

บทที่ 4

การสังเคราะห์ poly(L-lactide-co-ε-caprolactone)

4.1 สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์

4.1.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงในตาราง 4.1

ตาราง 4.1 สารเคมี ความบริสุทธิ์ ลักษณะการใช้งาน และบริษัทผู้ผลิต

ชื่อสารเคมี	ความบริสุทธิ์	ลักษณะการใช้งาน	บริษัทผู้ผลิต
กรดแลคติก (+)- แลคติก (L(+)- lactic acid)	90%	โมโนเมอร์	Fluka AG
คาโพรแลคโตน (ε-Caprolactone)	>99%	โมโนเมอร์	Fluka AG
แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Antimony trioxide)	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	Fluka AG
สแตนเนส ออกโตเอต (Stannous octoate)	95%	ตัวริเริ่ม	Sigma
กรดพารา-โทลูอินซัลโฟนิก (p-toluene sulfonic acid)	99%	ตัวเร่งปฏิกิริยา	Fluka AG
เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate)	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	ตัวทำละลาย	E.Merck
นอร์มัล-เฮกเซน (n-hexane)	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	สารตกตะกอนกลับ ของพอลิเมอร์	E.Merck
คลอโรฟอร์ม (Chloroform)	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	ตัวทำละลาย	E.Merck

ตาราง 4.1 (ต่อ)

ชื่อสารเคมี	ความบริสุทธิ์	ลักษณะการใช้งาน	บริษัทผู้ผลิต
แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride)	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	สารดูดความชื้น	E.Merck
น้ำมันซิลิโคน (Silicone oil)	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	ตัวให้ความร้อน	Fluka AG
โมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 4 Å (Molecular sieves 4 Å)	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	สารดูดความชื้น	Fluka AG

4.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
แสดงในตาราง 4.2

ตาราง 4.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	รุ่น (Model)
ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-นิวเคลียร์แมกเนติกส์เรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (FT-NMR Spectrometer ; 300 MHz)	Bruker	DPX300
ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR Spectrometer)	Nicolet	510
เจล เพอร์มิเอชัน โครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatograph ; GPC)	Waters	150-CV
ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter ; DSC)	Perkin-Elmer	DSC7
เทอร์โมกราวิเมตริก แอแนไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer ; TGA)	Perkin-Elmer	TGA7
ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Oven)	Eyela	VOS-300 SD
ตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Controlled Atmosphere Glove Box)	Labconco	50004

4.2 วิธีการสังเคราะห์

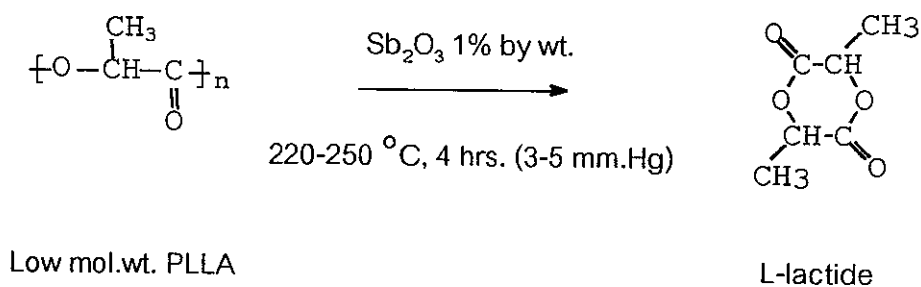
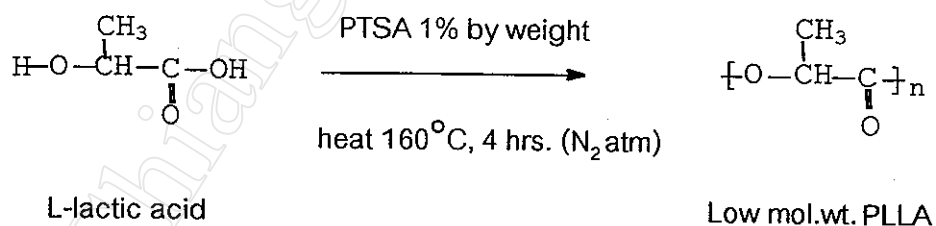
4.2.1 วิธีการเตรียมโพลิเมอร์

4.2.1.1 การสังเคราะห์ L-lactide [30]

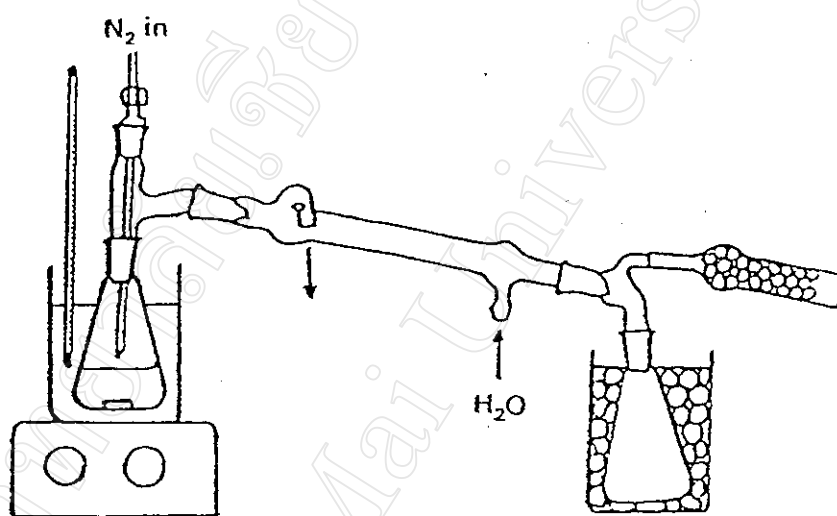
วิธีการสังเคราะห์ L-lactide มี 2 ขั้นตอน คือ

(ก) การพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น (condensation polymerization) ของ L-lactic acid โดยใช้กรดพารา-โทลูอิน ซัลโฟนิก (p-toluene sulfonic acid ; PTSA) 1 % โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการผสมสารทั้งสอง และจัดอุปกรณ์การทดลอง ดังรูป 4.1(ก) ใช้อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง จะได้ poly L-lactic acid (PLLA) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

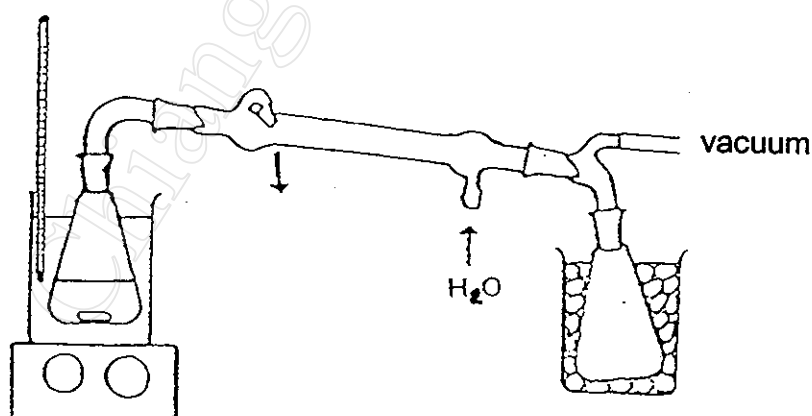
(ข) การสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) ของ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ภายใต้ความดันต่ำ (3-5 mmHg) โดยมี antimony trioxide 1% โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 220-250 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมงซึ่งมีอุปกรณ์การทดลองดังรูป 4.1(ข) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ L-lactide แสดงให้เห็นข้างล่างนี้



L-lactide ที่ได้ มีลักษณะเป็นผลึกสีขาวอมน้ำตาล นำมาตกผลึกใหม่โดยละลาย L-lactide ในเอทิลอะซิเตต ที่กลั่นบริสุทธิ์แล้ว อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส แล้วตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึกในตู้เย็น และทำการตกผลึกใหม่ซ้ำอีก 1-2 ครั้ง จนได้ผลึกรูปเข็มสีขาว ขนาดเล็ก นำไปกรองโดย sintered glass filter เบอร์ 4 และอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง และนำไปใช้ทันที เพราะผลึก L-lactide จะดูดความชื้นเร็วมาก จึงไม่ควรเก็บผลึกไว้นาน [6]



(ก)



(ข)

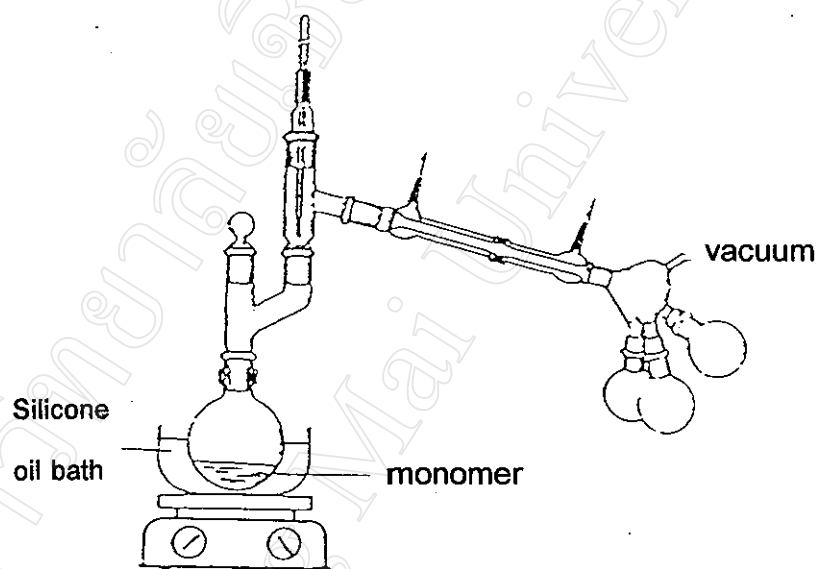
รูป 4.1 การจัดอุปกรณ์การทดลองเพื่อเตรียม L-lactide

(ก) การพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นของ L-lactic acid

(ข) การสลายทางความร้อนของ poly (L-lactic acid) น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

4.2.1.2 การทำ ϵ -caprolactone ให้บริสุทธิ์

ϵ -caprolactone (Fluka) ในห้องปฏิบัติการมีความบริสุทธิ์ 99% จะต้องผ่านกระบวนการกลั่นให้บริสุทธิ์ ภายใต้สุญญากาศดังรูป 4.2 ที่อุณหภูมิ 69-72 องศาเซลเซียส ความดัน 1.5 มิลลิเมตรปรอท ϵ -caprolactone ที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี และเก็บไว้ในตู้เย็น จนกว่าจะนำไปใช้งาน [6]



รูป 4.2 การจัดอุปกรณ์การกลั่นภายใต้สุญญากาศเพื่อทำ ϵ -caprolactone ให้บริสุทธิ์

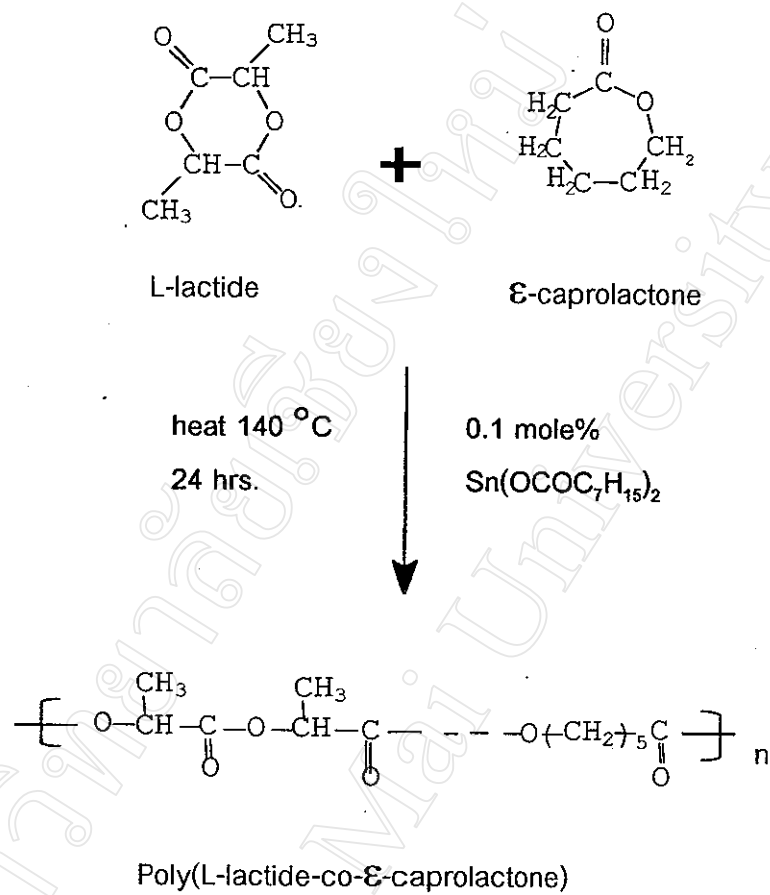
4.2.2 วิธีการสังเคราะห์ poly(L-lactide-co-ε-caprolactone)

การสังเคราะห์ poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) อัตราส่วน 80 : 20 โมลเปอร์เซ็นต์ ใช้วิธีพอลิเมอร์ไรซ์เซชันแบบบัลค์ (bulk polymerization) [6] โดยทำการผสม L-lactide และ ε-caprolactone ที่เตรียมจากหัวข้อ 4.2.1.1 และ 4.2.1.2 ด้วยอัตราส่วน 80 : 20 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยมี stannous octoate 0.1 โมลเปอร์เซ็นต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปริมาณสารที่ใช้ทั้งหมดแสดงในตาราง 4.3

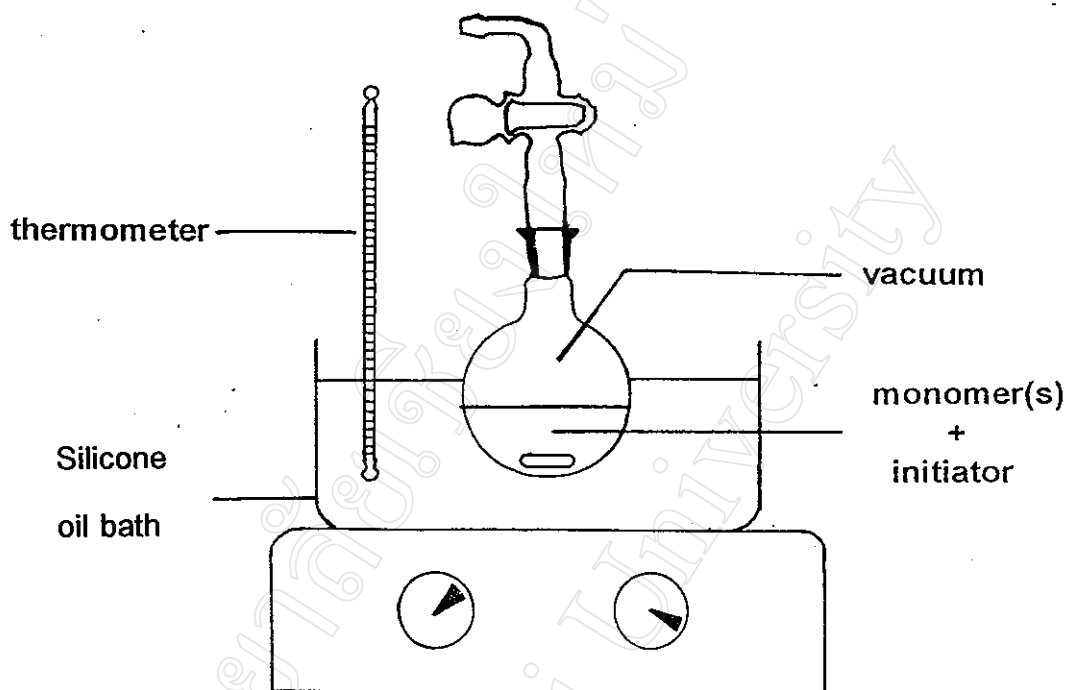
ตาราง 4.3 ปริมาณของโมโนเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา

โมโนเมอร์/ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ (กรัม)
L-lactide	26.12
ε-caprolactone	5.14
stannous octoate	0.09
น้ำหนักรวม	28.35

ผสมสารทั้ง 3 ชนิดด้วยปริมาณดังกล่าวในขวดก้นกลมขนาด 150 มิลลิลิตร ในตู้ควบคุมความชื้น ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนแห้ง ปิดด้วย vacuum stopcock แล้วจึงนำขวดก้นกลมออกมาจุ่มใน silicone oil bath อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 4.3 และมีการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



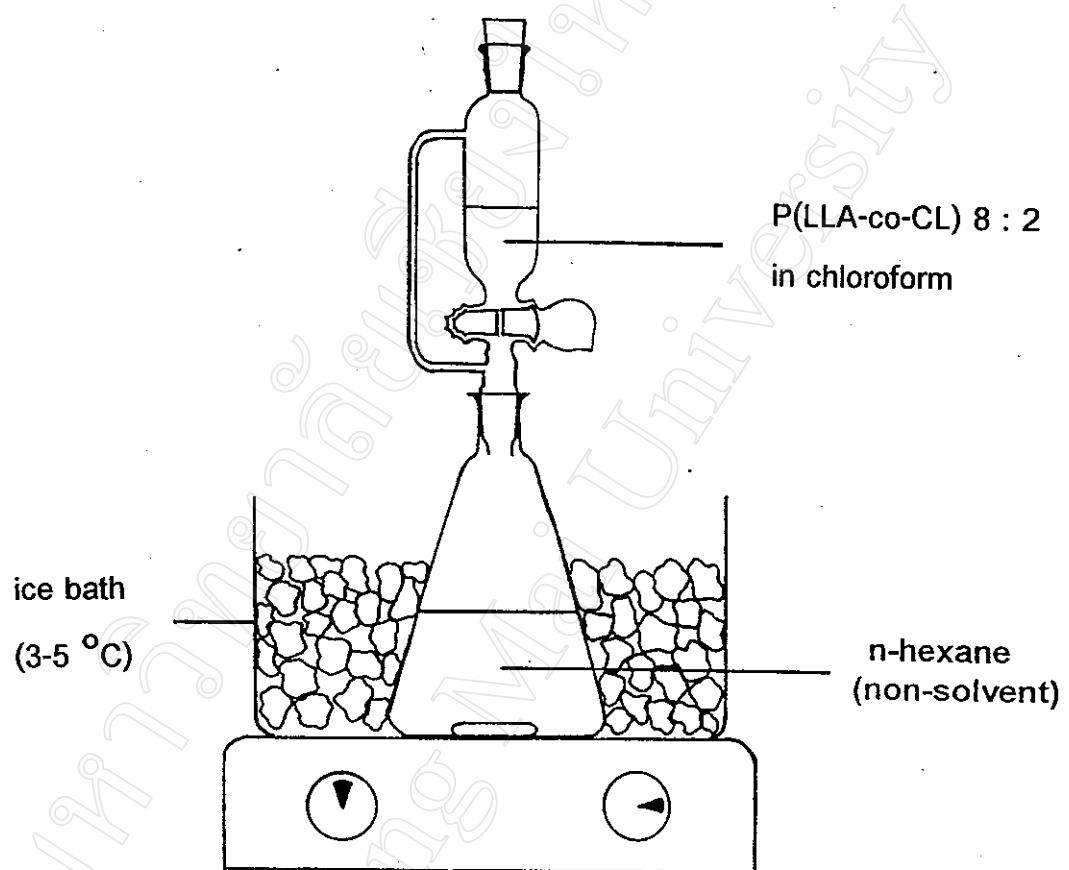
พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อน ละลายได้ในคลอโรฟอร์ม



รูป 4.3 การจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ poly(L-lactide-co-ε-caprolactone)

4.2.3 วิธีการทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์

การทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์ เป็นการกำจัด โมโนเมอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างจากการพอลิเมอร์ไรซ์ โดยการนำพอลิเมอร์ที่ได้ มาละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วนำไปตกตะกอนโดยหยดลงใน n-hexane ที่เย็น (อุณหภูมิ 3-5 องศาเซลเซียส) ซึ่งเป็น non-solvent ของพอลิเมอร์นี้ ดังรูป 4.4 พอลิเมอร์ที่ได้นี้จะมีลักษณะเป็นเส้นใยเล็กๆ สีขาวนวล กรองด้วย sintered glass filter เบอร์ 1 นำมาอบในตู้อบสูญญากาศ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 4-6 ชั่วโมง ได้น้ำหนักรวม 25.80 กรัม คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้เท่ากับ 91.00% และนำไปเก็บใน vacuum desiccator จนกว่าจะนำไปใช้งาน



รูป 4.4 การจัดอุปกรณ์การทดลองสำหรับทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์

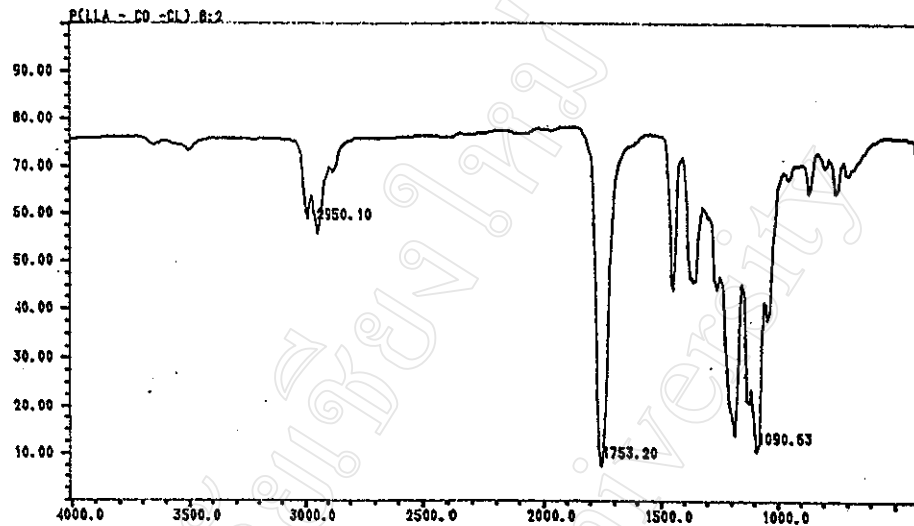
4.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์

โคพอลิเมอร์แบบสุ่มของ L-lactide และ ϵ -caprolactone ที่สังเคราะห์ได้นำไปศึกษา ลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคดังต่อไปนี้

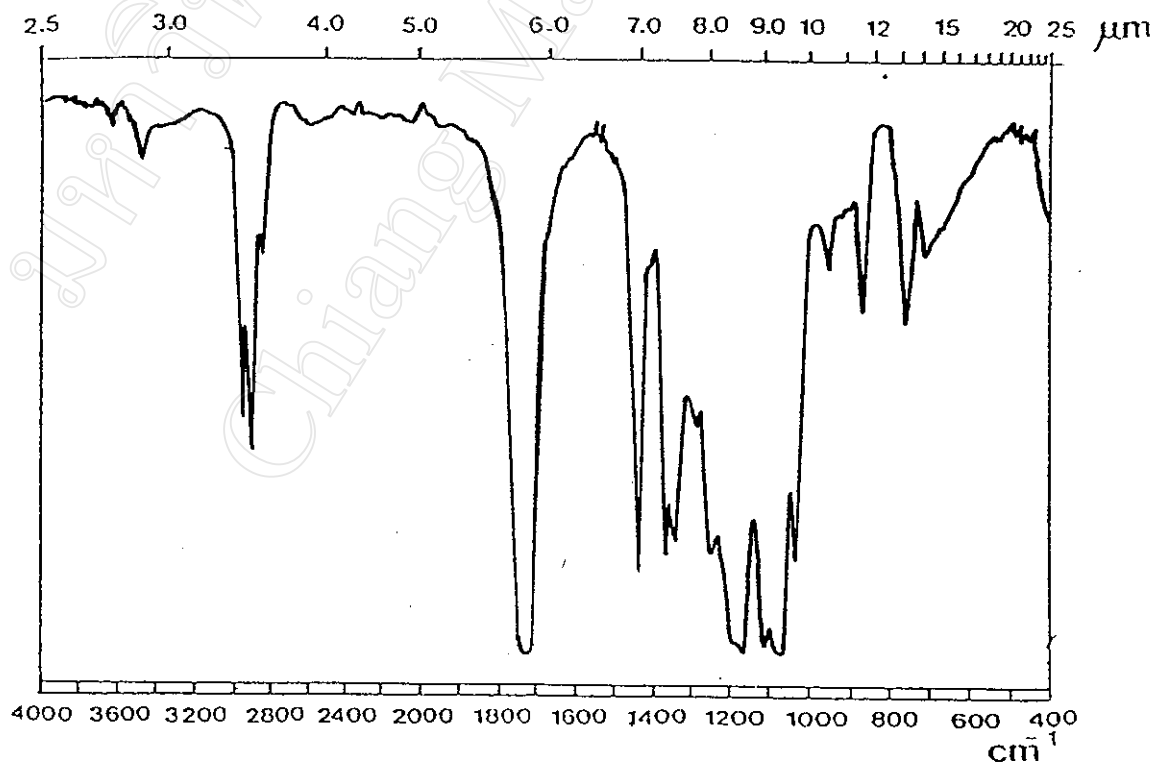
4.3.1 พูรีเยร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

IR เป็นเทคนิคที่นิยมใช้วิเคราะห์ ตรวจสอบ และพิสูจน์ สารประกอบซึ่งส่วนใหญ่ จะ นิยมใช้กับสารอินทรีย์ และพอลิเมอร์ โดยอาศัยสมบัติการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโมเลกุลของ สาร และทำให้เกิดการยืดหด (stretching) หรือการงอ (bending) ของพันธะในโมเลกุล [31] และ บันทึกเป็นสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเป็นเลขคลื่น (wavenumber ; cm^{-1}) ซึ่งเป็น ลักษณะเฉพาะของหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) ในโมเลกุลของสารแต่ละชนิด และรวบรวมไว้ เป็นมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบ

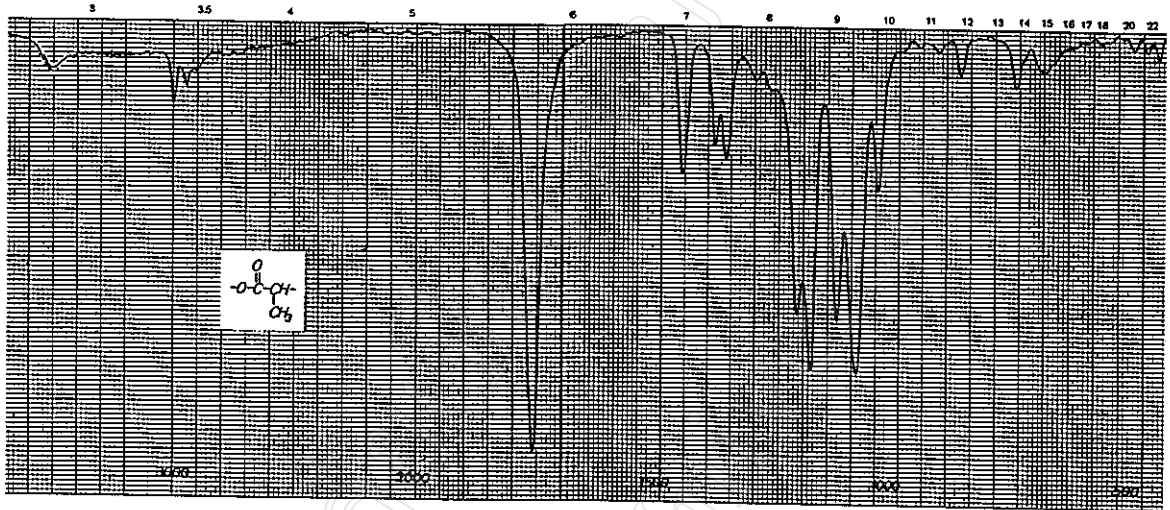
พอลิเมอร์ที่ใช้วิเคราะห์ทำให้เป็นแผ่นฟิล์มบางๆ โดยการละลายในคลอโรฟอร์ม แล้ว ปลอຍให้ระเหยแห้งในจานเพาะเชื้อ จะได้แผ่นฟิล์มใสและบาง สเปกตรัมที่ได้สำหรับ poly (L-lactide-co- ϵ -caprolactone) 8 : 2 แสดงในรูป 4.5 และนำมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมมาตรฐานของ poly(L-lactic acid) poly(ϵ -caprolactone) และ Poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) 8 : 2 [6] ในรูป 4.6-4.8 รวมทั้งแสดงผลการวิเคราะห์ตำแหน่งของพีคในแต่ละสเปกตรัม ดัง ตารางที่ 4.4



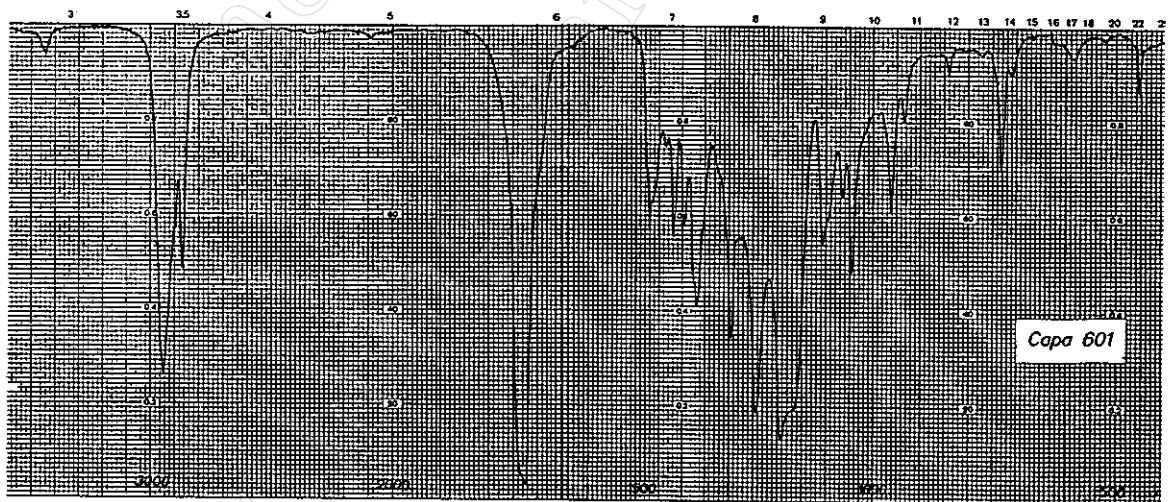
รูป 4.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของ poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) 8 : 2



รูป 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) 8 : 2 [6]



รูป 4.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของ poly (L-lactic acid) [32]



รูป 4.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของ poly (ε-caprolactone) [32]

ตาราง 4.4 ตำแหน่งของพีคในอินฟราเรดสเปกตรัม จากรูป 4.5-4.8 [33]

ความถี่ของการสั่น (cm^{-1})				ชนิดของการสั่น (Vibrational assignment)
PLLA*	PCL*	P(LLA-co-CL) 8 : 2 [6]	P(LLA-co-CL)* 8 : 2	
2950-3000	2850-2950	2950-3000	2950-3000	-CH stretching
1752	1740	1750	1753	C=O stretching
1450	1450	1450	1450	-CH bending in alkyl chain (in CH_2)
1380	-	1380	1380	-CH symmetric bending in CH_3
1300	1280-1300	1280-1300	1280-1300	C-O stretching in acyl-oxygen
1100	1100	1100	1100	C-O stretching in alkyl-oxygen
-	720	720	720	CH_2 bending (rocking)

หมายเหตุ

* PLLA = poly (L-lactic acid)

PCL = poly (ϵ -caprolactone)P(LLA-co-CL) = poly (L-lactide-co- ϵ -caprolactone)

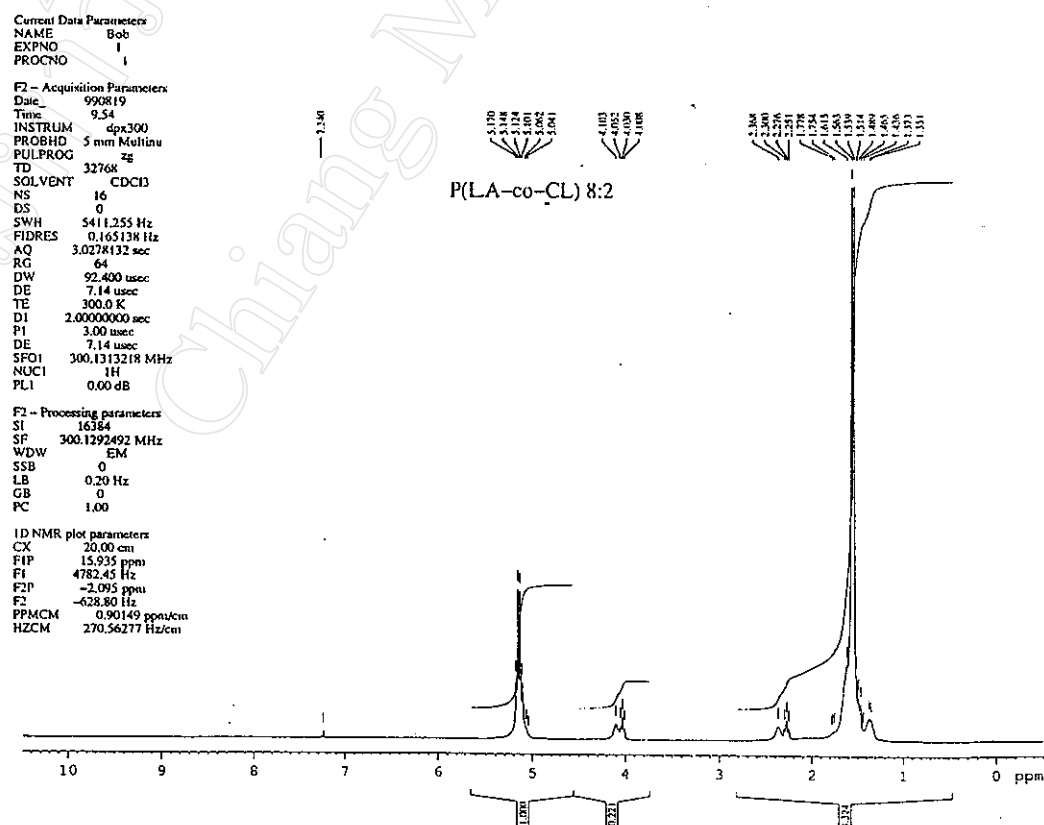
จากรูป 4.5-4.8 และตาราง 4.4 จะเห็นว่าตำแหน่งของพีคที่ปรากฏใน PLLA และ PCL คล้ายกันมาก ยกเว้นที่ตำแหน่งของ 1380 cm^{-1} (-CH symmetric bending in CH_3) จะปรากฏใน PLLA แต่ไม่ปรากฏใน PCL แต่ที่ตำแหน่ง 720 cm^{-1} (CH_2 bending (rocking)) ซึ่งตำแหน่งนี้จะเห็นชัดเมื่อมีหมู่ CH_2 ต่อกันหลายหมู่ในสายโซ่ จะปรากฏใน PCL แต่ไม่ปรากฏใน PLLA นอกจากนี้ที่ตำแหน่ง $2950-3000 \text{ cm}^{-1}$ (-CH stretching) ก็มีความเข้มมากใน PCL สำหรับ P(LLA-co-CL) 8 : 2 ที่สังเคราะห์นั้น มีตำแหน่งของพีคส่วนใหญ่คล้าย PLLA เพราะ L-lactide เป็นส่วนประกอบหลักของโคพอลิเมอร์นี้ และเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2 [6] ปรากฏว่าพีคต่างๆ จะปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกัน และมีลักษณะคล้ายกันมาก

4.3.2 ฟลูอิดรทรานสฟอร์ม-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนท์สเปกโตรสโคปี

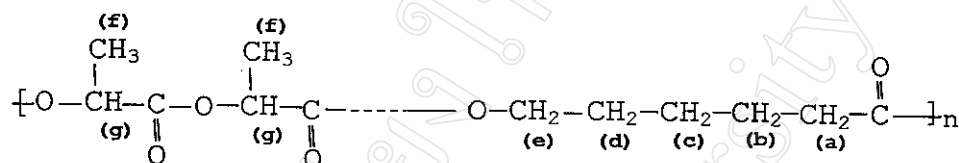
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนท์สเปกโตรสโคปี เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก นิยมใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารอินทรีย์ [34] ในงานวิจัยจะใช้ศึกษาอัตราส่วนของ L-lactide ต่อ ϵ -caprolactone และการกระจายตัวของโมโนเมอร์ทั้งสองในโคพอลิเมอร์ เทคนิคที่ใช้เป็นทั้งโปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ (^1H -NMR) และ คาร์บอน 13-เอ็นเอ็มอาร์ (^{13}C -NMR) ความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ใช้คือ 300 MHz

4.3.2.1 การวิเคราะห์ ^1H -NMR สเปกตรัมของ poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) 8 : 2

^1H -NMR ศึกษาโดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย ที่ 23 องศาเซลเซียส ซึ่งสเปกตรัมของ poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) 8 : 2 แสดงในรูป 4.9 และตาราง 4.5 แสดงข้อมูลของพีคจากสเปกตรัม รูป 4.10-4.11 และตาราง 4.6-4.7 แสดงสเปกตรัมและข้อมูลของพีคในสเปกตรัมสำหรับ PLLA และ PCL



รูป 4.9 ^1H -NMR สเปกตรัมของ poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) 8 : 2



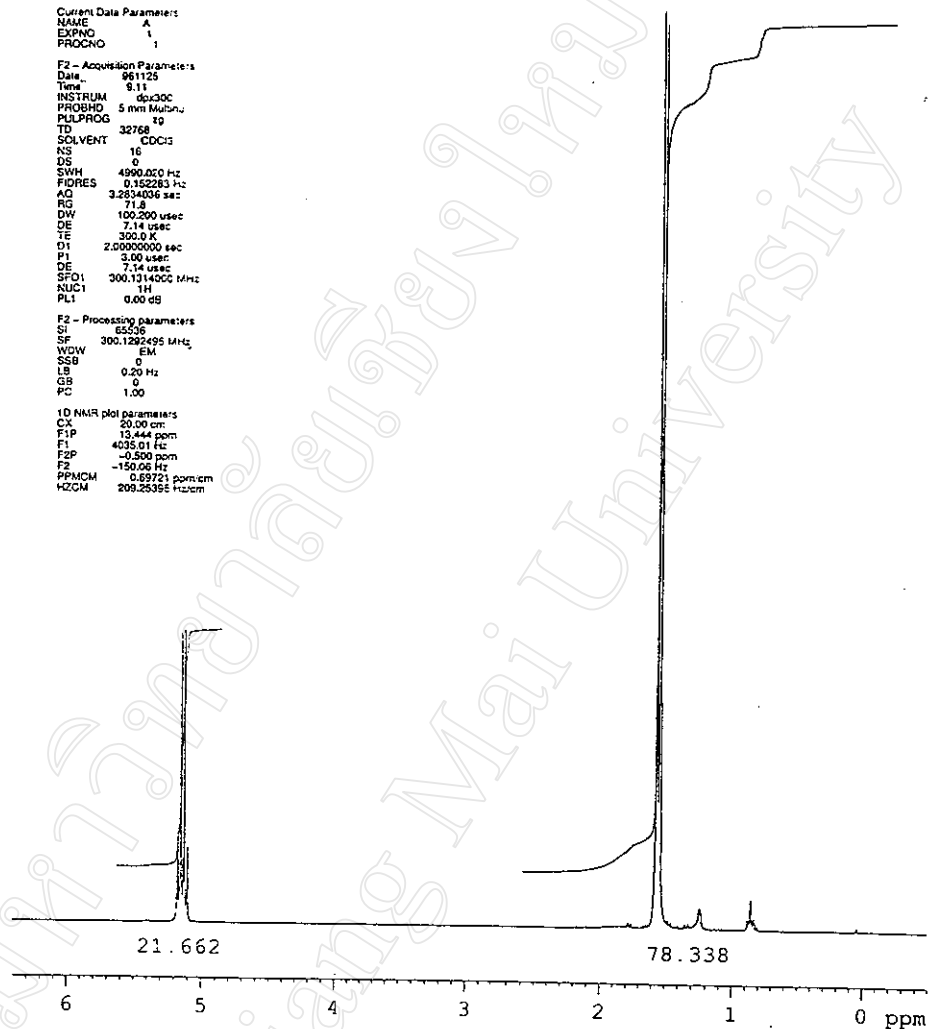
ตำแหน่งโปรตอน	Chemical shift (ppm)	Peak integration (ratio)
g	5.170-5.041	1.00
e	4.103-4.008	0.221
a	2.368-2.251	4.324
b+d	1.778, 1.754	
f	1.615-1.436	
c	1.373, 1.351	

Current Data Parameters
NAME A
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 061125
Time 9.11
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multis
PULPROG zgpg30c
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 0
SWH 4990.020 Hz
FIDRES 0.152283 Hz
AQ 3.2634036 sec
RG 71.8
DW 100.200 usec
DE 7.14 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
P1 3.00 usec
DE 7.14 usec
SFO1 300.1314000 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

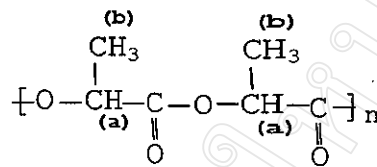
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.1292495 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.20 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 13.444 ppm
F1 4035.01 Hz
F2P -0.500 ppm
F2 -150.00 Hz
PPMCM 0.69721 ppm/cm
HZCM 209.25395 Hz/cm



รูป 4.10 ^1H -NMR สเปกตรัมของ poly (L-lactic acid) [6]

ตาราง 4.6 ตำแหน่งโปรตอนที่ได้พบใน $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ poly (L-lactic acid) [6]



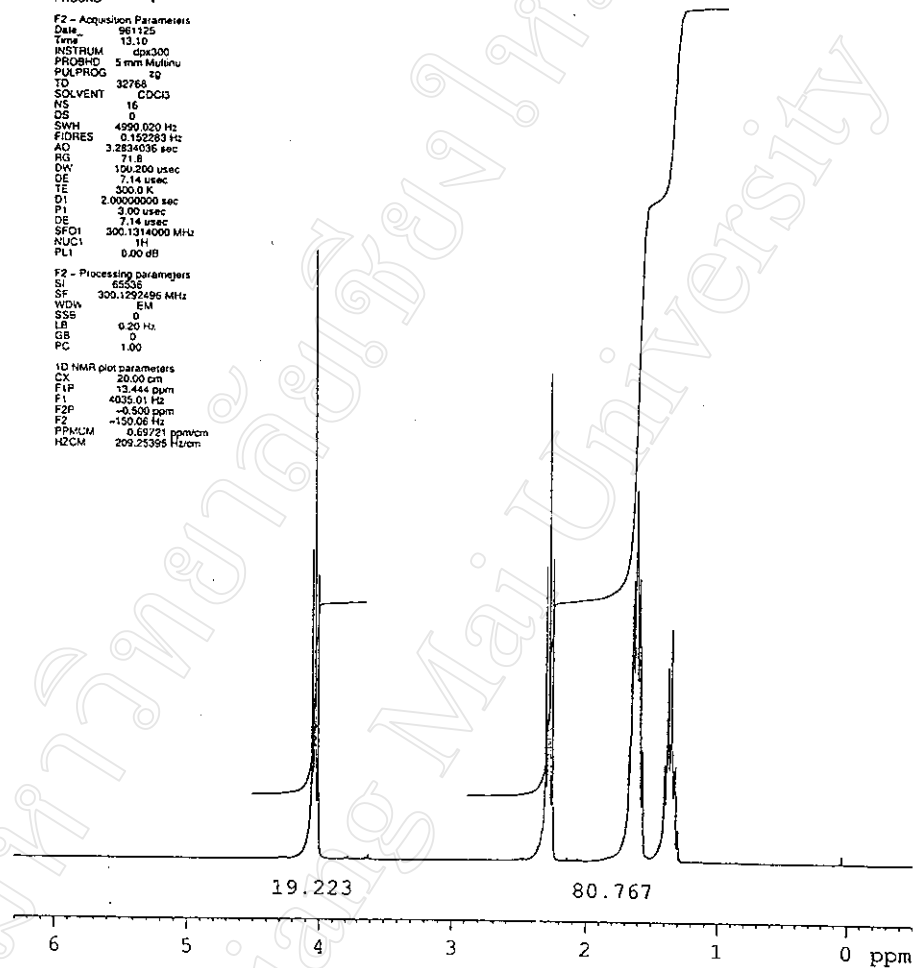
ตำแหน่งโปรตอน	Chemical shift (ppm)	Peak integration (ratio)
a	5.173, 5.149, 5.125, 5.101	4.45
b	1.567, 1.544	13.9

Current Data Parameters
NAME 5
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 961125
Time 13.10
INSTRUM dpx300
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 0
SWH 4990.020 Hz
FIDRES 0.152283 Hz
AQ 3.2834036 sec
RG 71.8
DW 100.200 usec
DE 7.14 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
P1 3.00 usec
DE 7.14 usec
SFO1 300.1314000 MHz
NUC1 1H
PL1 0.00 dB

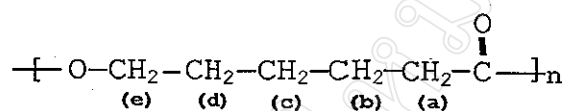
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 300.1292496 MHz
WDW EM
SS 0
LB 0.20 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1F 13.444 ppm
F1 4025.01 Hz
F2P -0.600 ppm
F2 -150.06 Hz
P1KCM 0.69721 ppm/cm
H2CM 209.23558 Hz/cm



รูป 4.11 ^1H -NMR สเปกตรัมของ poly (ϵ -caprolactone) [6]

ตาราง 4.7 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้เกิดใน $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ poly (ϵ -caprolactone) [6]

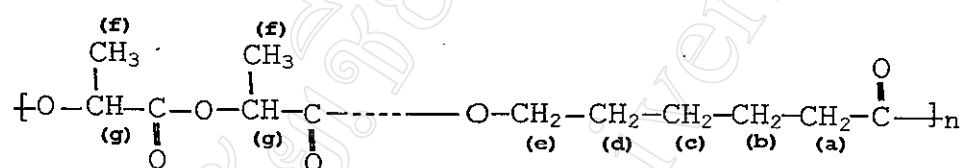


ตำแหน่งโปรตอน	Chemical shift (ppm)	Peak integration (ratio)
e	4.053, 4.031, 4.008	3.60
a	2.304, 2.278, 2.254	3.60
b+d	1.674-1.572	7.35
c	1.384-1.322	3.55

$^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2 แสดงพีคที่มาจากทั้ง PLLA และ PCL พื้นที่ใต้พีคของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมแสดงด้วยผลการอินทิเกรต ซึ่งหมายถึงจำนวนโปรตอนที่เกิดพีคนั้นๆ และสามารถหาคำนวนหาอัตราส่วนของโมโนเมอร์ทั้งสองได้ พีคที่ตำแหน่งโปรตอน g และ e ซึ่งสอดคล้องกับ methine proton ของ L-lactide (g) และ ϵ -methylene proton ของ ϵ -caprolactone (e) ตามลำดับ ถูกเลือกมาใช้อัตราส่วนของโมโนเมอร์ทั้งสองในโคพอลิเมอร์ดังวิธีการต่อไปนี้

การคำนวณหาอัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของโมโนเมอร์ในโคพอลิเมอร์

การหาอัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของ L-lactide และ ε-caprolactone ใน poly (L-lactide-co-ε-caprolactone) จะคำนวณจากอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีค ¹H-NMR สำหรับ ตำแหน่งของ methine proton ใน L-lactide (g) และ ε-methylene proton ใน ε-caprolactone (e) จาก สเปกตรัมในรูป 4.9 และ ตาราง 4.5



พีคอินทิเกรชันของ -CH proton (g)

2/LLA unit

1.00

1.00/0.221

4.52

พีคอินทิเกรชันของ -CH₂- proton (e)

2/CL unit

0.221

0.221/0.221

1.00

อัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของโมโนเมอร์ทั้งสอง

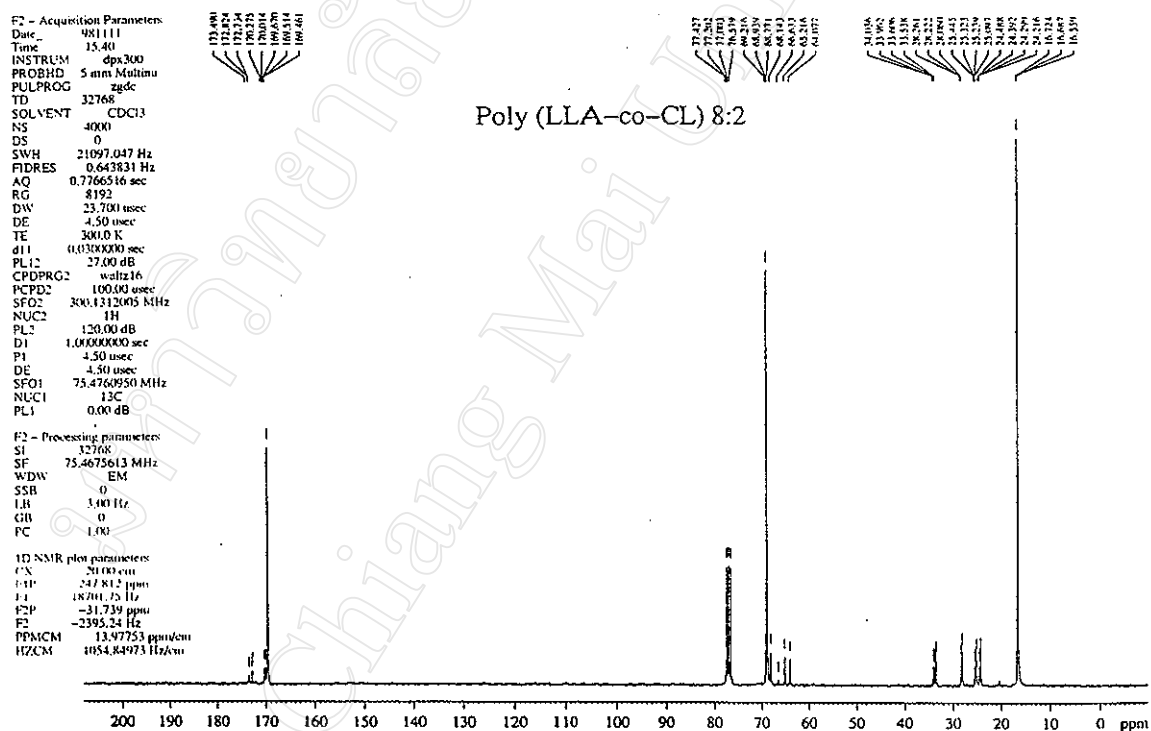
= L-lactide	:	ε-caprolactone
= 4.52	:	1.00
= 81.88	:	18.12 (mole %)

ดังนั้นอัตราส่วนของ L-lactide และ ε-caprolactone ใน poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) เท่ากับ 81.88 : 18.12 โมลเปอร์เซ็นต์

4.3.2.2 การวิเคราะห์ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ poly(L-lactide-co-ε-caprolactone)

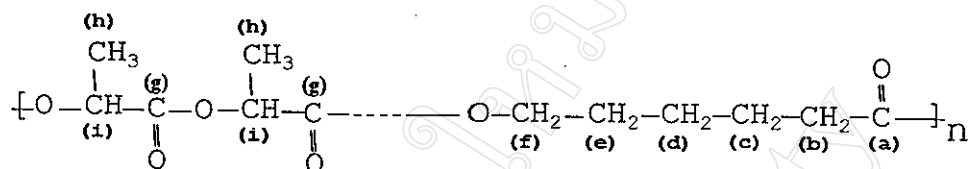
^{13}C -NMR สเปกตรัมใช้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโคพอลิเมอร์ เนื่องจากสามารถให้ข้อมูลที่แสดงลักษณะการเรียงต่อกันของโมโนเมอร์ในโคพอลิเมอร์ได้

^{13}C -NMR สเปกตรัมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2 ในตัวทำละลาย CDCl_3 ที่ 23 องศาเซลเซียส แสดงในรูป 4.12 รูป 4.13-4.14 แสดงสเปกตรัมของ PLLA [6] และ PCL [6] เพื่อเปรียบเทียบ และตาราง 4.6-4.8 แสดงข้อมูลของพีคจากสเปกตรัม

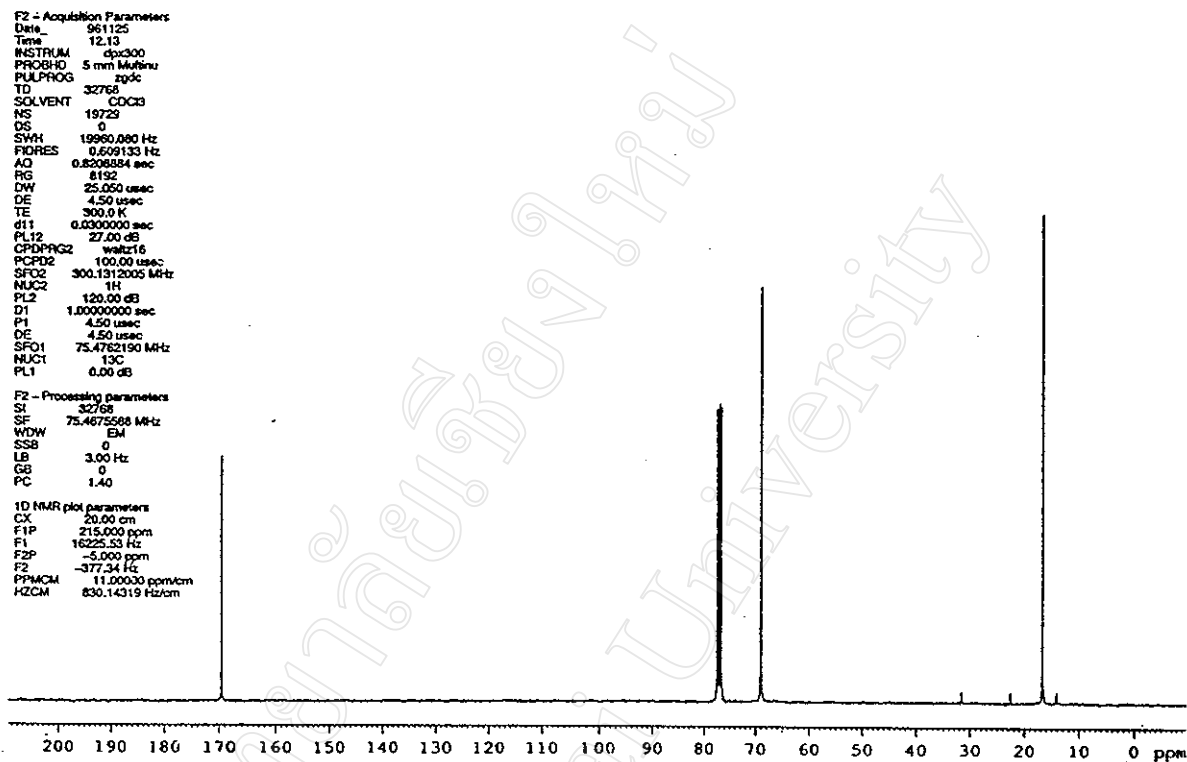


รูป 4.12 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2

ตาราง 4.8 ตำแหน่งคาร์บอนใน P(LLA-co-CL) 8 : 2

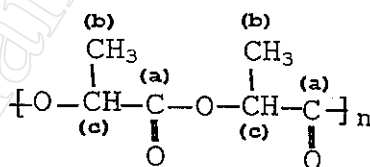


ตำแหน่งของคาร์บอน (C-13 Assignment)	Chemical Shift (ppm)
a	173.490
g	169.670
h	68.939
f	64.077
b	34.036
e	28.261
c	25.445
d	24.488
i	16.687
CDCl ₃ (ตัวทำละลาย)	77.427-76.579



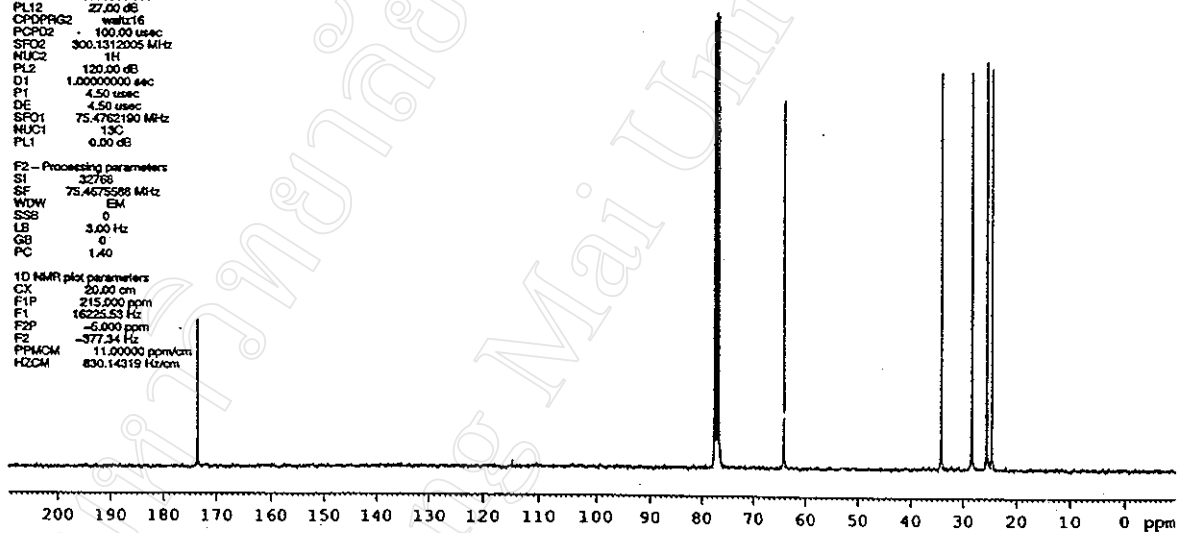
รูป 4.13 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLLA [6]

ตาราง 4.9 ตำแหน่งคาร์บอนใน PLLA



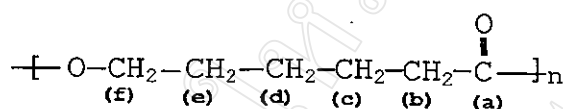
ตำแหน่งของคาร์บอน (C-13 Assignment)	Chemical Shift (ppm)
a	169.578
b	68.992
c	16.616
CDCl ₃ (ตัวทำละลาย)	77.442, 76.998 76.575

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 9/11/23
 Time_ 7.40
 INSTRUM_ dpc300
 PROSPO_ 5 mm MSL500
 PULPROG_ zgpg30
 TD_ 32768
 SOLVENT_ COC3
 NS_ 30735
 DS_ 4
 SWH_ 19960.080 Hz
 FIDRES_ 0.509133 Hz
 AQ_ 0.8205894 sec
 RG_ 6132
 DW_ 25.050 usec
 DE_ 4.50 usec
 TE_ 300.0 K
 dT1_ 0.000000 sec
 PL12_ 27.00 dB
 CPDPRG2_ waltz16
 PCPD2_ 100.00 usec
 SFO2_ 300.1312005 MHz
 NUC2_ ¹³C
 PL2_ 120.00 dB
 D1_ 1.00000000 sec
 P1_ 4.50 usec
 DE_ 4.50 usec
 SFO1_ 75.4762190 MHz
 NUC1_ ¹H
 PL1_ 0.00 dB
 F2 - Processing parameters
 SI_ 32768
 SF_ 75.4675598 MHz
 WDW_ EM
 SSB_ 0
 LB_ 3.00 Hz
 GB_ 0
 PC_ 1.40
 1D NMR plot parameters
 CX_ 20.00 cm
 F1P_ 215.000 ppm
 F1_ 16225.53 Hz
 F2P_ -6.000 ppm
 F2_ -377.34 Hz
 PPM0M_ 11.00000 ppm/cm
 HZ0M_ 830.14319 Hz/cm



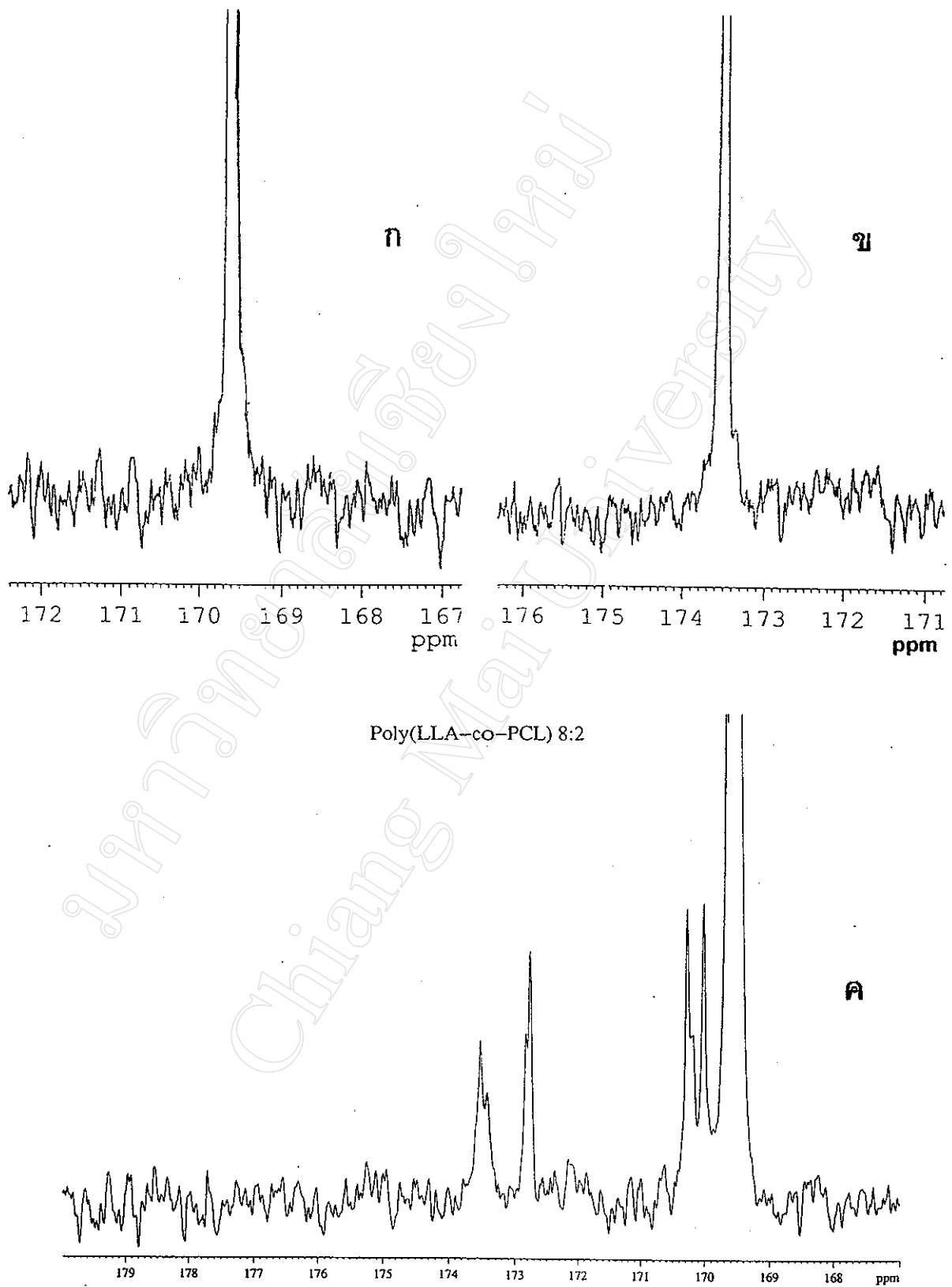
รูป 4.14 ¹³C-NMR สเปกตรัมของ PCL [6]

ตาราง 4.10 ตำแหน่งคาร์บอนใน PCL



ตำแหน่งของคาร์บอน (C-13 Assignment)	Chemical Shift (ppm)
a	173.521
f	64.124
b	34.097
e	28.329
c	25.509
d	24.554
CDCl ₃ (ตัวทำละลาย)	77.442, 76.998 76.575

การศึกษาการเรียงต่อกันของโมโนเมอร์ทั้งสองในโคพอลิเมอร์ จะใช้ภาพขยายของพีคตำแหน่งหมู่คาร์บอนิล (169.5-173.5 ppm) ใน P(LLA-co-CL) เปรียบเทียบกับที่ปรากฏใน PLLA และ PCL แสดงดังรูป 4.15



รูป 4.15 ^{13}C -NMR สเปกตรัมที่ขยายตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ

ก. PLLA [6]

ข. PCL [6]

ค. P(LLA-co-CL) 8 : 2

ตาราง 4.11 การเรียงลำดับของโมโนเมอร์สำหรับพีดหมู่คาร์บอนิลที่ปรากฏในภาพขยาย
สเปกตรัมของ ^{13}C -NMR [35]

พอลิเมอร์	ตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิล (Chemical shift ; ppm)	ลำดับของโมโนเมอร์ (triad)
PLLA	169.578	LLL
PCL	173.521	CCC
P(LLA-co-CL) 8 : 2	173.54	CCC
	172.813	CCL
	170.351	LLC, CLL
	170.007	LLC, CLL
	169.585	LLL

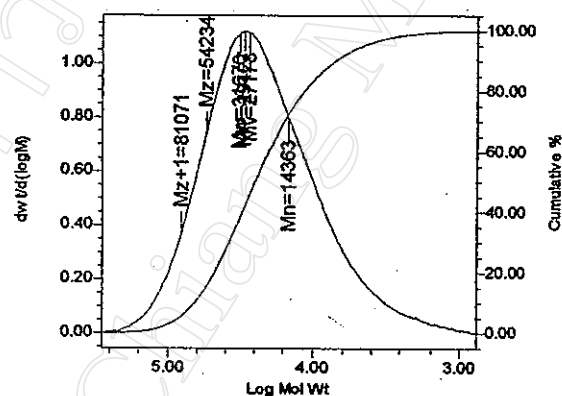
หมายเหตุ : C = ϵ -caprolactone unit , L = L-lactide unit

จากตาราง 4.11 พีดหมู่คาร์บอนิลใน PLLA และ PCL ปรากฏที่ตำแหน่ง 169.5 และ 173.5 ppm เมื่อเปรียบเทียบหมู่คาร์บอนิลที่ปรากฏใน P(LLA-co-CL) 8 : 2 ปรากฏมีพีดเล็กๆ เกิดขึ้นระหว่างตำแหน่งทั้งสอง แสดงว่าหมู่คาร์บอนิลใน P(LLA-co-CL) มีสิ่งแวดล้อมที่เปลี่ยนไป จากเดิม เกิดการเรียงต่อสลับกันของโมโนเมอร์ทั้งสอง เช่น ที่ตำแหน่ง 172.8 ppm ซึ่งใกล้กับพีด หมู่คาร์บอนิลของ PCL (173.5 ppm) แสดงว่ามี L-lactide unit มาเรียงต่อกับ caprolactone unit (CCL) จึงทำให้พีดที่ตำแหน่งนี้เปลี่ยนไปจากเดิม เช่นเดียวกับที่ปรากฏในตำแหน่งอื่นๆ ใน ตาราง 4.11 ดังนั้นการเรียงต่อกันของโมโนเมอร์ทั้งสองจึงเป็นแบบสุ่ม (random)

4.3.3 เจล เพอร์มิเอชัน โครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography ; GPC)

เทคนิค GPC เป็นเทคนิคที่ใช้แยกและตรวจสอบสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 10^6 รวมทั้งศึกษาการกระจายของมวลโมเลกุลอย่างมีประสิทธิภาพ [36] โดยใช้หลักการของ molecular sieving เครื่องมือจะประกอบด้วยคอลัมน์ที่บรรจุเจล ซึ่งมักจะเป็นพอลิस्टาไรีนแบบร่างแห อิ่มตัวด้วยตัวทำละลาย ทำให้เกิดมีช่องว่างภายในที่สามารถเก็บกักโมเลกุลของพอลิเมอร์ขนาดต่างๆ ที่ผ่านคอลัมน์ได้ต่างกัน เมื่อสารละลายพอลิเมอร์ถูกปล่อยผ่านคอลัมน์ลงไป โมเลกุลสามารถซึมผ่านเข้าไปภายในเจล แต่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์และขนาดของช่องว่างภายในเจล ถ้าขนาดโมเลกุลใหญ่จะมีการซึมผ่านเจลได้น้อย และออกจากคอลัมน์ได้เร็ว โมเลกุลเล็กจะถูกกักเก็บในเจลได้มากกว่า จึงผ่านคอลัมน์ออกมาได้ช้า ดังนั้นทำให้สามารถแยกโมเลกุลขนาดต่างๆ ออกจากกันได้

การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของ P(LLA-co-CL) 8 : 2 ใช้ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และใช้คอลัมน์มาตรฐานพอลิस्टาไรีน ผลการทดลองดังรูป 4.16

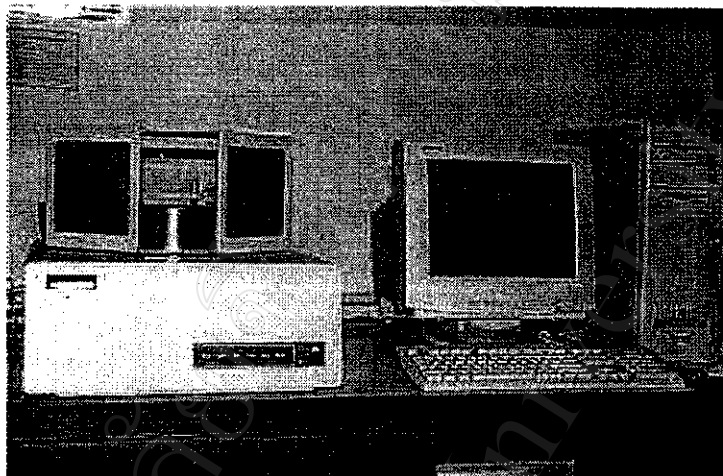


รูป 4.16 GPC โครมาโตแกรมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2

ตาราง 4.12 น้ำหนักโมเลกุลจาก GPC โครมาโตแกรมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2

Sample	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_v$	Polydispersity
P(LLA-co-CL) 8 : 2	14363	31670	54324	27178	2.20

4.3.4 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry ; DSC)



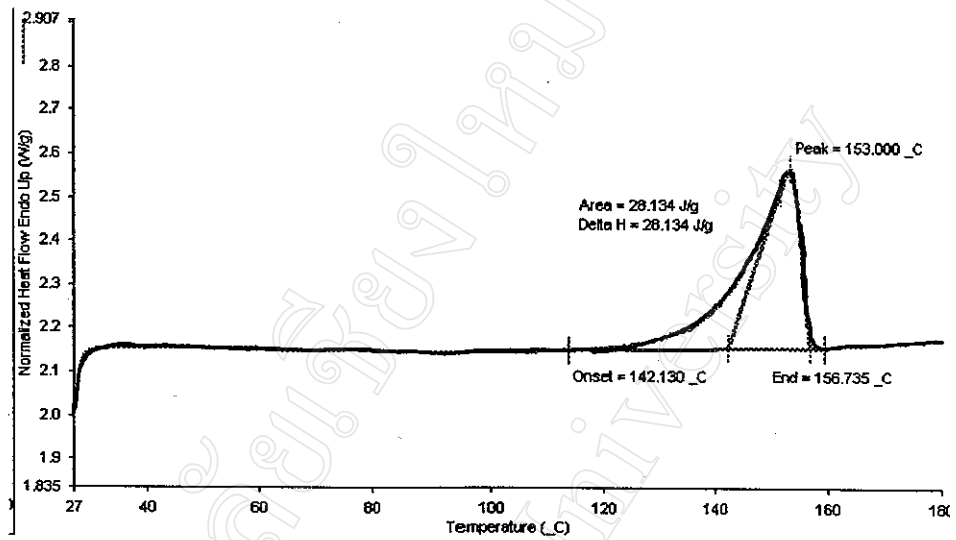
รูป 4.17 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (DSC)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ P(LLA-co-CL) 8 : 2 ทำโดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (DSC) ดังแสดงในรูป 4.17

พอลิเมอร์ที่นำมาวิเคราะห์มีน้ำหนัก 3-5 มิลลิกรัม ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ใส่ใน Aluminium pan ข้อมูลในการวิเคราะห์ตัวอย่างมีดังนี้ [37]

T final	250 °C
T start	20 °C
Scanning rate	10 °C/min
Y range	40 mW
Sample weight	3-5 mg (Aluminium pan)
Baseline status	yes
Load Temp.	25 °C
N ₂ (High Purity) flow rate	20 psi

DSC เทอร์โมแกรมแสดงในรูป 4.18



รูป 4.18 DSC เทอร์โมแกรมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2

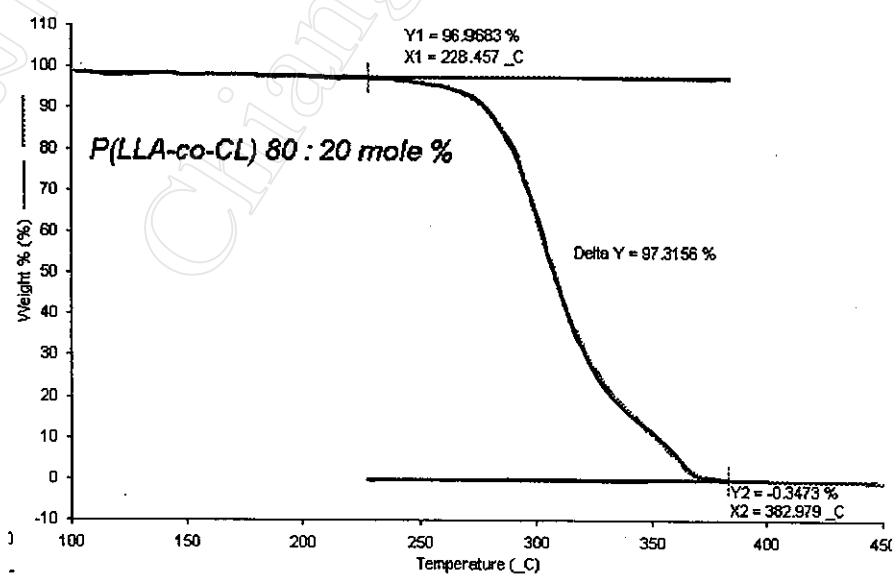
DSC เทอร์โมแกรมแสดงให้เห็นอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature ; T_m) อยู่ในช่วง 117-157 องศาเซลเซียส โดยพีคอยู่ที่ 153 องศาเซลเซียส

4.3.5 เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry ; TG)

การวิเคราะห์ตัวอย่าง P(LLA-co-CL) 8 : 2 ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก แอนนาไลเซอร์ (TGA) มีวิธีเตรียมตัวอย่างโดยตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ใส่ใน platinum pan และชั่งน้ำหนักโดยตรงจากเครื่อง TGA ข้อมูลในการวิเคราะห์ตัวอย่างมีดังนี้ [38]

T final	400 °C
T start	50 °C
Scanning rate	20 °C/min
Y range	100
Sample weight	3-5 mg (ชั่งโดยตรงจากเครื่อง ใช้ Platinum pan)
Load Temp.	50 °C
Go to temp. rate	200 °C/min
N ₂ (High purity) flow rate	20 psi

TG เทอร์โมแกรมแสดงดังรูป 4.19



รูป 4.19 TG เทอร์โมแกรมของ P(LLA-co-CL) 8 : 2

จาก TG เทอร์โมแกรมพบว่าอุณหภูมิสลายตัวของพอลิเมอร์ เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 228.46 องศาเซลเซียส และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิ 382.98 องศาเซลเซียส

4.4 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ L-lactide และ ϵ -caprolactone โดยวิธีบีบอัดพอลิเมอร์ โรเซชัน ได้โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม โดยมีอัตราส่วนของโมโนเมอร์ทั้งสองเท่ากับ 81.88 : 18.12 โมลเปอร์เซ็นต์ และมี $\overline{M}_n = 14363$, $\overline{M}_w = 31670$ และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) เท่ากับ 2.20 น้ำหนักโมเลกุลที่ได้มีค่าสูงเหมาะสมสำหรับผลิตเป็นเส้นใยได้

การศึกษาเทคนิคทางความร้อนโดยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริเมตรี (DSC) และ เทอร์โมกราวิเมตรี (TG) ของโคพอลิเมอร์แบบสุ่มของ L-lactide และ ϵ -caprolactone 8 : 2 พบว่ามีอุณหภูมิหลอมตัว (T_m) ประมาณ 153 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิสลายตัว (T_d) เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 228.46 องศาเซลเซียส ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเป็นข้อมูลที่ต้องใช้เพื่อผลิตเส้นใย โดยอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการปั่นแบบหลอมจะต้องสูงกว่า T_m ประมาณ 10 องศาเซลเซียส และต่ำกว่า T_d ประมาณ 50 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการสลายตัวของพอลิเมอร์ขณะอยู่ในกระบวนการผลิตเส้นใย