

## บทที่ 4

### สารเคมี อุปกรณ์ และการทดลอง

#### 4.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตารางที่ 4.1

ตาราง 4.1 ชื่อสาร หน้าที่ ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิตสารเคมี

| ชื่อสารเคมี                                          | หน้าที่          | ความบริสุทธิ์                | บริษัทผู้ผลิต |
|------------------------------------------------------|------------------|------------------------------|---------------|
| แอล (+) - แลคติก แอซิด<br>(L(+)-Lactic acid)         | มอนอเมอร์        | 90%                          | Fluka AG      |
| พอลิแคโปรแลคโตน<br>(Polycaprolactone)                | พอลิเมอร์        | เกรดสำหรับ<br>ห้องปฏิบัติการ | Fluka AG      |
| แอนติโมนีไตรออกไซด์<br>(Antimony trioxide)           | ตัวเร่งปฏิกิริยา | เกรดสำหรับ<br>ห้องปฏิบัติการ | Fluka AG      |
| สแตนนัส ออกโตเอต<br>(Stannous octoate)               | ตัวริเริ่ม       | 95%                          | Sigma         |
| กรดพารา-ทอลูอินซัลโฟนิก<br>(p-toluene sulfonic acid) | ตัวเร่งปฏิกิริยา | 99%                          | Fluka AG      |
| เอทิลอะซิเตต<br>(Ethyl acetate)                      | ตัวทำละลาย       | เกรดสำหรับ<br>การวิเคราะห์   | E. Merck      |
| นอร์มัล-เฮกเซน<br>(n-Hexane)                         | สารตกตะกอน       | เกรดสำหรับ<br>การวิเคราะห์   | E. Merck      |
| คลอโรฟอร์ม<br>(Chloroform)                           | ตัวทำละลาย       | เกรดสำหรับ<br>การวิเคราะห์   | E. Merck      |
| ไตรบิวทิล ทิน เมทอไซด์<br>(Tributyltin methoxide)    | ตัวเร่งปฏิกิริยา | 97%                          | Aldrich       |

ตาราง 4.1 (ต่อ)

| ชื่อสารเคมี                                                                 | หน้าที่        | ความบริสุทธิ์            | บริษัทผู้ผลิต |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------|---------------|
| เม็ดดูดความชื้น มีขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลาง 4 อังสตรอม (Molecular sieves 4 Å) | สารดูดความชื้น | เกรดสำหรับห้องปฏิบัติการ | Fluka AG      |
| แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride)                                          | สารดูดความชื้น | เกรดสำหรับห้องปฏิบัติการ | E. Merck      |

#### 4.2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติ และลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงไว้ในตาราง 4.2

ตาราง 4.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

| ชื่ออุปกรณ์และเครื่องมือ                                                 | บริษัท         | รุ่น           |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Infrared Spectrometer)                          | Jasco          | 810            |
| ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter)  | Perkin – Elmer | DSC 7          |
| เทอร์โมกราวิมิเตอร์ (Thermogravimetric Analyzer)                         | Perkin – Elmer | TGA 7          |
| โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโกปี ( $^1\text{H}$ -NMR Spectroscopy)       | Bruker         | DPX 300        |
| คาร์บอน-13 เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี ( $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy) | Bruker         | DPX 300        |
| เจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography)              | Waters         | 150 – CV       |
| ยูเบโลดส์ วิสโคมิเตอร์ (ubbelohde viscometer)                            | Schott-Gerate  | 531 00 Size 00 |

ตาราง 4.1 (ต่อ)

| ชื่ออุปกรณ์และเครื่องมือ                                                                                                                    | บริษัท        | รุ่น    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------|
| เครื่องวัดโคมิเตอร์ระบบอัตโนมัติ พร้อม<br>เครื่องพิมพ์ข้อมูล (Automatic viscosity<br>Measuring system and Measuring<br>system Data printer) | Schott-Gerate | AVS 300 |

รายละเอียดของเครื่องมือที่ใช้ในการหาสมบัติและลักษณะเฉพาะพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ มีดังต่อไปนี้

#### 4.2.1 อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี [49]

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared Spectroscopy; IR) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์พิสูจน์และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร เช่น การหาหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏออกมาที่ความถี่ในอินฟราเรดสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันต่างกัน มีการดูดกลืนรังสีในช่วงคลื่นต่างกัน ในการทดลองนี้ใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ของ Jasco รุ่น FT-IR 810 ในการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของสารต่างๆ ทำโดยการนำพอลิเมอร์ที่ต้องการทดสอบด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี มาบดให้เป็นผงละเอียดอบที่อุณหภูมิ 50 °C ในตู้อบสูญญากาศ เพื่อไล่ความชื้นจนน้ำหนักคงที่ แล้วนำไปละลายในคลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสม เพื่อทำการเคลือบบนเซลล์ตั้งทิ้งจนคลอโรฟอร์มระเหยแล้วจึงวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

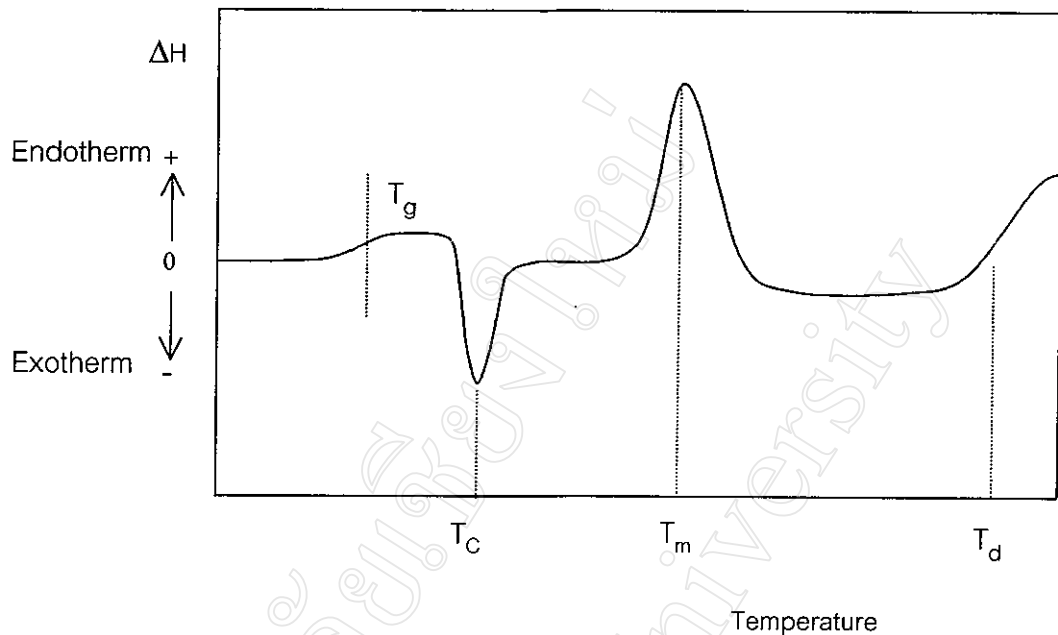
4.2.2 การวิเคราะห์ทางความร้อน เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนที่นิยมใช้มี 2 เทคนิค คือ ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรีและเทอร์โมกราวิเมตรี

##### 4.2.2.1 ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมตรี [50, 51]

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ Perkin-Elmer DSC 7 เป็นเทคนิคที่วัดความแตกต่างของพลังงานที่ให้แก่สารที่สังเคราะห์เทียบกับสารมาตรฐาน โดยที่สารมาตรฐานต้องเฉื่อยต่อความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดลอง

DSC เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย สำหรับการวัดค่าการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (heat flow) ที่ให้กับสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic

reaction) ส่วนค่าการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ออกจากสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนใดๆ ที่เกี่ยวข้องกับการดูดความร้อน หรือการปลดปล่อยความร้อน สามารถศึกษาได้ดังเช่น ค่า  $T_g$  เป็นค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature) ค่า  $T_c$  เป็นอุณหภูมิที่พอลิเมอร์ส่วนที่เป็นอสัณฐานเกิดเป็นผลึก (crystalline temperature) ค่า  $T_m$  เป็นอุณหภูมิหลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature) และ  $T_d$  เป็นอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการสลายตัว (degradation temperature) ส่วนใหญ่พอลิเมอร์มีโครงสร้างกิ่งผลึกคือมีลักษณะส่วนที่เป็นอสัณฐานปะปนอยู่กับส่วนที่เป็นผลึก ดังนั้นในขณะที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน ผลลัพธ์ที่ได้ปรากฏออกมาในรูปของ baseline แต่เมื่อเกิดมีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้นไม่ว่าเป็นการดูดหรือคายความร้อน โดยปรากฏสัญญาณทางความร้อน คือ ถ้าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนปรากฏสัญญาณทางความร้อนเป็นในเชิงบวก ซึ่งเป็นการเพิ่มความร้อนให้กับพอลิเมอร์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงจุดแรก คือ จุด  $T_g$  เนื่องจากพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสถานะของแข็งคล้ายแก้ว (glassy state) ไปเป็นสถานะคล้ายยาง (rubber state) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเรื่อยๆ ในพอลิเมอร์บางตัวมีการจัดเรียงตัวใหม่เกิดเป็นผลึก ณ จุด  $T_c$  เป็นปฏิกิริยาคายพลังงานปรากฏสัญญาณทางความร้อนในเชิงลบ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจนถึงจุด  $T_m$  พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นผลึกเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวหนืด เมื่ออยู่ในสถานะหลอมเหลว (melt state) และถ้ามีการให้อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก ทำให้เกิด  $T_d$  ขึ้นได้ ส่งผลให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัว แต่ในพอลิเมอร์บางชนิดอาจสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ไม่ครบทุกขั้นตอน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเป็นอสัณฐานหรือความเป็นผลึกของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ผลการวัดค่าที่ได้แสดงออกมาในรูปกราฟระหว่างพลังงานที่สารดูดเข้าหรือคายออกมาจากสารตัวอย่าง กับอุณหภูมิที่ให้ เรียกว่า **เทอร์โมแกรม** ดังรูป 4.1 เป็นเทอร์โมแกรม DSC ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการบันทึกเชิงปริมาณของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เข้าหรือออกจากสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นการทำให้สารนั้นมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิของสารอ้างอิงโดยพื้นที่ใต้ฟีกเป็นสัดส่วนโดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงความร้อน ถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่สารดูดเข้าไปหรือความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion หรือ  $\Delta H_f$ ) เนื่องจากความร้อนของการหลอมเหลวเป็นสัดส่วนโดยตรงกับเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก แต่ถ้าการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่สารคายออกมาหรือ  $\Delta H_c$  เป็นความร้อนที่ทำให้เกิดผลึก ดูได้จากพื้นที่ใต้ฟีกที่อยู่บนและล่างเส้น baseline ตามลำดับ



รูป 4.1 เทอร์โมแกรมโดยทั่วไปของ DSC

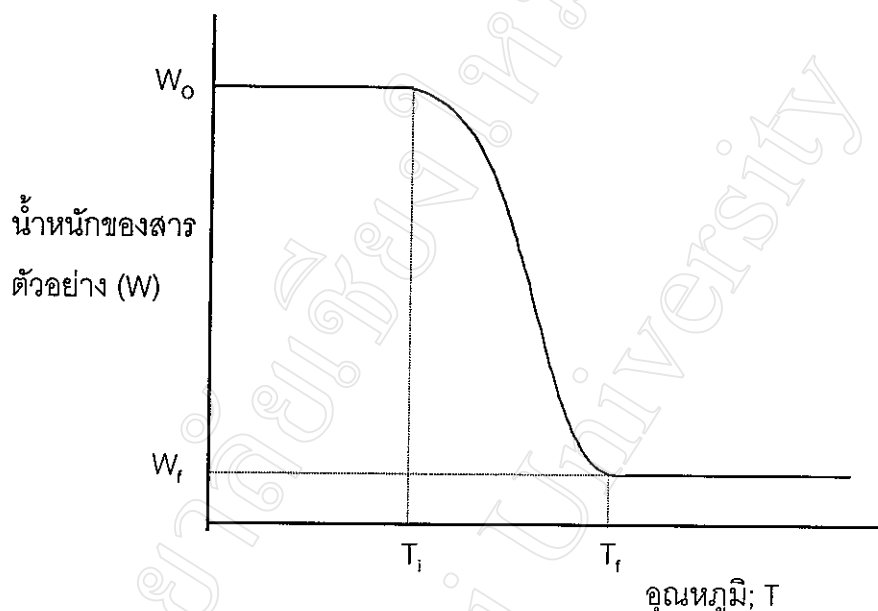
#### 4.2.2.2 เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี [52, 53]

ในการทดลองได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีต่างๆ แล้วทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับ poly(L-lactic acid) และ polycaprolactone ที่ยังไม่เบลนด์ โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า thermogravimetric analyzer ของบริษัท Perkin-Elmer รุ่น TGA 7 เป็นวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเทียบกับอุณหภูมิ โดยกำหนดให้มีอัตราการให้ความร้อนคงที่และการวิเคราะห์ทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เช่น ก๊าซไนโตรเจน เพื่อกำจัดไอของสารและก๊าซออกซิเจนที่เกิดจากการสลายตัวออกจากระบบ โดยนำมาวิเคราะห์ต้องบดให้เป็นผงและอบที่อุณหภูมิ 50 °C ภายใต้บรรยากาศของสุญญากาศจนน้ำหนักคงที่ เพื่อระเหยน้ำออกจากพอลิเมอร์ก่อนนำไปทดสอบ

โดยทั่วไปเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี จะสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. Isothermal thermogravimetry วิธีการนี้ใช้ในการศึกษาสมบัติของโพลิเมอร์ละลายทางด้านความเสถียรต่อความร้อน (thermal stability) ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างที่สัมพันธ์กับเวลาที่เพิ่มขึ้นในขณะที่ทำการควบคุมให้อุณหภูมิคงที่
2. Non-isothermal thermogravimetry หรืออาจเรียกว่า ไดนามิก เทอร์โมกราวิเมตรี (Dynamic thermogravimetry) เป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารต่อการเพิ่มขึ้นของเวลาและอุณหภูมิ ในขณะที่ควบคุมอัตราการเพิ่มความร้อนนั้นคงที่

ในการศึกษาสมบัติของโพลิเมอร์ละลายทางด้านการเสถียรต่อความร้อน โดยใช้ไดนามิก เทอร์โมกราวิเมตรีเครื่องมือการใช้ Stanton Termobalance (Model TR-1) ได้กราฟ TG ดังนี้



รูป 4.2 ความเสถียรทางความร้อน โดยใช้ไดนามิก เทอร์โมกราวิเมตรีของพอลิเมอร์

จากรูป 4.2 ตัวแปรที่อยู่ในกราฟมีความหมายดังนี้คือ  $W_0$  เป็นน้ำหนักเริ่มต้นของสารตัวอย่าง  $W_r$  เป็นน้ำหนักสุดท้ายของสารตัวอย่าง  $T_i$  เป็นอุณหภูมิที่เริ่มสูญเสียน้ำหนักและ  $T_r$  เป็นอุณหภูมิหลังการสูญเสียน้ำหนัก โดยการสูญเสียน้ำหนักอยู่ในช่วง  $T_i \rightarrow T_r$  ซึ่งกราฟ TG ที่ได้นอกจากจะบอกถึงความเสถียรของโพลิเมอร์ต่อความร้อนแล้วยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับสถานะในกระบวนการผลิตของโพลิเมอร์ได้อีกด้วย ซึ่งช่วงอุณหภูมิระหว่างการหลอมเหลวแบบสมบูรณ์ของโพลิเมอร์ละลาย (ผลที่ได้จากเครื่อง DSC) กับการเริ่มต้นของการสลายตัวโดยความร้อน (ผลที่ได้จากเครื่อง TG) แสดงถึงช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการผลิต (processing range) ของโพลิเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต เช่น melt spinning โดยปกติอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการผลิตเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าช่วงอุณหภูมิหลอมเหลว โดยที่ จะสูงกว่าจนมากพอที่สามารถลดความหนืดในการหลอมของพอลิเมอร์ได้ แต่ต้องเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิที่พอลิเมอร์เริ่มมีการสูญเสียน้ำหนัก เพื่อไม่ให้เกิดการสูญเสียสมบัติของพอลิเมอร์เนื่องจากการสลายตัวโดยความร้อนต่อตัวอย่างพอลิเมอร์ในกระบวนการผลิต

#### 4.2.3 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี [54, 55]

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี หรือมีชื่อย่อว่า "NMR" เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก ซึ่งเทคนิค NMR มีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์หรือพอลิเมอร์ และยังสามารถนำมาใช้ในการหาปริมาณวิเคราะห์ได้อีกด้วย เช่น สามารถศึกษาหาสัดส่วนของพอลิเมอร์การกระจายตัวของมอนอเมอร์ เป็นต้น ในการศึกษาพอลิเมอร์แสดงออกในรูปเส้นของสเปกตรัมและแยกเส้นสเปกตรัมของแต่ละส่วนของพอลิเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ NMR ที่ใช้ในปัจจุบันมี 2 ชนิด คือ โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ ( $^1\text{H}$ -NMR) และคาร์บอน 13-เอ็นเอ็มอาร์ ( $^{13}\text{C}$ -NMR) ซึ่ง  $^1\text{H}$ -NMR จะใช้ได้เฉพาะพวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรือพวกที่มีสายโซ่สั้นเช่น พอลิเมอร์หรือสารประกอบอินทรีย์ สามารถใช้  $^1\text{H}$ -NMR อาจใช้ที่ความถี่ต่ำหรือที่อุณหภูมิต่ำได้พิกที่ได้แหลมคมชัด แต่ในกรณีของสารหรือสารประกอบพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง หรือมีสายโซ่โมเลกุลยาว ถ้าใช้  $^1\text{H}$ -NMR ที่ความถี่และอุณหภูมิต่ำจะได้พิกที่กว้าง หรืออาจเกิดการคัปปลิง (coupling) จึงมีการปรับปรุงโดยการเพิ่มอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสนามแม่เหล็กเพิ่มมากขึ้น ซึ่งมีหลายขนาดตั้งแต่ 60, 100, 300 MHz ทำให้การวิเคราะห์ถูกต้องมากยิ่งขึ้นแต่ราคาเครื่องก็แพงขึ้นตามด้วยอย่างมาก ดังนั้นถ้าเป็นสารหรือสารประกอบพอลิเมอร์ควรจะเปลี่ยนไปใช้  $^{13}\text{C}$ -NMR แทน สามารถวิเคราะห์ให้ผลดีกว่า

หลังจากได้ผลมาแล้วต้องทำการวิเคราะห์ NMR สเปกตรัม ตัวอย่างการวิเคราะห์  $^1\text{H}$ -NMR คือ ดูค่า chemical shift ว่าโปรตอนเกาะอยู่ที่คาร์บอนหมู่ใด และมีค่า integrating เพื่อหาจำนวนของโปรตอนของพิกแต่ละกลุ่ม ดูลักษณะของพิกว่าเป็นโปรตอนชนิดใด และหา peak splitting เพื่อดูจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง

#### 4.2.4 เจล เพอร์มิเอชัน โครมาโทกราฟี [56]

เทคนิค GPC เป็น size exclusion chromatography โดยเป็นเทคนิคที่ใช้แยกและตรวจหาสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจนถึง  $10^6$  เช่น สารพอลิเมอร์ต่างๆ เส้นใยและเรซิน พอลิเมอร์โมเช็ด การแยกและวิเคราะห์หาขนาดและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยผ่านสารละลายพอลิเมอร์ลงในคอลัมน์ที่บรรจุด้วยอนุภาคที่เป็นรูพรุน ซึ่งมีทั้งที่เป็นเจลอ่อนนุ่ม หรืออาจจะแข็งมากหรือค่อนข้างแข็ง ตัวอย่างเช่น polyvinyl acetate หรือ polystyrene เป็นเจลที่ค่อนข้างแข็งเพราะมีลักษณะเป็นโครงสร้างร่างแห เป็นสามมิติ หรือ

อาจใช้เมล็ดซิลิกาที่มีรูพรุน อัตราเร็วของการเคลื่อนที่ของอนุภาคพอลิเมอร์ ขึ้นอยู่กับขนาด น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์กับสารที่อยู่ในคอลัมน์ ความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของ สารละลายพอลิเมอร์ จึงมีผลทำให้เกิดการแยกขนาดของสารประกอบที่ได้รับการวัดส่วนต่างๆ ที่ผ่านออกมาจากคอลัมน์ โดยพอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก สามารถแพร่ผ่านเข้าไปในรู ของอนุภาคที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ที่มีขนาดเล็กนั้นได้ทำให้เคลื่อนที่ออกมาช้า ส่วนโมเลกุลที่มี ขนาดกึ่งกลางไม่ใหญ่มากนัก จะแพร่ผ่านได้เฉพาะบางส่วนของรูและจะถูกกีดกันจากรูที่เล็ก กว่าโมเลกุล สำหรับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มากจะถูกกีดกันออกไป โดยไม่สามารถแพร่เข้าไป ในรูพรุนได้ ดังนั้นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ จึงเดินทางเร็วมากและออกมาจากคอลัมน์เป็นพวก แรกและลดหลั่นตามขนาดของโมเลกุลที่เล็กลง โดยโมเลกุลขนาดเล็กจะออกมาหลังสุด

#### 4.2.5 การหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ผสม [57-60]

การหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ผสม เมื่อพอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลาย ที่เหมาะสม แล้วจะเกิดแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับโมเลกุลของตัวทำละลาย ทำให้สายโซ่ พอลิเมอร์มีจัดเรียงตัวในรูปแบบต่างๆ กันไป ขึ้นอยู่กับแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัว ทำละลายแต่ละคู่ ถ้าพอลิเมอร์กับตัวทำละลายมีแรงกระทำสูง สายโซ่ของพอลิเมอร์ยืดออก มาเป็นเส้น แต่ถ้ามีแรงกระทำน้อยพอลิเมอร์จะขดรวมกันเป็นกลุ่มก้อน เรียกลักษณะนี้ว่า ทรงกลม (sphere) ส่วนพอลิเมอร์กับตัวทำละลายที่มีแรงกระทำปานกลางมีลักษณะขดรวม กันเป็นกลุ่มอย่างหลวมๆ ไม่เป็นระเบียบมีลักษณะเป็น แรนดอม คอยด์ (random coil) [57]

เมื่อตัวทำละลายเปลี่ยนไป ส่งผลทำให้รูปร่างของพอลิเมอร์เปลี่ยน นอกจากแรง กระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย จะทำให้พอลิเมอร์มีรูปร่างต่างกันแล้วยังทำให้สาร ละลายพอลิเมอร์มีความหนืดมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ เพราะพอลิเมอร์มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เมื่อตัวทำละลายเข้าไปล้อมรอบทำให้มีขนาดอยู่ในช่วง ของคอลลอยด์ จึงทำให้เกิดความหนืดสูงขึ้น แรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายที่มี ตัวทำละลายอยู่รอบคล้ายทรงกลมเรียก ทรงกลมของแรงกระทำ (sphere of interaction)

$$\text{จะได้ว่า } \eta > \eta_0$$

เมื่อ  $\eta$  คือ ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

$\eta_0$  คือ ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิเดียวกัน

ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลายธรรมชาติของตัวทำละลาย ชนิดและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลและความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์มีค่ามากขึ้น จะทำให้ความหนืดมีค่ามากขึ้น แต่ในทางตรงข้ามถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความหนืดจะมีค่าลดลง

เครื่องมือสำหรับวัดค่าความหนืดเรียกว่า “วิสโคมิเตอร์” มีอยู่ 2 แบบคือ ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ (ostwald viscometer) และยูเบโลห์ดี วิสโคมิเตอร์ (ubbelohde viscometer) ซึ่งวิสโคมิเตอร์ทั้งสองแบบนี้มีหลักการที่คล้ายคลึงกัน โดยทำการวัดเวลาในการไหลของตัวทำละลายกับสารละลายพอลิเมอร์ผสม แต่จะมีความแตกต่างกันตรงที่วิสโคมิเตอร์แบบยูเบโลห์ดีที่สามารถทำการเจือจางความเข้มข้นของสารละลายได้ภายในวิสโคมิเตอร์

ในงานวิจัยเลือกใช้วิสโคมิเตอร์แบบยูเบโลห์ดี เพื่อทำการวัดเวลาของการไหลของตัวทำละลายกับสารละลาย แล้วนำไปหาความหนืด ดังการคำนวณต่อไปนี้

การคำนวณหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์

ความหนืดของตัวทำละลาย ( $\eta_0$ ) ได้จาก

$$\begin{aligned}\eta_0 &= A\rho_0 t_0 - B\rho_0/t_0 \\ &= A\rho_0 t_0 (1 - B/At_0^2)\end{aligned}$$

ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ ( $\eta$ ) ได้จาก

$$\begin{aligned}\eta &= A\rho t - B\rho/t \\ &= A\rho t (1 - B/At^2)\end{aligned}$$

โดยที่ A, B คือ ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์แต่ละอัน

$\rho_0$  คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์

$\rho$  คือ ความหนาแน่นของสารละลาย

t คือ เวลาในการไหลของสารละลาย

$t_0$  คือ เวลาในการไหลของตัวทำละลายบริสุทธิ์

ในการทดลองทำการเปรียบเทียบค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ต่อความหนืดของตัวทำละลายได้อัตราส่วนของ  $\eta/\eta_0$  เรียกว่า ความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity;  $\eta_r$ )

$$\eta_r = \eta/\eta_0$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{Apt(1-B/At^2)}{Ap_0t_0(1-B/At_0^2)} \quad (4.1)$$

และเนื่องจากความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์สูงกว่าความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ดังนั้นจะได้ว่าค่าของ  $\eta_r > 1$  เสมอ

ในการนำสมการ (4.1) มาใช้โดยมีสมมติฐานที่ช่วยในการคำนวณ 2 ข้อดังนี้คือ

#### สมมติฐานที่ 1

กรณีนี้ที่สารละลายพอลิเมอร์มีความเข้มข้นเจือจางมากๆ  $\leq 1\% \text{ w/v } (\leq 1 \text{ g/100 cm}^3 \text{ หรือ } \leq 1 \text{ g/dl})$  ถือได้ว่าความหนาแน่นของสารละลายมีค่าประมาณกันกับความหนาแน่นของตัวทำละลาย คือ  $(\rho \approx \rho_0)$

#### สมมติฐานที่ 2

เลือกใช้นาฬิกาวิสโคมิเตอร์ที่ให้ค่าเวลาในการไหล  $t$  และ  $t_0$  มากกว่า 100 วินาที โดยมีขนาดของวิสโคมิเตอร์ เช่น O, A, B, C, D, E, ... ซึ่งเส้นผ่านศูนย์กลางของหลอดคาปิลลารีเพิ่มขึ้นตามลำดับ ถ้าขนาดของวิสโคมิเตอร์ที่เลือกใช้นั้นมีขนาดเล็ก ใช้เวลาในการไหลนานเมื่อ  $t, t_0 > 100$  วินาที จึงทำให้เทอม  $B/At^2$  กับ  $B/At_0^2$  มีค่าต่ำจนสามารถตัดทิ้งได้ จะได้ว่า

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{Apt(1-B/At^2)}{Ap_0t_0(1-B/At_0^2)} = \frac{t}{t_0} \quad (4.2)$$

ถ้าพิจารณาเฉพาะค่าความหนืดของพอลิเมอร์ โดยไม่รวมกับตัวทำละลาย แล้วนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับค่าความหนืดของตัวทำละลาย จะได้ความสัมพันธ์ใหม่นี้เรียกว่า ความหนืดจำเพาะ (specific viscosity;  $\eta_{sp}$ )

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (4.3)$$

ค่า  $\eta_{sp}$  จะแปรเปลี่ยนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ โดยมีค่า  $\eta_{sp}$  เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น เมื่อต้องการค่าความหนืดของสารละลาย โดยไม่ขึ้นอยู่กับความ

เข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ สามารถทำได้โดยการนำค่า  $\eta_{sp}$  หารด้วยความเข้มข้น ( $\eta_{sp}/C$ ) จึงเรียกความสัมพันธ์ใหม่นี้ว่า ความหนืดรีดิวซ์ (reduced viscosity;  $\eta_{red}$ )

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_r - 1}{C} \quad (4.4)$$

เมื่อ  $C$  เป็นความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ มีหน่วยเป็น g/dl ซึ่งค่าความหนืดรีดิวซ์ยังสามารถเปลี่ยนค่าได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น แม้ว่าจะไม่มากก็ตาม ดังแสดงได้ในสมการของฮักกินส์ (Huggins equation)

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (4.5)$$

เมื่อ  $[\eta]$  เป็นค่าความหนืดอินทรินซิก มีหน่วยเป็น dl/g

นอกจากนี้ยังมีพารามิเตอร์ทางความหนืดอีกอย่างหนึ่ง คือ ความหนืดอินเฮียเรนต์ (inherent viscosity;  $\eta_{inh}$ )

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/C \quad (4.6)$$

ส่วนค่า  $\eta_{inh}$  ก็เช่นเดียวกันกับค่า  $\eta_{red}$  ที่จะแปรตามความเข้มข้น ดังแสดงในสมการของเครเมอร์ (Kraemer equation)

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/C = [\eta] + k''[\eta]^2 C \quad (4.7)$$

เมื่อ  $k'$  คือ ค่าคงที่ของฮักกินส์ (Huggins constant)

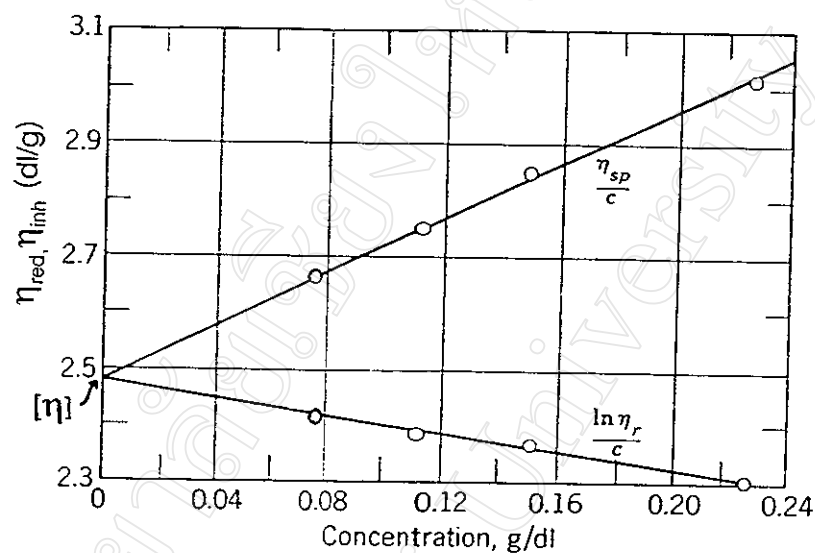
$k''$  คือ ค่าคงที่ของเครเมอร์ (Kraemer constant)

โดยในทางทฤษฎี จะมีค่าของ  $k' - k'' = 0.5$

จากสมการ (4.6) และ (4.7) ที่ความเข้มข้นต่ำมากๆ เทอมสุดท้ายของสมการทั้งสองมีค่าต่ำจนสามารถตัดทิ้งได้ นั่นคือ

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C = \lim_{C \rightarrow 0} (\ln \eta_r)/C \quad (4.8)$$

ค่า  $[\eta]$  หาได้จากจุดตัด (intercept) ที่  $C = 0$  ของการพล็อตกราฟระหว่าง  $\eta_{sp}/C$  กับ  $C$  และการพล็อตกราฟระหว่าง  $(\ln \eta_r)/C$  กับ  $C$  ดังแสดงในรูป 4.3



รูป 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\eta_{red}$  และ  $\eta_{inh}$  กับความเข้มข้น

จากสมการ (4.1)-(4.8) จึงได้สรุปความสัมพันธ์ของค่าความหนืดในเทอมต่างๆ [61] ไว้ดังตาราง 4.3

ตาราง 4.3 ความสัมพันธ์ของค่าความหนืดในเทอมต่าง ๆ [61]

| ชื่อสามัญ<br>(Common name) | ชื่อทางการ<br>(recommended name) | สัญลักษณ์และสมการแสดงค่า<br>(symbol and defining equation) |
|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Relative viscosity         | Viscosity ratio                  | $\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$                             |
| Specific viscosity         | -                                | $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$          |
| Reduce viscosity           | Viscosity number                 | $\eta_{red} = \eta_{sp}/C$                                 |
| Inherent viscosity         | Logarithmic viscosity number     | $\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/C$                              |
| Intrinsic viscosity        | Limiting viscosity number        | $[\eta] = (\eta_{sp}/C)_{C=0} = ((\ln \eta_r)/C)_{C=0}$    |

#### 4.3 การศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ [62]

Krigbaum และ Wall [63] ได้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ของความหนืดอินทรีนซิกที่มีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ในสภาวะของแข็งได้จากสมการ

$$\eta_{sp} = [\eta_1]C_1 + [\eta_2]C_2 + b_{11}C_1^2 + b_{22}C_2^2 + 2b_{12}C_1C_2 \quad (4.9)$$

เมื่อ  $\eta_{sp}$  คือ ความหนืดจำเพาะของสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$[\eta_1]$  คือ ค่าความหนืดอินทรีนซิกของส่วนประกอบที่ 1 ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$[\eta_2]$  คือ ค่าความหนืดอินทรีนซิกของส่วนประกอบที่ 2 ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$C_1$  คือ ความเข้มข้นของส่วนประกอบที่ 1 ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$C_2$  คือ ความเข้มข้นของส่วนประกอบที่ 2 ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$b_{12}$  คือ สัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างส่วนประกอบ 1, 2 ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$b_{11}$  และ  $b_{22}$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์แรงกระทำของส่วนประกอบที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม ค่า  $b_{11}$  และ  $b_{22}$  สามารถหาได้จากสมการ (4.10)

$$b_{ii} = k_i [\eta_i]^2 \quad (4.10)$$

โดย

$b_{ii}$  เป็นค่าสัมประสิทธิ์แรงกระทำของส่วนประกอบ  $i$  ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$[\eta_i]$  เป็นค่าความหนืดอินทรีนซิกของส่วนประกอบ  $i$  ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

ส่วน  $k_i$  เป็นค่าคงที่ของส่วนประกอบที่  $i$  ในสารละลายพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากค่าความชันจากการพล็อตกราฟของสมการของ Huggins [34] เป็นดังนี้

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta_i] + k_i [\eta_i]^2 C \quad (4.11)$$

Williamson และ Wright [64] ใช้ค่า  $b_{11}$  และ  $b_{22}$  ไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างส่วนประกอบ 1 และ 2 ( $b_{12}^*$ ) ได้หาความสัมพันธ์จากสมการ (4.12)

$$b_{12}^* = (b_{11} + b_{22}) / 2 \quad (4.12)$$

Krigbaum และ Wall [63] ได้นำค่า  $b_{11}$  และ  $b_{22}$  ไปแทนค่าในสมการ (4.9) ได้ค่าสัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองในที่นี้คือ ค่าสัมประสิทธิ์แรงกระทำที่ได้จากการทดลอง ( $b_{12}$ ) นำมาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากทฤษฎี ( $b_{12}^*$ ) เพื่อศึกษาหาลักษณะความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม ดูได้จากพารามิเตอร์ของ  $\Delta b$  โดยที่

$$\Delta b = (b_{12}) - (b_{12}^*) \quad (4.13)$$

ถ้าในระบบของสารละลายพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่า  $\Delta b$  เป็นลบ แสดงว่าพอลิเมอร์สองตัวนี้ผสมเข้ากันไม่ได้หรือผสมเข้ากันได้บางส่วน โดยมีแรงกระทำเป็นแรงผลักกระทำต่อกัน แต่ถ้าในระบบของสารละลายพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่า  $\Delta b$  มีค่าเป็นบวก แสดงว่าสามารถผสมเข้ากันได้ ในที่นี้จะได้ว่าอาจมีแรงกระทำต่อกัน ซึ่งเป็นแรงดึงดูดกระทำต่อกัน

#### 4.4 ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL

โดยทฤษฎีของ Flory-Huggins

การประยุกต์นำทฤษฎีของ Flory-Huggins [34] มาใช้เพื่อหาการลดลงของอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ซึ่งการทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ทางทฤษฎีในส่วนที่เป็นข้อสันนิษฐาน ทำได้โดยการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของการละลายและแรงกระทำของพอลิเมอร์ แต่ในส่วนที่เป็นผลึกสามารถทำได้โดยการคำนวณค่าจากทฤษฎีของ Flory-Huggins

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-RV_2}{\Delta H^0 V_1} \left[ \frac{\ln \phi_2}{x_2} + \left( \frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (4.14)$$

โดยที่

$T_m$  = จุดหลอมเหลวสมดุล (equilibrium melting point) ของพอลิเมอร์เบลนด์  
มีหน่วย; K

$T_m^0$  = จุดหลอมเหลวสมดุลของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึกของพอลิเมอร์ที่ยังคงเหลือ  
อยู่ในขณะทำการเบลนด์ (equilibrium melting point of the crystallisable  
homopolymer) มีหน่วย; K

$R$  = ค่าคงที่ของก๊าส

$\Delta H^\circ$  = ความร้อนในการระเหยของ 100% ของผลึก (heat of fusion for the 100% crystallisable component)

$V_1$  = ปริมาตรโมลาร์ของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน;  $\text{cm}^3/\text{mole}$

$V_2$  = ปริมาตรโมลาร์ของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึก;  $\text{cm}^3/\text{mole}$

$x_1$  = ดีกรีของพอลิเมอร์ไร้แขนของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน

$x_2$  = ดีกรีของพอลิเมอร์ไร้แขนของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึก

$\phi_1$  = สัดส่วนปริมาตรของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน

$\phi_2$  = สัดส่วนปริมาตรของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึก

$\chi_{12}$  = ค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins

เมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นกิ่งผลึก จึงจัดเทอมต่างๆ เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{\Delta H^\circ V_1}{RV_2} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} \right) + \frac{\ln \phi_2}{x_2} + \left( \frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) \phi_1 = -\chi_{12} \phi_1^2 \quad (4.15)$$

ซึ่งได้ค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins ( $\chi_{12}$ ) จากความชันที่ได้จากการพล็อตกราฟระหว่างเทอมทางซ้ายมือกับ  $\phi_1^2$  เทอมทางขวามือ ของสมการ (4.15)

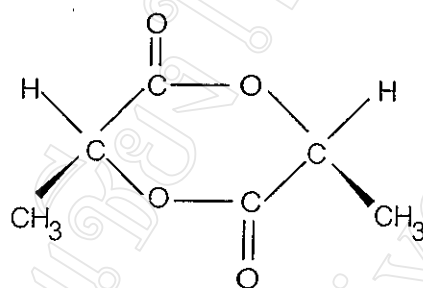
โดยการทำนายทางทฤษฎีของความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึก โดยใช้ทฤษฎี Flory-Huggins ถ้าค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins ( $\chi_{12}$ ) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จากเตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันมีค่าเป็นลบ แสดงว่าพอลิเมอร์เบลนด์คู่นั้น สามารถผสมเข้ากันได้ และเมื่อนำค่า  $\chi_{12}$  มาพล็อตกราฟ ถ้าเส้นกราฟที่ได้ผ่านจุดเริ่มต้น แสดงว่าการเบลนด์ไม่ขึ้นอยู่กับการสัดส่วน แต่ถ้าเส้นกราฟที่ได้ไม่ผ่านจุดเริ่มต้น แสดงว่าการเบลนด์ที่ได้ขึ้นอยู่กับการสัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์

#### 4.5 พอลิเมอร์ที่ใช้ในการทดลอง

พอลิเมอร์ที่ใช้ในการทดลองมี 2 ตัวคือ Poly(L-lactic acid) และ Polycaprolactone ในการทดลองนี้ได้เลือกพอลิเมอร์ชนิดพอลิ-แอลฟา-เอสเทอร์ (poly- $\alpha$ -ester) ทั้งนี้เพราะเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสแบบธรรมดาภายในร่างกายได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะไม่เป็นพิษต่อร่างกาย

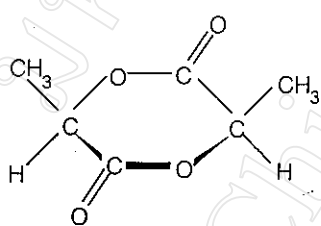
#### 4.5.1 Poly(L-lactic acid); PLLA [65-67]

มอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ poly(L-lactic acid) คือ dilactide ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้นี้อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า “polylactide” ซึ่งมอนอเมอร์ dilactide ประกอบด้วยโมเลกุลที่เป็นวงของ lactic acid 2 โมเลกุล โดยมีโครงสร้างทางเคมีดังนี้



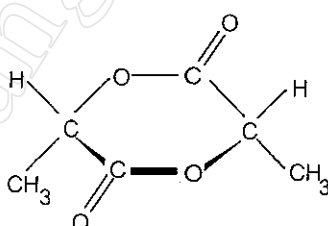
L-lactide

Dilactide มีสมบัติเป็น optical isomer ชนิดไชนิสม์ (enantiomer) นั่นคือสารที่มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่มีการจัดตัวของโมเลกุลแบบ 3 มิติ (configuration) ที่ต่างกัน จึงเป็นผลทำให้การหมุนแสงโพลาไรซ์แตกต่างกัน โดยที่ dilactide ตัวหนึ่งจะหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางขวา (+ หรือ dextrorotatory; (D)) และอีกตัวหนึ่งจะหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ไปทางซ้าย (- หรือ levorotatory; (L)) ในการเรียกชื่อ dilactide ทั้งสองตัวนี้โดยใช้ระบบ D, L ของ Rosanoff และ Fischer [68] ดังโครงสร้างต่อไปนี้



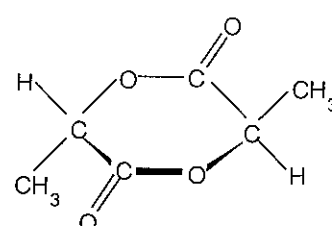
D-form หรือ

D-dilactide



L-form หรือ

L-dilactide



DL-form หรือ

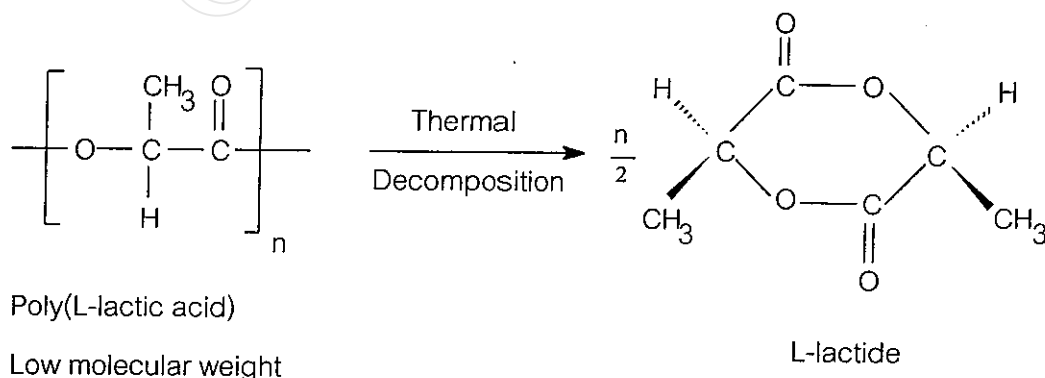
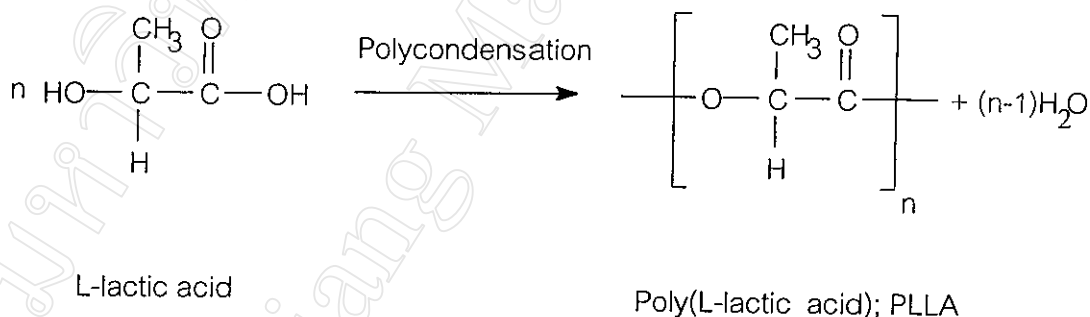
DL-dilactide

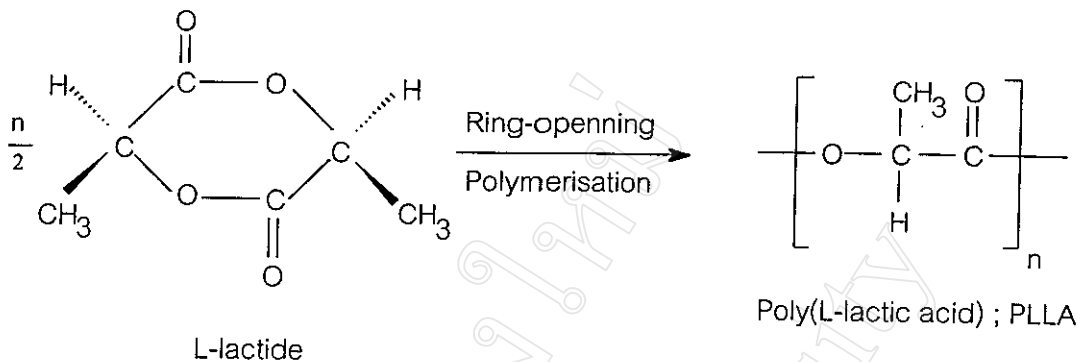
ทั้ง L-dilactide และ D-dilactide เป็น mirror image ซึ่งกันและกัน มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเหมือนกัน เช่น จุดหลอมเหลว จุดเดือด ไดโพลโมเมนต์ ความสามารถในการละลาย ยกเว้นความสามารถในการหมุนระนาบแสงโพลาไรซ์ที่มีความแตกต่างกันเท่านั้น ถ้านำคู่อิชนิสม์ผสมด้วยปริมาณที่เท่ากัน จะได้ราซีมิก มิกซ์เจอร์ (racemic mixture) ของมอนอเมอร์ dilactide

Poly(L-lactic acid) ที่นิยมเอามาทำเป็นแมทริกซ์จ่ายยา จะอยู่ในรูปของ P(DL-LA) และ PLLA แต่ไม่พบว่าใช้พวก PDLA ทั้งนี้อาจเป็นเพราะพวก D-form ไม่สามารถเกิดเมตาโบไลซ์ (metabolise) ได้ภายในร่างกายมนุษย์ พอลิเมอร์พวก P(DL-LA) มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) อย่างเดียว ส่วน PLLA มีลักษณะของอสัณฐานปะปนกับลักษณะของผลึก เรียกลักษณะเช่นนี้ว่า กึ่งผลึก (semi-crystalline)

#### 4.5.1.1 การสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) [69-70]

ในการทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid); PLLA ทำพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerisation) ของ L-lactide โดยการใช้สแตนนัส ออกโตเอต (stannous octoate) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

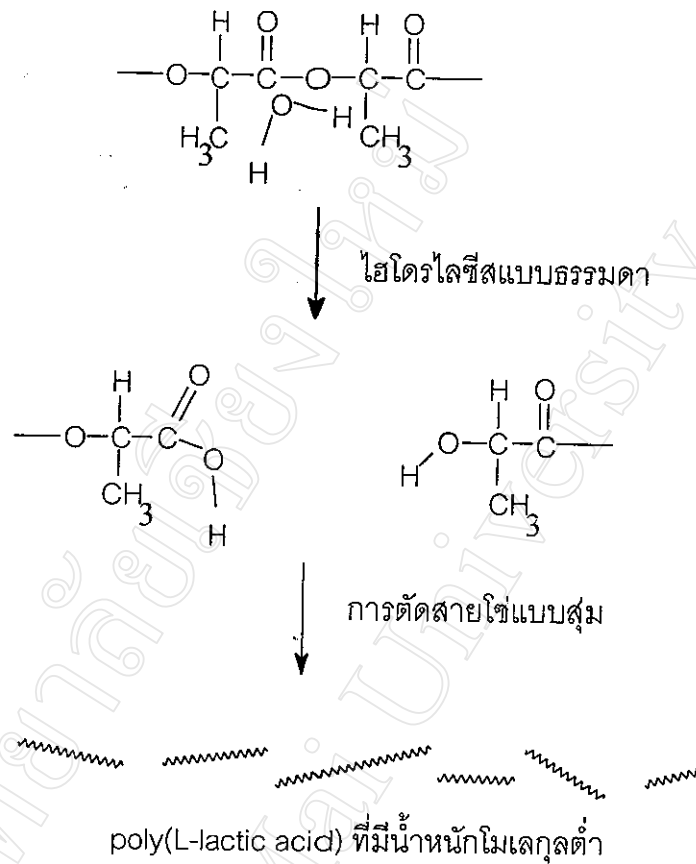




ในการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) มีรายละเอียดดังต่อไปนี้ โดยเริ่มต้นจากการสังเคราะห์ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของ L-lactic acid โดยใช้กรดพารา-โทลูอินซัลโฟนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อุณหภูมิในการพอลิเมอไรส์ที่ 160 °C เพื่อกำจัดน้ำจนหมด จากนั้นทำการสลายตัวด้วยความร้อนในขั้นตอนที่สอง โดยใช้สารแอนติโมนีไตรออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การสลายตัวที่อุณหภูมิ 220-250 °C ได้ผลึกของ L-lactide แล้วทำการละลายและตกตะกอนใหม่ในสารละลายเอทิลอะซิเตต 2-3 ครั้ง กรองตะกอน แล้วนำตะกอนที่ได้อบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ หลังจากนั้นทำพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ L-lactide ในขั้นตอนที่สาม โดยใช้สแตนนัสออกไซด์เป็นตัวยเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมมอนอเมอร์ L-lactide ใน glove box ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน แล้วนำมาทำการพอลิเมอไรส์ที่อุณหภูมิคงที่ไว้ที่ 140 °C ใช้เวลา 24 ชั่วโมง ได้ poly(L-lactic acid) เป็นของแข็ง นำไปละลายในคลอโรฟอร์ม แล้วทำการตกตะกอนด้วยนอร์มัล-เฮกเซนได้ตะกอน poly(L-lactic acid) หลังจากนั้นกรองตะกอน แล้วนำไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ

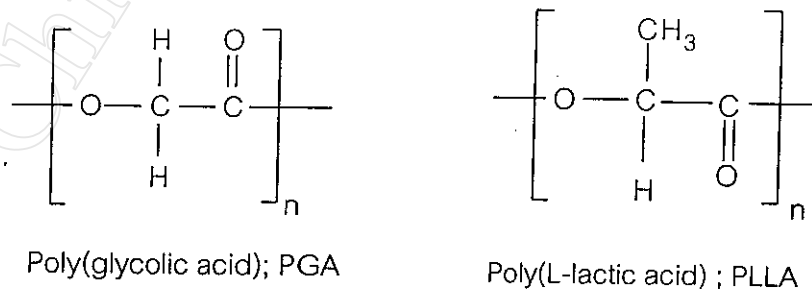
#### 4.5.1.2 สมบัติของ Poly(L-lactic acid) [65, 67, 71]

poly(L-lactic acid) มีสมบัติต่างๆ ดังเช่น อุณหภูมิหลอมตัวของผลึก;  $T_m \approx 180^\circ\text{C}$  อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว;  $T_g \approx 60^\circ\text{C}$  ส่วนการละลายของ poly(L-lactic acid) จะสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้เพียงเล็กน้อย แต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะสารพวกที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น คลอโรฟอร์ม และสารละลายไตรคลอโรเอทิลีน เป็นต้น ส่วนน้ำหนักโมเลกุลของ poly(L-lactic acid) ที่นำมาประยุกต์ใช้มีตั้งแต่  $10^3$  ถึง  $10^5$  ซึ่ง poly(L-lactic acid) มีสมบัติเป็นพอลิเอสเทอร์ที่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพโดยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสแบบธรรมดาแสดงดังรูป 4.4



รูป 4.4 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบธรรมดาของ poly(L-lactic acid)

เมื่อเริ่มทำการสังเคราะห์ Poly(glycolic acid); PGA มีชื่อทางการค้าว่า "DEXON" ซึ่ง PGA เป็นพอลิเมอร์ตัวแรกที่ถูกคิดค้นในการทำไหมละลายสำหรับนำไปใช้เป็นโครงยึดชั่วคราว มีสูตรโครงสร้างเป็น

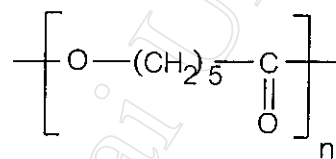


จากสูตรโครงสร้างของ PGA ที่ทำการเปรียบเทียบกับ PLLA ได้ว่าถ้าทำการเปลี่ยนจากไฮโดรเจนอะตอม (H) ไปเป็นหมู่เมทิล (CH<sub>3</sub>) ทำให้มีสมบัติชอบน้ำและเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกลดลง แต่ PLLA มีความยืดหยุ่นต่ำ จึงทำการเบลนด์กับ polycaprolactone ซึ่งมีหมู่เมทิลในสายโซ่ที่จะสามารถเพิ่มความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ได้

#### 4.5.2 Polycaprolactone [47, 73-74]

polycaprolactone เป็นพอลิเมอร์ที่รู้จักกันทั่วไป ที่นำมาใช้งานกันมาก จึงได้มีวิธีการสังเคราะห์ polycaprolactone หลายวิธี ดังเช่น พอลิเมอไรเซชันแบบอียนลบ (anionic polymerisation) พอลิเมอไรเซชันแบบอียนบวก (cationic polymerisation) พอลิเมอไรเซชันแบบโคออร์ดิเนชัน (coordination polymerisation) และพอลิเมอไรเซชันแบบแรดิคัล (radical polymerisation)

Polycaprolactone เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวได้เองทางชีวภาพ สามารถทำให้เกิดการสลายตัวได้ด้วยจุลินทรีย์ (microorganisms) ในสิ่งแวดล้อม โดยใช้ระยะเวลาในการสลายตัวทางชีวภาพประมาณ 1 ปี สูตรโครงสร้างทางเคมี polycaprolactone มีดังนี้



Polycaprolactone; PCL

Polycaprolactone มีลักษณะโครงสร้างเป็นกิ่งผลึก และมีสมบัติทางกายภาพต่างๆ เช่น มีสมบัติเป็นวัสดุแข็ง เหนียว ทนต่อการหักงอ และมีความสามารถละลายได้ในตัวทำละลายหลายชนิด เช่น เบนซีน (benzene) โทลูอีน (toluene) คลอโรฟอร์ม (chloroform) เมทิลีน คลอไรด์ (methylene chloride) คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (carbon tetrachloride) เตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran) ไซโคลเฮกซะโนน (cyclohexanone) ไดไฮโดรไพแรน (dihydropyran) และ 2 - ไนโตรโพรเพน (2-nitropropane) ส่วนค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PCL อยู่ในช่วงประมาณ -60 ถึง -70 °C ขึ้นอยู่กับเปอร์เซ็นต์ของผลึกในโครงสร้างกิ่งผลึก และมีค่าอุณหภูมิของการหลอมตัวของผลึกอยู่ในช่วง 59-64 °C ขึ้นอยู่กับขนาดของผลึกและปัจจัยอื่นๆ ส่วนค่าความร้อนในการหลอมเหลว (heat of fusion;  $\Delta H_f$ ) ของ 100% ในส่วนของผลึกมีค่าประมาณ 139.5 J/g

สมบัติทางกายภาพที่สำคัญบางอย่างของ PCL แสดงไว้ในตาราง 4.3 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและทางเชิงกลบางอย่างของ PLLA กับ PCL แสดงไว้ในตาราง 4.4

ตาราง 4.4 สมบัติทางกายภาพที่สำคัญบางอย่างของ Polycaprolactone  
ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 40,000 ที่อุณหภูมิ 25 °C [47, 73]

|                                                                  |        |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| มอดุลัส (modulus; psi)                                           | 50,000 |
| ความเค้นที่จุดคราก (Yield stress; psi)                           | 1,600  |
| ระยะยืดจนขาด (Elongation at break %)                             | ≈ 750  |
| ความทนแรงดึง (Tensile strength; psi)                             | 3,500  |
| จุดหลอมเหลว (melting temperature; °C)                            | 63     |
| อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; °C) |        |
| - ออสัญฐาน (amorphous)                                           | -71    |
| - กึ่งผลึก (partially crystalline)                               | -60    |
| ความหนาแน่น (Density; g/cm <sup>3</sup> )                        |        |
| 20 °C                                                            | 1.149  |
| 30 °C                                                            | 1.143  |
| 62 °C                                                            | 1.069  |
| ค่าคงที่ความชื้น (Equilibrium moisture content %)                |        |
| 50% ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity)                         | 0.07   |
| 100% ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity)                        | 0.43   |

ตาราง 4.5 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเชิงกลบางอย่าง  
ของ poly(L-lactic acid) กับ polycaprolactone [74]

| สมบัติของพอลิเมอร์                                                     | Poly(L-lactic acid) | Polycaprolactone |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|
| อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว<br>(glass transition temperature; °C) | ≈ 60                | -                |
| จุดหลอมเหลว<br>(melting temperature; °C)                               | 130 – 196           | 55 – 65          |
| อุณหภูมิในการสลายตัว<br>(decomposition temperature; °C)                | 245                 | ≥ 250            |

ตาราง 4.5 (ต่อ)

| สมบัติของพอลิเมอร์                                                                       | Poly(L-lactic acid) | Polycaprolactone |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|
| ความทนแรงดึง<br>(tensile strength; Mpa)                                                  | 50                  | 21 - 31          |
| ความยืดหยุ่นหรือระยะยืดจนขาด<br>(elongation at break; %)                                 | 3                   | 600 - 1000       |
| การแพร่ผ่านของก๊าซออกซิเจน<br>(oxygen permeability; cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> day) | 500                 | 115              |
| ความหนาแน่น (density; g/cm <sup>3</sup> )                                                | ≈1.247              | ≈1.100           |
| ระยะเวลาในการสลายตัวทางชีวภาพ<br>(biodegradation time)                                   | ≈ 6 เดือน           | ≈ 1 ปี           |

#### 4.6 การเบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL

ทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL โดย 3 วิธี คือ การเบลนด์ทางกายภาพ การเบลนด์โดยวิธีการทำเป็นสารละลายและการเบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

**การเบลนด์ทางกายภาพ** โดยทำการบดผสม PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% แล้วนำไปหาลักษณะเฉพาะ

**การเบลนด์โดยวิธีทำเป็นสารละลาย** โดยนำพอลิเมอร์ผสมในคลอโรฟอร์ม พร้อมทั้งทำรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนสารละลายพอลิเมอร์ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นเทใส่จานเพาะเชื้อเพื่อทำเป็นแผ่นฟิล์ม ระเหยเอาตัวทำละลายออกอย่างช้าๆ ในเดซิเคเตอร์ จนแผ่นฟิล์มแห้ง นำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 วัน หรือมากกว่า จนน้ำหนักคงที่ เก็บถุงพลาสติกใส่ไว้ในเดซิเคเตอร์ เพื่อเอาไว้ทดสอบต่อไป

**การเบลนด์โดยหลอมตัวผสมกัน** นำ PLLA ผสมกับ PCL โดยการหลอมตัวผสมกันในหลอดทดลองที่ต่อเข้ากับเครื่องคน ทำภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 190 °C

เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วปิดเครื่องคน ทิ้งไว้ให้เย็นลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิห้องใช้เวลา 1 วัน บดให้ละเอียด แล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ เพื่อทดสอบต่อไป ซึ่งวิธีการหลอมตัวผสมกันนี้ ได้ทำการแปรสัดส่วน อุณหภูมิ เวลา และการใส่สารตัวเร่ง

#### 4.7 การหาความหนืด

ในการทดลองนี้ใช้วิสโคมิเตอร์แบบยูเบโลฮีด โดยทำการต่อวิสโคมิเตอร์กับ Schott-Gerate AVS 300 Automatic Viscosity Measuring System ซึ่งวิสโคมิเตอร์ถูกยึดไว้ด้วยที่ยึดและแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ทำการวัดเวลาของการไหลของสารละลายจากเครื่องพิมพ์ข้อมูล แต่ก่อนใช้วิสโคมิเตอร์ ต้องทำความสะอาดภายในหลอดคาปิลลารี ด้วยตัวทำละลายหรือสารละลายที่ต้องการทดสอบ แล้วเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้นช่วง 0.2--1.0 g/dl ละลายพอลิเมอร์ในคลอโรฟอร์มจนเป็นเนื้อเดียวกัน ปิเปตสารละลายปริมาตร 15 ml ใส่ในวิสโคมิเตอร์ นำไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่  $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  ใช้เวลา  $\approx 15$  นาที เพื่อให้อุณหภูมิสมดุล ก่อนเริ่มทำการวัดเวลาของการไหล ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อให้มีความคลาดเคลื่อนต่ำกว่า  $\pm 0.2\%$  ของค่าเฉลี่ย โดยการทดลองเริ่มจากสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ไปยังสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงๆ แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาความหนืดต่อไป