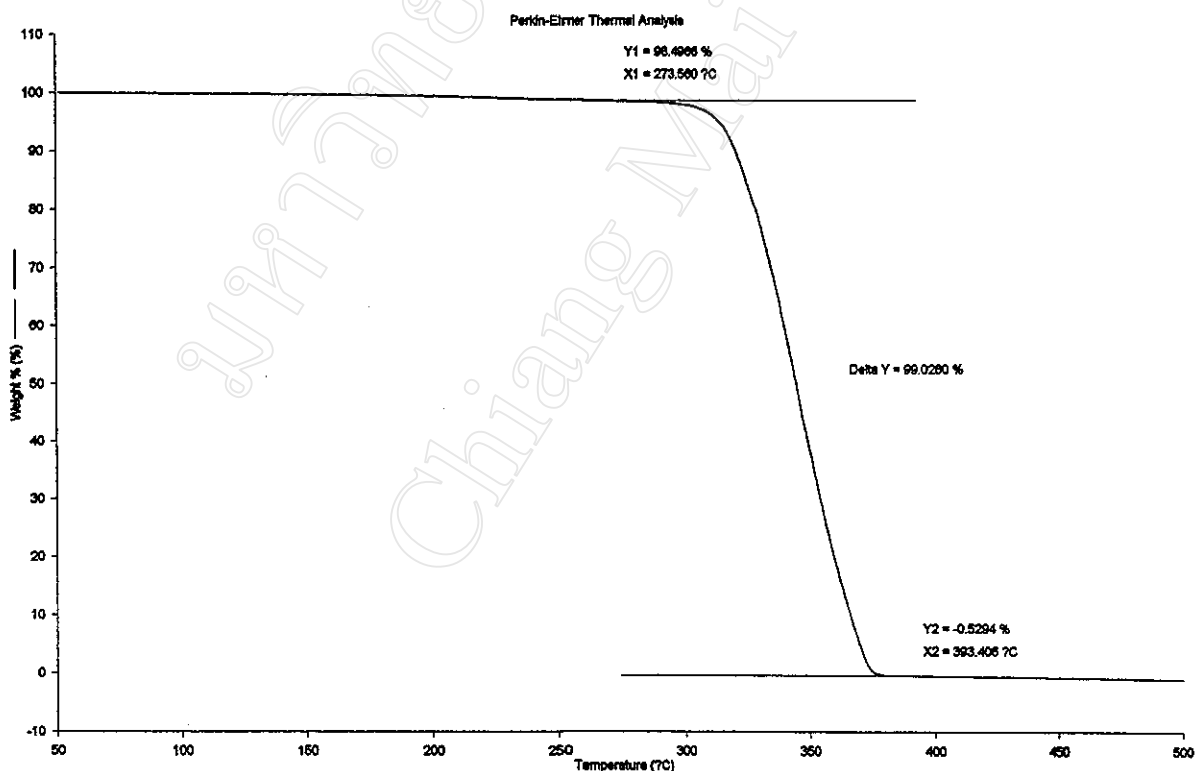
ในงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ second run เพื่อศึกษาเกี่ยวกับ thermal history ของพอลิเมอร์ โดยลักษณะของเทอร์โมแกรมที่ปรากฏ จะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน ได้แก่ T_g T_c และ T_m ที่ใช้บ่งบอกถึงความเป็นผลึก ความเป็นกึ่งผลึก หรือความเป็นอสัณฐานของพอลิเมอร์แต่ละชนิดได้

ตาราง 4.40 พารามิเตอร์ใน DSC เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG-b-PLG

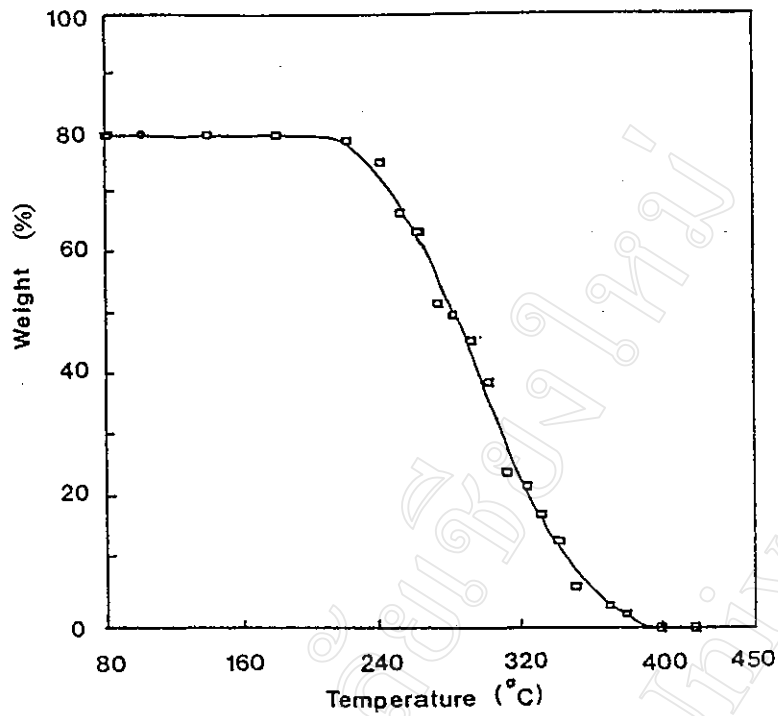
พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมล LL : G : PEG (mol %)	T _g (°C)	T _c			T _m		
			Onset (°C)	Peak (°C)	Delta H (J/g)	Onset (°C)	Peak (°C)	Delta H (J/g)
PLG-b-PEG900-b-PLG	84 : 15 : 1	38.9	-	-	-	104.7 126.3	111.7 138.2	3.8 29.3
PLG-b-PEG900-b-PLG	74 : 25 : 1	39.2	-	-	-	103.9 131.5	108.0 136.7	6.4 12.9
PLG-b-PEG4000-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	49.9	107.4	122.3	-23.8	149.6	158.7	25.4
PLG-b-PEG4000-b-PLG	84 : 15 : 1	53.5	-	-	-	97.6	111.0	12.0
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	-	-	-	-	92.9	100.0	9.0
PLG-b-PEG5600-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	46.8	98.3	114.0	-34.7	155.1	163.7	33.7
PLG-b-PEG5600-b-PLG	74 : 25 : 1	-	-	-	-	-	-	-

4.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทอร์โมกราวิเมตรี

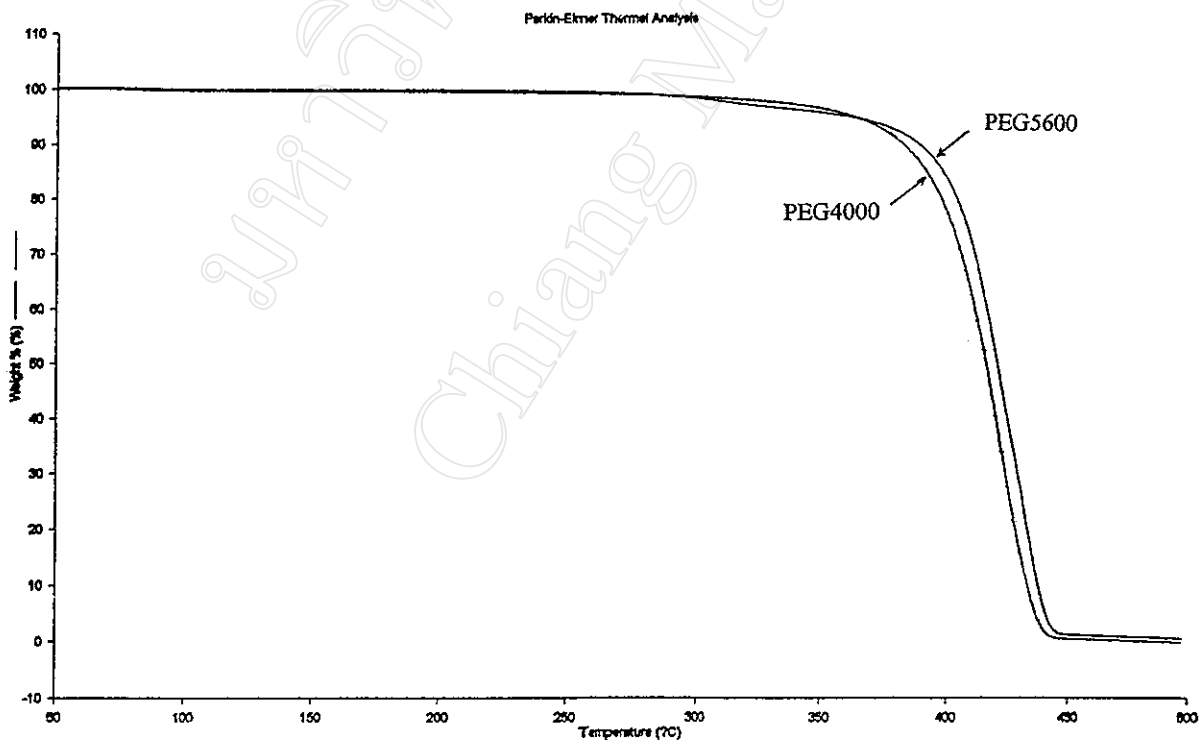
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สมบัติด้านความเสถียรของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิค TG พอลิเมอร์ที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ PLL PG อ้างอิง[29] PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยใช้สภาวะในการวิเคราะห์คือ เริ่มให้ความร้อนที่ 50 °C ไปจนถึง 500 °C ด้วยอัตราเร็ว 20 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน และชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างในช่วง 5-10 mg ผลการวิเคราะห์แสดงดัง TG เทอร์โมแกรมในรูป 4.51 – 4.55 และตาราง 4.41- 4.42 สรุปพารามิเตอร์ใน TG เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์



รูป 4.51 TG เทอร์โมแกรมของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์



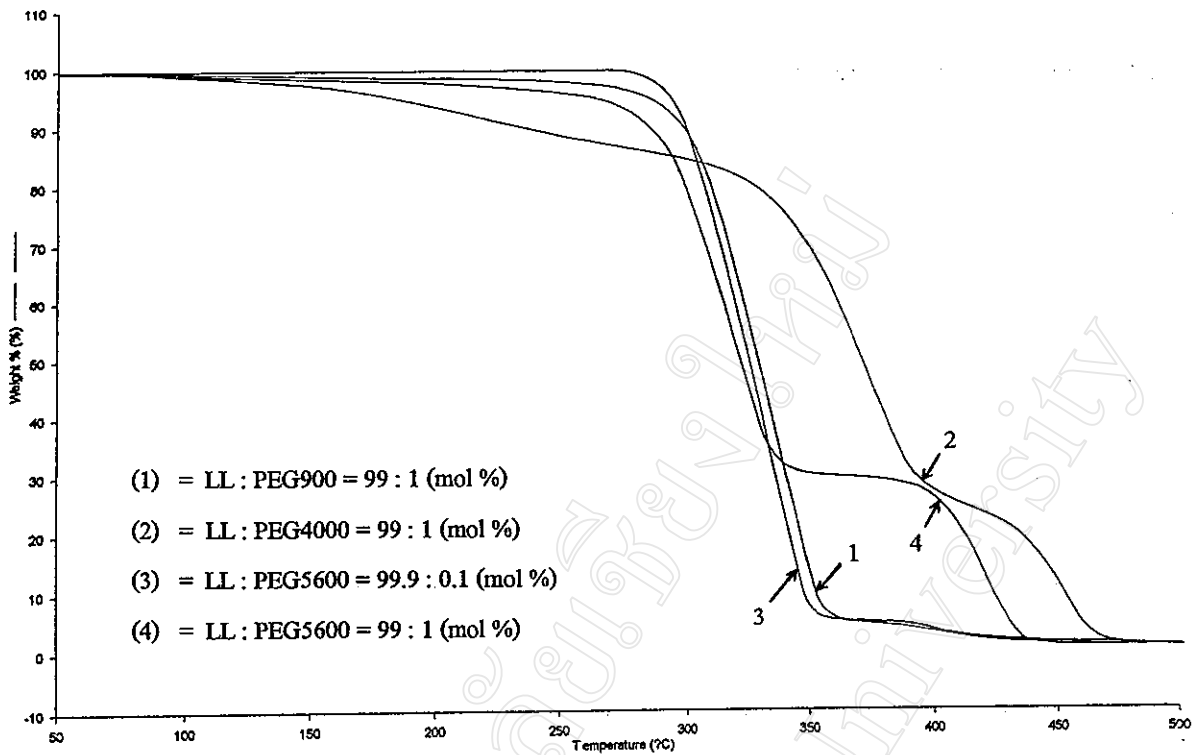
รูป 4.52 TG เทอร์โมแกรมของ PG อ้างอิง[29]



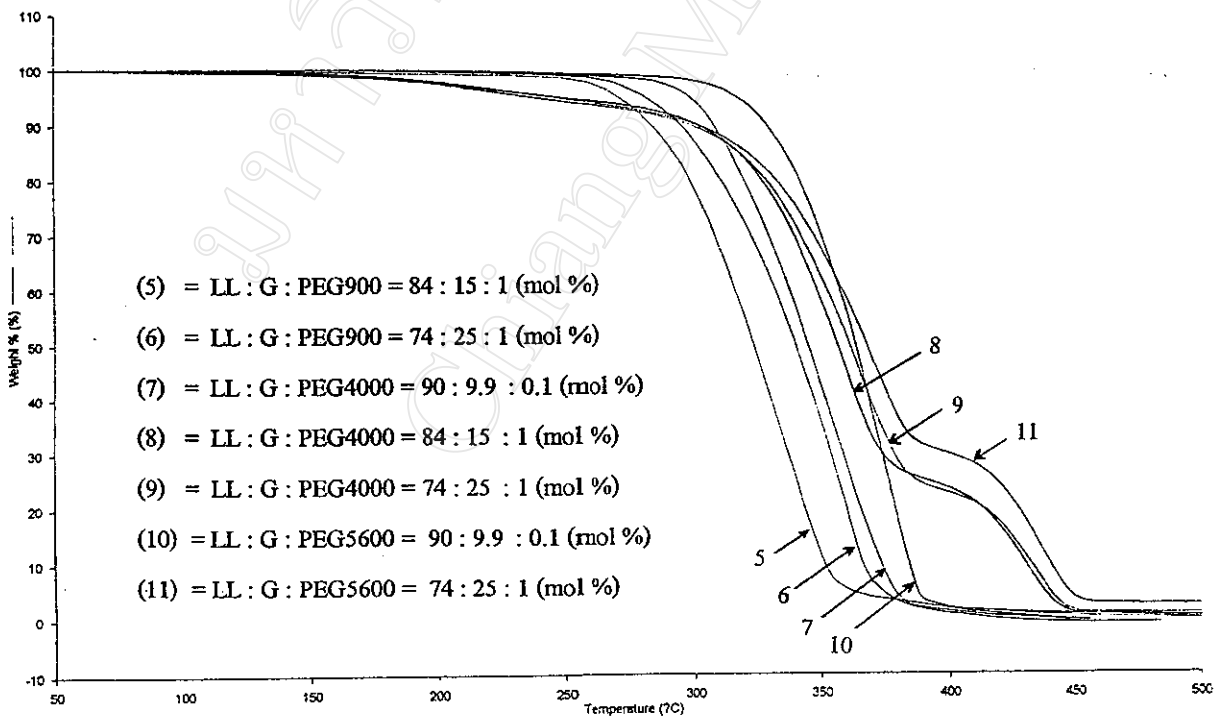
รูป 4.53 TG เทอร์โมแกรมของ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 และ 5600

ตาราง 4.41 พารามิเตอร์ใน TG เทอร์โมแกรมของ PLL PG อ้างอิง และ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4000 และ 5600

พอลิเมอร์	การสลายตัวขั้นที่ 1		การสลายตัวขั้นที่ 2	
	ช่วงอุณหภูมิ การสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก	ช่วงอุณหภูมิ การสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก
PLL	273.6-393.4	99.0	-	-
PG	200.0-380.0	98.0	-	-
PEG4000	249.4-457.9	98.6	-	-
PEG5600	254.5-464.8	98.3	-	-



รูป 4.54 TG เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG-b-PLL



รูป 4.55 TG เทอร์โมแกรมของ PLG-b-PEG-b-PLG

ตาราง 4.42 พารามิเตอร์ใน TG เทอร์โมแกรมของ PLL-b-PEG-b-PLL และ PLG-b-PEG-b-PLG

พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ โคมอนอเมอร์ LL : G : PEG (mol %)	การสลายตัวขั้นที่ 1		การสลายตัวขั้นที่ 2	
		ช่วงอุณหภูมิ การสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก	ช่วงอุณหภูมิ การสลายตัว (°C)	% การสูญเสีย น้ำหนัก
PLL-b-PEG900-b-PLL	99 : 0 : 1	153.1-362.0	95.2	372.0-452.8	3.2
PLL-b-PEG4000-b-PLL	99 : 0 : 1	104.6-410.3	74.2	412.7-496.4	23.7
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99.9 : 0 : 0.1	259.7-367.5	95.9	387.4-451.0	3.9
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99 : 0 : 1	156.6-362.9	69.4	368.6-465.4	29.6
PLG-b-PEG900-b-PLG	84 : 15 : 1	145.6-367.5	95.2	382.0-451.0	3.2
PLG-b-PEG900-b-PLG	74 : 25 : 1	118.0-374.0	94.9	381.7-454.4	3.2
PLG-b-PEG4000-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	229.2-382.5	95.2	393.5-456.2	3.2
PLG-b-PEG4000-b-PLG	84 : 15 : 1	165.4-391.6	74.1	392.8-473.5	24.1
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	150.7-396.9	76.3	398.1-471.1	22.0
PLG-b-PEG5600-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	190.0-390.0	97.2	394.5-428.0	1.2
PLG-b-PEG5600-b-PLG	74 : 25 : 1	135.4-396.9	69.7	399.9-472.3	27.2

4.2.5 การหาความหนืดของพอลิเมอร์ โดย dilute – solution Viscometry

การวิเคราะห์หาความหนืดของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ได้แก่ PLL-PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ สำหรับงานวิจัยนี้ใช้วิสโคมิเตอร์แบบยูเบโลฮ์ด วิสโคมิเตอร์ ที่ต่อเข้ากับเครื่องวัดความหนืดระบบอัตโนมัติพร้อมเครื่องพิมพ์ข้อมูลของ Schott-Gerate รุ่น AVS 300 โดยใช้ที่จับ ยึดวิสโคมิเตอร์ให้อยู่ในแนวตั้งฉากและแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

4.2.5.1 วิธีการทดลอง

เริ่มจากการเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ โดยชั่งน้ำหนักของพอลิเมอร์ตัวอย่างใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.0 ml ละลายด้วยคลอโรฟอร์มที่กลั่นและกรองแล้ว เขย่าจนพอลิเมอร์ละลายเป็นเนื้อเดียวกันหมด จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายพอลิเมอร์ ทำการวัดเวลาการไหลของตัวทำละลาย (t_0) โดยเทคลอโรฟอร์มใส่ลงในวิสโคมิเตอร์ที่สะอาด โดยผ่านกรวยแก้ว จนถึงระดับที่ทำเครื่องหมายไว้ นำวิสโคมิเตอร์ไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 30.0 ± 0.1 °C เมื่อทำการวิเคราะห์ เครื่องพิมพ์ข้อมูลจะบันทึกเวลาของการไหลออกมาเป็นชุด ชุดละ 5 ค่า เลือกค่าที่ใกล้เคียงกันมากที่สุด 3 ค่า โดยให้มีความคลาดเคลื่อนไม่เกิน ± 0.2 % แล้วนำมาเฉลี่ยกัน จากนั้นเทตัวทำละลายออกจากวิสโคมิเตอร์แล้วใส่สารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่ำสุดลงไปแทน ทำการวัดเวลาการไหลของสารละลายพอลิเมอร์ (t) ขั้นตอนต่อไปคือ ล้างวิสโคมิเตอร์ให้สะอาดด้วยตัวทำละลาย แล้วจึงเปลี่ยนเป็นสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นตามลำดับ บันทึกเวลาของการไหลที่ความเข้มข้นต่างๆ แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาความหนืด

4.2.5.2 ผลการทดลองและผลการคำนวณค่าความหนืด

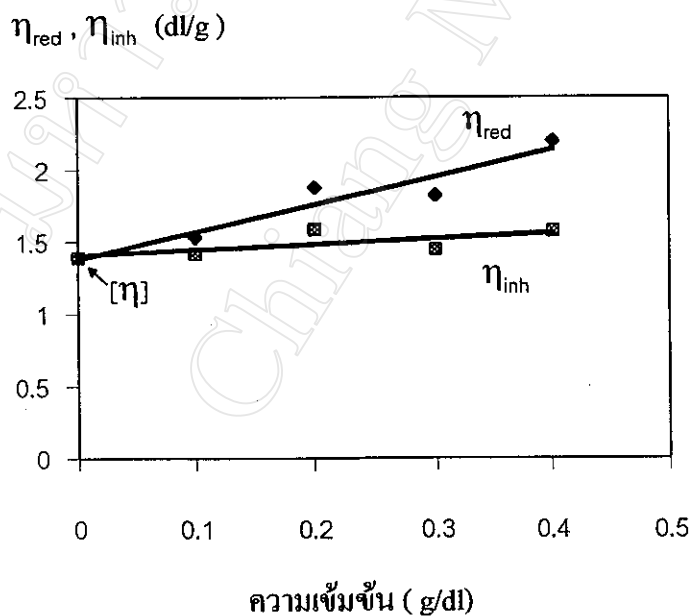
จากค่าเวลาของการไหลเฉลี่ยที่ได้จากการทดลอง นำไปคำนวณหาความหนืดต่างๆ ตามตาราง 3.12 สำหรับ PLL-PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ผลการวิเคราะห์เป็นดังนี้

- (1) ผลการทดลองและผลการคำนวณค่าความหนืดต่างๆ ของ PLL ที่ได้จากการสังเคราะห์แสดงดังตาราง 4.43 และรูป 4.56

ตาราง 4.43 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLL ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.1$	-	-	-	-
0.1000	378.0	1.152	0.1520	1.521	1.416
0.2008	451.4	1.376	0.3760	1.871	1.588
0.3004	507.0	1.545	0.5450	1.815	1.449
0.4020	617.4	1.882	0.8820	2.193	1.572

จากตาราง 4.43 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.56



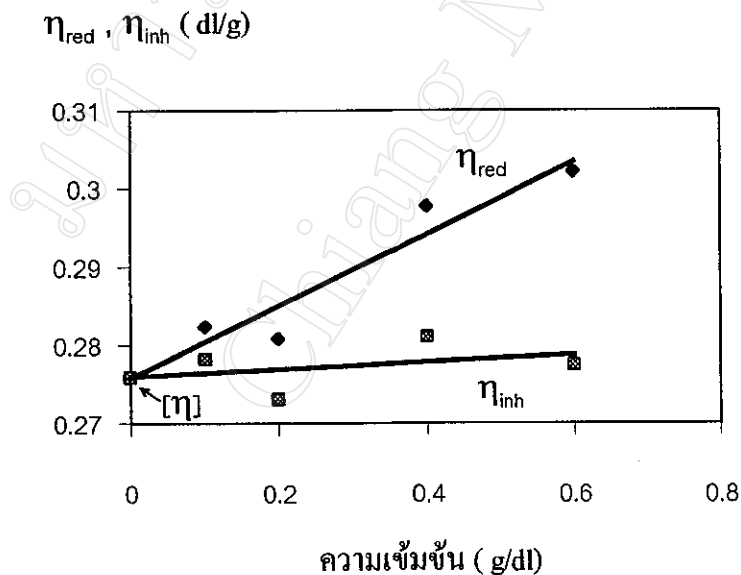
รูป 4.56 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLL

(2) ผลการทดลองและผลการคำนวณค่าความหนืดต่างๆ ของ PLL-b-PEG-b-PLL แสดงดังตาราง 4.44 – 4.47 และรูป 4.57 – 4.60

ตาราง 4.44 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG900 = 99 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.4$	-	-	-	-
0.1024	337.8	1.029	0.0290	0.2824	0.2783
0.2024	347.0	1.057	0.0570	0.2807	0.2730
0.4012	367.6	1.119	0.1190	0.2976	0.2811
0.6016	388.0	1.182	0.1820	0.3020	0.2775

จากตาราง 4.44 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.57

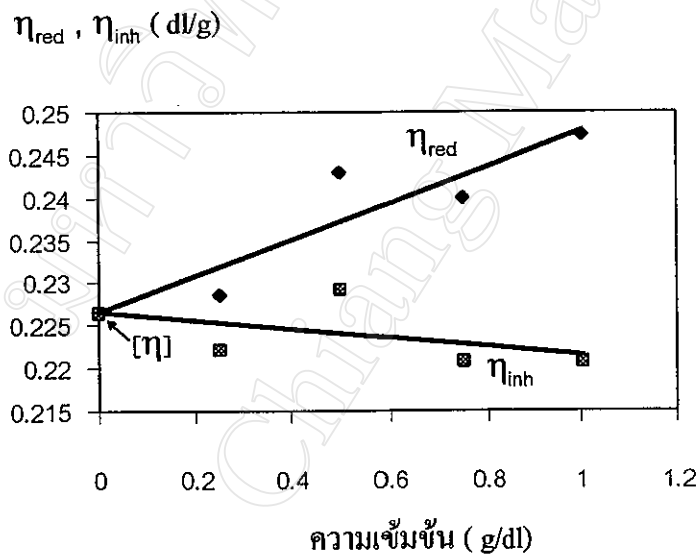


รูป 4.57 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG900 = 99 : 1

ตาราง 4.45 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG4000 = 99 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.7$	-	-	-	-
0.2512	347.6	1.057	0.0570	0.2286	0.2222
0.5020	368.8	1.122	0.1220	0.2429	0.2292
0.7500	387.9	1.180	0.1800	0.2399	0.2207
1.0030	410.2	1.248	0.2480	0.2472	0.2208

จากตาราง 4.45 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.58

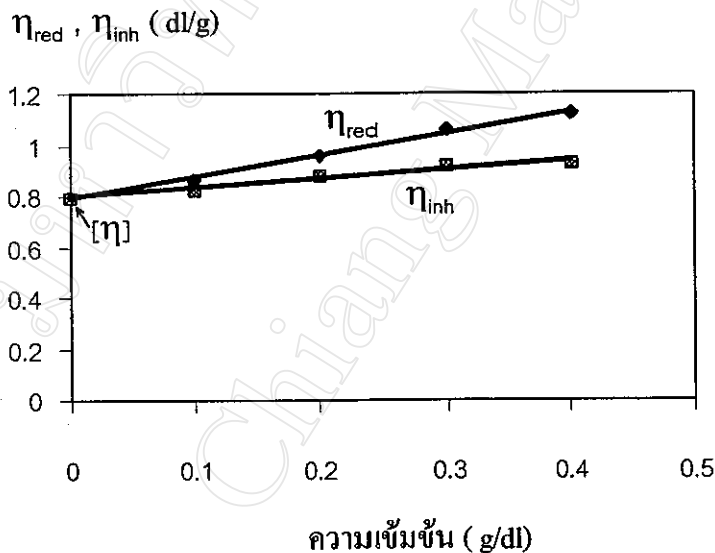


รูป 4.58 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG4000 = 99 : 1

ตาราง 4.46 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.2$	-	-	-	-
0.1004	356.7	1.087	0.0870	0.8624	0.8271
0.2012	391.6	1.193	0.1930	0.9585	0.8765
0.3012	432.9	1.319	0.3190	1.0592	0.9193
0.4012	475.6	1.449	0.4490	1.1187	0.9241

จากตาราง 4.46 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.59

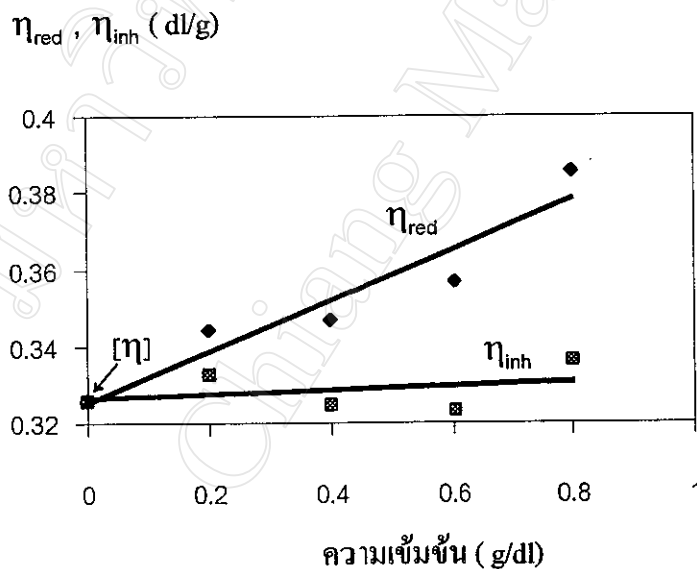


รูป 4.59 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1

ตาราง 4.47 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 326.7$	-	-	-	-
0.2008	349.3	1.069	0.0690	0.3441	0.3327
0.4008	372.1	1.139	0.1390	0.3466	0.3246
0.6008	396.8	1.214	0.2140	0.3568	0.3232
0.8000	427.5	1.308	0.3080	0.3855	0.3360

จากตาราง 4.47 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.60



รูป 4.60 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : PEG5600 = 99 : 1

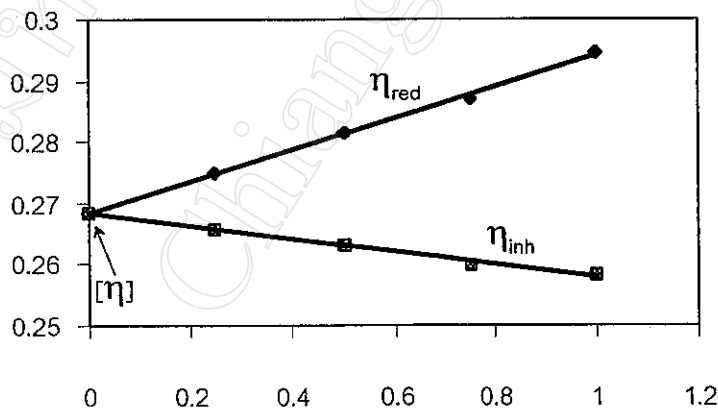
- (3) ผลการทดลองและผลการคำนวณค่าความหนืดต่างๆ ของ PLG-b-PEG-b-PLG แสดงดังตาราง 4.48 – 4.54 และรูป 4.61 – 4.67

ตาราง 4.48 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.2$	-	-	-	-
0.2500	350.7	1.069	0.0690	0.2749	0.2658
0.5012	374.4	1.141	0.1410	0.2814	0.2632
0.7512	398.9	1.216	0.2160	0.2870	0.2599
1.0004	424.9	1.295	0.2950	0.2946	0.2582

จากตาราง 4.48 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.61

η_{red}, η_{inh} (dl/g)



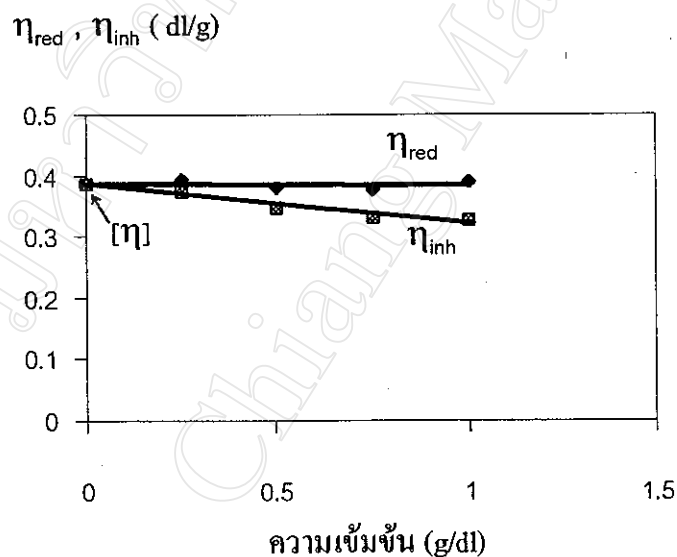
ความเข้มข้น (g/dl)

รูป 4.61 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1

ตาราง 4.49 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.2$	-	-	-	-
0.2520	360.6	1.099	0.0990	0.3916	0.3735
0.5020	390.7	1.190	0.1900	0.3795	0.3474
0.7500	420.5	1.281	0.2810	0.3751	0.3305
1.0028	456.0	1.389	0.3890	0.3885	0.3281

จากตาราง 4.49 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.62

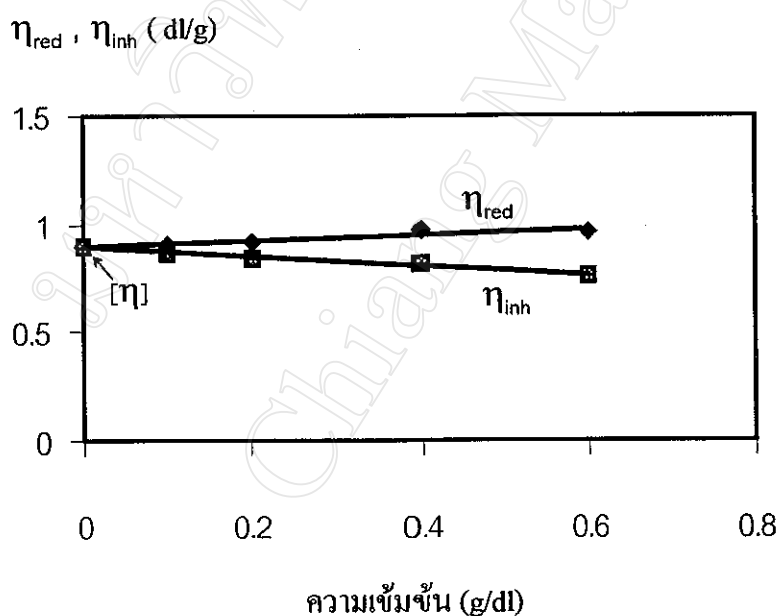


รูป 4.62 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1

ตาราง 4.50 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.4$	-	-	-	-
0.1016	358.5	1.092	0.0920	0.9032	0.8641
0.2020	389.3	1.186	0.1860	0.9191	0.8430
0.4016	456.4	1.389	0.3890	0.9710	0.8199
1.6016	517.5	1.576	0.5760	0.9574	0.7561

จากตาราง 4.50 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.63

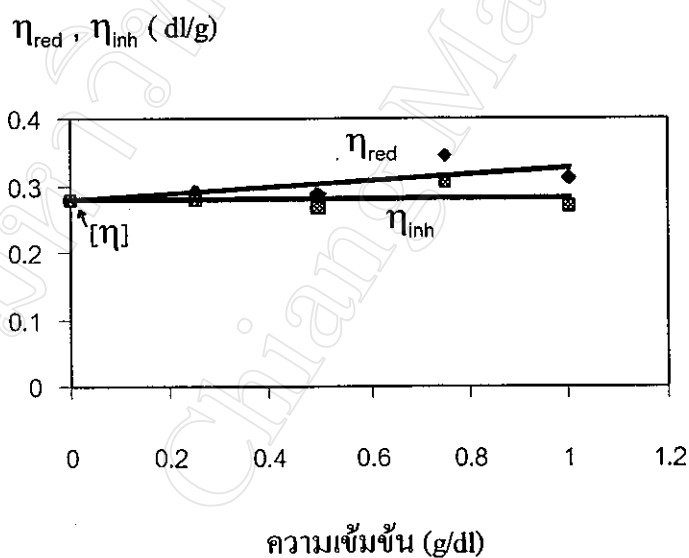


รูป 4.63 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1

ตาราง 4.51 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.4$	-	-	-	-
0.2524	352.3	1.073	0.0730	0.2881	0.2781
0.5016	375.5	1.143	0.1430	0.2855	0.2668
0.7504	412.9	1.257	0.2570	0.3429	0.3052
1.0032	430.3	1.310	0.3100	0.3091	0.2692

จากตาราง 4.51 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.64

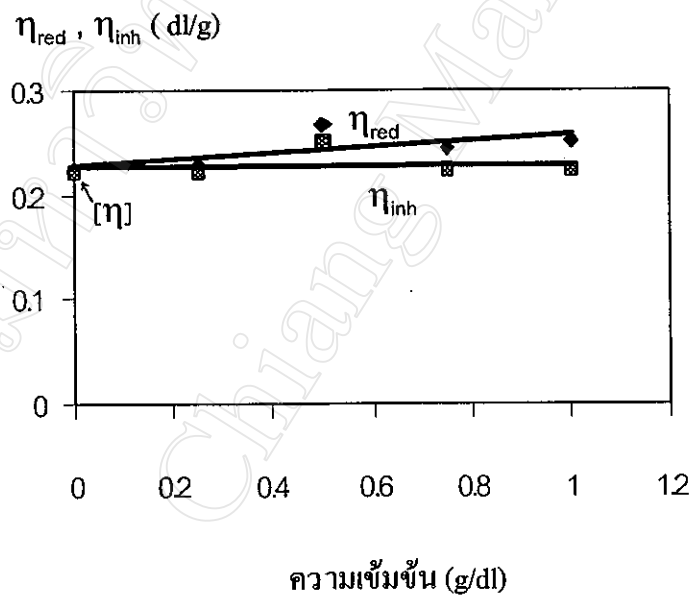


รูป 4.64 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1

ตาราง 4.52 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 326.6$	-	-	-	-
0.2524	345.4	1.058	0.0580	0.2287	0.2223
0.5028	370.4	1.134	0.1340	0.2665	0.2502
0.7500	386.1	1.182	0.1820	0.2430	0.2232
1.0024	408.8	1.252	0.2520	0.2510	0.2239

จากตาราง 4.52 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.65

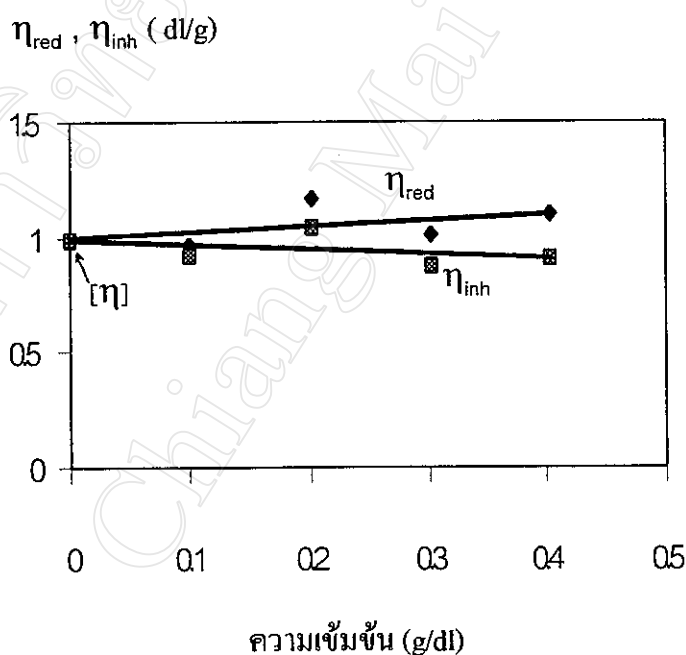


รูป 4.65 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1

ตาราง 4.53 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 328.2$	-	-	-	-
0.1000	359.8	1.096	0.0960	0.9631	0.9195
0.2020	405.4	1.235	0.2350	1.165	1.046
0.3012	427.3	1.302	0.3020	1.002	0.8759
0.4020	473.5	1.443	0.4430	1.101	0.9118

จากตาราง 4.53 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.66

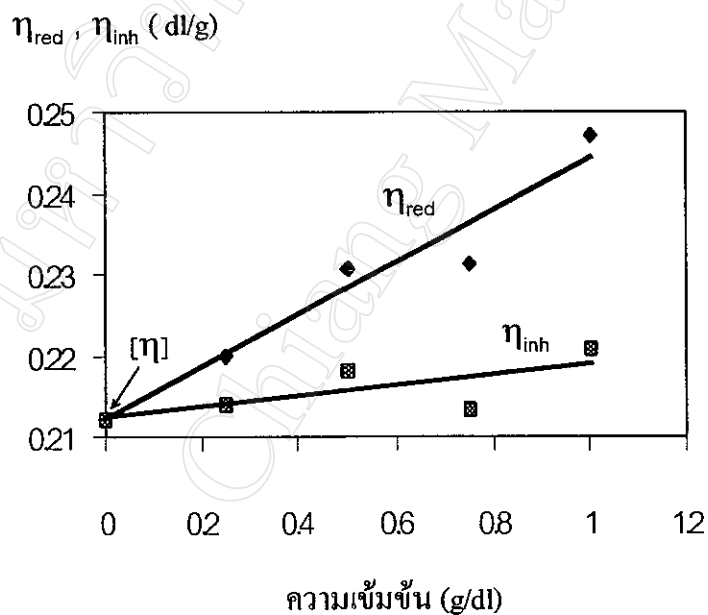


รูป 4.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1

ตาราง 4.54 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล, t (sec)	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (dl/g)	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$ (dl/g)
ตัวทำละลาย	$t_0 = 326.7$	-	-	-	-
0.2500	344.6	1.055	0.0550	0.2198	0.2140
0.5028	364.5	1.116	0.1160	0.2306	0.2181
0.7508	383.4	1.174	0.1740	0.2312	0.2132
1.0036	407.6	1.248	0.2480	0.2470	0.2207

จากตาราง 4.54 นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) เพื่อหาค่า $[\eta]$ ดังรูป 4.67



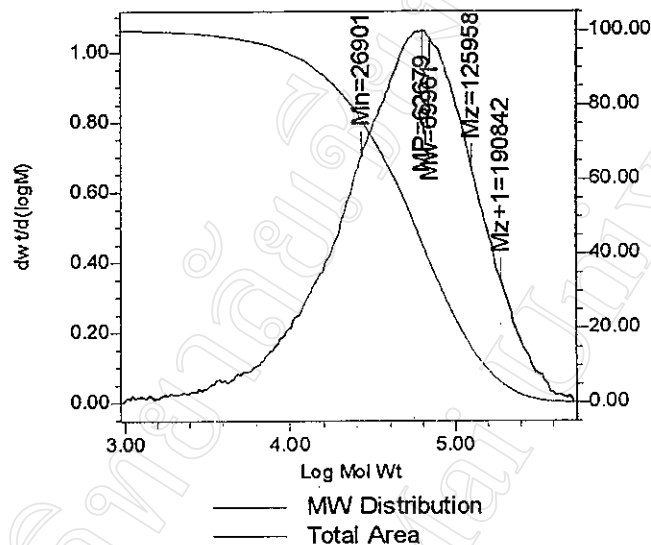
รูป 4.67 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น (c) ของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1

ตาราง 4.55 ค่าความหนืดอินทรีนสิกของ PLL PLL-b-PEG-b-PLL และ PLG-b-PEG-b-PLG

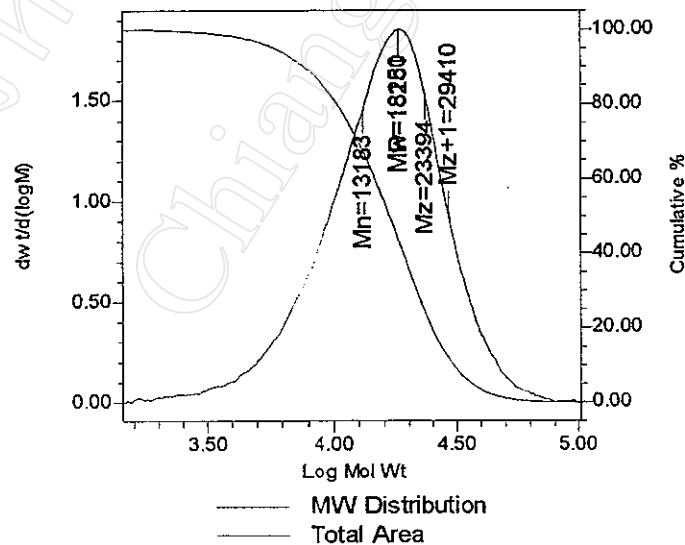
พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ โคมอนอเมอร์ (mol %) LL : G : PEG	ความหนืดอินทรีนสิก [η] (dl/g)
PLL	100 : 0 : 0	1.392
PLL-b-PEG900-b-PLL	99 : 0 : 1	0.2758
PLL-b-PEG4000-b-PLL	99 : 0 : 1	0.2264
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99.9 : 0 : 0.1	0.7926
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99 : 0 : 1	0.3258
PLG-b-PEG900-b-PLG	84 : 15 : 1	0.2682
PLG-b-PEG900-b-PLG	74 : 25 : 1	0.3852
PLG-b-PEG4000-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	0.8930
PLG-b-PEG4000-b-PLG	84 : 15 : 1	0.2767
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	0.2214
PLG-b-PEG5600-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	0.9900
PLG-b-PEG5600-b-PLG	74 : 25 : 1	0.2122

4.2.6 การวิเคราะห์ด้วยเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยแบบต่าง ๆ และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิค GPC ที่มีคอลโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายและใช้คอลัมน์มาตรฐานของพอลิสไตรีน พอลิเมอร์ที่ทำการวิเคราะห์ได้แก่ PLL PLL-b-PEG-b-PLL ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และ PLG-b-PEG-b-PLG ไตรบล็อกเทอร์พอลิเมอร์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ ผลที่ได้แสดงดังรูป 4.68 – 4.79 และตาราง 4.56

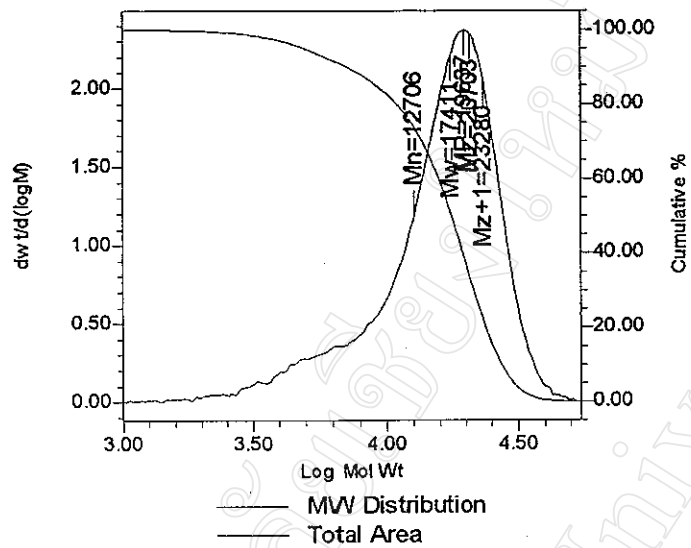


รูป 4.68 GPC โครมาโทแกรมของ PLL



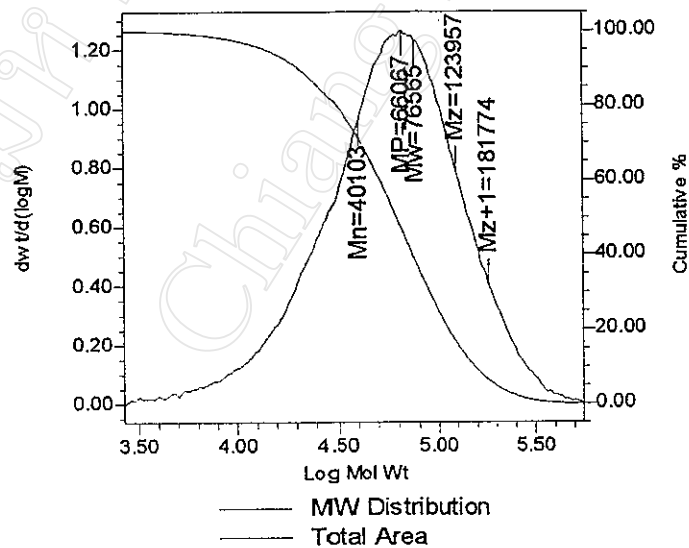
รูป 4.69 GPC โครมาโทแกรมของ PLL-b-PEG900-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : PEG900 = 99 : 1



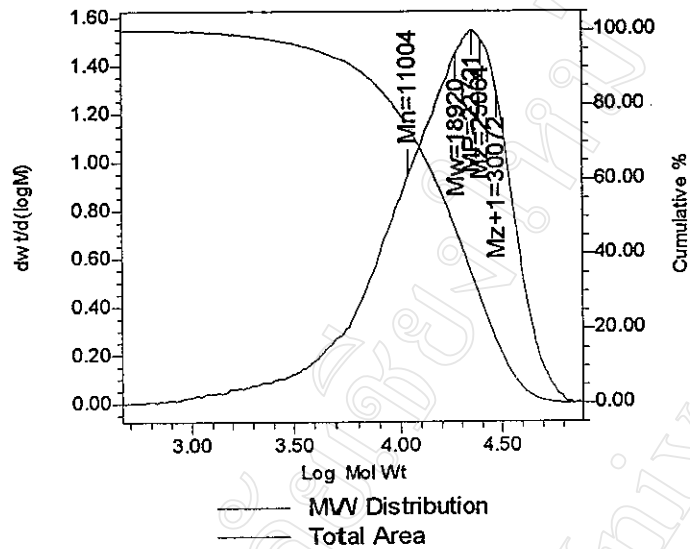
รูป 4.70 GPC โครมาโทแกรมของ PLL-b-PEG4000-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : PEG4000 = 99 : 1



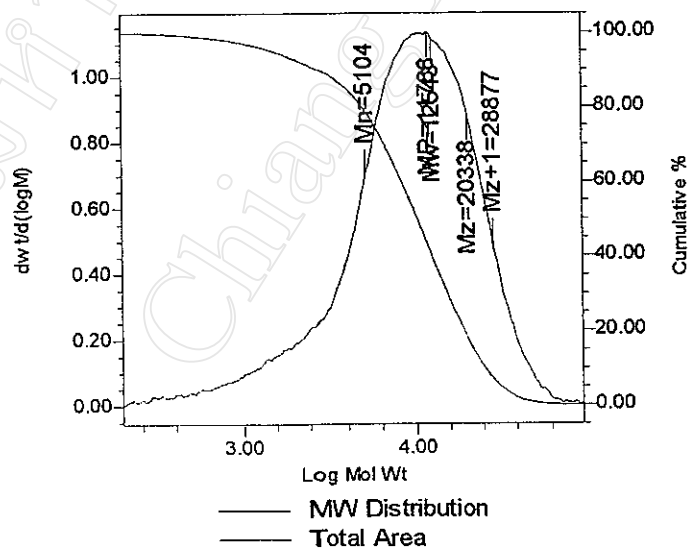
รูป 4.71 GPC โครมาโทแกรมของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : PEG5600 = 99.9 : 0.1



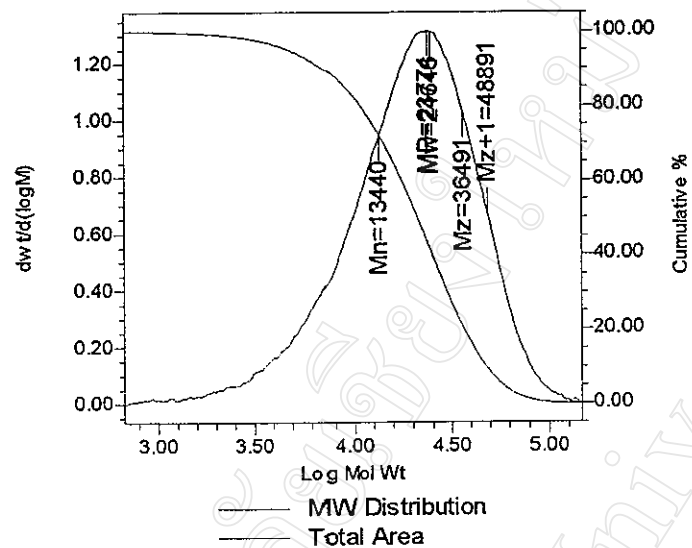
รูป 4.72 GPC โครมาโทแกรมของ PLL-b-PEG5600-b-PLL ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : PEG5600 = 99 : 1



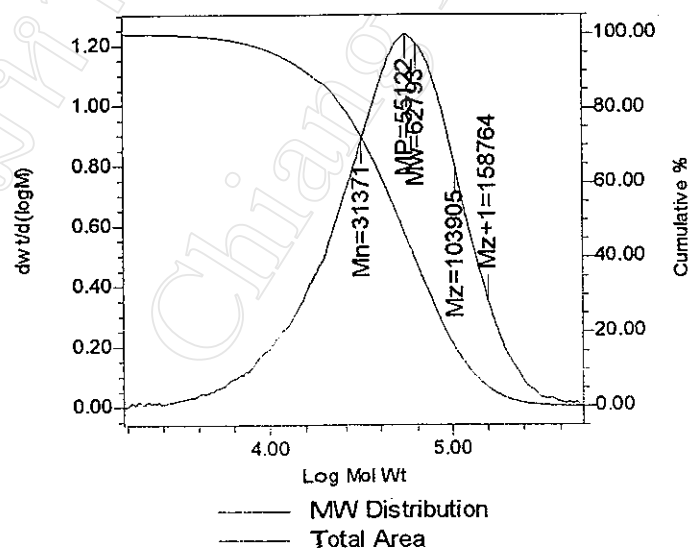
รูป 4.73 GPC โครมาโทแกรมของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : G : PEG900 = 84 : 15 : 1



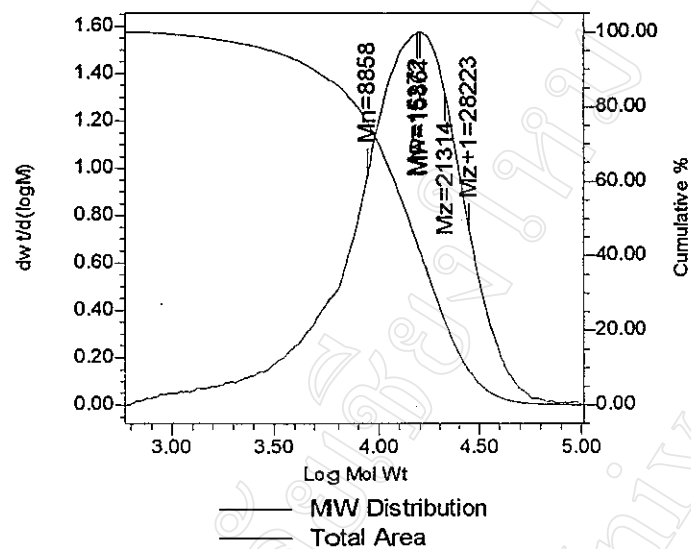
รูป 4.74 GPC โครมาโทแกรมของ PLG-b-PEG900-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : G : PEG900 = 74 : 25 : 1

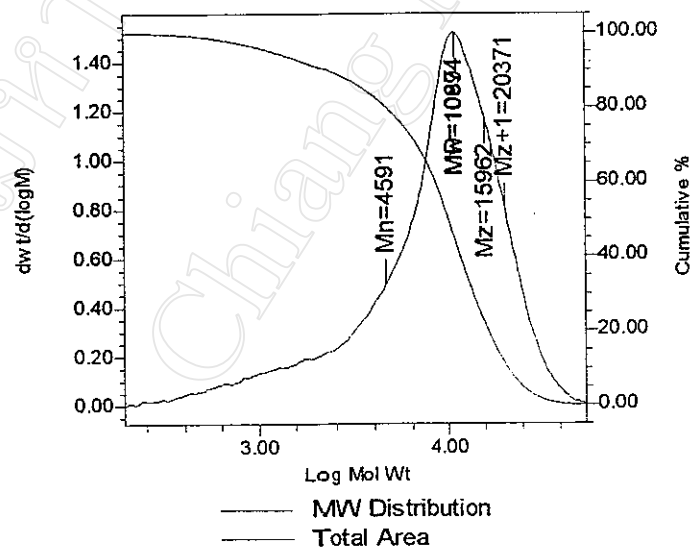


รูป 4.75 GPC โครมาโทแกรมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

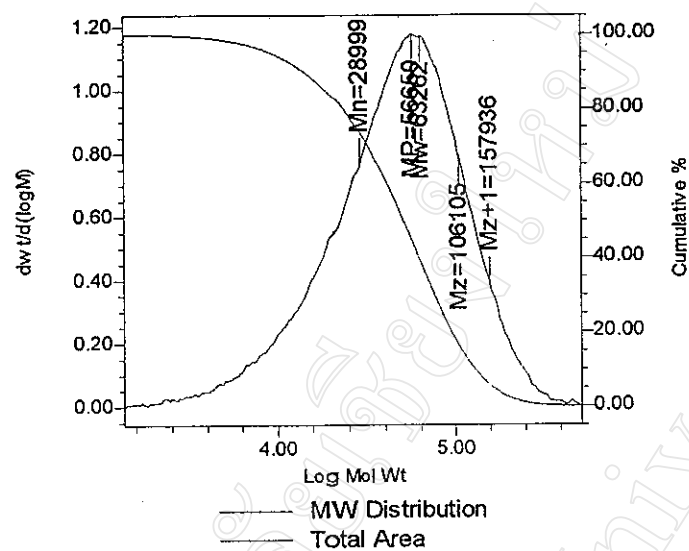
LL : G : PEG4000 = 90 : 9.9 : 0.1



รูป 4.76 GPC โครมาโทแกรมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
LL : G : PEG4000 = 84 : 15 : 1

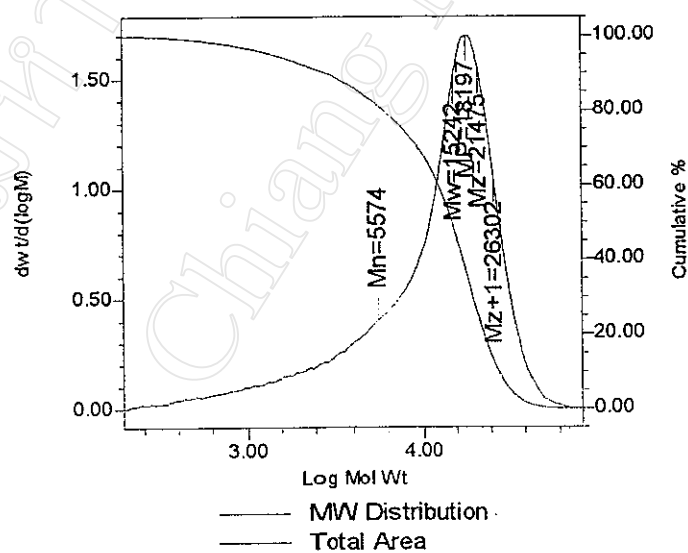


รูป 4.77 GPC โครมาโทแกรมของ PLG-b-PEG4000-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ
LL : G : PEG4000 = 74 : 25 : 1



รูป 4.78 GPC โครมาโทแกรมของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : G : PEG5600 = 90 : 9.9 : 0.1



รูป 4.79 GPC โครมาโทแกรมของ PLG-b-PEG5600-b-PLG ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ

LL : G : PEG5600 = 74 : 25 : 1

ตาราง 4.56 สรุปน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยแบบต่างๆ และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จาก GPC โครมาโทแกรม

พอลิเมอร์	องค์ประกอบโดยโมลของ โคมอนอเมอร์ (mol %)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_{z+1}$	Polydispersity ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$)
PLL	LL : G : PEG 100 : 0 : 0	26901	69961	125958	190842	2.60
PLL-b-PEG900-b-PLL	99 : 0 : 1	13183	18150	23394	29410	1.38
PLL-b-PEG4000-b-PLL	99 : 0 : 1	12706	17411	20703	23280	1.37
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99.9 : 0 : 0.1	40103	76565	123957	181774	1.91
PLL-b-PEG5600-b-PLL	99 : 0 : 1	11004	18920	25064	30072	1.72
PLG-b-PEG900-b-PLG	84 : 15 : 1	5104	12543	20338	28877	2.46
PLG-b-PEG900-b-PLG	74 : 25 : 1	13440	24646	36491	48891	1.83
PLG-b-PEG4000-b-PLG	90 : 9.9 : 0.1	31371	62793	103905	158764	2.00
PLG-b-PEG4000-b-PLG	84 : 15 : 1	8858	15372	21314	28223	1.74
PLG-b-PEG4000-b-PLG	74 : 25 : 1	4591	10994	15962	20371	2.39
PLG-b-PEG5600-b-PLG	90 : 9.9 : 1	28999	63262	106105	157936	2.18
PLG-b-PEG5600-b-PLG	74 : 25 : 1	5574	15242	21475	26302	2.73