

บทที่ 5

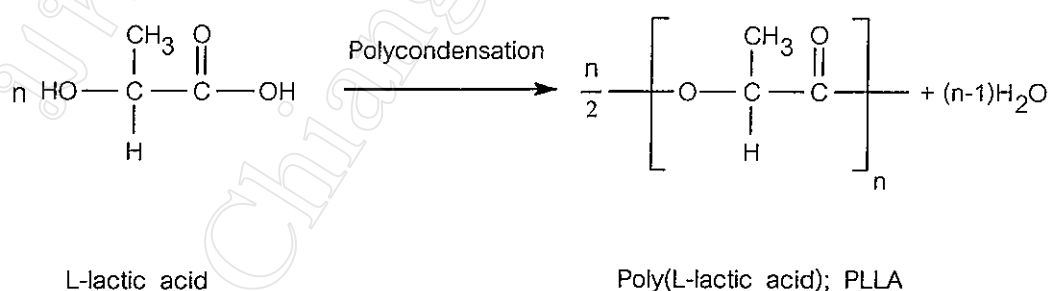
ผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid)

การสังเคราะห์ poly(L-lactide acid), PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำได้ 3 ขั้นตอนคือ ในขั้นตอนแรกเป็นคอนเดนเซชันของ L-lactic acid ได้ PLLA ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ จึงทำการปิดวงด้วยการสลายตัวโดยใช้ความร้อนในขั้นตอนที่สอง ได้ L-lactide หลังจากนั้นทำการเปิดวง L-lactide ได้ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีรายละเอียดดังนี้

5.1.1 การสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

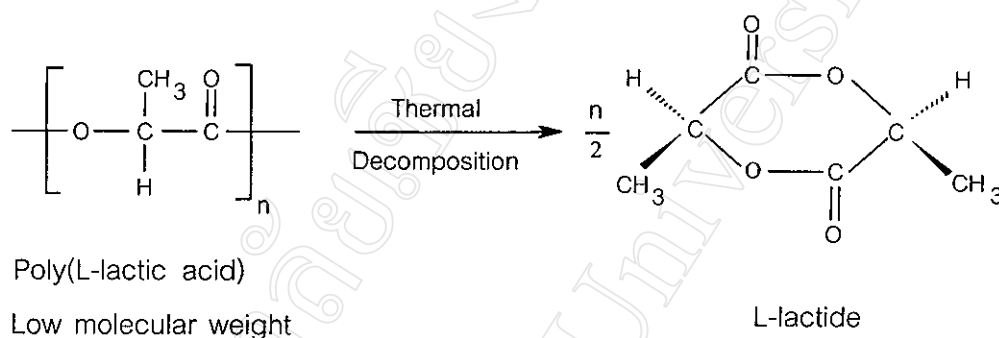
การสังเคราะห์ PLLA ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยปฏิกิริยาควบแน่น (polycondensation) ของ L-lactic acid ใช้กรดพารา-โทลูอิน ซัลโฟนิก (p-toluene sulfonic acid; PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ



ขั้นตอนนี้เป็นการกำจัดน้ำ โดยชั่ง 90% L-lactic acid ปริมาตร 40 ml ใส่ในขวดรูปชมพู่ ขนาด 100 ml ที่มีแท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) อยู่ แล้วเติม PTSA 0.40 กรัม (1% w/v) จัดตั้งเครื่องมือ ดังรูป 5.1(a) แล้วให้ความร้อนแก่อ่างน้ำมันซิลิโคนจนอุณหภูมิคงที่ที่ 160 °C ทำให้เกิดน้ำ ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของ 90 % L-lactic acid กลายเป็นไอน้ำ และควบแน่นลงในภาชนะที่รองรับ ในการทดลองใช้เวลาในการกำจัดน้ำประมาณ 4-8 ชั่วโมง ได้ PLLA ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

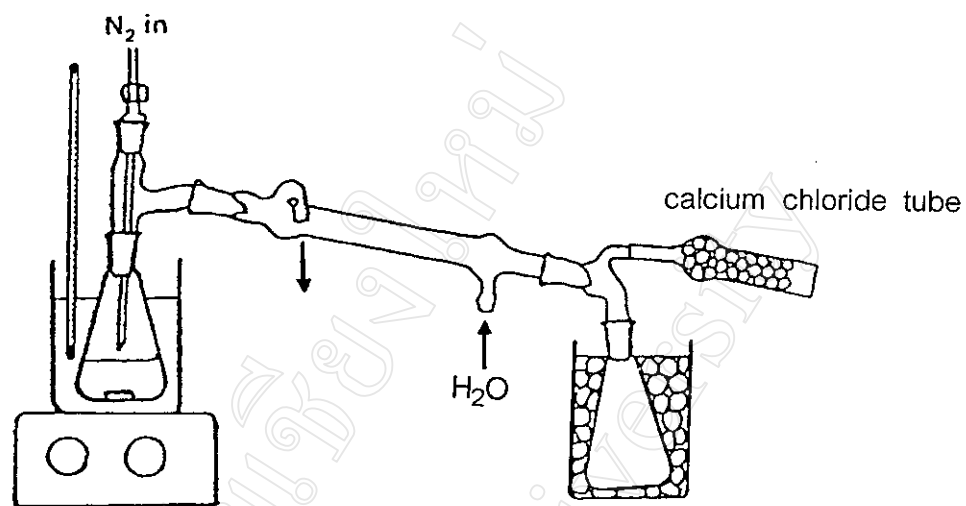
5.1.2 การสังเคราะห์ L-lactide จาก PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ทำการสังเคราะห์ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ให้เป็น L-lactide โดยการปัดวง ด้วยกระบวนการสลายตัว โดยใช้ความร้อน (thermal decomposition) ใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ (antimony trioxide, Sb_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ

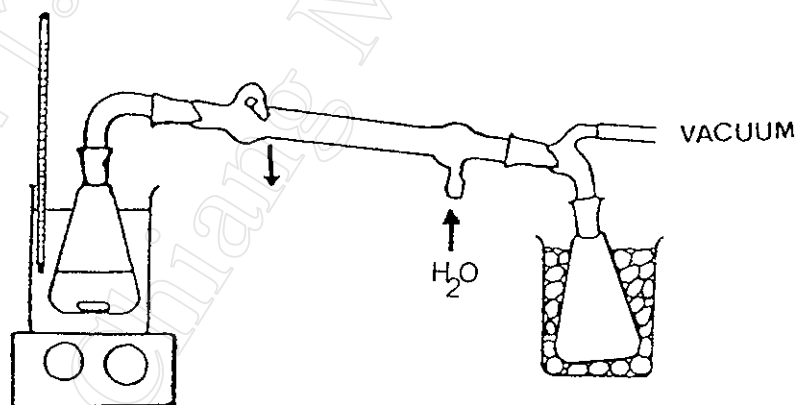


เติมแอนติโมนีไตรออกไซด์ 0.40 กรัม (1% w/w) ลงในขวดก้นกลมที่มี PLLA น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ได้จากการทดลองข้างต้น ประกอบเครื่องมือดังรูป 5.1(b) แล้วให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 160°C ทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้ความดัน 4 mmHg หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง $220\text{--}250^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้ L-lactide ออกมามีลักษณะเป็นผลึกสีขาวอมน้ำตาลหนักประมาณ 26.70 กรัม แล้วนำผลึก lactide ที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกใหม่ (recrystallisation) ดังรูป 5.2 โดยใช้สารละลายเอทิลอะซิเตต (ที่กลั่นให้บริสุทธิ์) เป็นตัวทำละลายอุณหภูมิ 50°C ใช้เวลาประมาณ 30 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องก่อนนำเข้าตู้เย็น เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของ L-lactide มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มขนาดเล็กสีขาว แล้วทำการตกผลึกใหม่ อีก 2-3 ครั้ง เพื่อให้ได้ผลึกของ L-lactide ที่มีความบริสุทธิ์สูง นำไปกรองโดยใช้ sintered glass (porosity no.4) อบผลึกของ L-lactide ที่ได้ ในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 6-8 ชั่วโมง แล้วนำผลึก L-lactide ไปหาจุดหลอมเหลวและความบริสุทธิ์ โดยใช้เครื่อง DSC ได้ผลดังรูป 5.3 และ 5.4 ตามลำดับ ได้ค่า T_m ของ L-lactide เป็น 100°C และมีความบริสุทธิ์ถึง 99.88% ตามลำดับ การคำนวณหาความบริสุทธิ์โดยการใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ ของเครื่อง DSC [15, 50] มีรายละเอียดดังภาคผนวก จ

นำผลึก L-lactide ที่ได้ไปทำการสังเคราะห์ poly(L-lactide acid) ต่อไป

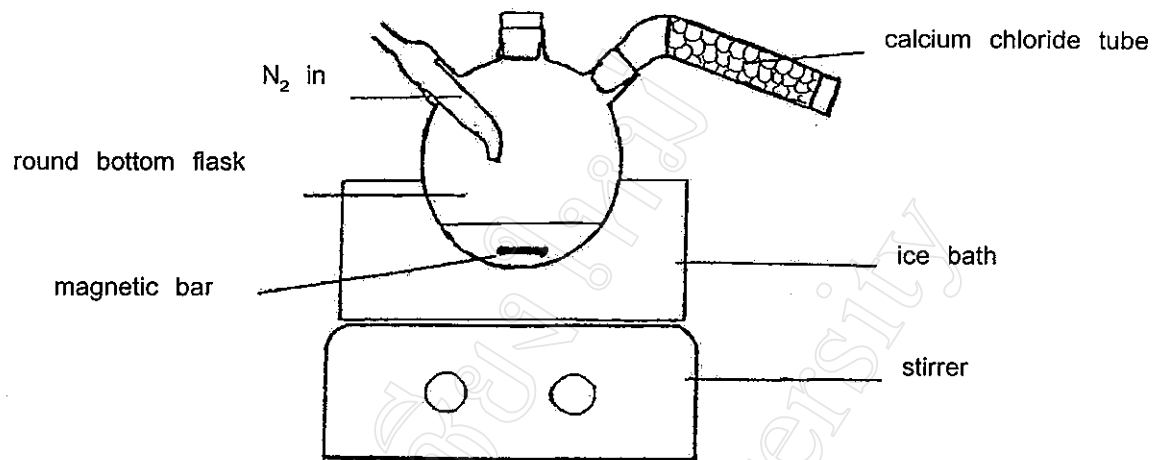


(a)

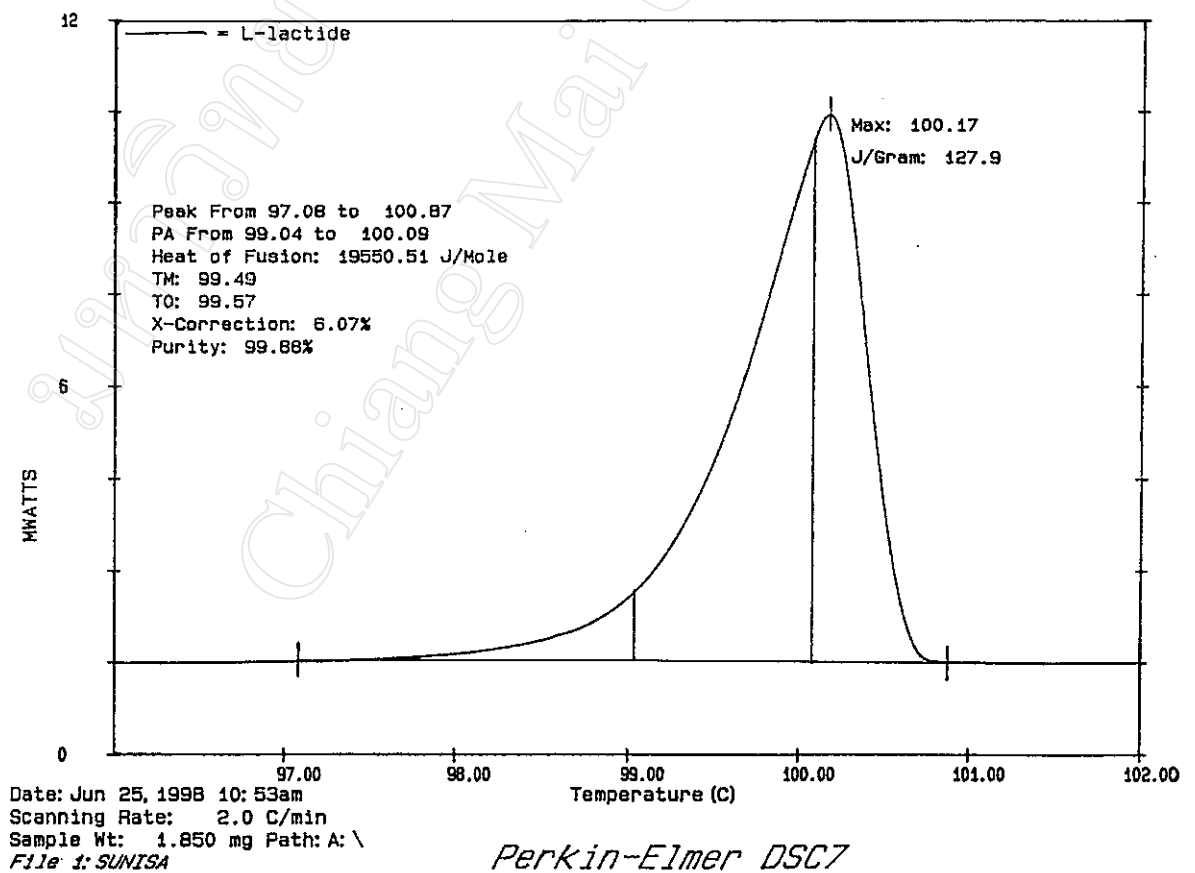


(b)

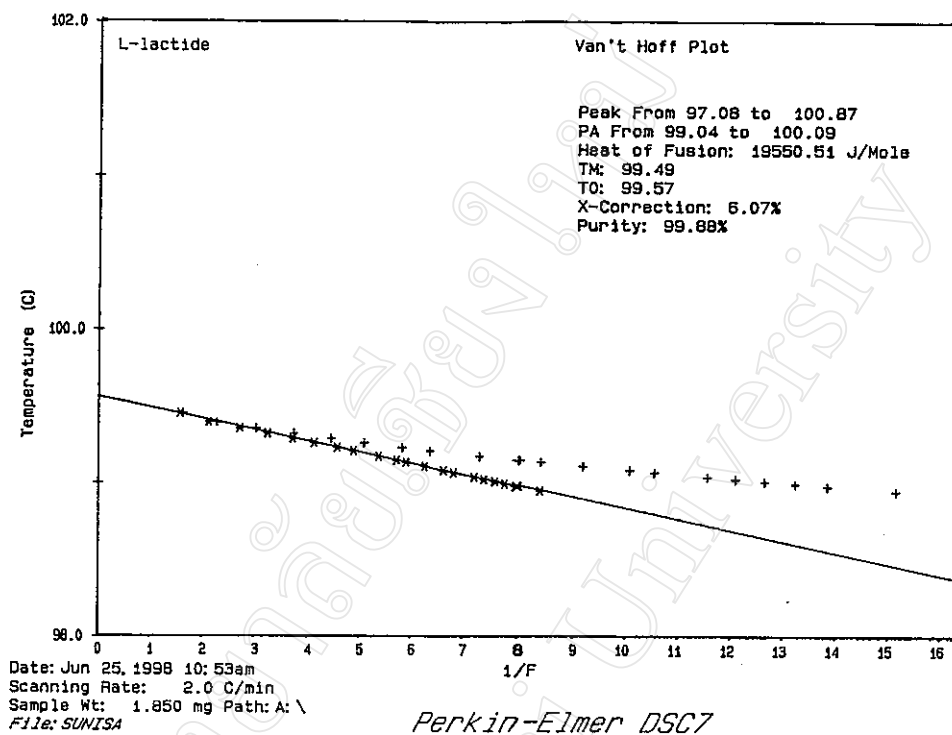
รูป 5.1 เครื่องมือในการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid), PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
 (a) การควบแน่น L-lactic acid เป็น PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
 (b) การสลายตัวโดยใช้ความร้อนของ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็น L-lactide



รูป 5.2 เครื่องมือการตกผลึกใหม่ของ L-lactide



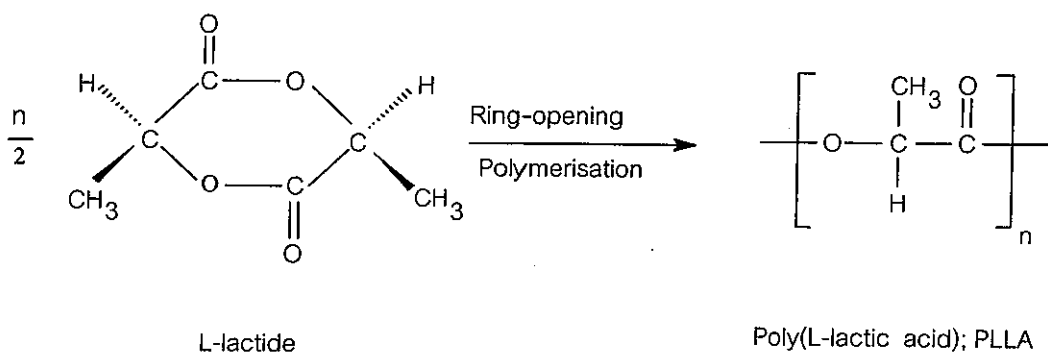
รูป 5.3 เทอร์โมแกรม DSC ของ L-lactide ที่ทำให้บริสุทธิ์



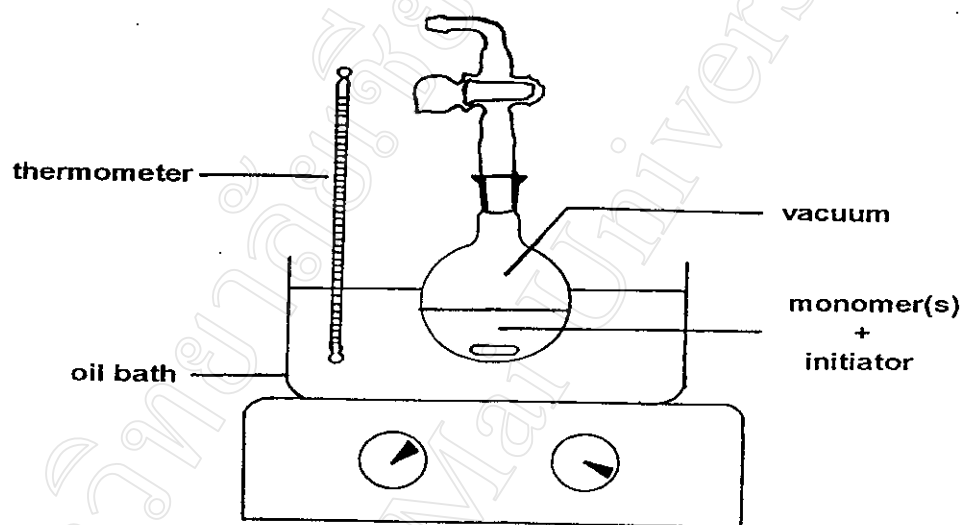
รูป 5.4 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ L-lactide (ที่ทำให้บริสุทธิ์แล้ว)
 โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff

5.1.3 การสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerisation) ของ L-lactide

ในการเปิดวงของ L-lactide โดยใช้สแตนนัส ออกโตเอต, $(\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2)$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ

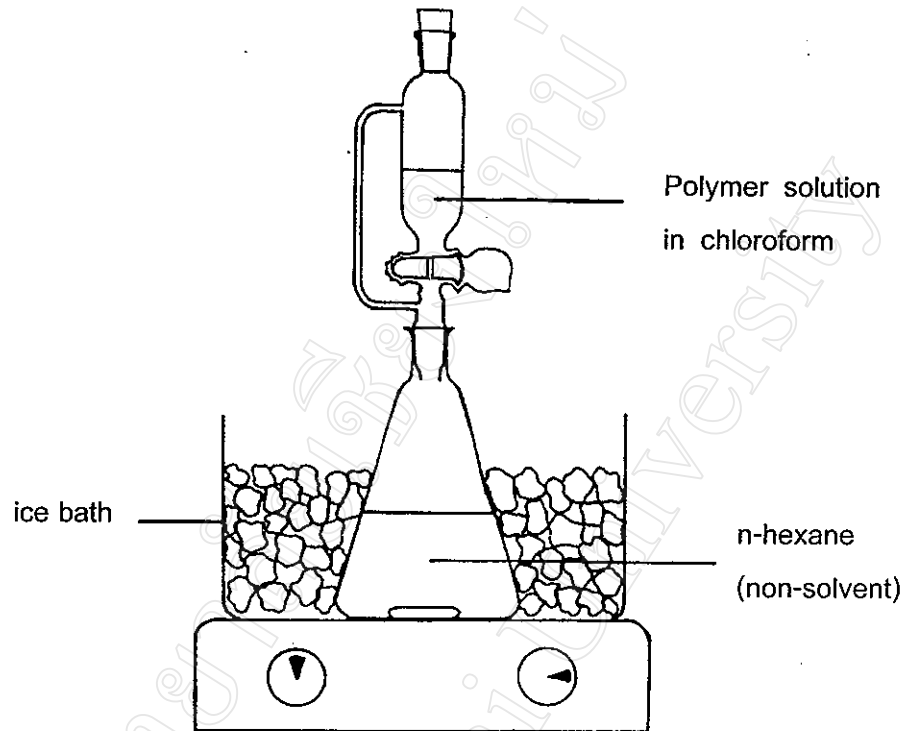


ทำการเตรียมมอนอเมอร์ L-lactide ใน glove box ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ให้มีความชื้นสัมพัทธ์น้อยกว่า 10% แล้วชั่งน้ำหนักของ L-lactide ใส่ในขวดก้นกลมที่มี magnetic bar บรรจุอยู่ แล้วเติมสแตนนัสออกไซด์ 0.1% โดยโมลของมอนอเมอร์ลงในขวดปิดจุกให้สนิทนำไปทำการพอลิเมอไรส์ โดยการจุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่ตั้งอุณหภูมิให้คงที่ที่ 140°C โดยประกอบเครื่องมือ ดังรูป 5.5



รูป 5.5 เครื่องมือในการสังเคราะห์ PLLA จาก L-lactide ที่ทำโดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerisation)

ขั้นตอนของพอลิเมอไรเซชันนี้ ใช้เวลา 24 ชั่วโมง นำ PLLA ที่ได้จากการพอลิเมอไรส์ไปตกตะกอนใหม่ โดยประกอบเครื่องมือ ดังรูป 5.6 เพื่อให้ได้สารมีความบริสุทธิ์ โดยทำการละลาย PLLA ในคลอโรฟอร์ม (ที่กลั่นแล้ว) และใช้นอร์มัล-เฮกเซน เป็นตัวตกตะกอน PLLA นำ PLLA ไปกรองและอบให้แห้ง ในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้ PLLA มีลักษณะเป็นเส้นใยสีขาว น้ำหนักเบา เก็บ PLLA ไว้ในขวดปิดฝาให้แน่นสนิท ใส่ไว้ในเดซิเคเตอร์ เพื่อนำไปใช้ในการทดสอบต่างๆ ต่อไป



รูป 5.6 เครื่องมือที่ใช้ในการตกตะกอนของ PLLA

5.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์

การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง poly(L-lactic acid) และ polycaprolactone โดย 3 วิธีที่แตกต่างกัน ได้แก่ การเบลนด์ทางกายภาพ การเบลนด์โดยวิธีการทำเป็นสารละลาย และ การเบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน มีรายละเอียดของวิธีการดังนี้

5.2.1 การเบลนด์ทางกายภาพ

การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง poly(L-lactic acid) และ polycaprolactone โดย วิธีการเบลนด์ทางกายภาพ เริ่มจากการนำ PLLA มาผสมกับ PCL (ที่ได้ผ่านการตกผลึกใหม่ ทำโดยนำเม็ด polycaprolactone ละลายในคลอโรฟอร์ม นำไปตกตะกอนในนอร์มัล-เฮกเซน ได้ เป็นผงสีขาว ทำการกรองและอบให้แห้งในตู้อบสูญญากาศจนน้ำหนักคงที่) มาบดผสมกัน นำ ไปหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีนี้ เพื่อเป็นตัวอ้างอิงสำหรับเอาไว้เปรียบ เทียบกับการเบลนด์ที่โดยวิธีอื่นๆ

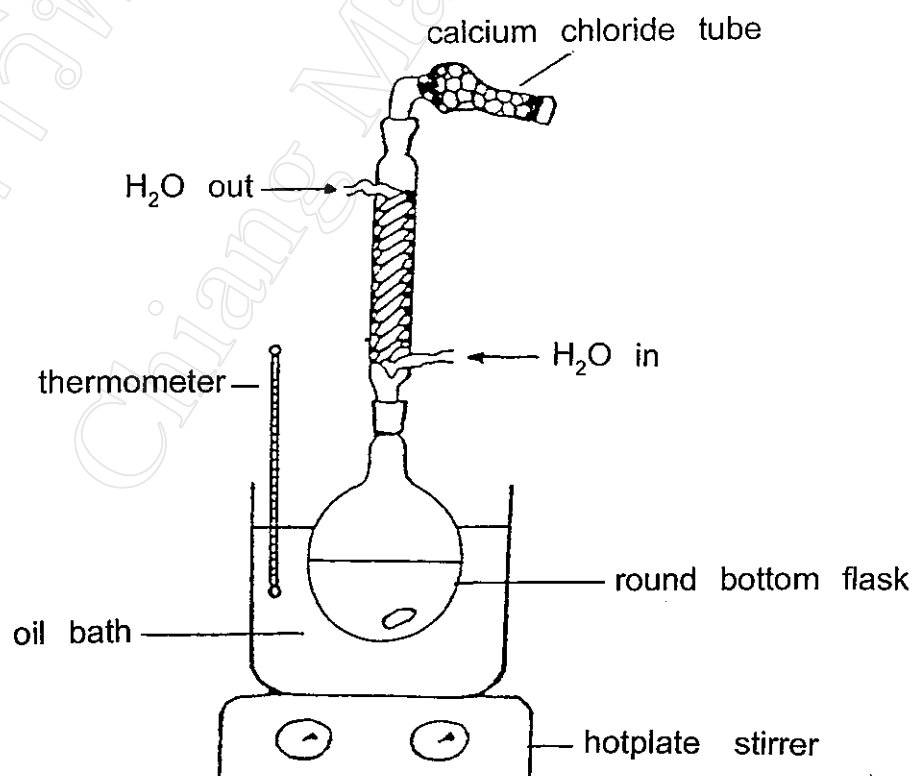
5.2.2 การเบลนด์โดยวิธีทำเป็นสารละลาย

การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีการทำเป็นสารละลาย ต้องทำการเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมที่สามารถละลายพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดนี้ได้ ในการทดลองนี้ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายในการทำเป็นสารละลายพอลิเมอร์เบลนด์ การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์เริ่มทำ โดยชั่งน้ำหนักของ PLLA กับ PCL ตามสัดส่วนต่างๆ แสดงไว้ในตาราง 5.1 โดยให้น้ำหนักรวม 0.3 กรัม

ตาราง 5.1 สัดส่วนของ PLLA/PCL เบลนด์ โดยวิธีทำเป็นสารละลาย

พอลิเมอร์	เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักรวม										
PLLA	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
PCL	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

ตวงคลอโรฟอร์ม 10 ml (10 w/v%) ใส่ในขวดก้นกลมที่มีพอลิเมอร์ผสม และแท่งคนแม่เหล็กบรรจุอยู่ จัดอุปกรณ์ดังรูป 5.7



รูป 5.7 อุปกรณ์การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA/PCL โดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

ทำการกวนพอลิเมอร์ผสมในคลอโรฟอร์ม พร้อมกับทำรีฟลักซ์เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จนกระทั่งสารผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นค่อยๆ เทสารละลายผสมลงในจานเพาะเชื้อ โดยไม่ให้เกิดฟองอากาศ แล้วระเหยสารละลายออกอย่างช้าๆ ในเดซิเคเตอร์ ที่เปิดปากสู่อากาศ ช้างนอก ทิ้งไว้ประมาณ 1 วัน หรือมากกว่าจนแห้ง นำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 วันหรือมากกว่า จนน้ำหนักคงที่ แล้วนำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปเก็บในถุงใส่ในเดซิเคเตอร์ ภายใต้อุญญากาศ เพื่อไว้ทดสอบลักษณะเฉพาะต่อไป

5.2.3 การเบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน

การเบลนด์โดยวิธีหลอมตัวผสมกัน โดยนำ PLLA ผสมกับ PCL ที่ใช้อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ผสมทั้งสอง ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองมีโอกาสหลอมตัวผสมกัน ซึ่งมีวิธีการเตรียมที่สภาวะต่างๆ ดังนี้

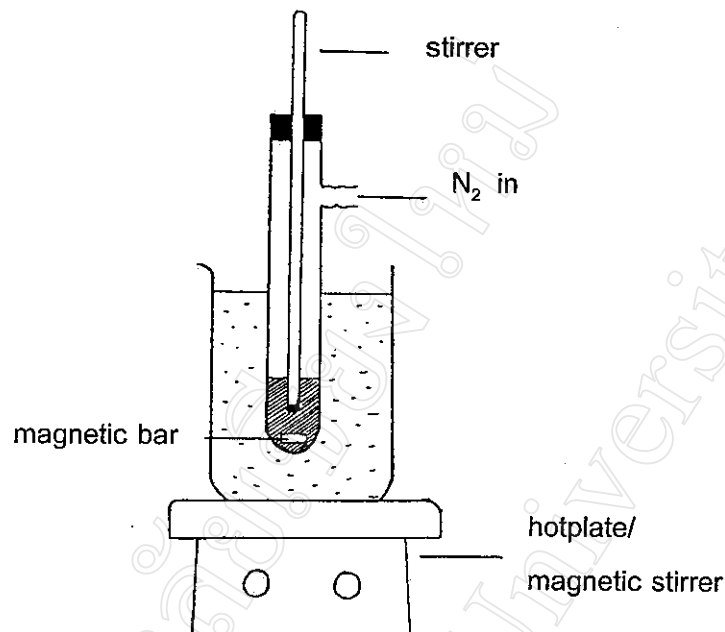
ก. แปรสัดส่วนของพอลิเมอร์ในการเบลนด์

ซึ่งน้ำหนักของ PLLA กับ PCL ตามสัดส่วนต่างๆ ดังแสดงไว้ในตาราง 5.2 ให้มีน้ำหนักรวมเป็น 1.0 กรัม

ตาราง 5.2 สัดส่วนของ PLLA/PCL เบลนด์ โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน

พอลิเมอร์	เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักรวม							
PLLA	100	90	80	70	60	40	20	0
PCL	0	10	20	30	40	60	80	100

นำพอลิเมอร์ผสมใส่ในหลอดทดลองที่ต่อกับเข้ากับเครื่องคน ทำภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน จุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคน ที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 190 °C โดยจัดอุปกรณ์ ดังรูป 5.8 รอจนพอลิเมอร์ผสมหลอมตัว จึงเริ่มเปิดเครื่องคน ซึ่งเครื่องคนนี้สามารถปรับความเร็วให้ช้า-เร็วหมุนไปหน้าและหมุนกลับหลังได้ หรือปรับขึ้น-ลงได้ ใช้เวลาคน 1 ชั่วโมง แล้วปิดเครื่องคนและเครื่องให้ความร้อน ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิห้อง ใช้ระยะเวลาประมาณ 1 วัน แล้วบดพอลิเมอร์ผสมให้ละเอียด เก็บไว้ในขวดใส่ไว้ในเดซิเคเตอร์ภายใต้ระบบสูญญากาศ ไว้ทดสอบลักษณะเฉพาะต่อไป



รูป 5.8 อุปกรณ์การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL โดยหลอมตัวผสมกัน

ข. แปรเวลาในการกวนของการหลอมตัวผสมกันของพอลิเมอร์เบลนด์

ซึ่ง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% ซึ่งเป็นสัดส่วนที่มีสมบัติเหมาะสมเพียงพอในการทำไหมละลายชนิดโมโนฟิลาเมนต์ ให้น้ำหนักรวม 1.0 กรัม ใส่ในหลอดทดลองที่ต่อกับเครื่องคน ทำการผสมภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่จุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่ตั้งอุณหภูมิที่ 190°C โดยจัดอุปกรณ์ ดังรูป 5.8 แล้วจึงเปิดเครื่องคนให้ทำงานหลังจากที่พอลิเมอร์หลอมตัว โดยทำการแปรระยะเวลาในการคน เป็น $\frac{1}{2}$, 1, 4, 6, 12, 20 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาแล้วปิดเครื่องคนและเครื่องให้ความร้อน ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิห้องใช้เวลา 1 วัน แล้วบดให้ละเอียดใส่ไว้ในขวด เก็บในเดซิเคเตอร์ภายใต้สุญญากาศไว้ทดสอบต่อไป

ค. แปรอุณหภูมิในการหลอม

ซึ่ง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยมีน้ำหนักรวม 1.0 กรัม ใส่ในหลอดทดลองที่ต่อเข้ากับเครื่องคน ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน จุ่มลงในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่ตั้งอุณหภูมิไว้ให้คงที่ที่อุณหภูมิ 3 อุณหภูมิ คือ 190°C , 220°C และ 240°C เมื่อพอลิเมอร์หลอมตัวแล้ว จึงเปิดเครื่องคนเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการปิดเครื่องคนและเครื่องให้ความร้อนเมื่อครบเวลา ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิห้อง ใช้เวลา 1 วัน แล้วทำการบดให้ละเอียดใส่ในขวดเก็บสาร เก็บในเดซิเคเตอร์ภายใต้สุญญากาศ เพื่อไว้ทดสอบหาลักษณะเฉพาะต่อไป

ง. แปรสารตัวเร่งที่ใส่ในการหลอม

ชั่งน้ำหนัก PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยมีน้ำหนักรวม 1 กรัม ที่ใส่สารตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1% โดยน้ำหนัก ซึ่งสารตัวเร่งที่ใช้ได้แก่ ไตรบิวทิล ทิน เมทออกไซด์ แอนติโมนีไตรออกไซด์ และสแตนนัส ออกโตเอต แล้วทำการหลอมภายในหลอดทดลองที่ต่อเข้ากับเครื่องคนภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิคงที่ 190 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาทำการปิดเครื่องคน และเครื่องให้ความร้อน ปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิห้อง ใช้ระยะเวลา 1 วัน แล้วนำมาบดให้ละเอียดใส่ขวดเก็บสารไว้ในเดซิเคเตอร์ภายใต้สุญญากาศ เพื่อหาลักษณะเฉพาะต่อไป

5.3 ผลการศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์

การศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ การทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด โดยทางทฤษฎี และการตรวจสอบความเข้ากันได้โดยการใช้เครื่องมือ ได้ผลการศึกษาดังนี้

5.3.1 การทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ในการเบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL

ในการทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ โดยพิจารณาเป็นขั้นๆ ดังต่อไปนี้

5.3.1.1 การหาค่าแรงกระทำของการเบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL, ($\chi_{\text{PLLA-PCL}}$)

ขั้นที่ 1 การคำนวณค่าตัวแปรการละลาย (δ) โดยใช้วิธีของ Fedors [44]

$$\delta = \left[\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i} \right]^{1/2} \quad (5.1)$$

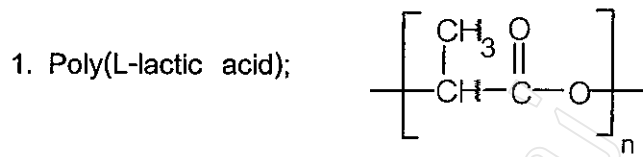
เมื่อ $\sum \Delta e_i$ = ผลรวมของพลังงานของการกลายเป็นไอของอะตอมและกลุ่มอะตอมต่างๆ

$\sum \Delta v_i$ = ผลรวมของปริมาตรโมลาร์ของการกลายเป็นไอของอะตอมและกลุ่มอะตอมต่างๆ

ค่า Δe_i และ Δv_i ดังแสดงไว้ในตารางของภาคผนวก ง [44]

การคำนวณค่าตัวแปรการละลายของ PLLA และ PCL แสดงได้ดังตาราง 5.3 และ

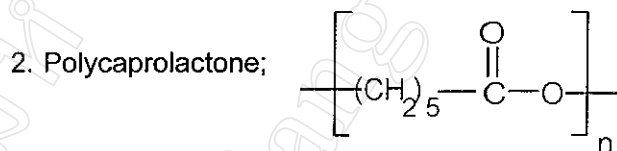
5.4 ตามลำดับ



ตาราง 5.3 ผลรวมของพลังงานและปริมาตรโมลาร์ของการกลายเป็นไอของ PLLA

Group contribution	Δe_i (cal/mole)	Δv_i (cm ³ /mole)
-CH ₃	1125	33.5
-CH-	820	-1.0
-O-	800	3.8
-CO	4150	10.8
	$\Sigma \Delta e_i = 6895$	$\Sigma \Delta v_i = 47.1$

ในกรณีของ PLLA มีค่า $T_g \approx 60^\circ\text{C}$ มากกว่า 25°C ผลรวมของ V ที่คำนวณได้อาจน้อยกว่าค่าที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นจึงมีการเพิ่มค่าการปรับแก้ (correction factor) เข้าไปในเทอมของ V มีค่า $V = \Delta v_i + 2m$ สำหรับ $m \geq 3$ เมื่อ m เป็นจำนวนอะตอมในสายโซ่หลักในหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์ ดังนั้นได้ค่าปริมาตรโมลาร์มีค่าเป็น $47.1 + 6 = 53.1 \text{ cm}^3/\text{mole}$ และเมื่อคำนวณหาค่าตัวแปรการละลาย (δ) ของ PLLA จากการแทนค่าในสมการ (5.1) ได้ $\delta = 11.4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$



ตาราง 5.4 ผลรวมของพลังงานและปริมาตรโมลาร์ของการกลายเป็นไอของ PCL

Group contribution	Δe_i (cal/mole)	Δv_i (cm ³ /mole)
-CH ₂ x 5	1125	33.5
-O-	800	3.8
-CO	4150	10.8
	$\Sigma \Delta e_i = 10850$	$\Sigma \Delta v_i = 95.1$

ส่วนในกรณีของ PCL มี $T_g \approx -60^\circ\text{C}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 25°C จึงไม่เติม correction factor ในค่าปริมาตรโมลาร์ เมื่อแทนค่า $\Sigma \Delta e_i$ และ $\Sigma \Delta v_i$ ในสมการ (5.1) ได้ค่าตัวแปรการละลาย (δ) ของ PCL = $10.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

ขั้นที่ 2 คำนวณค่าแรงกระทำของ PLLA และ PCL (Interaction parameter; $\chi_{\text{PLLA-PCL}}$)
หาได้จากสมการที่ (5.2)

$$\chi_{\text{PLLA-PCL}} = \frac{V_r(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (5.2)$$

โดยที่

$\chi_{\text{PLLA-PCL}}$ = ค่าแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง

δ_1 = ค่าตัวแปรการละลายสำหรับ poly(L-lactic acid) = $11.4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

δ_2 = ค่าตัวแปรการละลายสำหรับ polycaprolactone = $10.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

T = อุณหภูมิสมบูรณ์ มีหน่วยเคลวิน ที่สภาวะมาตรฐาน = 298 K

R = ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่า = $1.987 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

V_r = ปริมาตรโมลาร์ของ PLLA ที่มีหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดของพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาเบลนด์กัน มีค่า = $57.6 \text{ cm}^3/\text{mole}$

เพื่อสะดวกในการนำไปใช้คำนวณ $\chi_{\text{PLLA-PCL}}$ จึงสรุปค่าต่างๆ ดังตาราง 5.5

ตาราง 5.5 สรุปค่าต่างๆ ที่นำไปใช้ประโยชน์ในการคำนวณ $\chi_{\text{PLLA-PCL}}$

ชนิดของพอลิเมอร์	น้ำหนักโมเลกุล	น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำ (g/mol)	ดีกรีของพอลิเมอไรเซชัน	δ (cal/cm^3) ^{1/2}	ความหนาแน่น (g/cm^3)
PLLA	2.89×10^4	72.06	401	11.4	1.25
PCL	4.80×10^3	114.14	42	10.7	1.10

V_r สามารถหาได้จาก

$$\text{ปริมาตรโมลาร์ของ poly(L-lactic acid); } V_1 = \frac{72.06}{1.25} = 57.6 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$\text{ปริมาตรโมลาร์ของ polycaprolactone; } V_2 = \frac{114.14}{1.10} = 104 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

ดังนั้น V_r เท่ากับปริมาตรโมลาร์ของ poly(L-lactic acid) = $57.6 \text{ cm}^3/\text{mole}$ แทนค่าทั้งหมดในสมการ (5.2) สามารถหาค่าแรงกระทำของพอลิเมอร์ได้ดังนี้

$$\chi_{\text{PLLA-PCL}} = \frac{(11.4-10.7)^2}{1.987 \times 298} \times 57.6 = 0.0477$$

ขั้นที่3 การคำนวณค่าแรงกระทำระหว่าง PLLA และ PCL ที่จุดวิกฤต $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{cr}}$ ในความเข้มข้นต่างๆ ในกรณีที่สองประกอบของพอลิเมอร์เบลนด์มีสัดส่วนต่างกัน จึงหา $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ แทน $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{cr}}$ ดังสมการ (5.3)

$$(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_1 \phi_1} + \frac{1}{x_2 \phi_2} \right] \quad (5.3)$$

เมื่อ

$(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ = ค่าแรงกระทำที่จุดวิกฤตที่สัดส่วนจำเพาะ (specific composition)

x_1 = ดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชันของ poly(L-lactic acid), มีค่าเป็น 401

x_2 = ดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชันของ polycaprolactone, มีค่าเป็น 42

ϕ_1 และ ϕ_2 = สัดส่วนปริมาตร (volume fraction) ของ PLLA และ PCL ตามลำดับ

ตัวอย่างการคำนวณค่า $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ ของการเบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 90/10% w/w โดย PLLA และ PCL มีความหนาแน่น = 1.25 g/cm^3 และ 1.10 g/cm^3 ตามลำดับ ได้ค่าปริมาตรของ PLLA และ PCL เป็น 0.722 และ $0.091 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ตามลำดับ ดังนั้นสัดส่วนโดยปริมาตรของ PLLA และ PCL มีค่าเป็น 0.888 และ 0.112 ตามลำดับ

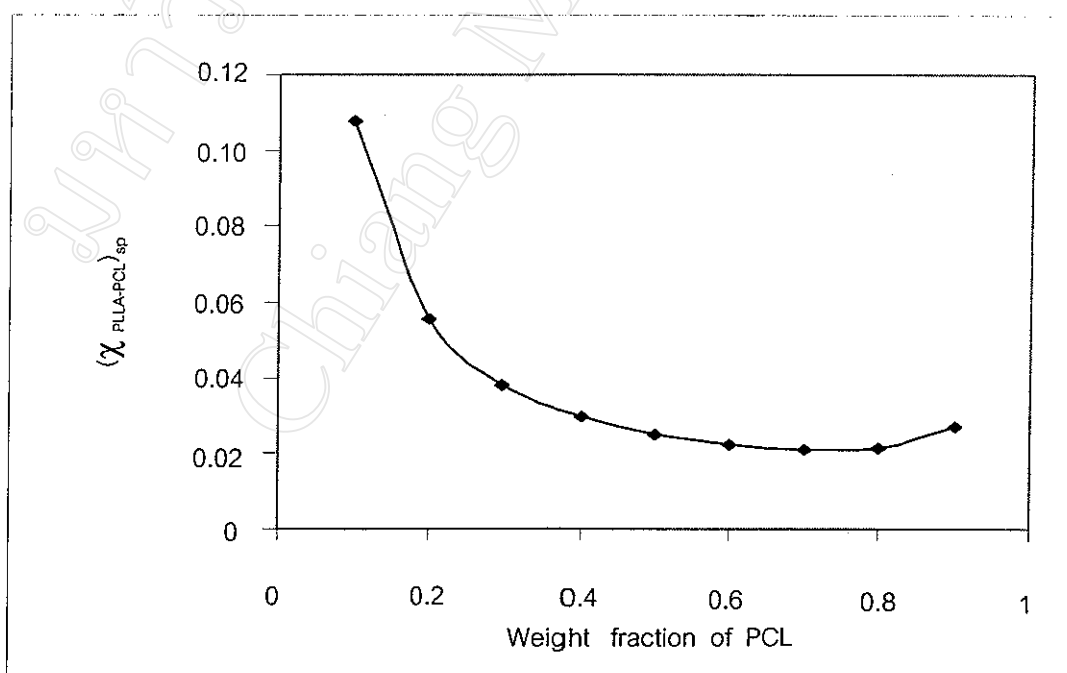
การคำนวณค่า $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ โดยการแทนค่าในสมการ (5.3) ได้ $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ มีค่าเป็น

$$(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{401(0.888)} + \frac{1}{42(0.112)} \right] = 0.1077$$

สรุปค่า $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ ของ PLLA และ PCL เบลนด์ ที่สัดส่วนของ PCL ต่างกัน ไว้ในตาราง 5.6 และ ดังรูป 5.9

ตาราง 5.6 ค่าแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิด ที่จุดวิกฤตในความเข้มข้นหนึ่ง

สัดส่วนน้ำหนัก		สัดส่วนปริมาตร		Specific Interaction
W_{PLLA}	W_{PCL}	ϕ_{PLLA}	ϕ_{PCL}	Parameter $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$
0.900	0.100	0.888	0.112	0.1077
0.800	0.200	0.779	0.221	0.0555
0.700	0.300	0.673	0.327	0.0383
0.600	0.400	0.569	0.431	0.0298
0.500	0.500	0.469	0.531	0.0250
0.400	0.600	0.374	0.630	0.0222
0.300	0.700	0.274	0.726	0.0209
0.200	0.800	0.181	0.819	0.0214
0.100	0.900	0.089	0.911	0.0271



รูป 5.9 ค่าแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิด ที่จุดวิกฤตในความเข้มข้นหนึ่ง

ในกรณีขององค์ประกอบพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันมีสัดส่วนต่างกัน ได้ว่าเมื่อปริมาณของ PCL เพิ่มขึ้น ทำให้ $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาผสมกันนั้น มีโอกาสที่จะผสมเข้ากันได้น้อยลง

ขั้นที่ 4 เปรียบเทียบค่าแรงกระทำ; $\chi_{\text{PLLA-PCL}}$ กับค่าแรงกระทำที่จุดวิกฤติ; $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$

ในกรณีที่องค์ประกอบของพอลิเมอร์เบลนด์ในสัดส่วนต่างๆ เมื่อเปรียบเทียบค่าแรงกระทำ ผลที่ได้คือ ได้ค่า $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ ของการเบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% w/w ของ PCL ตั้งแต่ปริมาณน้อยๆ จนถึง 20% มีค่า $(\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ มากกว่า 0.0477 จึงได้ค่า $\chi_{\text{PLLA-PCL}} < (\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ แสดงว่าพอลิเมอร์เบลนด์มีโอกาสผสมเข้ากันได้ทุกสัดส่วน และมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ในกรณีที่ทำการเบลนด์ที่สัดส่วนอื่นๆ ดังตาราง 5.6 ได้ค่าของ $\chi_{\text{PLLA-PCL}} > (\chi_{\text{PLLA-PCL}})_{\text{sp}}$ แสดงว่าการเบลนด์ที่ผสมเข้ากันไม่ได้หรือผสมเข้ากันได้บางส่วน พอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้เกิดการแยกวัฏภาคหรือมองเห็นลักษณะของการแยกส่วนออกจากกัน แต่ค่าที่ได้นี้จะสอดคล้องกับผลการทดลองหรือไม่ก็ได้ เพราะเป็นเพียงค่าที่ใช้ในการทำนายถึงความเข้ากันได้หรือไม่ของพอลิเมอร์เบลนด์ทางทฤษฎีเท่านั้น

ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ดูจากลักษณะสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ เมื่อพิจารณาแผนผังวัฏภาค (phase diagram) เพื่อดูลักษณะการแยกส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยอาศัยสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้จากการพล็อตกราฟเพื่อหาพลังงานอิสระกิบส์ (ΔG_m^v) แปรตามสัดส่วน ไม่ขึ้นกับปริมาตร จากสมการ (3.20) ดังนี้

$$\Delta G_m^v = \frac{\Delta G_m}{V} = RT \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_1 \phi_2 \chi_{12}}{V_r} \right]$$

χ_{12} เป็นค่าแรงกระทำระหว่าง PLLA/PCL ในสมการ (3.20) หาได้จากสมการ (5.4)

$$\frac{\chi_{12}}{V_r} = \frac{\Lambda}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (5.4)$$

เมื่อ Λ เป็น พลังงานต่อหน่วยปริมาตร (energy per unit volume)

โดยปกติค่า Λ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่มีความสัมพันธ์กันในลักษณะของสมการเส้นตรง,

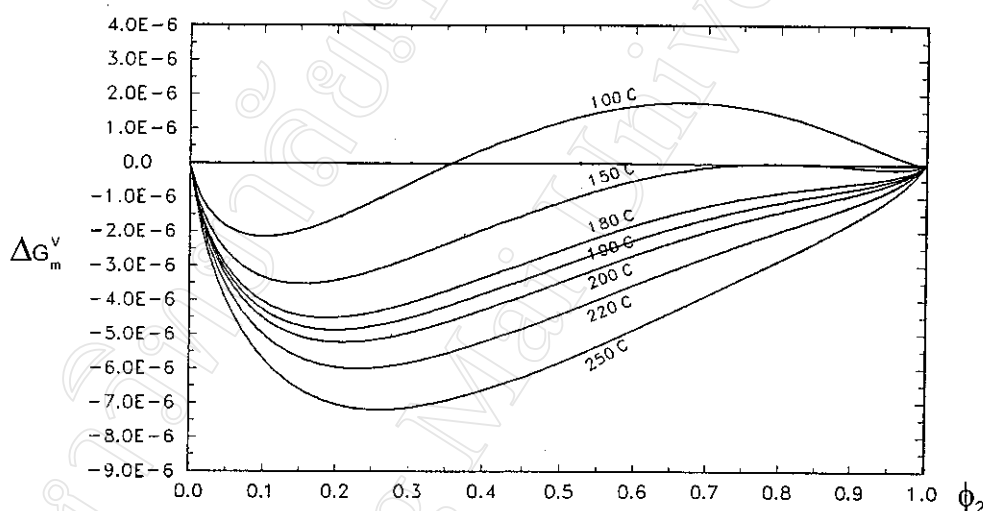
$$\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_T T \quad (5.5)$$

โดย Λ_0 หาได้จาก $(\delta_1 - \delta_2)^2 = (11.4 - 10.7)^2 \times 4.18 = 2.048 \text{ J/cm}^3$

ในที่นี้ได้ทำการสมมติค่า $\Lambda_T = -0.002$ เนื่องจากการทดลองไม่ได้ทำการแปรน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เบลนค์ระหว่าง PLLA และ PCL แต่เพื่อคุณลักษณะพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนค์จากแผนผังวิภูภาค (phase diagram) แทนค่าในสมการ (5.5) ได้ค่า Λ เป็น

$$\Lambda = 2.048 - 0.002 T$$

แล้วนำค่าที่ได้ไปแทนค่าในสมการ (3.20) ได้ข้อมูล ΔG_m^v และ ϕ_2 มาพล็อตกราฟ ณ อุณหภูมิหนึ่งโดยแปรสัดส่วนไปเรื่อยๆ ได้เส้นกราฟ 1 เส้น ตาม ϕ_2 แต่ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนไปได้เส้นกราฟเปลี่ยนตาม โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์คำนวณ [46] ได้แผนภาพ ดังรูป 5.10

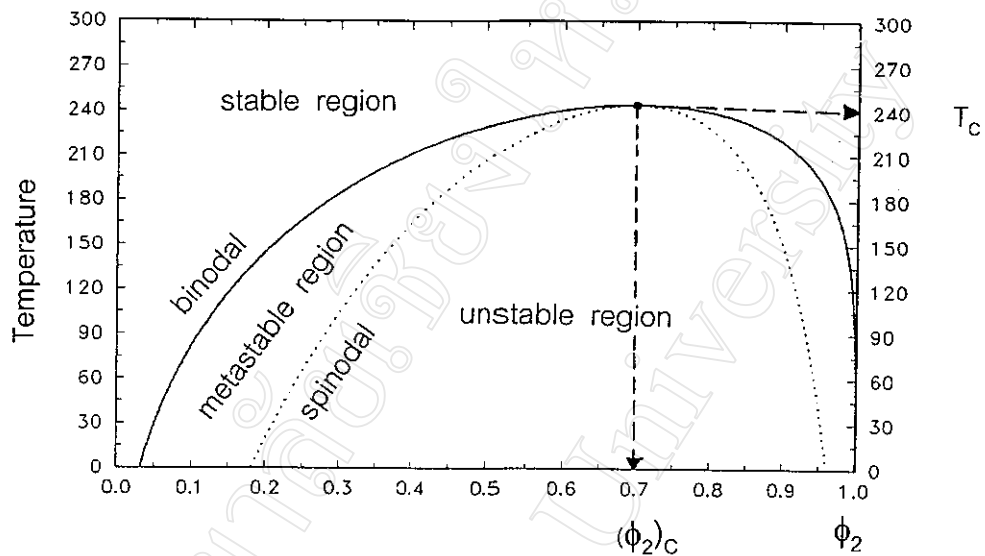


รูป 5.10 ความสัมพันธ์ของ ΔG_m^v กับสัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนค์ระหว่าง PLLA และ PCL

จากรูป 5.10 เป็นการศึกษาถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนค์เมื่อพิจารณาจากค่า ΔG_m^v ถ้ามีค่าเป็นลบ แสดงว่าพอลิเมอร์เบลนค์สามารถผสมเข้ากันได้ ในกรณีที่ทำการผสมที่อุณหภูมิต่ำ ได้ค่า ΔG_m^v เป็นลบ เมื่อสัดส่วนของ PCL (ϕ_2) ที่ใช้ผสมได้ในปริมาณน้อยจนถึง ϕ_2 แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้น ทำให้พอลิเมอร์สามารถผสมเข้ากันได้ดีขึ้นหรือมีค่า ΔG_m^v เป็นลบ ในสัดส่วนของ PCL ที่ใช้ผสมได้ในปริมาณสูง เช่น ถ้าใช้อุณหภูมิในการผสมเป็น 100°C ผสม PCL เข้ากับ PLLA ได้ปริมาณน้อย เพราะมีค่า ΔG_m^v เป็นลบที่ ϕ_2 ต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นเป็น 150, 180, 190, 200 $^\circ\text{C}$ มีค่า ΔG_m^v เป็นลบที่ ϕ_2 มากขึ้น ซึ่งเป็นการเบลนค์ที่ผสมเข้ากันไม่ได้หรือผสมเข้ากันได้บางส่วน แต่ถ้าทำการผสมที่อุณหภูมิมากกว่าหรือเท่ากับ 220°C ได้เส้นกราฟที่มีค่า ΔG_m^v เป็นลบมาก จึงถือว่าเป็นการเบลนค์ที่เข้ากันได้

การพล็อตกราฟระหว่าง ΔG_m^v กับ ϕ_2 เพื่อศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนค์ โดยพิจารณาจากลักษณะการแยกส่วน แต่เห็นการแยกส่วนได้ยาก จึงทำการพล็อตกราฟ

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และ ϕ_2 เพื่อสะดวกในการพิจารณาการแยกส่วนโดยดูจากแผนผัง
 วิทยาการของลักษณะพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLLA และ PCL ดังรูป 5.11



รูป 5.11 แผนผังวิทยาการพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLLA และ PCL

เมื่อพิจารณาลักษณะพื้นฐานวิทยาของการเบลนดระหว่าง PLLA และ PCL จาก
 แผนผังวิทยาการ ประกอบด้วยบริเวณที่มีความเสถียร (stable region) เป็นบริเวณที่สามารถ
 ผสมเข้ากันได้ทุกสัดส่วน มองเห็นลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลง
 (metastable region) เป็นบริเวณที่มีการแยกส่วน แต่มองเห็นไม่ชัดเจนมากนัก โดยมีเส้น
 แบ่งขอบเขตระหว่างบริเวณของการผสมของสารที่เป็นเนื้อเดียวกันกับบริเวณที่มีการแยกส่วน
 คือ เส้น binodal ส่วนเส้น spinodal เป็นเส้นแบ่งขอบเขตระหว่างบริเวณที่ไม่มีความเสถียร
 (unstable region) เป็นบริเวณที่มีการแยกส่วนได้อย่างชัดเจนกับบริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลง
 ซึ่งเส้น spinodal เป็นเส้นที่ไม่สามารถหาได้จากการทดลอง แต่หาจากการคำนวณทางทฤษฎี
 โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ [46] จึงได้อุณหภูมิที่จุดวิกฤติ ($T_c = 240^\circ\text{C}$) และสัดส่วนวิกฤติ
 ($(\phi_2)_c = 0.7$) เป็นค่าที่มีเส้น spinodal และ binodal มาบรรจบกัน ซึ่งเป็นการแบ่งระหว่าง
 บริเวณของสารที่เป็นเนื้อเดียวกันกับบริเวณที่มีการแยกส่วน ได้กราฟเป็นแบบ UCST จึงมี
 จุด T_c เป็นค่าอุณหภูมิต่ำสุด ที่พอลิเมอร์เบลนดสามารถผสมได้เป็นเนื้อเดียวกันทุกสัดส่วน
 ถ้าผสมอุณหภูมิต่ำกว่าจุด T_c ทำให้พอลิเมอร์เบลนดเกิดการแยกส่วน จากแผนผังวิทยาการ
 ได้ว่าการเบลนดระหว่าง PLLA และ PCL ที่สัดส่วน 80/20% อุณหภูมิ 190°C อยู่ในบริเวณที่
 มีความเสถียร มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน แสดงว่าพอลิเมอร์เบลนดในสภาวะนี้ผสมเข้ากันได้

5.3.1.2 การหาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLLA และ PCL ในส่วนที่เป็นผลึกของ Flory-Huggins

การทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนดทางทฤษฎีในส่วนที่เป็นอสัณฐาน ทำได้โดยการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของการละลายและแรงกระทำของพอลิเมอร์ แต่ในส่วนที่เป็นผลึก ทำโดยการประยุกต์นำเอาทฤษฎีของ Flory-Huggins มาหาการลดลงของอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLLA กับ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ดังสมการ

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-RV_2}{\Delta H^0 V_1} \left[\frac{\ln \phi_2}{x_2} + \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (5.6)$$

แต่เมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLLA กับ PCL ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นกึ่งผลึก จึงทำการคำนวณหาค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins, (χ_{12}) โดยทำการจัดเทอมในสมการ (5.6) ใหม่ ได้ดังสมการ (5.7)

$$\frac{\Delta H^0 V_1}{RV_2} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) + \frac{\ln \phi_2}{x_2} + \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) \phi_1 = -\chi_{12} \phi_1^2 \quad (5.7)$$

โดยที่

T_m = จุดหลอมเหลวสมดุลของพอลิเมอร์เบลนด มีหน่วย; (K)

T_m^0 = จุดหลอมเหลวสมดุลของพอลิเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึกของ PLLA มีหน่วย; (K)

R = ค่าคงที่ของก๊าส

ΔH^0 = ความร้อนในการระเหยของ 100% ของผลึกของ PLLA

V_1 = ปริมาตรโมลาร์ของหน่วยซ้ำของ PCL มีหน่วย; cm^3/mole

V_2 = ปริมาตรโมลาร์ของหน่วยซ้ำของ PLLA มีหน่วย; cm^3/mole

x_1 = ดีกรีพอลิเมอร์โซ่ของ PCL

x_2 = ดีกรีพอลิเมอร์โซ่ของ PLLA

ϕ_1 = สัดส่วนปริมาตรของ PCL

ϕ_2 = สัดส่วนปริมาตรของ PLLA

χ_{12} = ค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins

ตัวอย่างการคำนวณ การหาค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins ของ PLLA/PCL เบลนด์
ในสัดส่วน 90/10% เมื่อ

$$\Delta H^\circ \text{ ของ PLLA} = 6.69 \text{ (kJ/mole) [60] หรือมีค่า} = 1598.95 \text{ cal/mole}$$

$$T_m^\circ \text{ ของ PLLA} = 205^\circ\text{C} = 478 \text{ K} \quad R = 1.987 \text{ cal/mole.K}$$

$$x_1 \text{ ของ PCL} = \frac{4.800 \times 10^3}{114.14} = 42 \quad x_2 \text{ ของ PLLA} = \frac{2.89 \times 10^4}{72.06} = 401$$

$$V_1 \text{ ของ PCL} = \frac{114.14}{1.10} \frac{\text{g/mole}}{\text{g/cm}^3} = 104 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$V_2 \text{ ของ PLLA} = \frac{72.06}{1.25} \frac{\text{g/mole}}{\text{g/cm}^3} = 57.6 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$\text{และ } T_m \text{ ของพอลิเมอร์เบลนด์ มีค่าเป็น } 166 + 273 = 439 \text{ K}$$

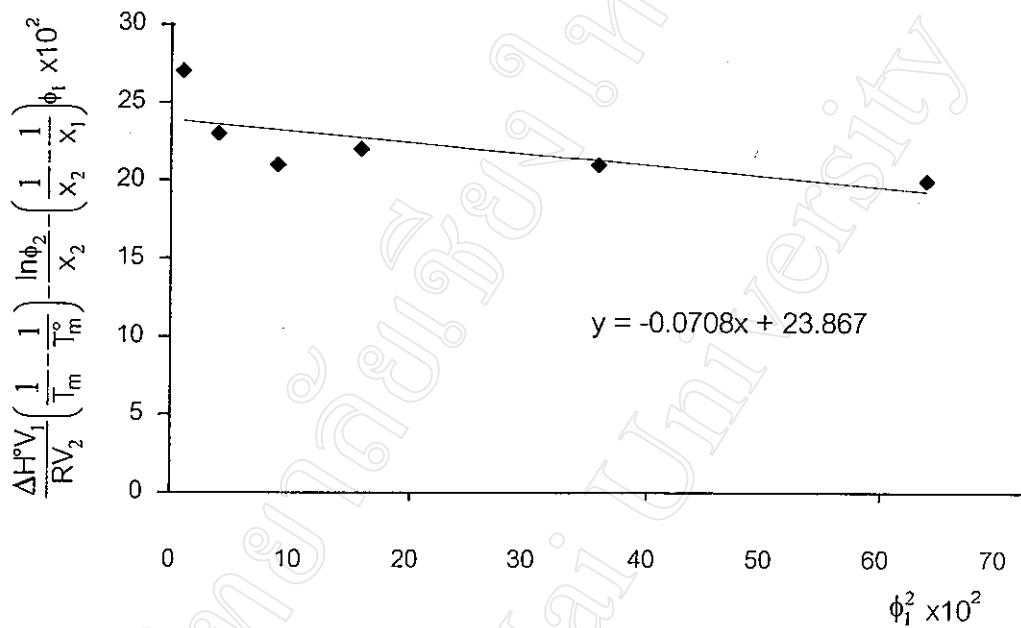
แทนค่าต่างๆ ในสมการ (5.7) ได้ว่า;

$$\frac{1598.95(104)}{1.987(57.6)} \left(\frac{1}{439} - \frac{1}{478} \right) + \frac{\ln 0.9}{401} + \left(\frac{1}{401} - \frac{1}{42} \right) (0.1) = -\chi_{12} (0.1)^2$$

จากการคำนวณค่าที่ได้ แล้วนำไปพล็อตกราฟระหว่างเทอมทางซ้ายมือทั้งหมด กับ ϕ_2
ซึ่งเป็นเทอมทางขวามือของสมการ (5.7) ได้ดังรูป 5.12 และดังตาราง 5.7

ตาราง 5.7 พารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins

PLLA/PCL เบลนด์ ในสัดส่วน (%)	จุดหลอมเหลว; T_m (K)	ϕ_1^2 ($\times 10^2$)	$\frac{\Delta H^\circ V_1}{RV_2} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} \right) + \frac{\ln \phi_2}{x_2} + \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) \phi_1$ ($\times 10^2$)
90/10	439	1	27
80/20	444	4	23
70/30	447	9	21
60/40	445	16	22
40/60	446	36	21
20/80	447	64	20



รูป 5.12 สัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่มีผลต่อค่าแรงกระทำของ Flory-Huggins

จากรูป 5.12 แสดงความสัมพันธ์ของการพล็อตกราฟสัดส่วนที่มีผลต่อแรงกระทำของ Flory-Huggins (χ_{12}) ที่ได้จากค่าความชันในการพล็อตกราฟ จากเทอมทางซ้ายมือ กับค่า ϕ_1^2 เทอมทางขวามือของสมการ 5.7 ได้ค่า χ_{12} เป็นบวก แสดงว่าการผสมนี้ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ในส่วนที่เป็นผลึก หรือผสมเข้ากันได้บางส่วน และเนื่องจากเส้นกราฟที่ได้ ไม่ผ่านจุดเริ่มต้น แสดงได้ว่าการเบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL คู่นี้ ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของ PCL ที่เบลนด์

5.3.2 การตรวจสอบความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยใช้เครื่องมือต่างๆ ดังนี้

5.3.2.1 ลักษณะทางกายภาพ

การหาลักษณะทางกายภาพของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ ได้ผลดังนี้

5.3.2.1.1 การสังเกตด้วยสายตา

ก. การเบลนด์ทางกายภาพ

ลักษณะทางกายภาพของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยวิธีนี้ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ เพราะสังเกตเห็นลักษณะการแยกส่วนของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ได้อย่างชัดเจน

ข. การเบลนด์โดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

การเบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย สามารถสังเกตเห็นลักษณะทางกายภาพด้วยสายตา ได้ดังตาราง 5.8

ตาราง 5.8 ลักษณะทางกายภาพของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลายที่สัดส่วนต่างๆ

PLLA (wt.%)	PCL (wt.%)	ลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์เบลนด์
100	0	ลักษณะโปร่งแสง แข็งกระด้าง ค่อนข้างเปราะ และขาดง่ายเมื่อดึง
90	10	ลักษณะโปร่งแสง ลดความแข็งกระด้างลง ไม่เปราะ
80	20	ลักษณะโปร่งแสง มีความเหนียวและนุ่มมากขึ้น ลดความกระด้างลง
70	30	ลักษณะโปร่งแสงน้อยลง มีความเหนียวมากขึ้น ไม่แข็งกระด้าง
60	40	ลักษณะโปร่งแสงน้อยลง มีความเหนียวและยืดหยุ่นมากขึ้น
50	50	ลักษณะขุ่น มีความเหนียวและยืดหยุ่นมากขึ้น
40	60	ลักษณะขุ่น มีความนุ่มและยืดหยุ่นมากขึ้น
30	70	ลักษณะขุ่น ไม่สามารถทำเป็นแผ่นฟิล์มที่ต่อเนื่องตลอดได้
20	80	ลักษณะขุ่น ไม่สามารถทำเป็นแผ่นฟิล์มได้
10	90	ลักษณะขุ่น เป็นชิ้นเล็กๆ แตกกระจาย
0	100	ลักษณะขุ่นเล็กน้อย เป็นชิ้นเล็กๆ แตกกระจาย

ค. การเบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน

การเบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ได้ลักษณะทางกายภาพ ดังตาราง 5.9

ตาราง 5.9 ลักษณะทางกายภาพของการเบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL

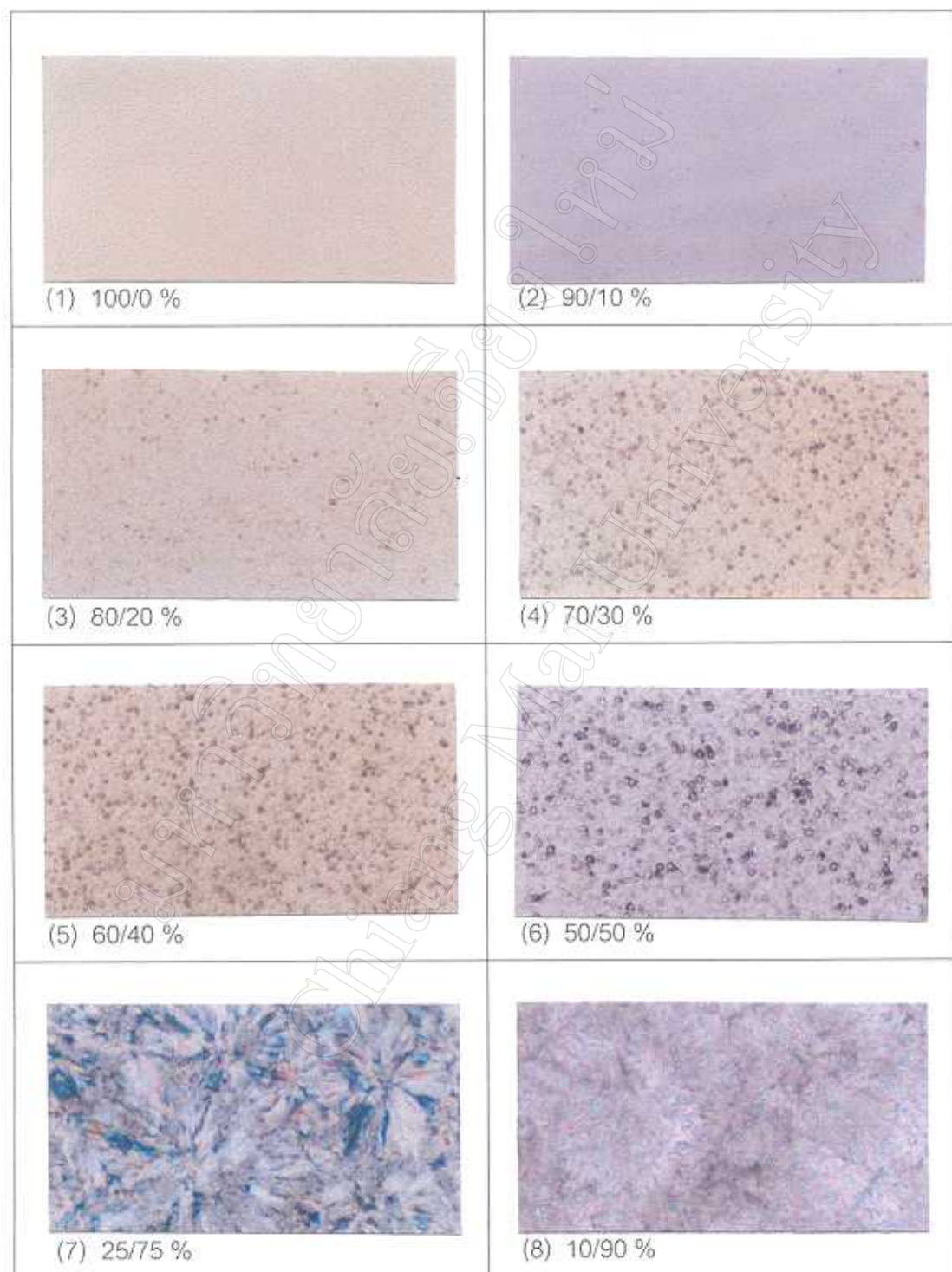
โดยวิธีหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C ใช้เวลา 1 ชั่วโมง

PLLA (wt.%)	PCL (wt.%)	ลักษณะทางกายภาพ
100	0	ของแข็งสีเหลืองแกมน้ำตาลอ่อน
90	10	ของแข็งสีเหลืองแกมน้ำตาลอ่อน
80	20	ของแข็งสีเหลืองแกมน้ำตาลอ่อน
70	30	ของแข็งสีเหลืองแกมน้ำตาลอ่อน
60	40	ของแข็งสีเหลืองแกมน้ำตาลอ่อน
40	60	ของแข็งสีเหลืองอ่อน
20	80	ของแข็งสีเหลืองอ่อน
0	100	ของแข็งสีเหลืองอ่อนแกมขาว

5.3.2.1.2 การส่องกล้องออปติคัล ไมโครสโคป

ส่องกล้องออปติคัล ไมโครสโคป ที่มีกำลังขยาย 10 เท่า เพื่อดูลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ ที่เตรียมโดยการทำเป็นสารละลายในสัดส่วนต่างๆ ดังรูป 5.13

จากรูป 5.13 เห็นลักษณะการแยกส่วนในแผ่นฟิล์ม โดยเห็นเป็นจุดเล็กๆ ของพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งกระจายตัวอยู่บนพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่เป็น disperse phase โดยมีจำนวนและขนาดจุดของพอลิเมอร์มากขึ้น เมื่อพอลิเมอร์เบลนด์มีสัดส่วนของ PCL เพิ่มขึ้น คาดว่าพอลิเมอร์ที่เป็น disperse phase เป็น PLLA เมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์ม PLLA เดียวๆ ส่วนที่มองเห็นเป็นจุดคาดว่า เป็น PCL เพราะเมื่อเพิ่มปริมาณของ PCL มากขึ้น มองเห็นจุดเพิ่มมากขึ้นตาม และเมื่อปริมาณของ PCL $\geq 75\%$ สามารถเห็นลักษณะของสเฟียรูไลต์ที่ได้ชัดเจน คาดว่าเป็นผลึกของ PCL แต่ไม่อาจสรุปได้ว่าเป็น PCL เพราะ PLLA เดียวๆ ไม่สามารถทำเป็นแผ่นฟิล์มที่ต่อเนื่องและมีความบางพอที่ส่องกล้องได้ จึงอาศัยดูลักษณะผลึกของ PCL จากแผ่นฟิล์มในสัดส่วนที่มีปริมาณของ PCL มากๆ ส่วนการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์อีก 2 วิธี ไม่สามารถมองลักษณะทางกายภาพ ด้วยการส่องกล้องได้เพราะทำแผ่นฟิล์มที่เหมาะสมไม่ได้



รูป 5.13 ออฟติคัล ไมโครสโคปของ PLLA/PCL เบลนด์ ในสัดส่วน 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 25/75 และ 10/90 % ที่ใช้กำลังขยาย 10 เท่า

5.3.2.2 การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์

ในงานวิจัยครั้งนี้ ทำการหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ 3 ชนิด คือ poly(L-lactic acid) polycaprolactone และพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง poly(L-lactic acid) กับ polycaprolactone ที่ได้จากการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ 3 วิธี ได้แก่ การเบลนด์ทางกายภาพ การเบลนด์โดยทำเป็นสารละลายและการเบลนด์โดยการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะแตกต่างกัน โดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี เจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี เทอร์โมกราวิเมตรี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

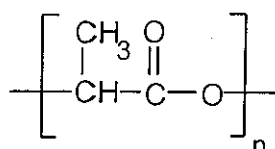
5.3.2.2.1 การวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

(1) เมื่อนำ PLLA และ PCL มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดชนิด FT-IR ได้เส้นสเปกตรัม ดังรูป 5.14-5.17 และมีความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัม ดังตาราง 5.10-5.11

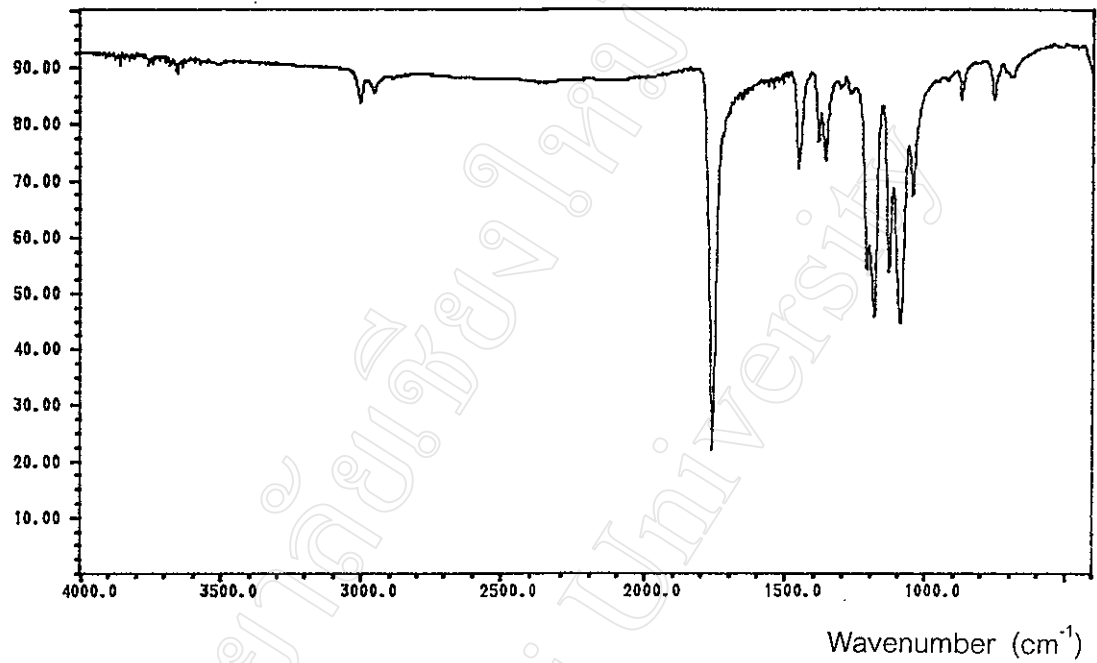
ตาราง 5.10 ความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLLA

ความถี่ของการสั่น (cm^{-1})	ชนิดของการสั่น (Vibration Assignment)
3650-3500	O-H stretching in OH and/or COOH
3000	C-H stretching in CH, CH ₂ , CH ₃
1760	C=O stretching
1460	C-H bending aliphatic in CH, CH ₂ , CH ₃
1220-1200	C-O stretching acyl-oxygen
1140-1100	C-O stretching alkyl-oxygen

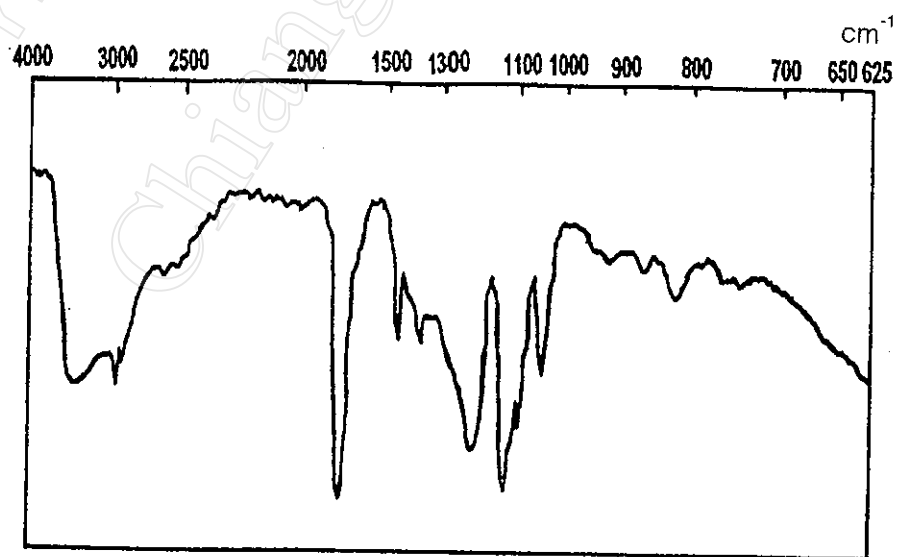
จากอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLLA ที่ได้จากการสังเคราะห์ พบว่ามีการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันในย่านความถี่ที่ตรงกันกับอินฟราเรดสเปกตรัมอ้างอิง จึงสามารถยืนยันได้ว่า สารที่สังเคราะห์ได้เป็น PLLA มีสูตรโครงสร้างเป็น;



% Transmittance

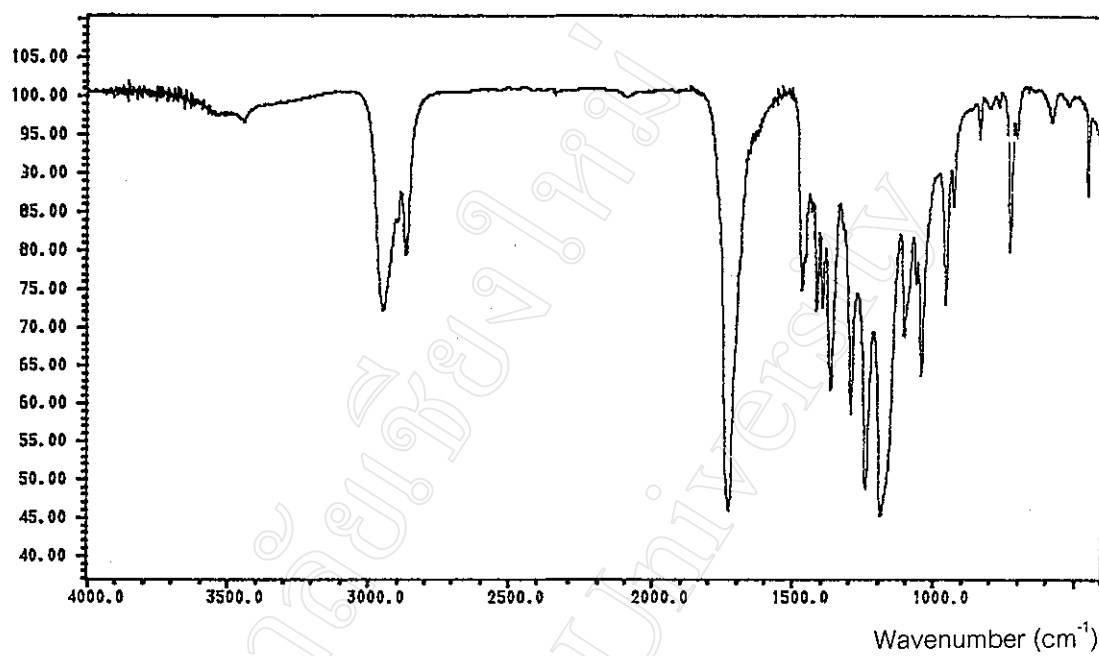


รูป 5.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PLLA ที่ได้จากการทดลอง

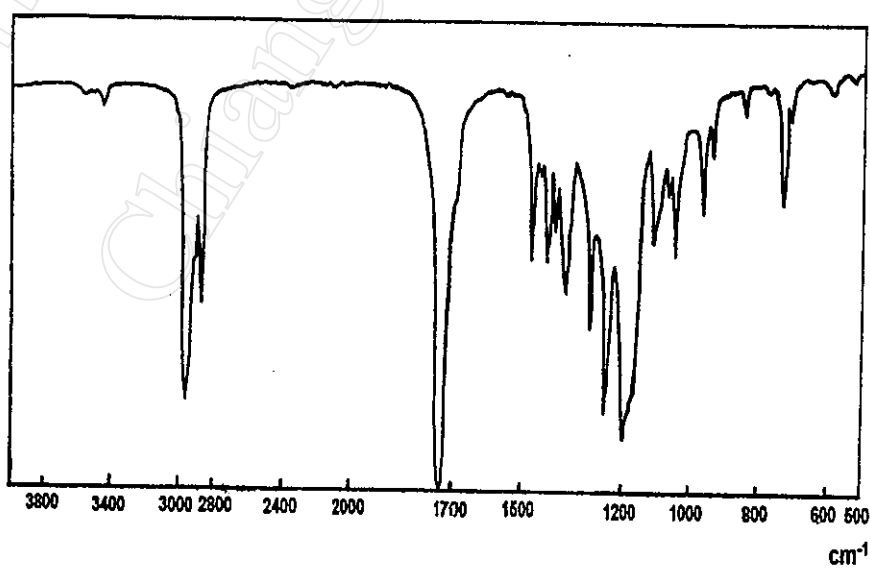


รูป 5.15 อินฟราเรดสเปกตรัมอ้างอิงของ PLLA [75]

% Transmittance



รูป 5.16 อินฟราเรดสเปกตรัมของ PCL ที่ได้จากการทดลอง

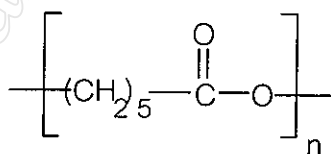


รูป 5.17 อินฟราเรดสเปกตรัมอ้างอิงของ PCL [75]

ตาราง 5.11 ความหมายของอินฟราเรดสเปกตรัมของ PCL

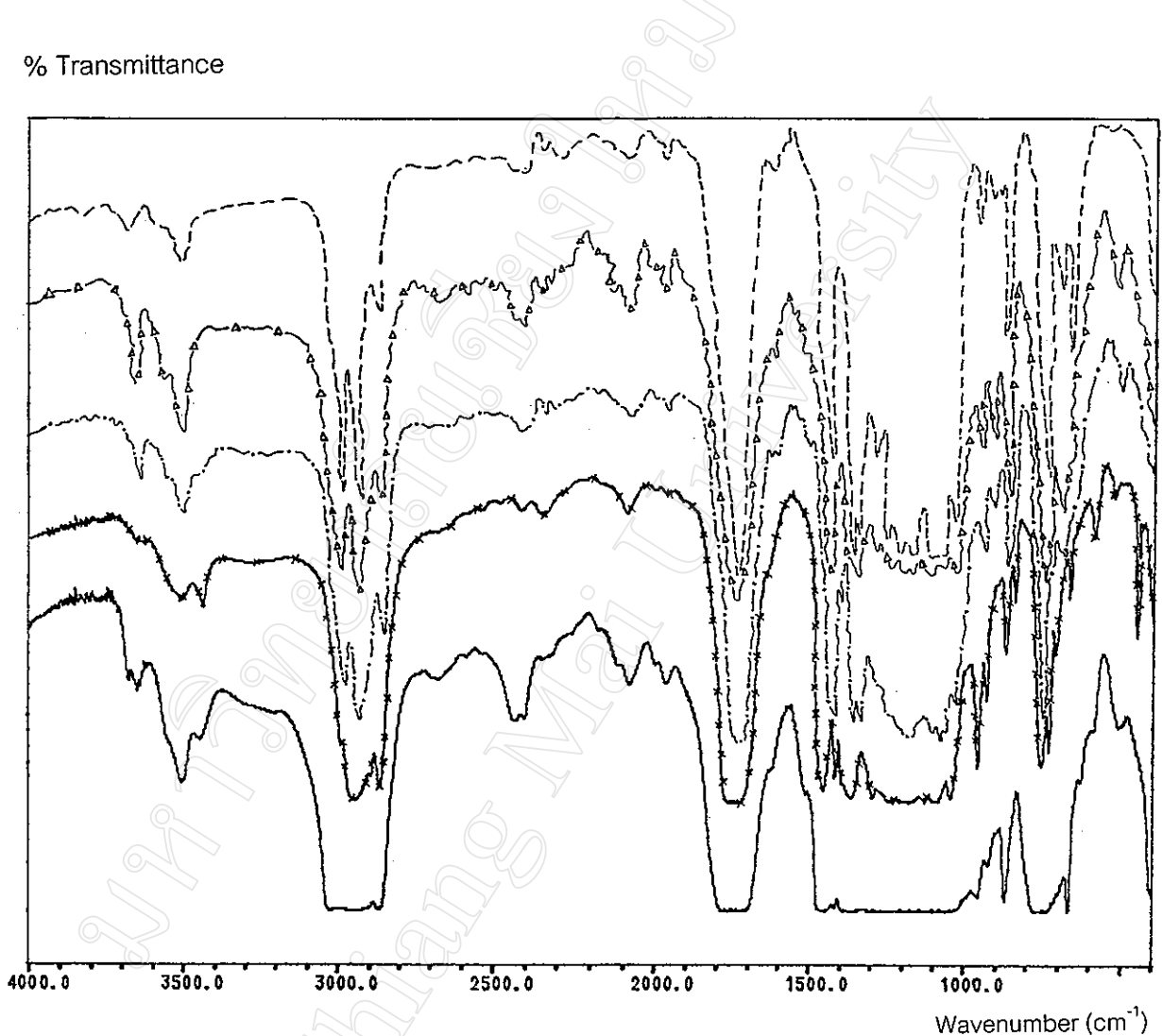
ความถี่ของการสั่น (cm^{-1})	ชนิดของการสั่น (Vibration Assignment)
3450	O-H stretching in OH and/or COOH
2950	C-H stretching in CH, CH ₂ , CH ₃
1740	C=O stretching
1380	C-H bending aliphatic in CH, CH ₂ , CH ₃
1300-1200	C-O stretching acyl-oxygen
1100-1060	C-O stretching alkyl-oxygen

จากอินฟราเรดสเปกตรัม PCL พบว่ามีการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันในย่านความถี่ที่ตรงกันกับอินฟราเรดสเปกตรัมอ้างอิง ยืนยันได้ว่าเป็น PCL ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น;



(2) สำหรับพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง poly(L-lactic acid) และ polycaprolactone ที่ได้จากการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสถานะต่างกัน โดยทำการแปรวิธีการเตรียม สัดส่วน อุณหภูมิ และระยะเวลาในการหลอม ได้ผลที่เหมือนกัน จึงนำเสนอตัวอย่างผลการเปรียบเทียบจากการทำการแปรวิธีการเตรียมที่ทำ 3 วิธีได้แก่ การเบลนด์ทางกายภาพ การทำเป็นสารละลาย และการหลอมตัวผสมกันที่สถานะต่างๆ และการแปรสัดส่วนในการเบลนด์ทั้งที่การทำเป็นสารละลายและการหลอมตัวผสมกัน เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรด ชนิด FT-IR ได้ผลดังนี้

(ก) การเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่ทำการแปรสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน แสดงดังรูป 5.18 และตาราง 5.12 ดังต่อไปนี้



รูป 5.18 อินฟราเรดสเปกตรัมเปรียบเทียบกันของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง poly(L-lactic acid) และ polycaprolactone ที่ทำการเตรียมโดยการแปรสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม

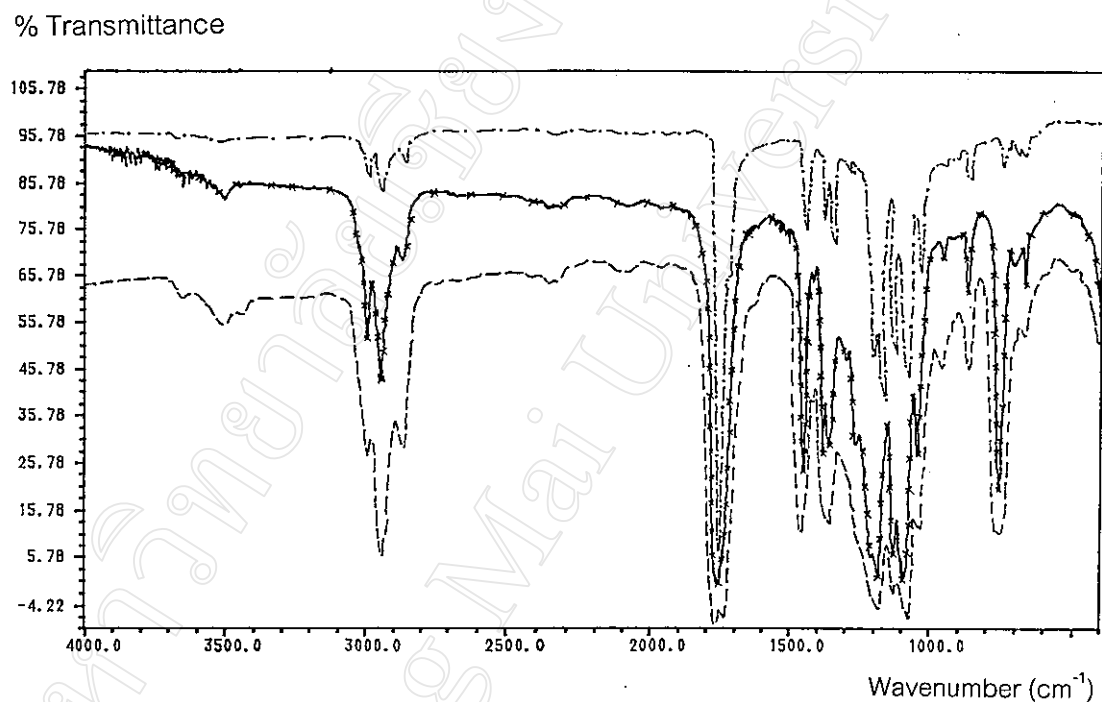
- เมื่อ
- แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 90/10%
 - ▲— แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20%
 - แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 70/30%
 - ×— แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 60/40%
 - แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 40/60%

ตาราง 5.12 การเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLLA PCL และพอลิเมอร์เบลนด์
ระหว่าง PLLA และ PCL ที่สัดส่วนต่าง ๆ

ชนิดของการสั่น (Vibration Assignmetn)	PLLA และ PCL เบลนด์ ที่สัดส่วนต่าง ๆ					
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	0/100
O-H stretching in OH and/or COOH	3650- 3500	3600- 3450	3650	3640, 3500	3650, 3500	3450
C-H stretching in CH, CH ₂ , CH ₃	3000	2960, 3000	2960	3000	3050- 2880	2950
C=O stretching	1760	1740	1760	1760	1760	1740
C-H bending aliphatic in CH, CH ₂ , CH ₃	1460	1470, 1380	1476- 1360	1460- 1380	1470, 1380	1380
C-O stretching acyl- oxygen	1220- 1200	1200	1220	1220- 1190	1200	1300- 1200
C-O stretching alkyl- oxygen	1140- 1100	1140, 1100	1140- 1100	1140- 1060	1100	1100- 1060

จากการเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัม PLLA PCL และ PLLA/PCL เบลนด์ ที่เตรียมโดยการทำเป็นสารละลาย และการหลอมตัวผสมกัน ที่ทำการแปรสัดส่วน ได้ว่าพอลิเมอร์เบลนด์ทุกสัดส่วนมีหมู่ฟังก์ชันอยู่ในช่วงที่ตรงกัน เมื่อพิจารณาจากสูตรโครงสร้างมีความคล้ายกันมาก แต่ถ้าพิจารณาทางด้านปริมาณแตกต่างกันบ้างเล็กน้อย อันเนื่องมาจากสัดส่วนของสารที่นำมาผสมกันแตกต่างกัน แต่ไม่สามารถบ่งบอกถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์คู่นี้ได้ เพราะถ้าผสมเข้ากันได้ หรือถ้าเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification reaction) ที่เกิดมีการแลกเปลี่ยนตรงกลุ่มของเอสเทอร์ นำเกิดเส้นอินฟราเรดสเปกตรัมที่แตกต่างไปจากของ PLLA และ PCL แต่เส้นอินฟราเรดสเปกตรัมพอลิเมอร์เบลนด์คู่นี้ ไม่แตกต่างไปจากของ PLLA และ PCL แสดงว่าการผสมเข้ากันไม่ได้ หรือผสมเข้ากันได้บ้างบางส่วน

(ข) ในการเปรียบเทียบเส้นอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLLA, PCL และพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่เตรียมโดย 3 วิธี ได้แก่ การเบลนด์ทางกายภาพ การเบลนด์โดยวิธีการทำเป็นสารละลาย และการเบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ได้ผลแสดง ดังรูป 5.19 และตาราง 5.13



รูป 5.19 อินฟราเรดสเปกตรัมเปรียบเทียบกันของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง poly(L-lactic acid) และ polycaprolactone ในสัดส่วน 80/20% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีต่างๆ

- เมื่อ
- แทน การเบลนด์ทางกายภาพ
 - · - - - แทน การเบลนด์โดยวิธีการทำเป็นสารละลาย
 - × - × - แทน การเบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน

ตาราง 5.13 การเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLLA PCL และ พอลิเมอร์เบลนด์
ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยวิธีต่าง ๆ

ชนิดของการสั่น (Vibration Assignment)	ความถี่ของการสั่น (cm^{-1})				
	PLLA	PCL	พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL โดยวิธี		
			ทางกายภาพ	สารละลาย	หลอมตัวผสมกัน
O-H stretching, in OH and/or COOH	3650- 3500	3450	3550	3650	3500
C-H stretching in CH, CH ₂ , CH ₃	3000	2950	2950	2960	3000, 2960
C=O stretching	1760	1740	1746	1760	1760
C-H bending aliphatic in CH, CH ₂ , CH ₃	1460	1380	1460-1360	1470-1360	1460, 1400
C-O stretching, acyl-oxygen	1220- 1200	1300- 1200	1190	1220	1220-1190
C-O stretching, alkyl-oxygen	1140- 1100	1100- 1060	1091	1140-1100	1140-1090

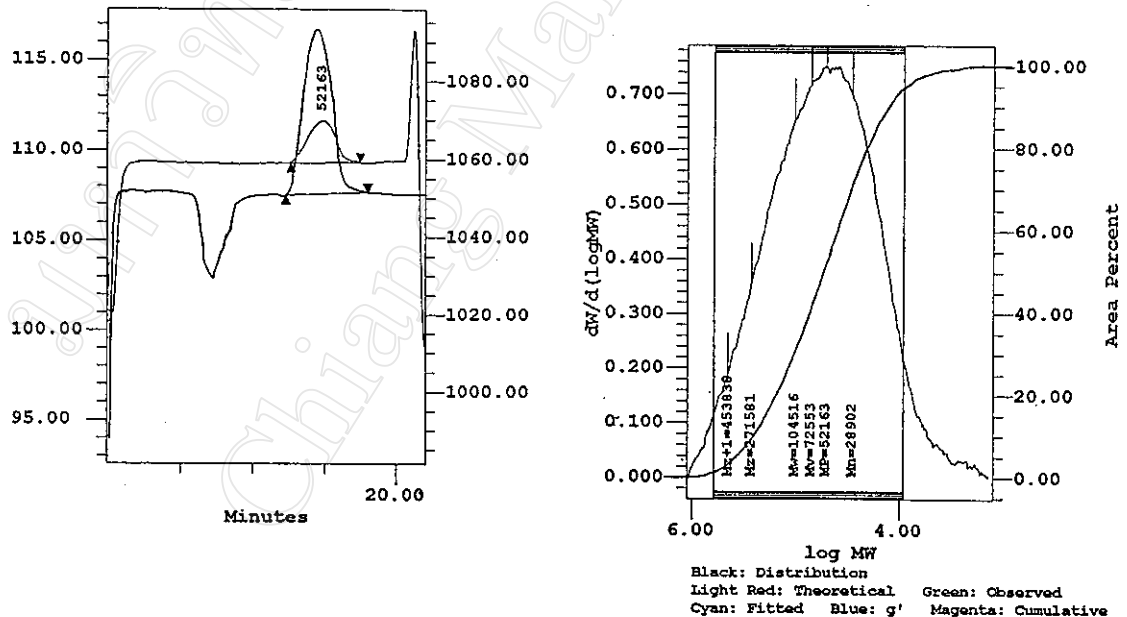
จากการหาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ ถ้าสามารถผสมเข้ากันได้ หรืออาจเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่สามารถผสมเข้ากันได้มากขึ้น นามีเส้นอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่แตกต่างไปจากการเปรียบเทียบเส้นสเปกตรัมของพอลิเมอร์เดี่ยวๆ แต่จากการเปรียบเทียบเส้นอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ ที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ ดังรูป 5.19 และตาราง 5.13 ได้เส้นอินฟราเรดสเปกตรัมที่อยู่ในช่วงที่ตรงกัน แสดงว่ามีหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกัน อันเนื่องมาจากพอลิเมอร์ที่ทำการทดลองนี้มีสูตรโครงสร้างที่คล้ายกัน

5.3.2.2.2 เจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี

GPC เป็นเทคนิคสำหรับวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ในการทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์พอลิเมอร์ 3 ชนิด คือ PLLA, PCL และพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่เตรียมในสถานะต่างๆ ซึ่งจากการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เดี่ยวๆ และพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ด้วย GPC จะได้ผลการเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังตาราง 5.14

ตัวอย่างการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA ด้วยเทคนิค GPC ได้ผลดังรูป 5.20 และสรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังตาราง 5.14

Project Name: gpc
 Sample Name: PLLA
 Channel: SATIN
 Date Acquired: 26/11/98 08:55:11 AM
 Acq Meth Set: method1
 Processing Method: process7
 Sample Type: Broad Unknown
 Run Time: 22.0 min
 Date Processed: 27/11/98 02:38:42 PM



รูป 5.20 เจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟีของ poly(L-lactic acid)

ตาราง 5.14 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่วิเคราะห์ ด้วยเทคนิค GPC

ชนิดของพอลิเมอร์	Rate time (min)	$\bar{M}_n$ (Daltons)	$\bar{M}_v$ (Daltons)	$\bar{M}_w$ (Daltons)	Polydispersity
PLLA	14.817	28,902	72,553	104,516	3.6162
PCL	17.050	4,797	8,057	8,999	1.8760
PLLA/PCL เบลนด์; 80/20 ⁽¹⁾	16.767	7,041	12,211	13,545	1.9238
PLLA/PCL เบลนด์; 80/20 ⁽²⁾	16.583	7,435	12,958	14,217	1.9123
PLLA/PCL เบลนด์; 80/20 ⁽³⁾	15.867	15,747	28,653	32,304	2.0514
PLLA/PCL เบลนด์; 80/20 ⁽⁴⁾	17.283	3,100	6,371	7,057	2.0555
PLLA/PCL เบลนด์; 90/10 ⁽⁵⁾	17.633	4,414	8,284	5,445	1.8766

หมายเหตุ;

- (1) เป็น PLLA/PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใส่สแตนเลส ออกโตเอต เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาในการหลอมตัวผสมกัน
- (2) เป็น PLLA/PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใส่สารไตรบิวทิล ทิน เมทริกซ์ไฮด์ เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาในการหลอมตัวผสมกัน
- (3) เป็น PLLA/PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C โดยใส่โคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% เป็นสารตัวเร่ง และใช้เวลาในการหลอม 4 ชั่วโมง
- (4) เป็น PLLA/PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C และใช้เวลาในการหลอม 20 ชั่วโมง
- (5) เป็น PLLA/PCL ในสัดส่วน 90/10% ที่อุณหภูมิ 190 °C และใช้เวลาในการหลอม 20 ชั่วโมง

การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC ได้ว่าพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีเวลารีเทนชัน (retention time) สั้น จึงผ่านออกมาก่อนพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ที่มีเวลารีเทนชันนานกว่า โดยได้พิก GPC ของพอลิเมอร์เบลนด์ เพียงพิกเดียว อยู่ในช่วงระหว่างพิก GPC ของพอลิเมอร์เดี่ยว จึงมีค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เบลนด์ลดลงจากพอลิเมอร์ตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงในที่นี้คือ PLLA อันเนื่องมาจากการผสมที่เข้ากันได้ หรืออาจเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่สามารถช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์ผสมเข้ากันได้มากขึ้น หรืออาจเป็นเพราะโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่มาอยู่ร่วมกัน หรืออาจถูกตัดออกเป็นสายโซ่สั้นๆ ด้วยสารตัวเร่ง หรือความร้อนที่ใช้ในการหลอมตัว เมื่อใส่สารตัวเร่งและใช้เวลาในการหลอมนานขึ้น

5.3.2.2.3 การวิเคราะห์ทางความร้อน

(1) การวิเคราะห์ด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี

DSC เป็นเทคนิคใช้หาอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ 3 ชนิด คือ PLLA PCL และ PLLA/PCL เบลนด์ มีสภาวะทดสอบ ดังตาราง 5.15

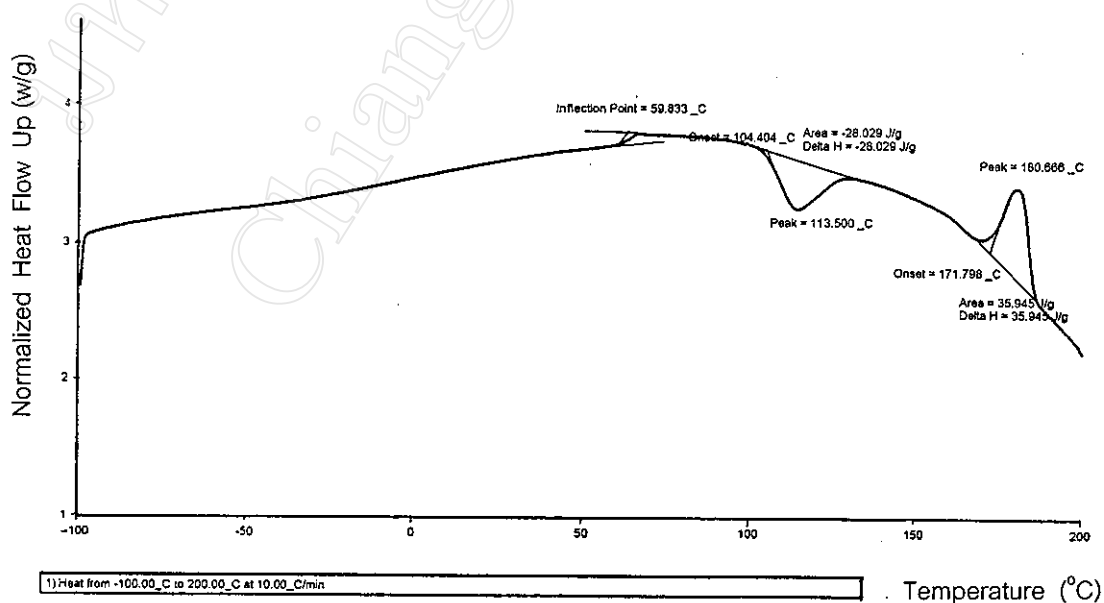
ตาราง 5.15 สภาวะที่ใช้ในการทดสอบด้วยเทคนิค DSC

Final Temp	: 200.0 °C	End Condition	: Load Temp
Start temp	: 20.0 °C	Load Temp	: 30.0 °C
Scanning Rate	: 10.0 °C/min	Go To Temp. Rate	: 200.0 °C
Y range	: 100.0 %	N ₂ Atmosphere	
Sample Weight	: ----- mg		

หมายเหตุ: น้ำหนักของสาร ประมาณ 3 – 5 mg

(1.1) ผลการวิเคราะห์ PLLA ด้วย DSC

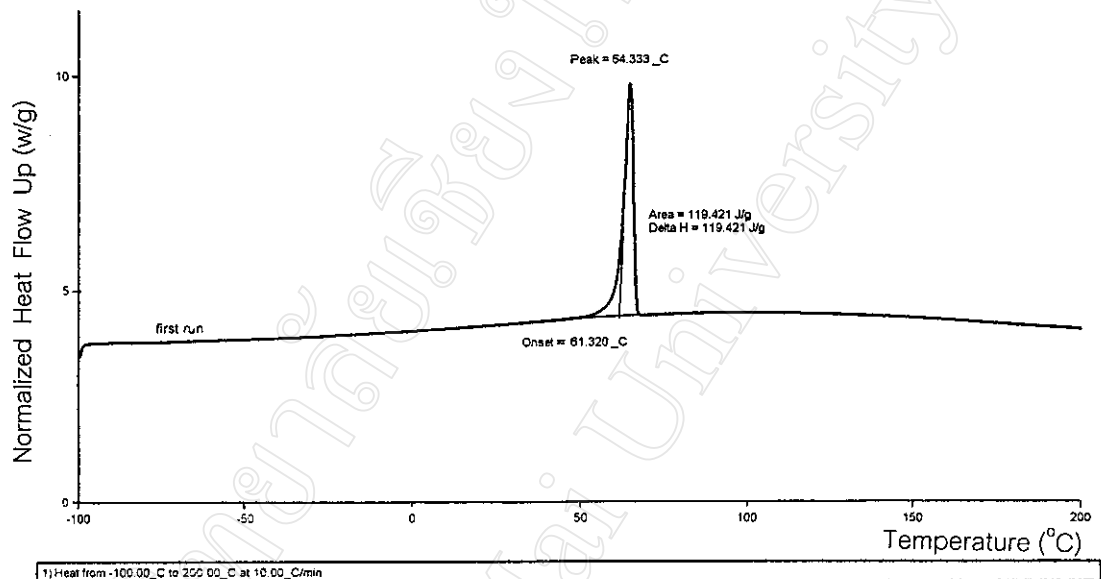
การวิเคราะห์ PLLA ด้วยเทคนิค DSC ได้เทอร์โมแกรม ดังรูป 5.21 มีค่า T_g ของ PLLA เป็น 60 °C มีค่า T_c เป็น 114 °C และมีค่า T_m เป็น 181 °C



รูป 5.21 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLLA

(1.2) การวิเคราะห์ PCL ด้วย DSC

ผลการวิเคราะห์เทอร์โมแกรม DSC ของ PCL ดังรูป 5.22 มีค่า $T_m = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ไม่มีค่า T_g และ T_c เนื่องจาก PCL มีความร้อนของการหลอม (ΔH_m) เป็น 119.42 J/g และมีความร้อนในการหลอมของ 100% ผลึก (ΔH_m^*) เป็น 142 J/g [76] เมื่อคำนวณ %การเกิดผลึกได้เป็น 84%



รูป 5.22 เทอร์โมแกรม DSC ของ PCL

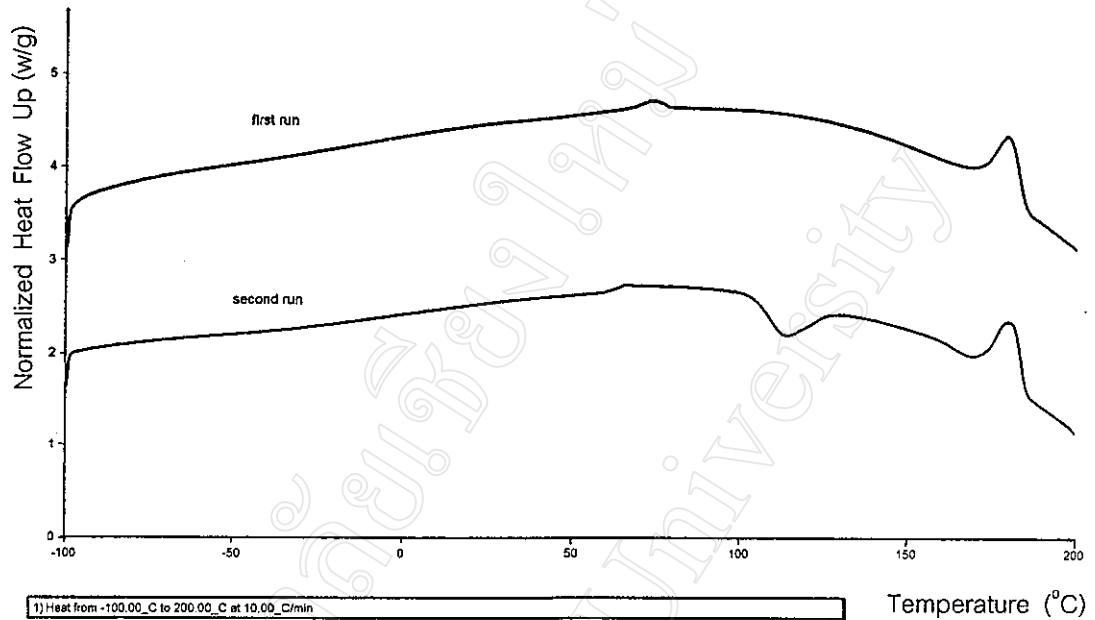
(1.3) ผลการวิเคราะห์พอลิเมอร์ ด้วย DSC ที่ทดสอบ 2 ครั้ง

จากรูป 5.22 ไม่เห็น T_g และ T_c จึงทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง โดยเริ่มทดสอบครั้งแรก (first run) ทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วด้วยเครื่อง DSC เพื่อให้มีเวลาไม่เพียงพอในการเกิดผลึก พอลิเมอร์ยังคงมีลักษณะอสัณฐาน คาดว่าได้ค่า T_g แล้วค่อยๆ ให้ความร้อนในการทดสอบครั้งที่ 2 (second run) โดยใช้สภาวะการในทดสอบ 2 ครั้ง ต่อ 1 ตัวอย่าง แสดงดังตาราง 5.16 ตาราง 5.16 สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ 2 ครั้ง ต่อ 1 ตัวอย่าง

Final Temp	: 200.0 °C	End Condition	: Load Temp
Start Temp	: -100.0 °C	Load Temp	: -100.0 °C
Scanning Rate	: 10.0 °C/min	Go To Temp Rate	: 200.0 °C
Y range	: 100.0 %	Liquid N ₂ และ He Atmosphere	
Sample Weight	: ----- mg		

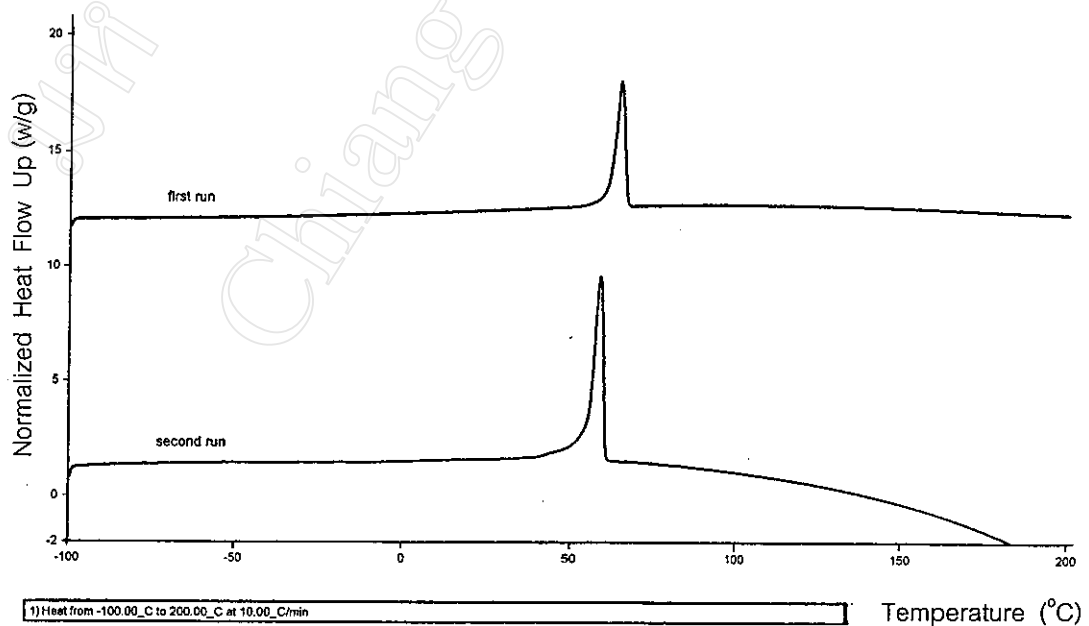
หมายเหตุ; น้ำหนักของสาร ประมาณ 3–5 mg

(ก) ผลการวิเคราะห์ PLLA ที่ทดสอบ 2 ครั้ง ต่อ 1 ตัวอย่าง ด้วย DSC ได้ดังรูป 5.23



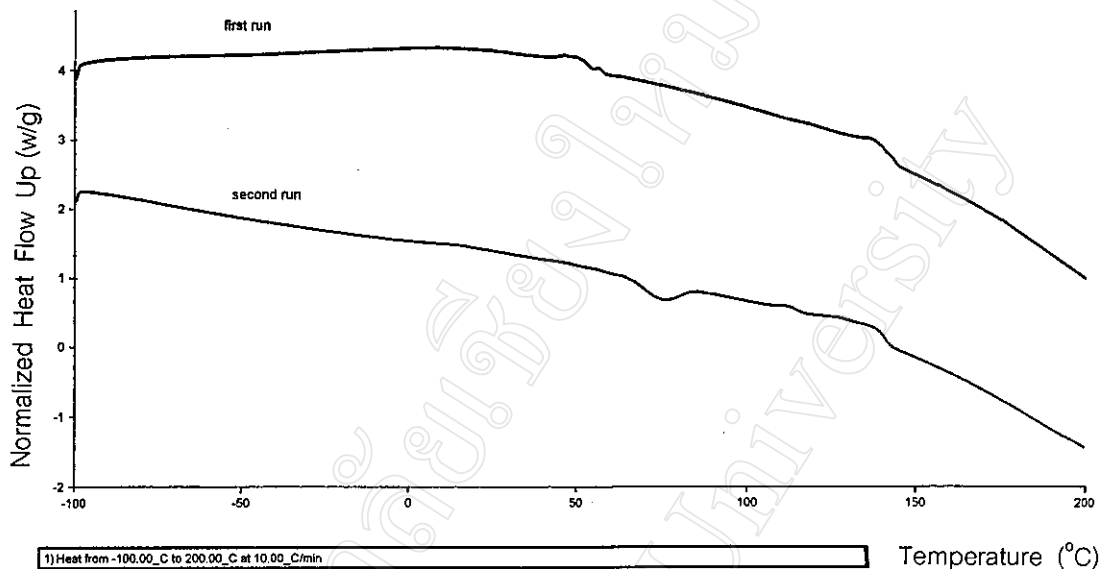
รูป 5.23 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLLA ที่ทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง

(ข) ผลการวิเคราะห์ PCL ที่ทดสอบ 2 ครั้ง ต่อ 1 ตัวอย่าง ด้วย DSC ได้ดังรูป 5.24



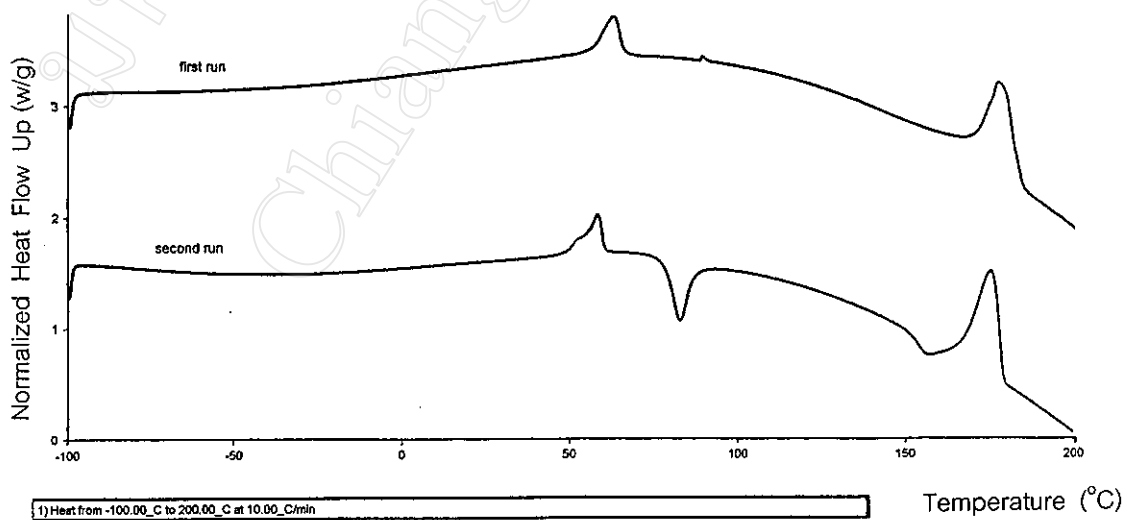
รูป 5.24 เทอร์โมแกรม DSC ของ PCL ที่ทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง

(ค) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL สัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ด้วย DSC ที่ทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง ได้เทอร์โมแกรมดังรูป 5.25



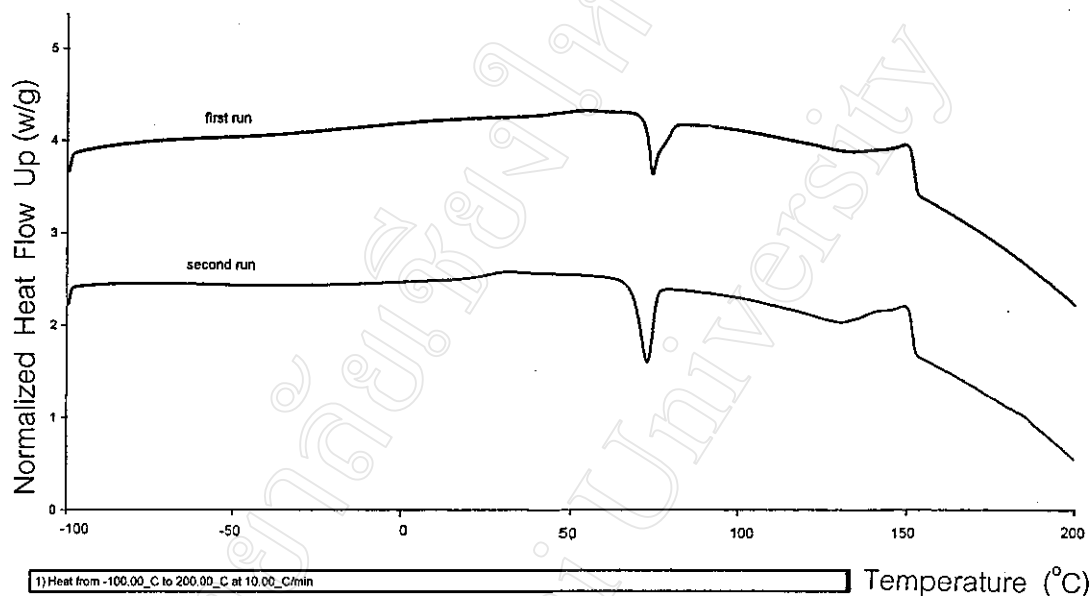
รูป 5.25 เทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ที่ทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง

(ง) ผลการวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ทำที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อใส่โคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PCL ด้วย DSC ที่ทำการทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง ได้เทอร์โมแกรม ดังรูป 5.26



รูป 5.26 เทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C เวลา 4 ชั่วโมง เมื่อใส่โคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ด้วย DSC ที่ทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง

(จ) ผลการวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนระหว่าง PLLA และ PCL สัดส่วน 90/10% อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วย DSC ที่ทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง ได้เทอร์โมแกรม ดังรูป 5.27



รูป 5.27 เทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์เบลนระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วย DSC ที่ทดสอบ 2 ครั้ง ต่อ 1 ตัวอย่าง

การทดสอบ DSC 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง เพื่อมีเวลาไม่เพียงพอในการเกิดผลึก พอลิเมอร์มีลักษณะของความเป็นอสัณฐาน เมื่อค่อยๆ ให้ความร้อนในการทดสอบครั้งที่ 2 ทำให้เกิดการเปลี่ยนจากสถานะของแข็งในส่วนของอสัณฐานไปเป็นสถานะที่มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ซึ่งการเปลี่ยนแปลง ณ จุดนี้ สามารถมองเห็น T_g และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปอีก (แต่ต้องต่ำกว่าจุดหลอมเหลว) เป็นการเกิดผลึก จึงมองเห็น T_c ได้ แต่ PCL ที่ทดสอบ 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง จากรูป 5.24 ไม่เห็น T_g และ T_c เมื่อเปรียบเทียบกับ PLLA ดังรูป 5.23 ที่ทำการทดสอบที่สภาวะเดียวกันสามารถมองเห็นได้ทั้ง T_g และ T_c แต่เมื่อนำ PLLA และ PCL มาผสมกันที่สภาวะต่างๆ ไม่สามารถเห็น T_g และเมื่อทำการทดสอบ 2 ครั้ง สามารถเห็น T_c แต่ไม่เห็น T_g ดังรูป 5.25 และ 5.26 ยกเว้นการหลอมตัวผสมกันในสัดส่วนของ PLLA และ PCL เป็น 90/10% อุณหภูมิ 190 °C ใช้เวลา 20 ชั่วโมง ที่สามารถมองเห็น T_g และ T_c ได้ ดังรูป 5.27 ดังนั้นที่สภาวะนี้แสดงความเข้ากันได้เพราะ มี T_g เพียงค่าเดียว ซึ่งค่าที่ได้อยู่ระหว่าง T_g ของ PLLA และ PCL

(1.4) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ด้วย DSC

ผลการวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมในสภาวะต่างๆ โดยการแปรวิธีการเตรียม สัดส่วน อุณหภูมิ เวลา และการใส่สารตัวเร่งชนิดต่างๆ ได้ผลดังตาราง 5.17-5.21

ตาราง 5.17 พารามิเตอร์ในเทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ

ชนิดของพอลิเมอร์	พารามิเตอร์ในเทอร์โมแกรม DSC					
	Onset ₁ (°C)	Peak ₁ (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	Onset ₂ (°C)	Peak ₂ (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
PLLA	-	-	-	170.4	180.7	38.93
PCL	61.3	66.3	119.42	-	-	-
PLLA/PCL, 80/20% โดย						
-ทางกายภาพ	62.3	66.3	92.63	168.8	178.0	10.83
-การทำเป็นสารละลาย	57.3	61.3	11.77	170.3	177.3	31.47
-การหลอมตัวผสมกัน	49.7	60.5	11.97	128.3	136.8	8.48

ตาราง 5.18 อุณหภูมิการหลอมตัวของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย และวิธีการหลอมตัวผสมกัน เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 190 °C โดยใช้สัดส่วนต่างๆ

สัดส่วนของ PLLA/PCL เบลนด์	การทำเป็นสารละลาย			การหลอมตัวผสมกัน		
	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔT	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔT
100/0	-	180.7	-	-	179.7	-
90/10	-	173.9	-	55.0	166.3	111
80/20	61.3	177.3	116	57.3	170.7	113
70/30	57.2	172.0	114	64.3	174.3	110
60/40	64.0	175.3	111	62.3	172.0	110
40/60	66.3	176.7	110	64.7	173.0	109
20/80	61.1	170.6	110	61.3	174.0	123
0/100	64.3	-	-	58.7	-	-

จากตาราง 5.17-5.18 พบว่าสัดส่วนและวิธีการเตรียมได้ค่า T_m ไม่แตกต่างกัน แต่การหลอมใช้เวลา 20 ชั่วโมง มีค่า T_m ลดลงมาก และมีแนวโน้ม ΔT ลดลง ตามสัดส่วน PLLA ลดลง



รูป 5.28 เทอร์โมแกรม DSC ในการแปรรูปอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์

ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่สัดส่วน 80/20% เมื่อใช้เวลา 30 นาที

- เมื่อ
- แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่อุณหภูมิ 190 °C
 - +—+ แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่อุณหภูมิ 220 °C
 - ×—× แทน พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่อุณหภูมิ 240 °C
 - แทน PCL และ ▲—▲ แทน PLLA

ตาราง 5.19 เปรียบเทียบอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง

PLLA กับ PCL ที่สัดส่วน 80/20% ใช้เวลา 30 นาที

อุณหภูมิ การหลอมตัว	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	ΔT
190 °C	56.8	16.0	82.2	24.1	176.7	53.8	120
220 °C	55.8	20.2	75.8	23.3	174.0	50.4	118
240 °C	54.0	14.8	-	-	168.7	41.8	115

อุณหภูมิในการหลอมของพอลิเมอร์เบลนด์สูงขึ้น ได้พบว่าค่า T_m , T_c และ ΔH_m มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่ความแตกต่างระหว่าง T_m ทั้ง 2 มีค่าน้อยลง (ΔT ต่ำลง) ช่วงอุณหภูมิที่ได้ไม่แตกต่างกันเกิน 10 °C อาจสรุปได้ว่าพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่ใช้เวลาในการหลอม 30 นาที ไม่ผสมเข้ากันได้ ดังนั้นอุณหภูมิการหลอมตัวจึงไม่มีผลในการเบลนด์ครั้งนี้ จึงเลือกใช้อุณหภูมิในการหลอมที่ 190 °C เพราะเป็นค่าสูงกว่า T_m ของ PLLA ซึ่งเป็น T_m สูงสุด

ตาราง 5.20 เปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการหลอมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL
ในสัดส่วน 80/20% ทำการเบลนด์ที่อุณหภูมิ 190 °C

เวลาที่ใช้ในการ หลอมตัว, ชั่วโมง	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	ΔT
1/2	56.3	16.00	176.7	53.79	120
1	57.3	10.69	170.7	44.98	113
4	62.2	13.17	177.7	43.38	116
6	52.5	5.84	179.0	64.24	127
20	60.5	11.97	136.8	8.48	76

แนวโน้ม ΔT ที่ทำการแปรเวลาในการหลอมตัวผสมกัน มีค่าที่ได้ลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น แต่ค่า T_m ไม่ต่างกันมากนัก เพราะอุณหภูมิในการหลอมเหลวไม่แตกต่างกันเกิน 10 °C และมี T_m 2 พีก ตาม T_m ของแต่ละพอลิเมอร์ ยกเว้นที่ใช้เวลาในการหลอมตัวผสมกัน 20 ชั่วโมง จึงมี T_{m2} ลดลง ค่าที่ได้นี้แตกต่างไปค่าที่ได้จากการหลอมตัวผสมกันที่เวลาอื่นๆ เพราะอาจเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่ช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์สามารถผสมเข้ากันได้มากขึ้น

ตาราง 5.21 เปรียบเทียบชนิดของสารตัวเร่งที่ใช้ในการเบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL
ในสัดส่วน 80/20% ที่อุณหภูมิ 190 °C ใช้ระยะเวลาหลอมตัว 1 ชั่วโมง

ชนิดของสารตัวเร่ง	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	ΔT
P(LLA-CL);80/20+ 4 ชั่วโมง	62.2	13.17	82.7	18.82	175.0	53.70	113
แอนติโมนีไตรออกไซด์	56.2	15.55	72.0	19.89	166.2	48.92	110
ไตรบิวทิล ทิน เมทออกไซด์	44.9	4.65	68.8	8.76	165.5	44.55	121
สแตนนิส ออกโตเอต	57.8	21.05	84.3	19.43	174.0	38.61	116

ได้ว่าการใส่สารตัวเร่งชนิดต่างๆ ไม่มีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL เพราะจากค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ใน DSC มีค่าไม่ต่างกันมากนักเช่น อุณหภูมิการหลอมเหลวแตกต่างกันไม่เกิน 10 °C และมี T_m 2 พีก ตาม T_m ของแต่ละพอลิเมอร์ ดังนั้นการใส่สารตัวเร่งไม่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่เป็นตัวช่วยให้การผสมเข้ากันได้ดีขึ้น

(2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี

TG เป็นเทคนิคใช้ในการหาอุณหภูมิการเริ่มเกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์ 3 ชนิด คือ PLLA PCL และพอลิเมอร์เบสลดระหว่าง PLLA/PCL มีสภาวะการทดสอบดังตาราง 5.22

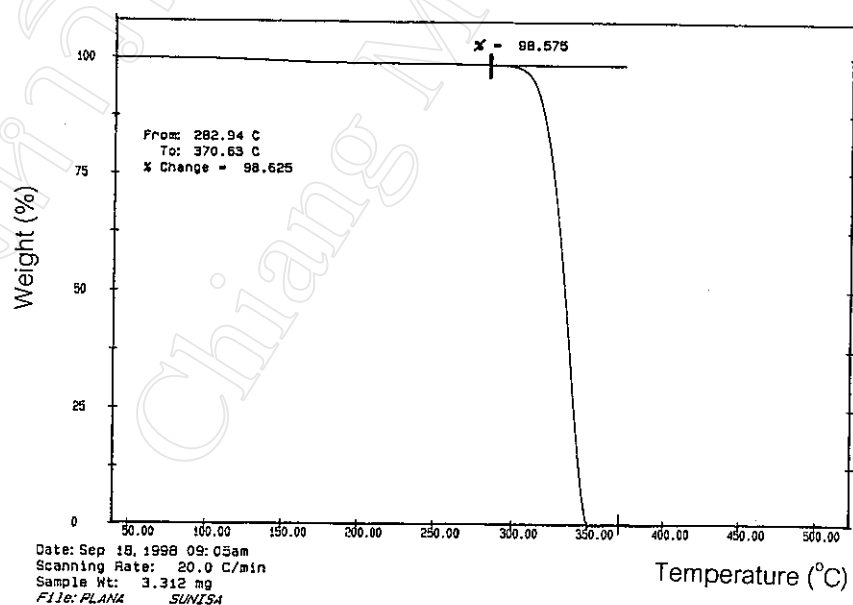
ตาราง 5.22 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค TG

Final Temp	: 500.0 °C	End Condition	: Load Temp
Start Temp	: 50.0 °C	Load Temp	: 50.0 °C
Scanning Rate	: 20.0 °C/min	Go To Temp Rate	: 200.0 °C
Y Range	: 100.0 %	N ₂ Atmosphere	
Sample Weight	: ----- mg (น้ำหนักจะถูกบันทึกเองโดยอัตโนมัติจากเครื่อง)		

หมายเหตุ; น้ำหนักของสาร ประมาณ 3–10 mg

(ก) การวิเคราะห์ PLLA ด้วย TG

จากการศึกษาการสลายตัวของ PLLA ด้วยเครื่อง TG ได้ผล ดังรูป 5.29

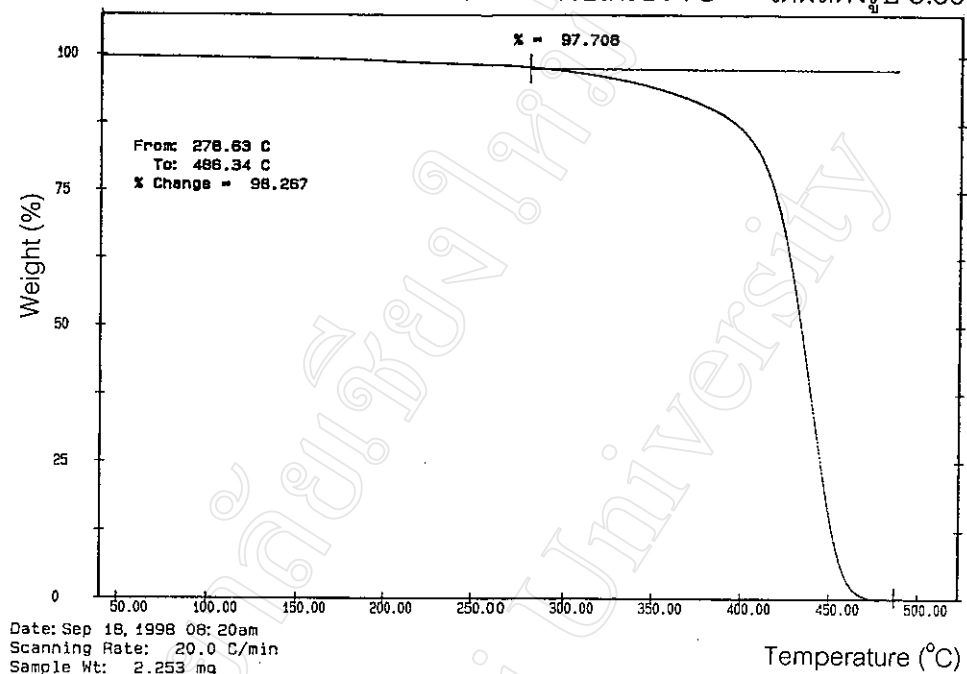


รูป 5.29 เทอร์โมแกรม TG ของ PLLA

จากรูป 5.29 ได้ว่า PLLA มีช่วงอุณหภูมิเกิดการสลายตัวเป็นขั้นเดียว โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ในช่วง 283-371 °C และมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก ประมาณ 99 %

(ข) การวิเคราะห์ PCL ด้วย TG

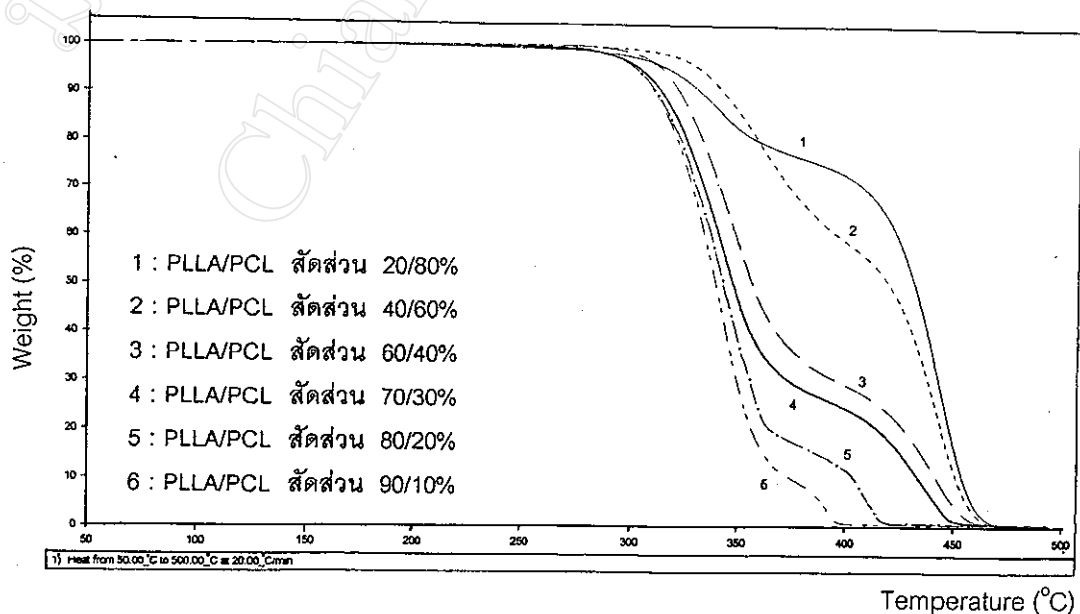
จากการศึกษาการสลายตัวของ PCL ด้วยเครื่อง TG ได้ผลดังรูป 5.30



รูป 5.30 เทอร์โมแกรม TG ของ PCL

จากรูป 5.30 ได้ว่า PCL มีช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวเป็นขั้นเดียว โดยมีค่าอุณหภูมิในการสลายตัวอยู่ในช่วง 279-486 °C และมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก $\approx 98\%$

ส่วนการเปรียบเทียบพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLLA/PCL ที่สัดส่วนต่างๆ ดังรูป 5.31



รูป 5.31 เปรียบเทียบของพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLLA และ PCL ที่สัดส่วนต่างๆ

เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์เบลนด์ ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C ใช้ระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่แปรสัดส่วนต่างๆ จึงได้สรุปค่าการสลายตัวของพอลิเมอร์ที่มีค่าของช่วงอุณหภูมิที่การสลายตัว และเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก ดังตาราง 5.23

ตาราง 5.23 ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวและเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

สัดส่วนของ PLLA/PCL	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว (°C)	การสูญเสียน้ำหนัก(%)
100/0	283-371	98.63
90/10	270-374, 374-411	88.89, 9.52
80/20	264-248, 386-419	84.86, 15.64
70/30	259-400, 400-461	78.64, 23.49
60/40	280-398, 399-482	69.49, 28.88
40/60	279-400, 400-481	40.77, 58.21
20/80	233-378, 378-482	23.02, 75.98
0/100	279-486	98.27

ตาราง 5.23 และ ดังรูป 5.31 ได้ว่าพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในทุกสภาวะของการทดลองมีการสลายตัวทางความร้อนเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน คือ ในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ ประมาณ 200-360 °C จึงเป็นการสลายตัวของ PLLA เป็นส่วนใหญ่ และอาจมีการสลายตัวของ PCL ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ บ้าง แต่เมื่อ PLLA เกิดการสูญเสียหมดเหลือแต่ PCL จึงเห็นการสลายตัวขั้นที่ 2 ในช่วงอุณหภูมิ ประมาณ 350-460 °C โดยที่อุณหภูมิในการสลายตัวขั้นที่ 2 สูงขึ้น ตามปริมาณของ PCL ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของ PCL ทำให้เปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์ในช่วงแรกมีค่าลดลง แต่มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์มีในช่วงที่ 2 มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก PCL เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวได้เร็วกว่า PLLA

เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ สรุปค่าการสลายตัว โดยมีช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว และมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก แสดงดังตาราง 5.24

ตาราง 5.24 ช่วงอุณหภูมิของการสลายตัว และเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์ เบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ

ชนิดของพอลิเมอร์	ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว ($^{\circ}\text{C}$)	การสูญเสียน้ำหนัก (%)
PLLA	283-371	98.63
PCL	279-486	98.27
PLLA/PCL เบลนด์ ในสัดส่วน 80/20 โดยวิธี		
-ทางกายภาพ	270-376, 376-454	78.21, 27.81
-การทำเป็นสารละลาย	267-352, 352-436	78.12, 25.87
-การหลอมตัวผสมกัน	191-379, 378-459	70.25, 28.78

จากตาราง 5.24 มีช่วงอุณหภูมิเกิดการสลายตัวและมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์เบรนด์ที่เตรียมโดยวิธีต่างๆ จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก

ตาราง 5.25 สรุปค่าอุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก, (T_m) และอุณหภูมิเริ่มเกิดการสลายตัว, (T_d) ของพอลิเมอร์ที่ได้จากการทดลอง

ชนิดของพอลิเมอร์	T_m ($^{\circ}\text{C}$)		T_d ($^{\circ}\text{C}$)
	T_{m1}	T_{m2}	
PLLA	-	179.7	283-371
PCL	64.3	-	279-486
PLLA/PCL เบลนด์ ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธี			
- ทางกายภาพ	66.3	178.0	270-454
- การทำเป็นสารละลาย	61.3	177.3	240-436
- การหลอมตัวผสมกัน	60.5	136.8	191-459

สรุปได้ว่าพอลิเมอร์เบรนด์ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกัน มีค่า T_m และ T_d ต่ำกว่าการเตรียมโดยวิธีอื่นๆ เนื่องจากความร้อนที่ใช้ในการหลอม เพื่อให้พอลิเมอร์ผสมกันนั่นเอง

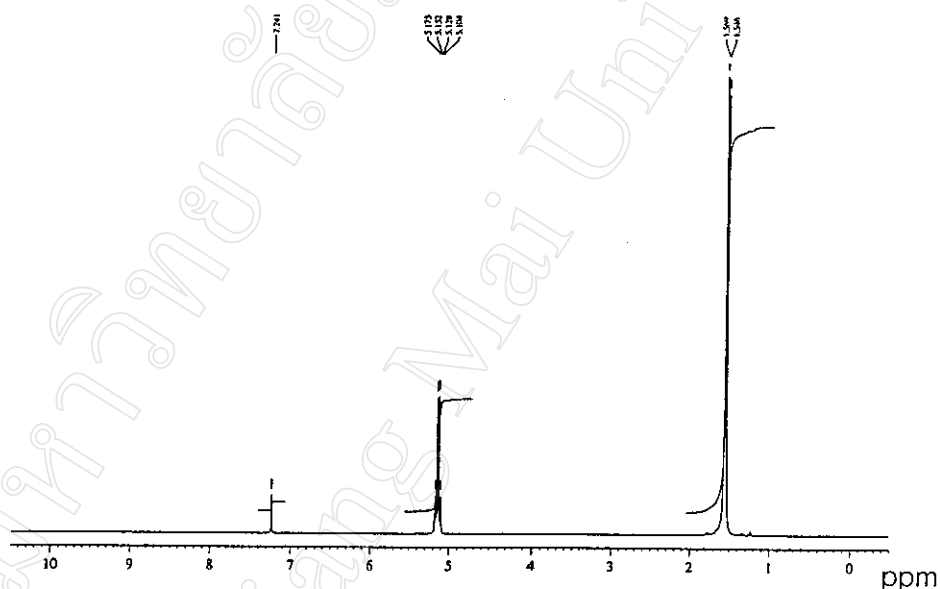
5.3.2.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี

เมื่อนำ PLLA PCL และพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่ได้จากการเตรียมทั้ง 3 วิธี มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปีที่ใช้มี 2 ชนิดคือ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ทำการทดสอบที่ 300 MHz อุณหภูมิ 300 K ในคลอโรฟอร์ม ดี ได้ผลคือ

(1) การวิเคราะห์พอลิเมอร์ ด้วย $^1\text{H-NMR}$

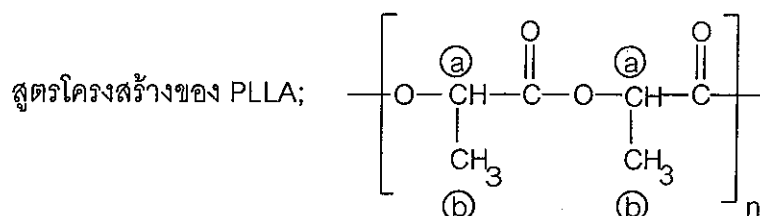
(1.1) การวิเคราะห์ PLLA ด้วย $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม

นำ PLLA วิเคราะห์ ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัม ดังรูป 5.32 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLLA ดังตาราง 5.26



รูป 5.32 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLLA

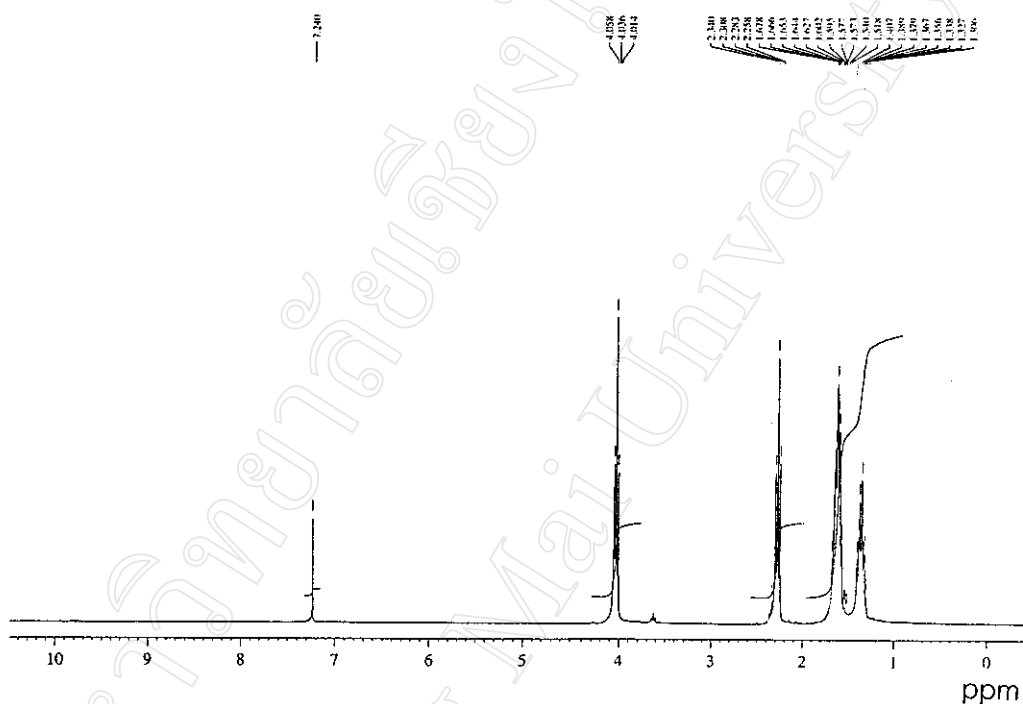
ตาราง 5.26 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLLA



Proton Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	5.104-5.178 (quartet)
b	1.569 (doublet)

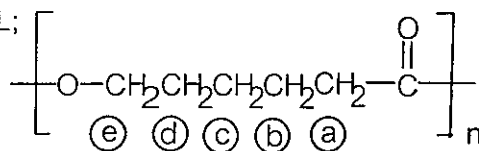
(1.2) การวิเคราะห์ PCL ด้วย $^1\text{H-NMR}$

นำ PCL มาวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัม ดังรูป 5.33 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ ดังตาราง 5.27

รูป 5.33 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PCL

ตาราง 5.27 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PCL

สูตรโครงสร้างของ PCL;



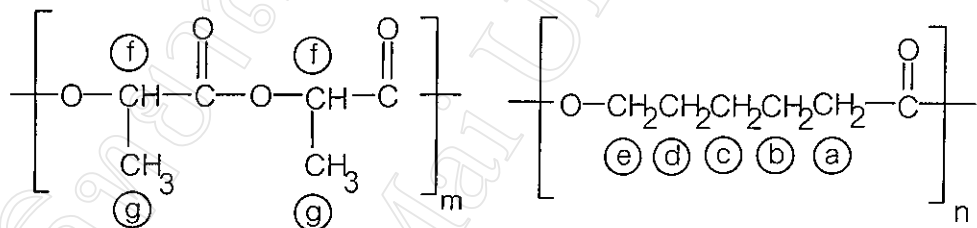
Proton Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
e	4.014-4.058 (triplet)
a	2.258-2.340 (triplet)
b+d	1.518-1.678 (multiplet)
c	1.306-1.407 (multiplet)

(1.3) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการเบลนด์ทางกายภาพ ด้วย $^1\text{H-NMR}$

นำพอลิเมอร์เบลนด์มาทำการวิเคราะห์ ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัม ดังรูป 5.34 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ ดังตาราง 5.28

ตาราง 5.28 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการเบลนด์ทางกายภาพ

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



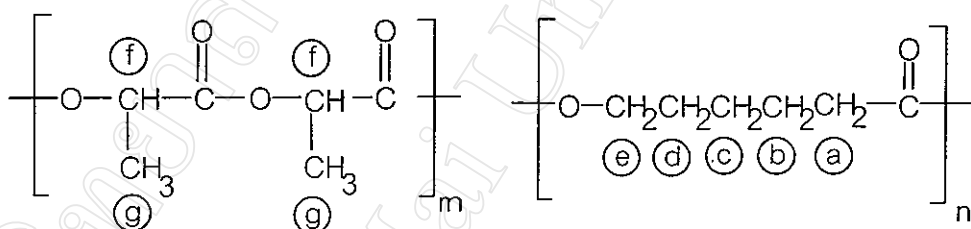
Proton Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
f	5.095-5.166 (quartet)
e	4.006-4.051 (triplet)
a	2.251-2.328 (triplet)
b+d	1.614-1.671 (multiplet)
g	1.536-1.594 (multiplet)
c	1.298-1.400 (multiplet)

(1.4) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย ด้วย $^1\text{H-NMR}$

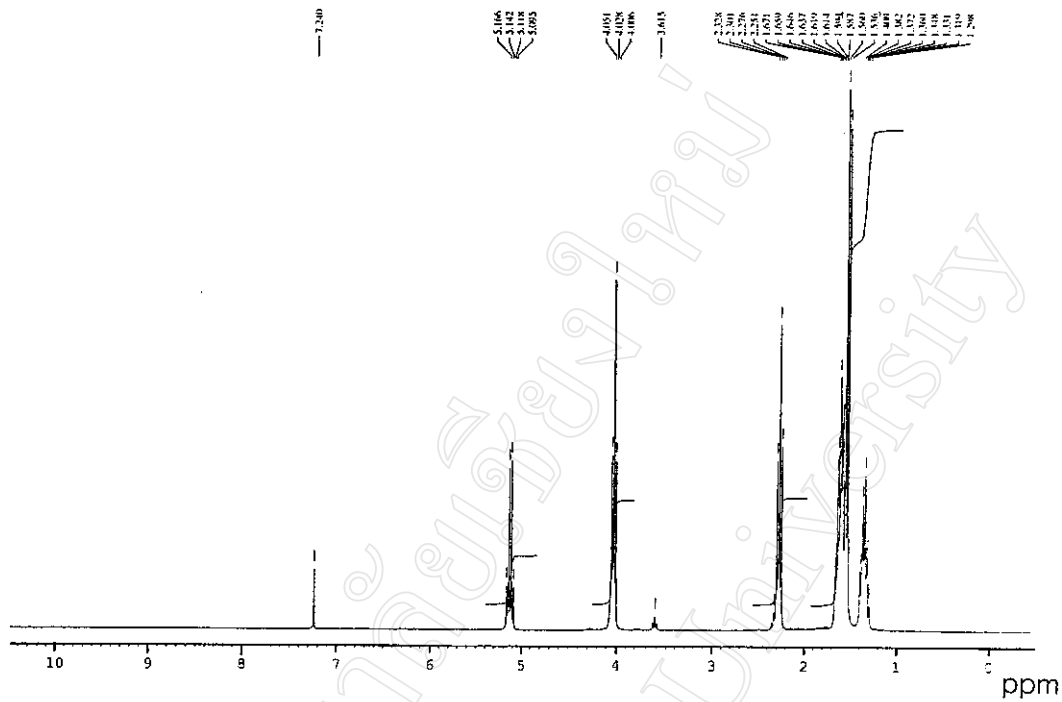
นำพอลิเมอร์เบลนด์มาทำการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัมดังรูป 5.35 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ดังตาราง 5.29

ตาราง 5.29 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการทำเป็นสารละลาย

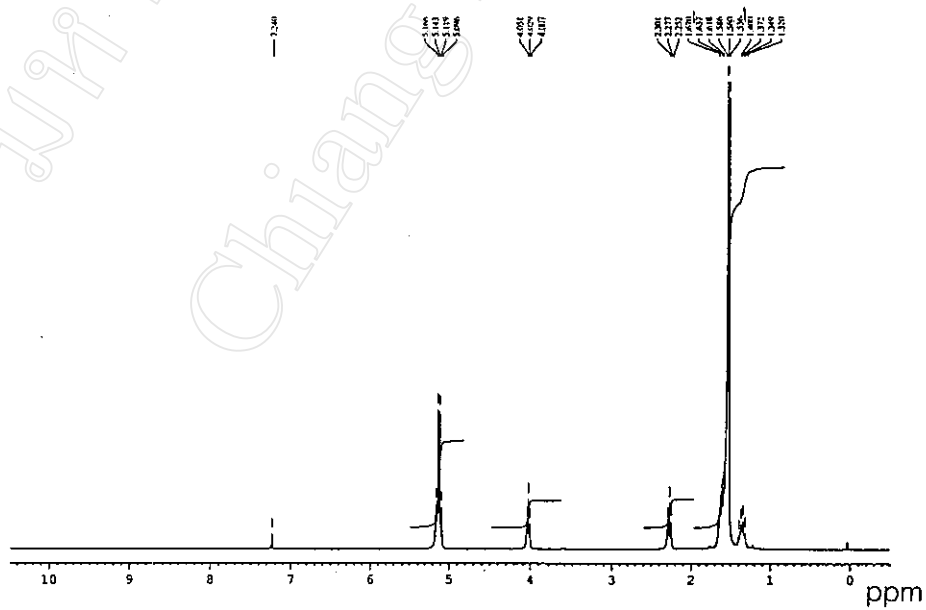
สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



Proton Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
f	5.095-5.166 (quartet)
e	4.000-4.051 (triplet)
a	2.252-2.301 (triplet)
b+d	1.618-1.670 (triplet)
g	1.536-1.589 (triplet)
c	1.320-1.400 (quartet)



รูป 5.34 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการเบลนด์ทางกายภาพ



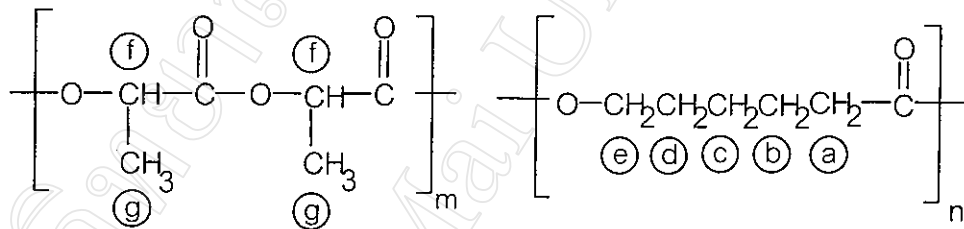
รูป 5.35 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

(1.5) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 20 ชั่วโมง ด้วย $^1\text{H-NMR}$

นำพอลิเมอร์เบลนด์มาทำการวิเคราะห์ ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัมดังรูป 5.36 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ดังตาราง 5.30

ตาราง 5.30 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เวลา 20 ชั่วโมง

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



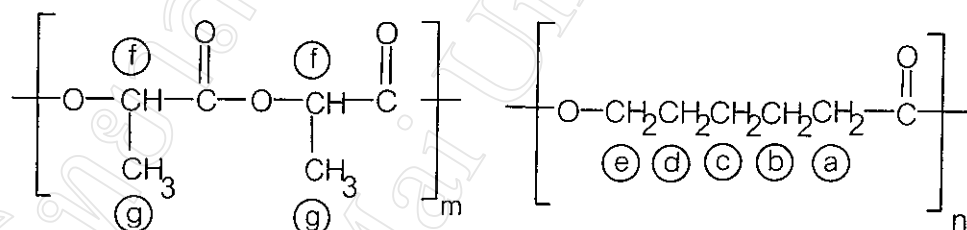
Proton Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
f	5.098-5.167 (quartet)
e	4.008-4.052 (triplet)
a	2.253-2.302 (triplet)
b+d	1.617-1.655 (triplet)
g	1.562-1.538 (doublet)
c	1.322-1.473 (multiplet)

(1.6) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ด้วย $^1\text{H-NMR}$

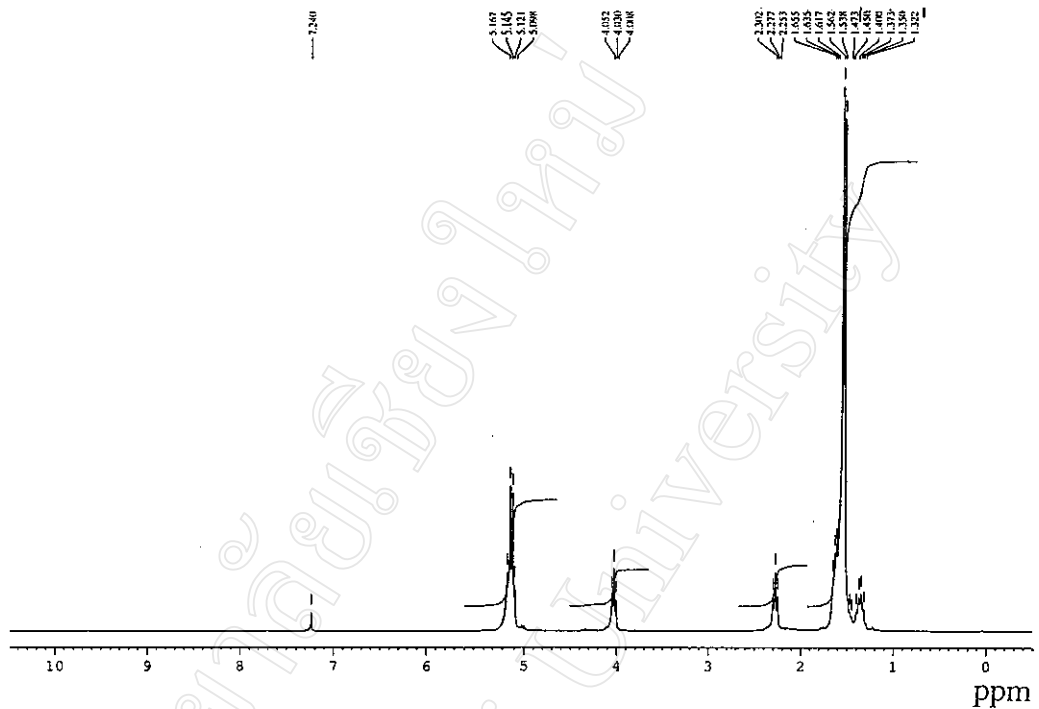
นำพอลิเมอร์เบลนด์มาวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ได้สเปกตรัม ดังรูป 5.37 และมีความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ดังตาราง 5.31

ตาราง 5.31 ความหมายของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% โดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เวลา 20 ชั่วโมง

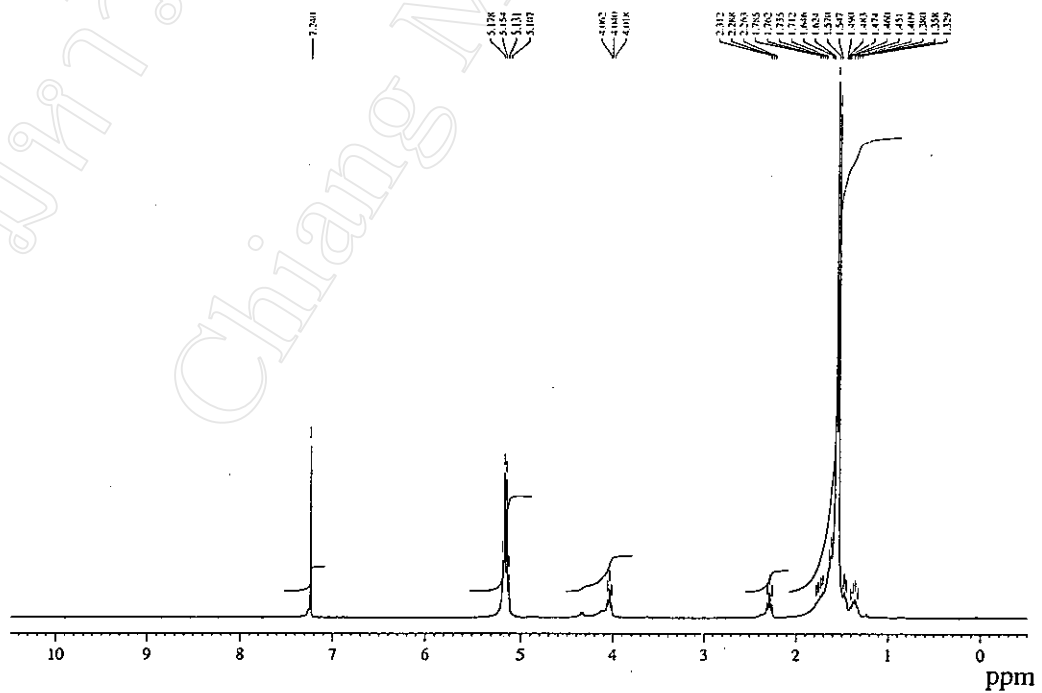
สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



Proton Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
f	5.107-5.178 (quartet)
e	4.018-4.062 (triplet)
a	2.262-2.312 (triplet)
b+d	1.785-1.624 (multiplet)
g	1.570-1.547 (doublet)
c	1.490-1.329 (multiplet)



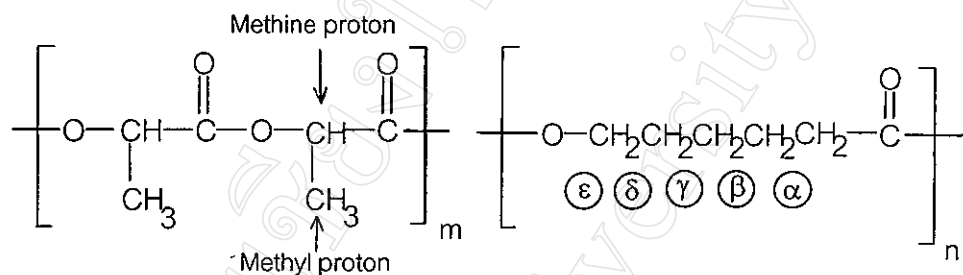
รูป 5.36 ^1H -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง



รูป 5.37 ^1H -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

ตาราง 5.32 สรุปการเปรียบเทียบ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมที่ 300 MHz ของ PLLA PCL และ PLLA/PCL เบลนด์ โดยทำการเตรียมวิธีต่างๆ ในคลอโรฟอร์มดีอุณหภูมิ 300 K

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ได้เป็น



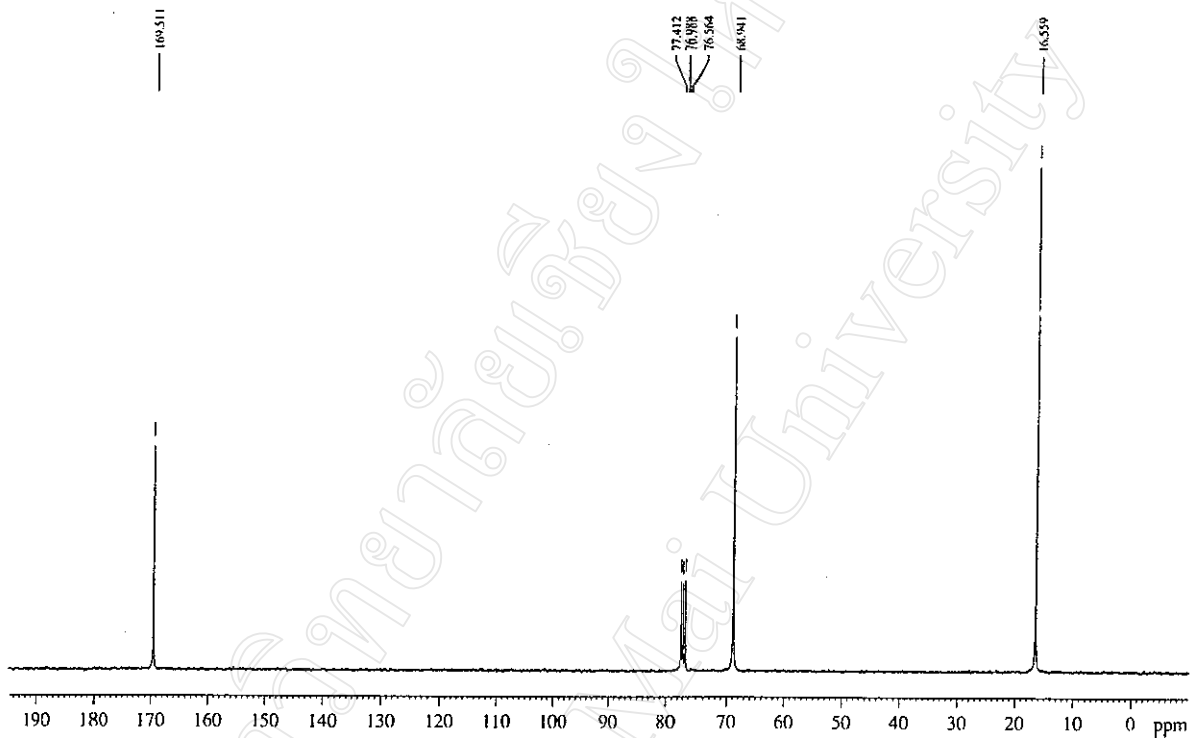
ชนิดของพอลิเมอร์	Chemical Shift ; δ (ppm) ของ					
	โปรตอนของ PLLA		โปรตอนของ PCL			
	methine	methyl	$\epsilon\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2 + \delta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_2$
PLLA	5.141	1.558	-	-	-	-
PCL	-	-	4.036	2.297	1.607	1.359
PLLA/PCL; 80:20%						
โดยวิธีการเบลนด์						
-ทางกายภาพ	5.130	1.569	4.028	2.290	1.641	1.351
-ทำเป็นสารละลาย	5.131	1.563	4.029	2.277	1.601	1.360
-การหลอมตัวผสมกัน	5.133	1.562	4.030	2.277	1.601	1.395

หมายเหตุ; ค่า Chemical Shift เป็นค่าเฉลี่ยจากพีคหลายๆ พีค

เมื่อเปรียบเทียบ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLLA และ PCL ได้ว่ามีหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายกัน เนื่องจาก PLLA และ PCL มีสูตรโครงสร้างที่คล้ายกัน สำหรับพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่เตรียมโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ PCL ได้ผลว่า ทุกสัดส่วนให้เส้นสเปกตรัมที่อยู่ในช่วงเดียวกัน แต่ถ้าพิจารณาด้านปริมาณแตกต่างกันบ้างเล็กน้อย อันเนื่องมาจากสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันนั้นมีปริมาณที่แตกต่าง

(2) ผลการวิเคราะห์ด้วย คาร์บอน 13-เอ็นเอ็มอาร์ (^{13}C -NMR)

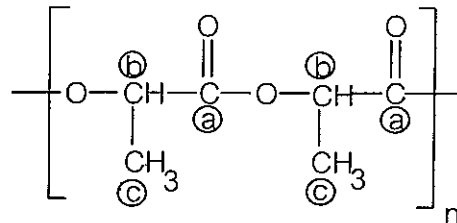
(2.1) การวิเคราะห์ PLLA ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ ดังรูป 5.38 และภาพถ่ายดังรูป 5.39 มีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLLA ดังตาราง 5.33



รูป 5.38 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLLA

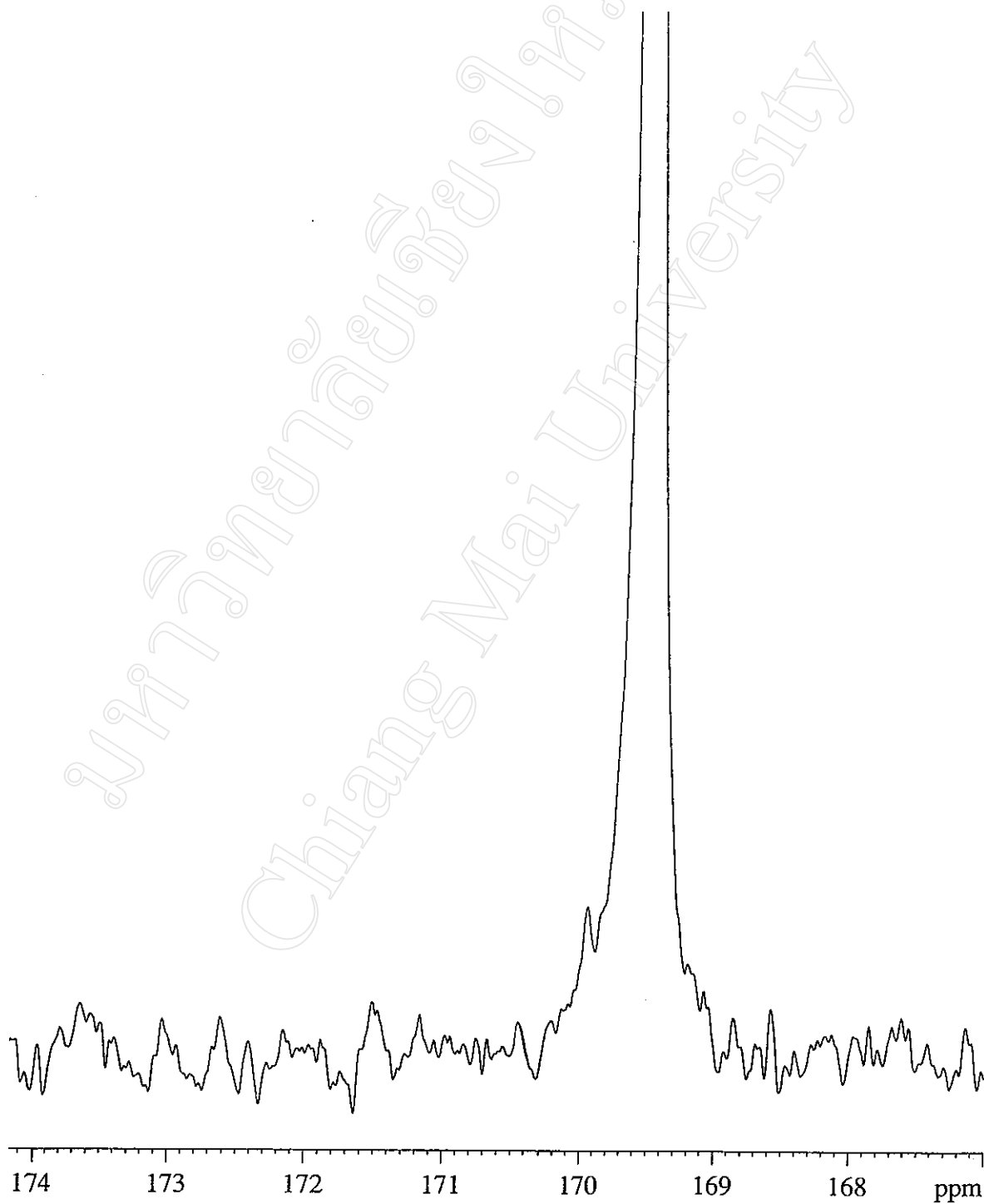
ตาราง 5.33 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLLA

สูตรโครงสร้างของ PLLA;



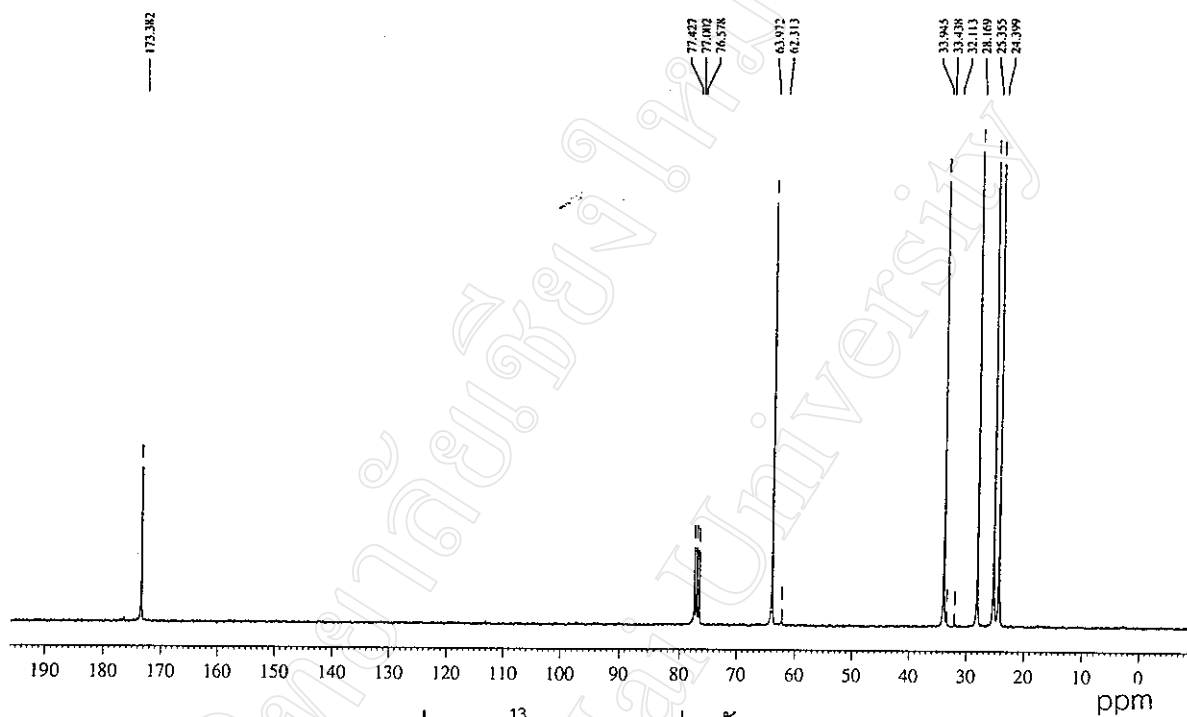
C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	169.311
b	68.941
c	16.559
CDCl_3 solvent	77.412, 76.988, 76.564

เมื่อขยายภาพ ^{13}C -NMR ของ PLLA ได้ดังรูป 5.39 เพื่อดูลักษณะฟีกที่เกิดตรงตำแหน่งคาร์บอนิลของ PLLA ตรงที่ chemical shift เท่ากับ 169.311 ppm



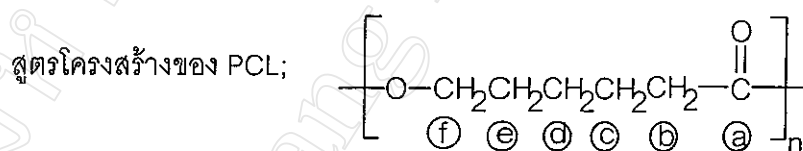
รูป 5.39 ภาพขยายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLLA

(2.2) การวิเคราะห์ PCL ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ ดังรูป 5.40 และ ภาพขยายดัง รูป 5.41 พร้อมทั้งแสดงความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.34



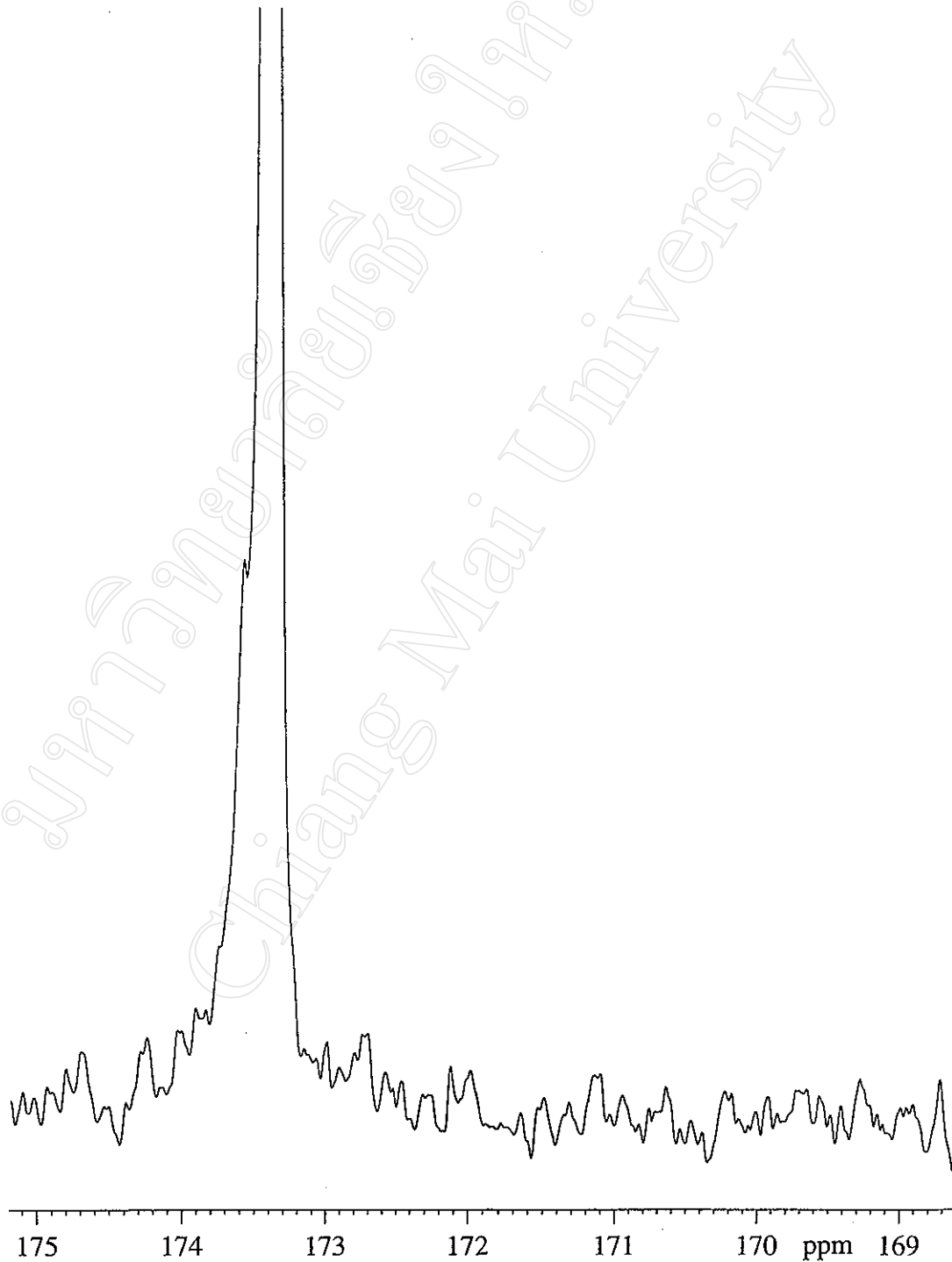
รูป 5.40 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PCL

ตาราง 5.34 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PCL



C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.382
f	63.972
b	33.945
e	28.169
c	25.355
d	24.399
CDCl_3 solvent	77.427, 77.002, 76.578
impure of PCL	62.313, 33.438, 32.113

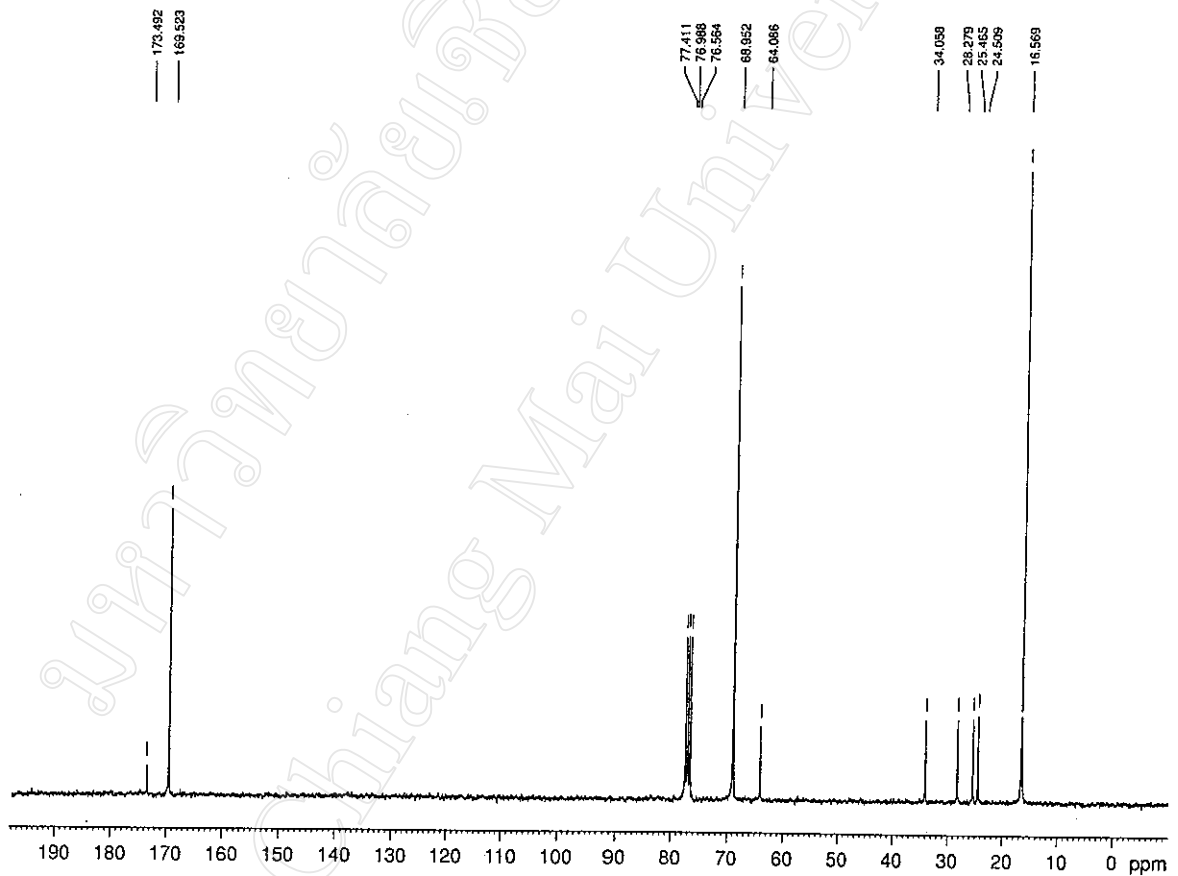
เมื่อขยายภาพ ^{13}C -NMR ของ PCL ได้ดังรูป 5.41 เพื่อดูลักษณะพีคที่เกิดตรงตำแหน่งคาร์บอนิลของ PCL ตรงที่ chemical shift เท่ากับ 173.382 ppm



รูป 5.41 ภาพขยายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PCL

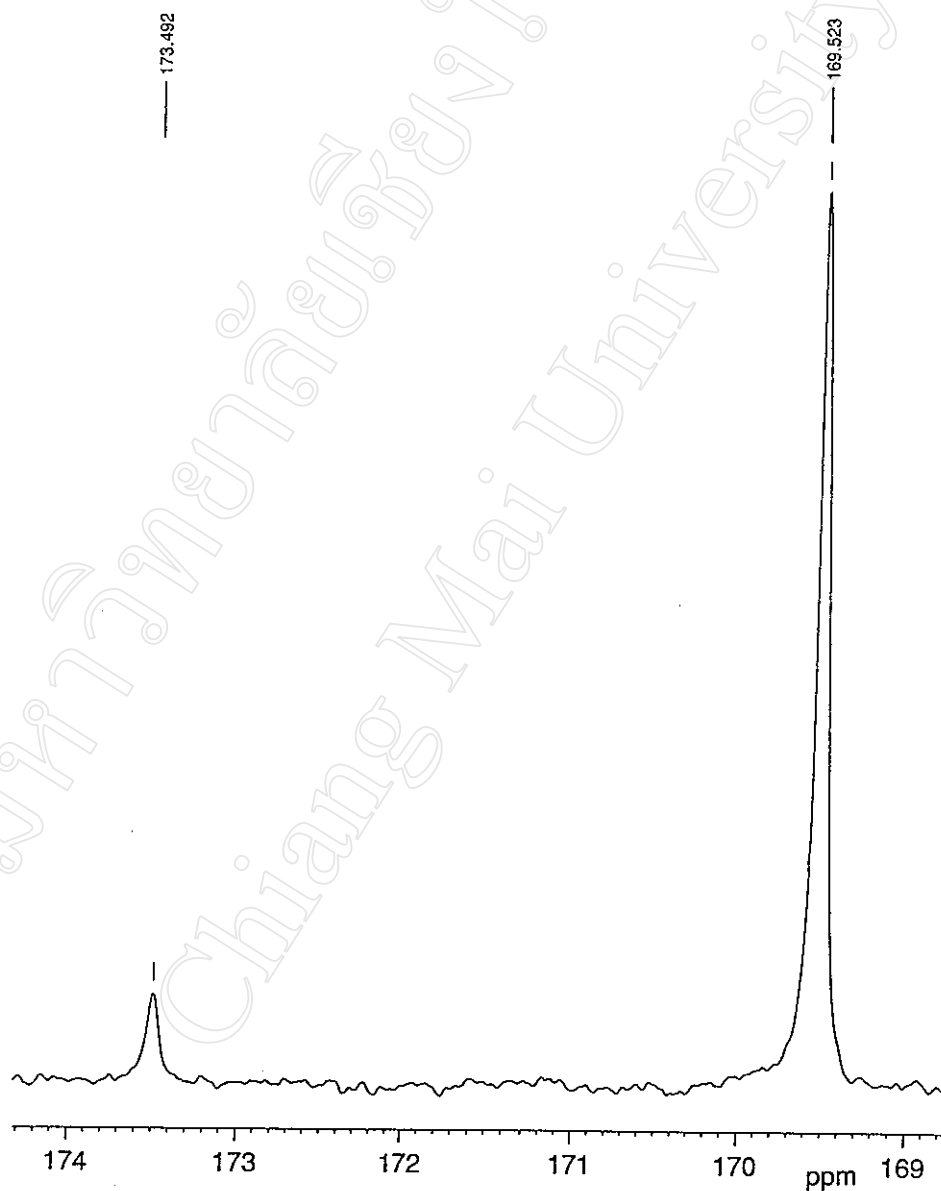
(2.3) พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่ทำการแปรอุณหภูมิในการหลอม

(2.3.1) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 30 นาที ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.42 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.35



รูป 5.42 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ 190°C ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

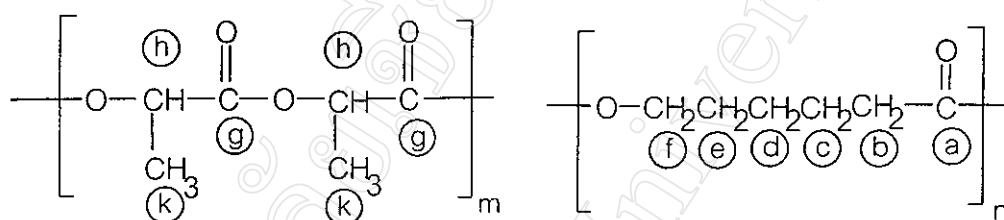
เมื่อทำการขยายภาพ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้เวลาในการหลอม 30 นาที เพื่อดูลักษณะการเกิดพีคตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL ได้ดังรูป 5.43



รูป 5.43 ภาพขยายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

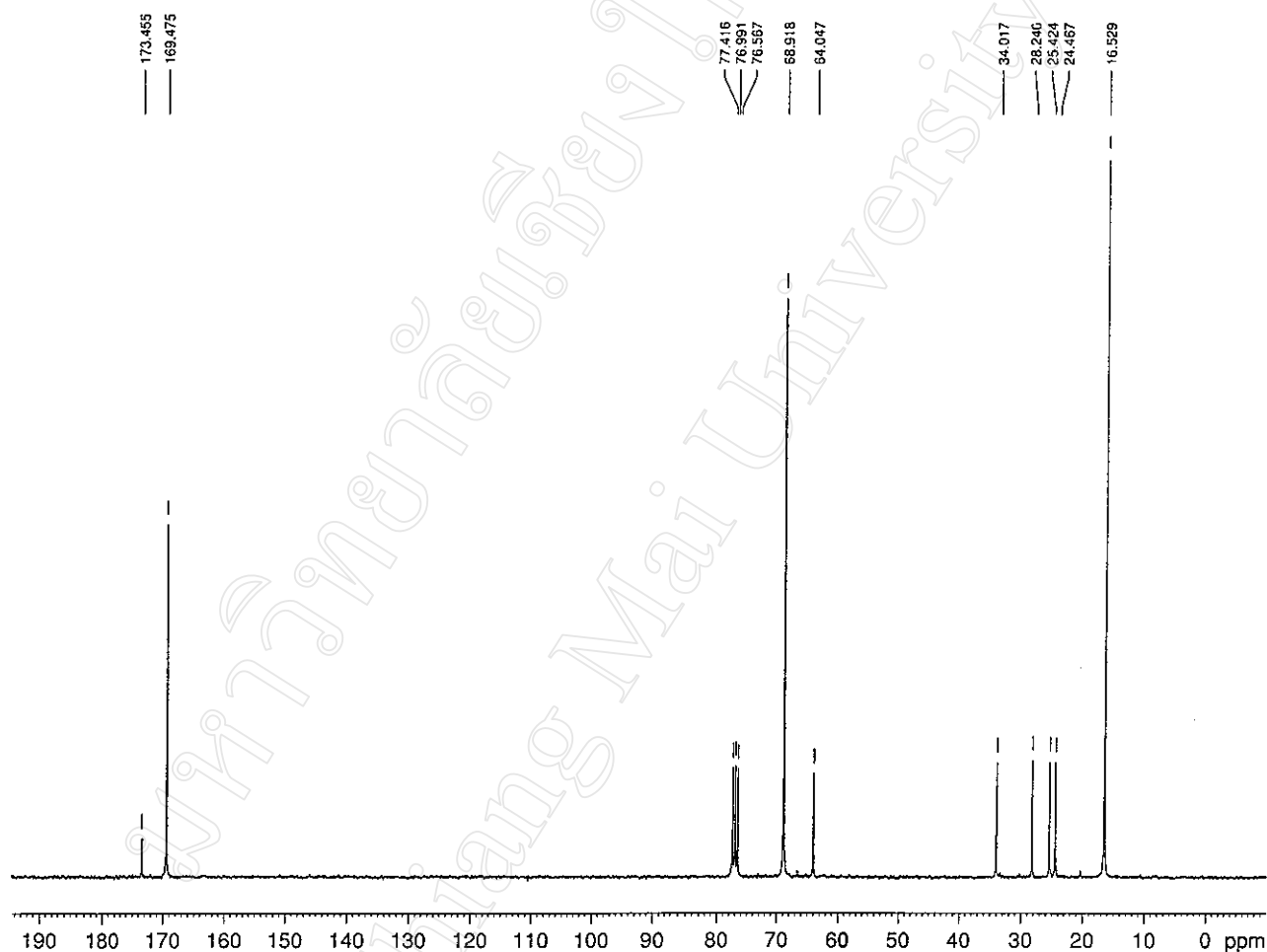
ตาราง 5.35 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.492
g	169.475
h	68.952
f	64.086
b	34.058
e	28.279
c	25.465
d	24.509
k	16.569
CDCl_3 solvent	77.411, 76.988, 76.564

(2.3.2) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 220 °C เป็นเวลา 30 นาที ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.44 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.36



รูป 5.44 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ 220 °C ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

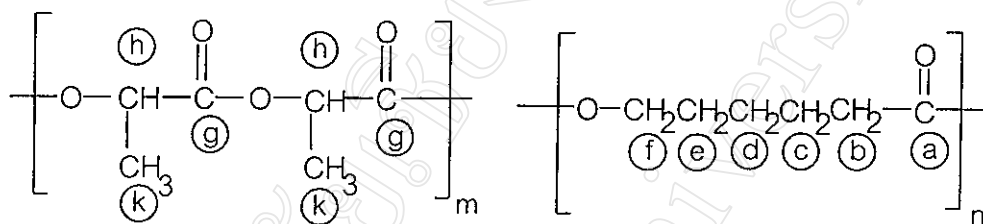
เมื่อทำการขยายภาพ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้เวลาในการหลอม 30 นาที เพื่อดูลักษณะการเกิดฟีกตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL ได้ดังรูป 5.45



รูป 5.45 ภาพขยายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

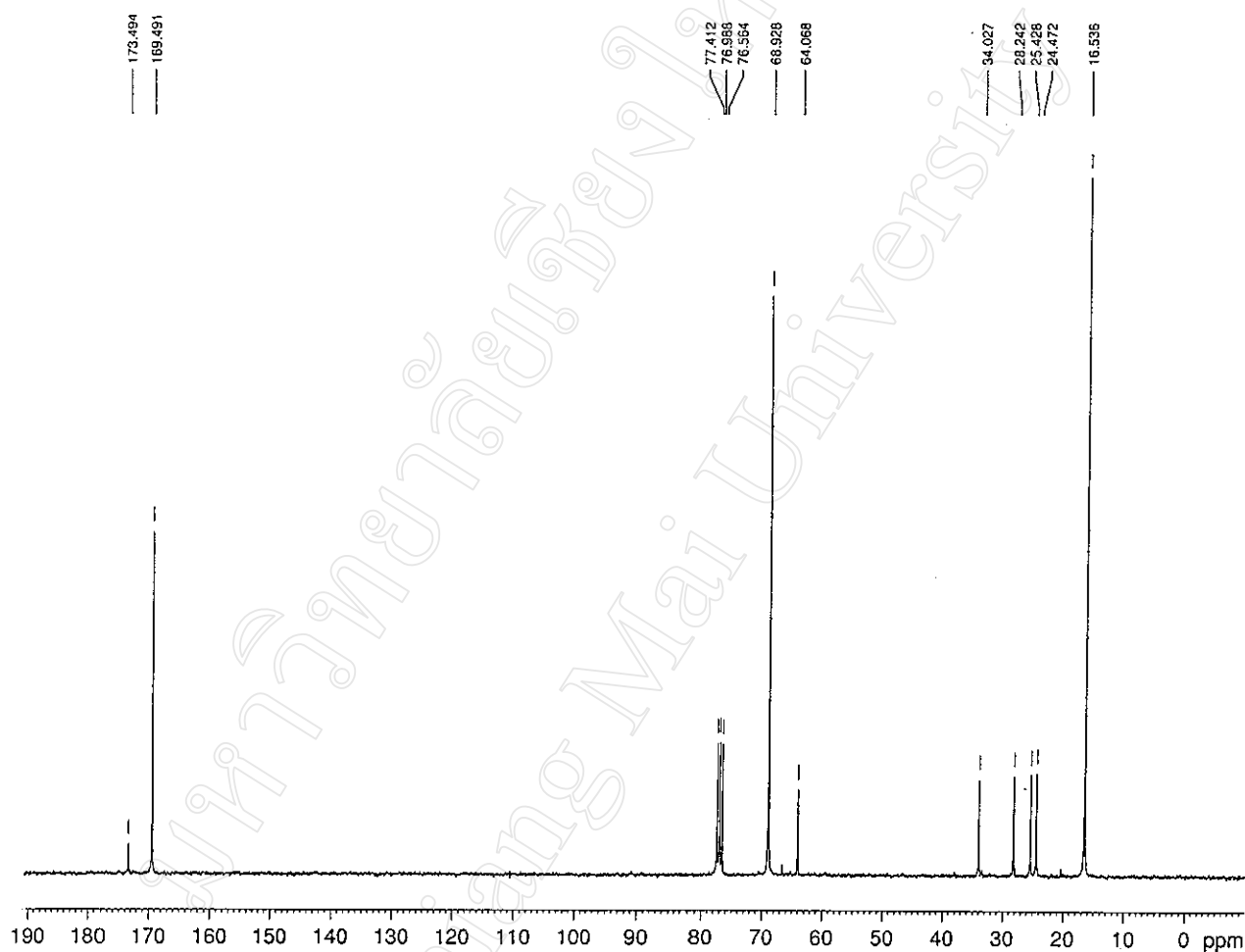
ตาราง 5.36 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



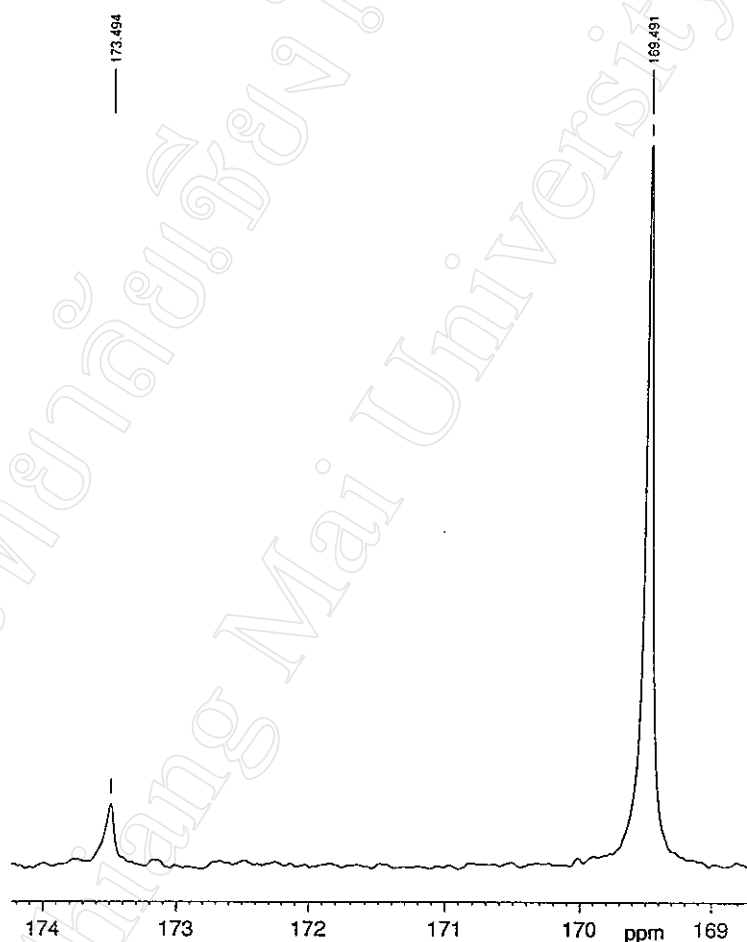
C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
A	173.455
g	169.475
h	68.918
f	64.047
b	34.017
e	28.240
c	25.424
d	24.467
k	16.529
CDCl_3 solvent	77.416, 76.991, 76.567

(2.3.3) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 240°C เป็นเวลา 30 นาที ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.46 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.37



รูป 5.46 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ 240 °C ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

เมื่อทำการขยายภาพ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL สัดส่วน 80/20% โดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ที่สภาวะอุณหภูมิ $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที เพื่อดูลักษณะการเกิดฟีกตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL ได้ดังรูป 5.47

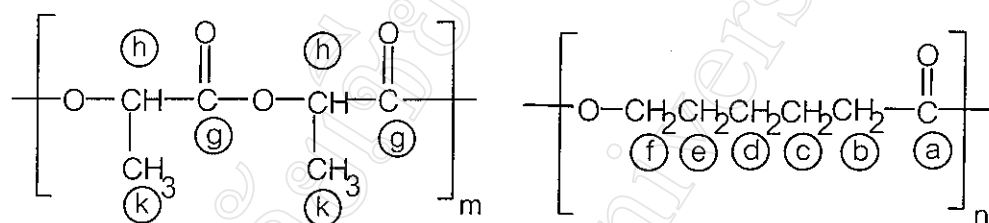


รูป 5.47 ภาพขยายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลาในการหลอม 30 นาที

จากภาพขยายในรูป 5.43, 5.45 และ 5.47 ไม่เห็นการเกิดฟีกขึ้นระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL แสดงว่าการเบลนด์ในสภาวะนี้ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ หรือผสมเข้ากันได้บ้าง บางสัดส่วน เพราะถ้าพอลิเมอร์เบลนด์ผสมเข้ากันได้ น่าจะเกิดฟีกขึ้นตรงช่วงระหว่าง หรือ ใกล้เคียงกับตำแหน่งคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL

ตาราง 5.37 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลอนีระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลาในการหลอมตัวผสมกัน 30 นาที

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลอนีระหว่าง PLLA และ PCL;



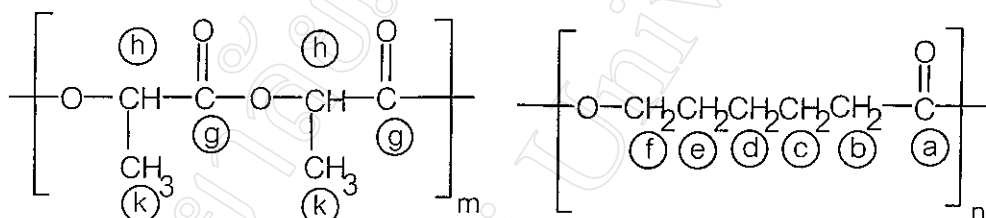
C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.494
g	169.491
h	68.928
f	64.068
b	34.027
e	28.242
c	25.428
d	24.472
k	16.536
CDCl_3 solvent	77.412, 76.928, 76.564

(2.4) พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่ทำการแปรวิธีในการเบลนด์

(2.4.1) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการเบลนด์ทางกายภาพ ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ ดังรูป 5.48 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.38

ตาราง 5.38 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการเบลนด์ทางกายภาพ

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;

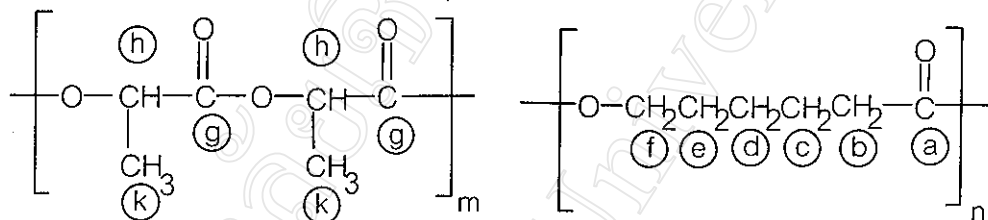


C-13 Proton Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.427
g	169.453
h	68.889
f	64.017
b	33.990
e	28.213
c	25.398
d	24.442
k	16.507
CDCl ₃ solvent	77.424, 77.000, 76.575
impure of PCL	62.386, 33.452, 32.162

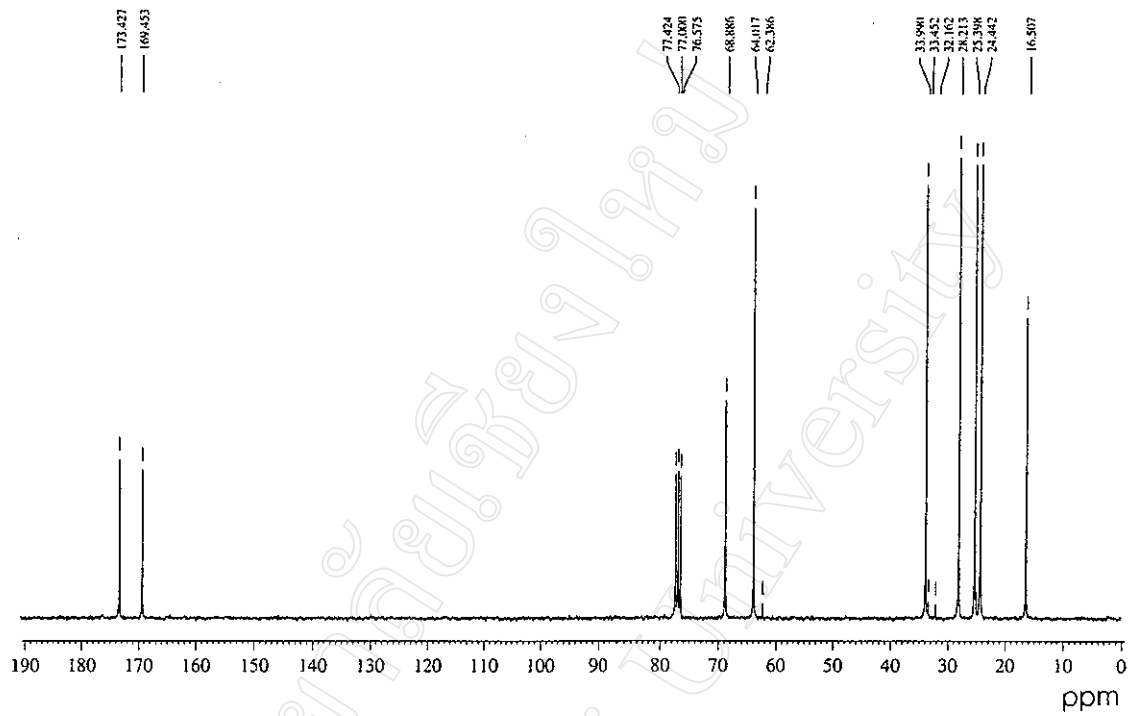
(2.4.2) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการทำเป็นสารละลาย ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ ดังรูป 5.49 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.39

ตาราง 5.39 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการทำเป็นสารละลาย

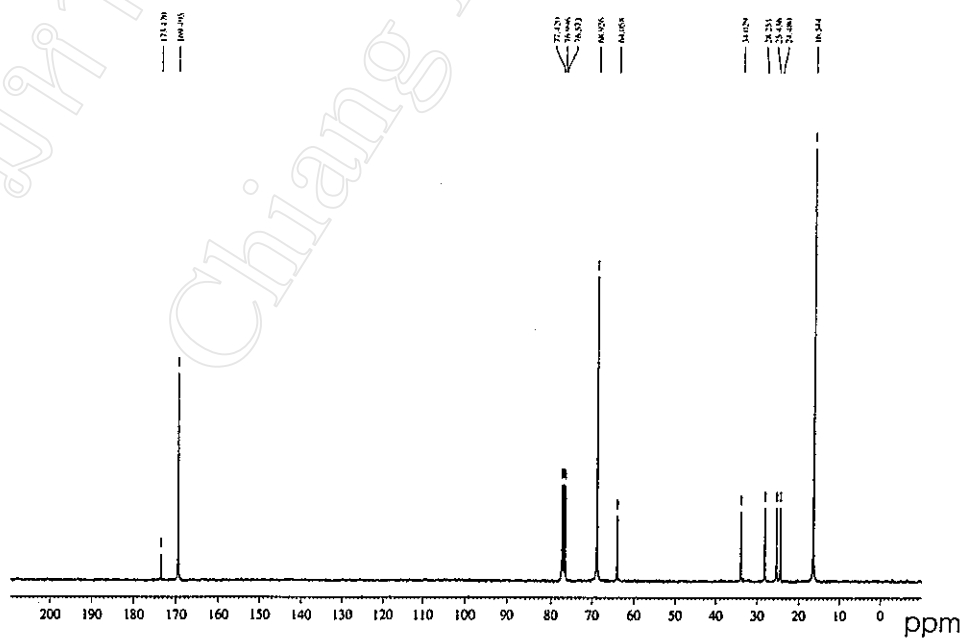
สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.470
g	169.495
h	68.926
f	64.058
b	34.029
e	28.251
c	25.436
d	24.480
k	16.544
CDCl_3 solvent	77.420, 76.996, 76.573

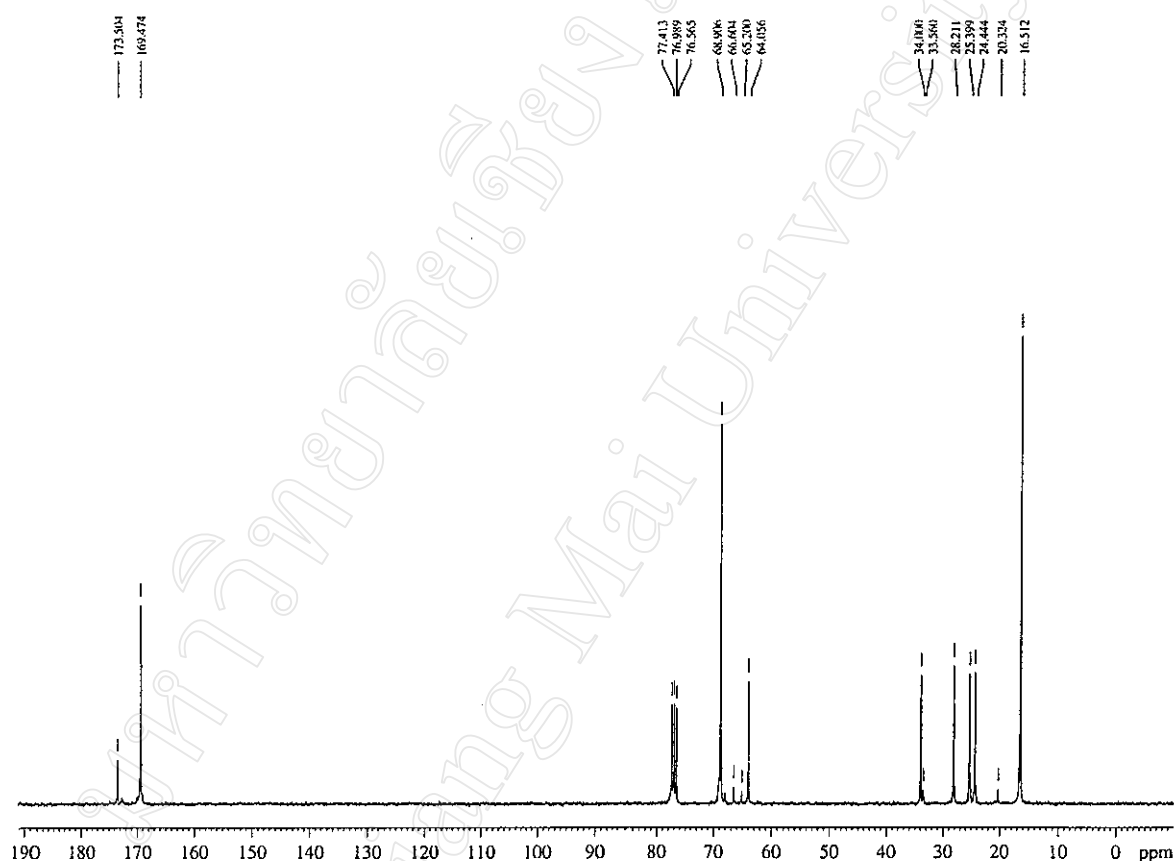


รูป 5.48 ¹³C-NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL
ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการเบลนด์ทางกายภาพ



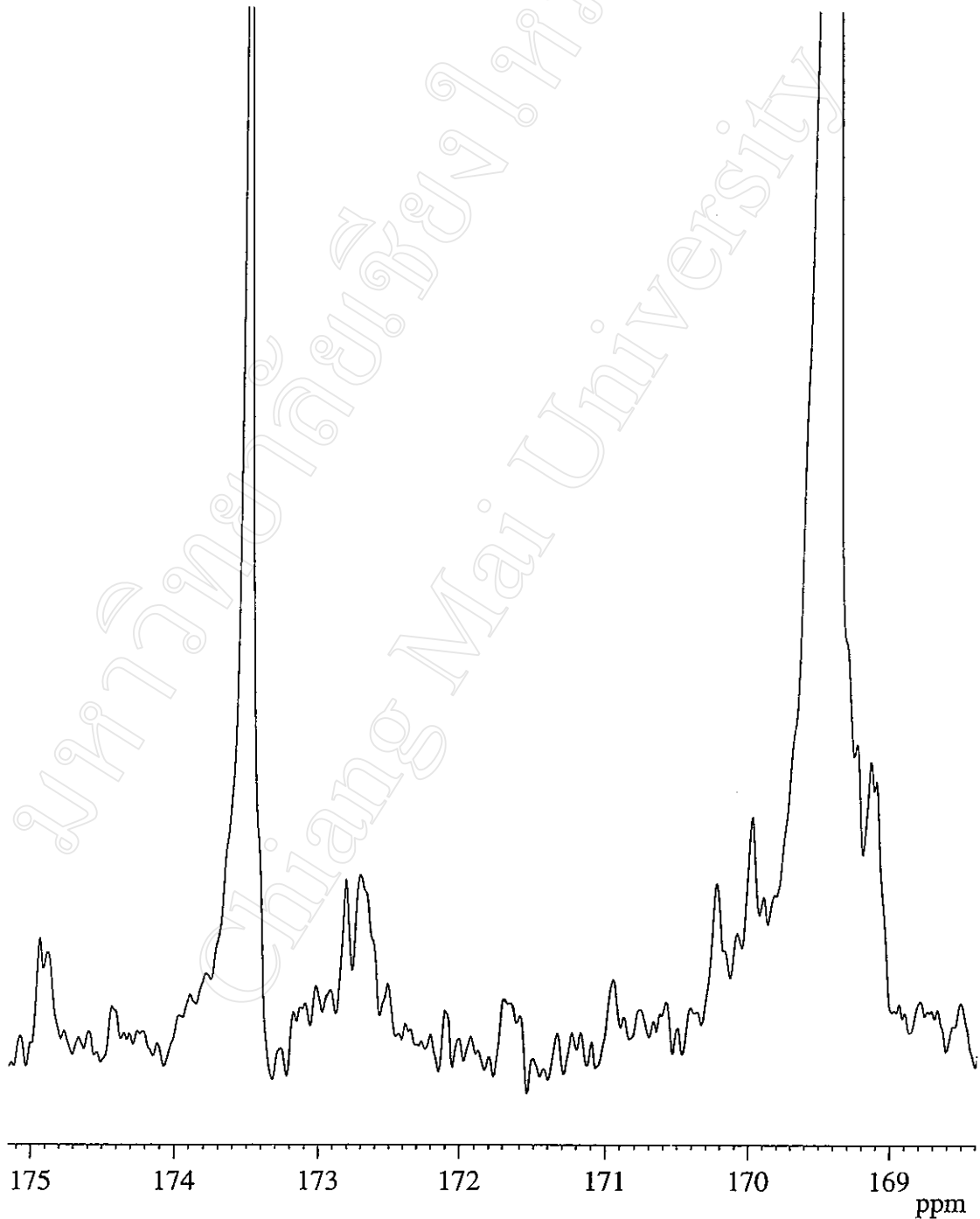
รูป 5.49 ¹³C-NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL
ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

(2.4.3) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.50 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.40



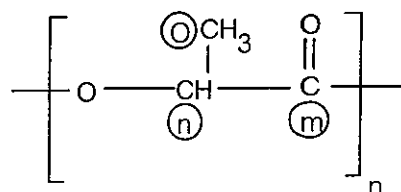
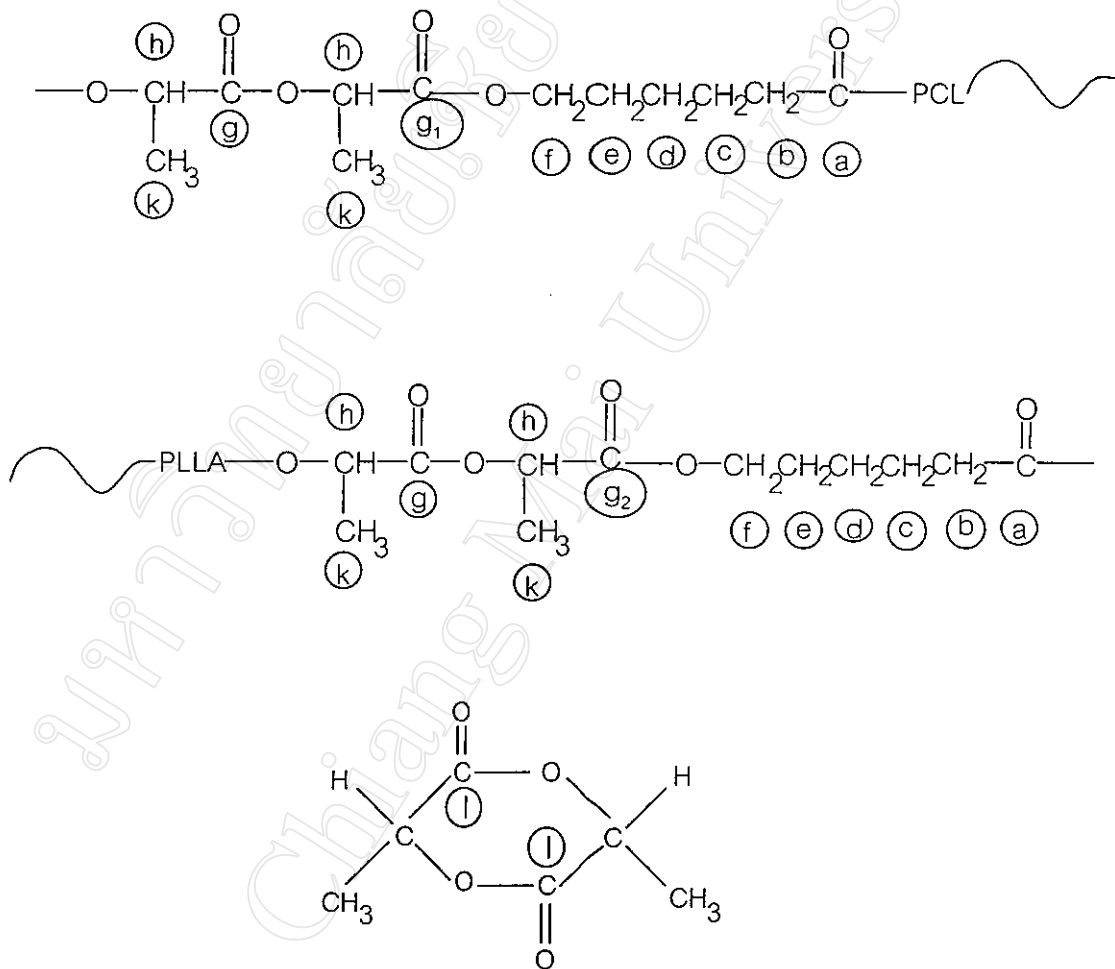
รูป 5.50 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

จากรูป 5.50 มีพีคที่แตกต่างตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL ไปจากรูปอื่นๆ จึงทำการขยายภาพ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์เบลดระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวที่อุณหภูมิ 190°C เวลา 20 ชั่วโมง เพื่อดูลักษณะพีคที่ชัดเจน ดังรูป 5.51



รูป 5.51 ภาพขยายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลดระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

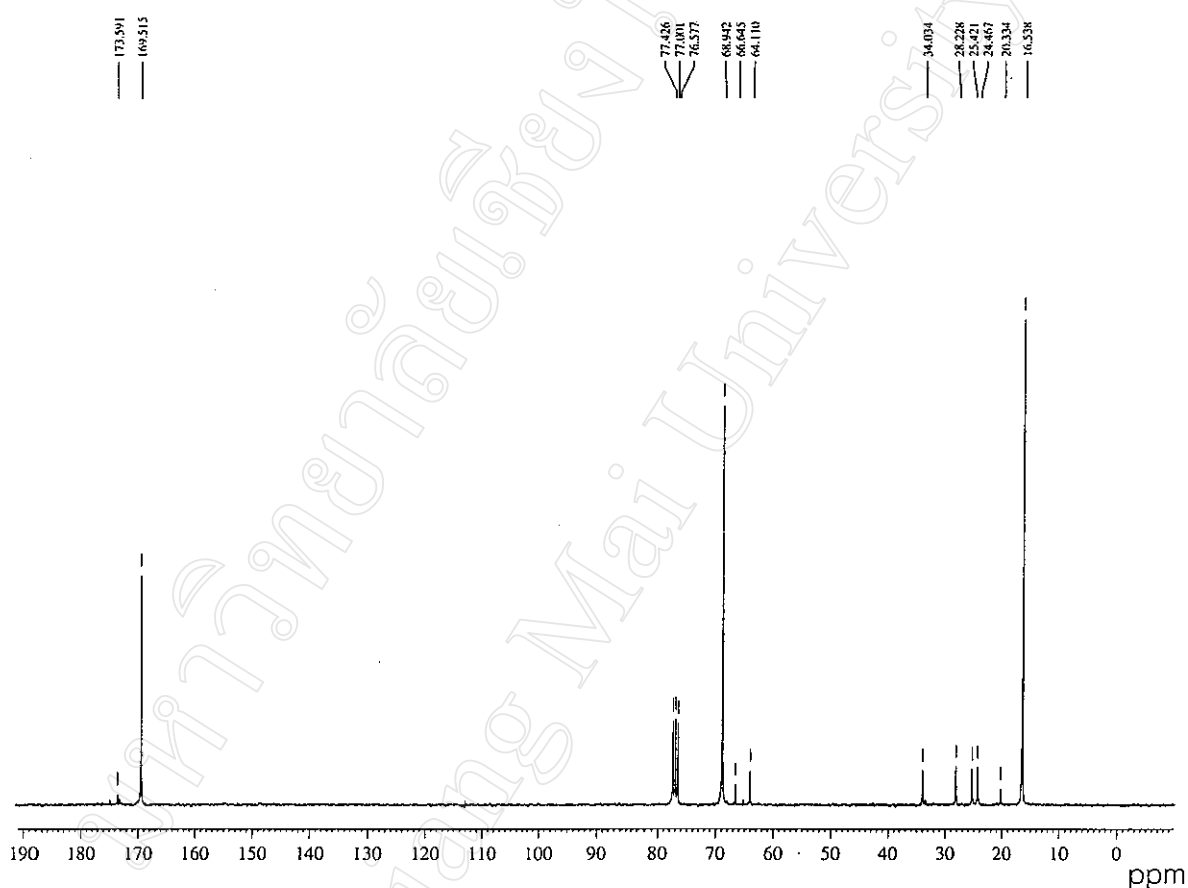
พอลิเมอร์เบลนด์ทำที่สภาวะอุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยใช้สัดส่วนต่างกัน คือ ในสัดส่วนของ PLLA และ PCL ที่ 80/20% ตามลำดับ ดังรูป 5.50 5.51 และ ตาราง 5.40 ส่วนในการทำพอลิเมอร์เบลนด์ในสัดส่วนของ PLLA และ PCL เป็น 90/10% ตามลำดับ ได้ดังรูป 5.52 5.53 และตาราง 5.41 ในการตรวจสอบด้วย ^{13}C -NMR อาจมีสูตรโครงสร้างดังนี้



ตาราง 5.40 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบเลนระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% โดยวิธีหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

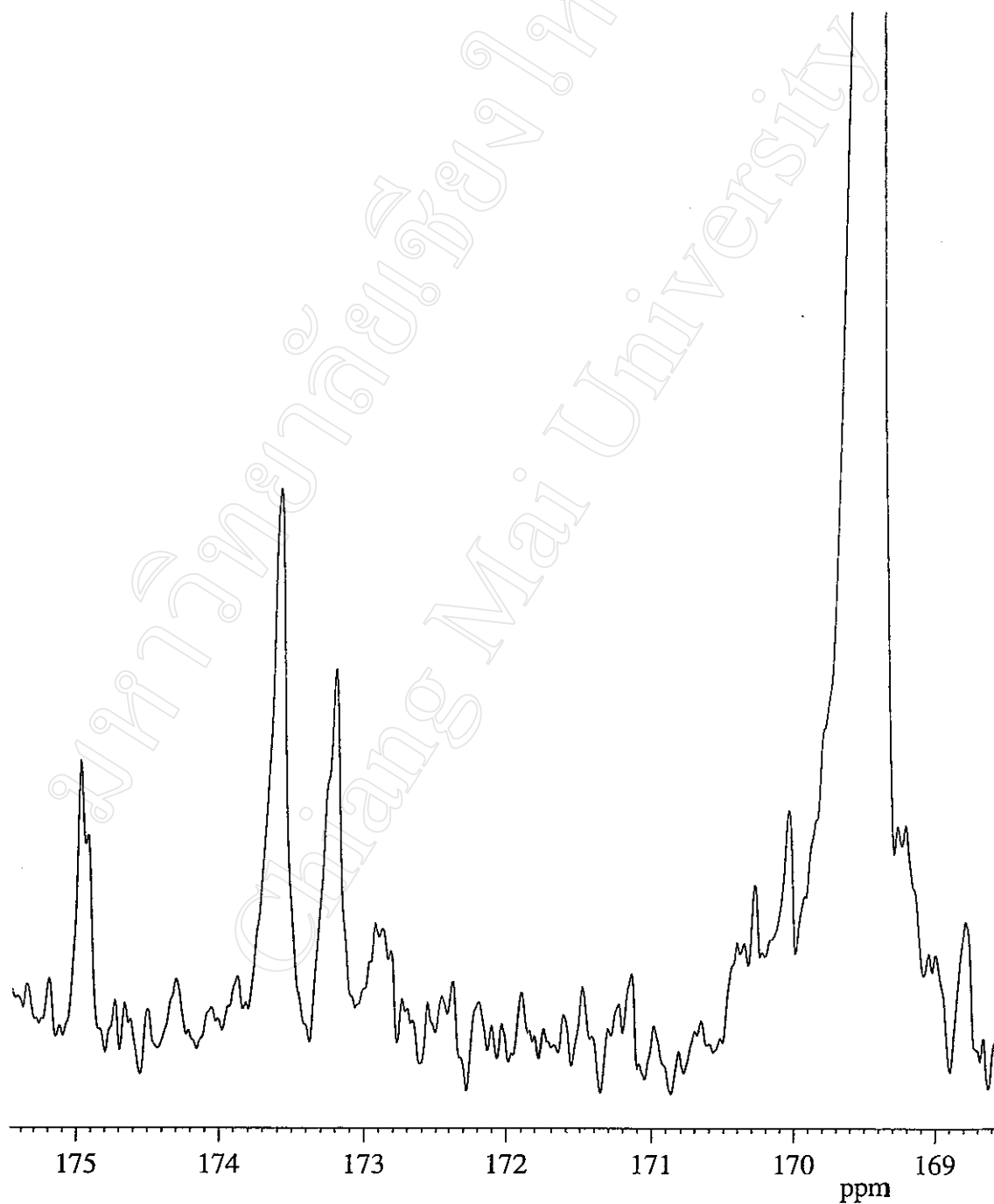
C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.504
g	169.474
h	68.906
f	64.056
b	34.000
e	28.211
c	25.399
d	24.444
k	16.512
CDCl_3 solvent	77.413, 76.989, 76.565
สเปกตรัมที่เหลือ อาจจะเป็น; l อยู่ในวงของ lactide ที่ได้จาก การสลายตัวของ PLLA	≈ 175
g_1	≈ 173
g_2	≈ 170
n	66.604
o	20.324
m อยู่ตำแหน่งใกล้เคียงหรือซ้อนทับกับ g	≈ 169
impure of PCL	65.200, 33.560

(2.4.4) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C ใช้เวลา 20 ชั่วโมง ด้วย ^{13}C -NMR จะได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.52 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.41



รูป 5.52 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

จากรูป 5.52 มีพีคที่แตกต่างตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL ไปจากรูปอื่นๆ จึงขยายภาพ $^{13}\text{C-NMR}$ ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวที่อุณหภูมิ 190°C เวลา 20 ชั่วโมงเพื่อดูลักษณะพีคที่ชัดเจน ดังรูป 5.53



รูป 5.53 ภาพขยายของ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 90/10% เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

ตาราง 5.41 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ใน สัดส่วน 90/10% โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

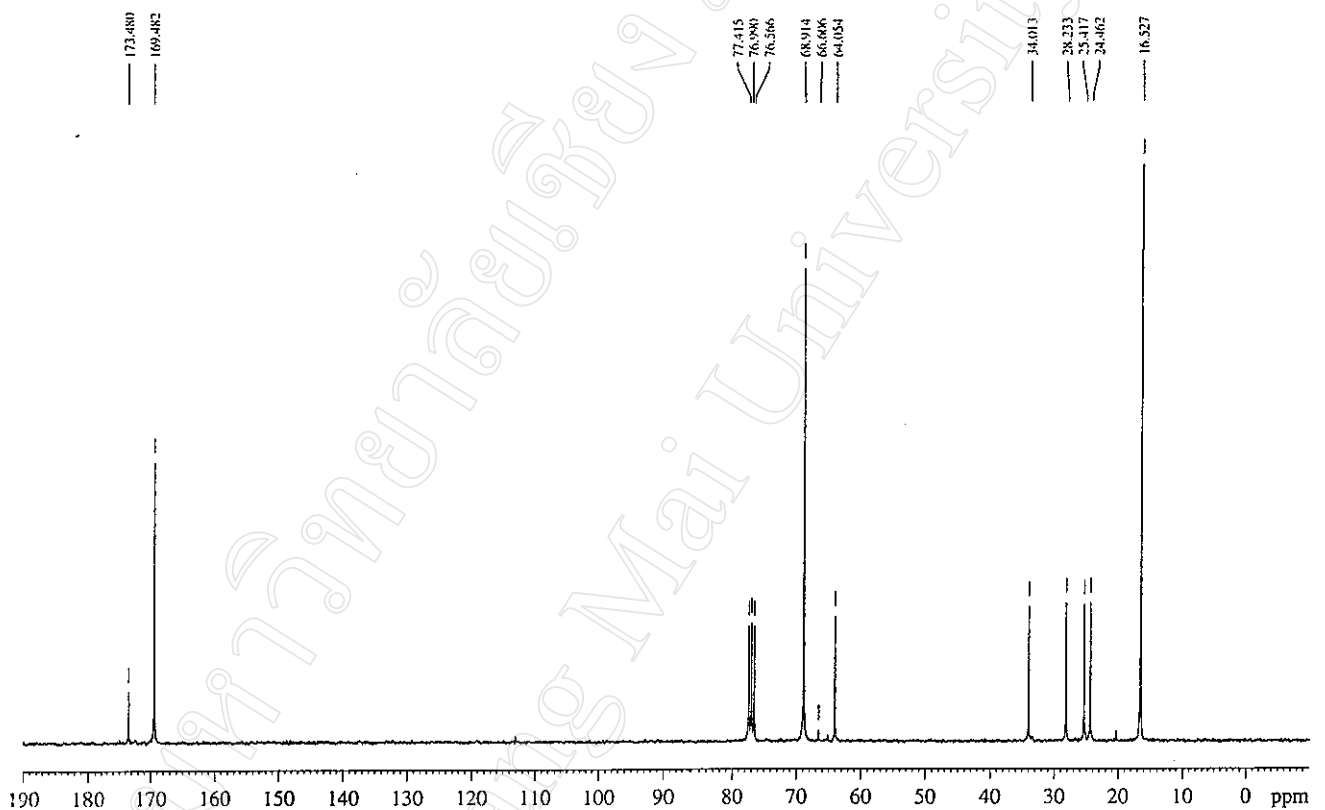
C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.591
g	169.515
h	68.942
f	64.110
b	34.034
e	28.228
c	25.421
d	24.467
k	16.538
CDCl_3 solvent	77.426, 77.001, 76.577
สเปกตรัมที่เหลือ อาจจะเป็น; l อยู่ในวงของ lactide ที่ได้จาก การสลายตัวของ PLLA	≈ 175
g_1	≈ 173
g_2	≈ 170
n	66.625
o	20.334
m อยู่ตำแหน่งใกล้เคียงหรือซ้อนทับกับ g	≈ 169

จากรูป 5.50-5.53 ได้ว่าเกิดเส้นสเปกตรัมขึ้นตรงตำแหน่งที่มีค่า chemical shift มีค่าเป็น 170-175 ppm ที่อยู่ระหว่างหรือใกล้เคียงกับตำแหน่งคาร์บอนิลของ PLLA กับ คาร์บอนิลของ PCL ซึ่งแตกต่างจากพอลิเมอร์เดี่ยวๆ หรือพอลิเมอร์เบลนด์ที่ทำการเตรียมโดยการเบลนด์ทางกายภาพ และโดยการทำเป็นสารละลาย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 90/10% ทำที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification reaction) เกิดการแลกเปลี่ยนตรงกลุ่มของเอสเทอร์บนสายโซ่โมเลกุลของ PLLA และ PCL เมื่อใช้อุณหภูมิในการหลอมสูงกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ทั้งสอง ส่งผลช่วยให้การเบลนด์สามารถผสมเข้ากันได้ดีขึ้นเมื่อมีการแลกเปลี่ยนสายโซ่ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาเบลนด์ จึงทำให้สามารถมองเห็นการเกิดพีกตรงตำแหน่งที่อยู่ใกล้เคียง หรืออยู่ระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA กับ คาร์บอนิลของ PCL เป็นตัวยืนยันถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์คู่นี้ได้ ส่วนพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่ทำอุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เกิดมีพีกที่เหมือนกัน แต่ความชัดเจนและความสูงของพีกน้อยกว่า แต่อย่างไรพอกที่เป็นตัวยืนยันถึงความเข้ากันได้บางส่วนสัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ที่สภาวะนี้ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการเบลนด์ทางกายภาพและการทำเป็นสารละลาย จากรูป 5.48-5.49 ที่ไม่มีการเกิดเส้นสเปกตรัมขึ้นตรงตำแหน่งที่มีค่า chemical shift ที่อยู่ระหว่าง หรือใกล้เคียงกับตำแหน่งคาร์บอนิลของ PLLA กับ คาร์บอนิลของ PCL แม้ขยายภาพแล้วก็ตาม แสดงถึงพอลิเมอร์เบลนด์ผสมเข้ากันไม่ได้ หรือเข้ากันได้บางส่วน

(2.5) พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL ที่ทำการแปรสารตัวเร่งที่ใช้ในการเบลนด์

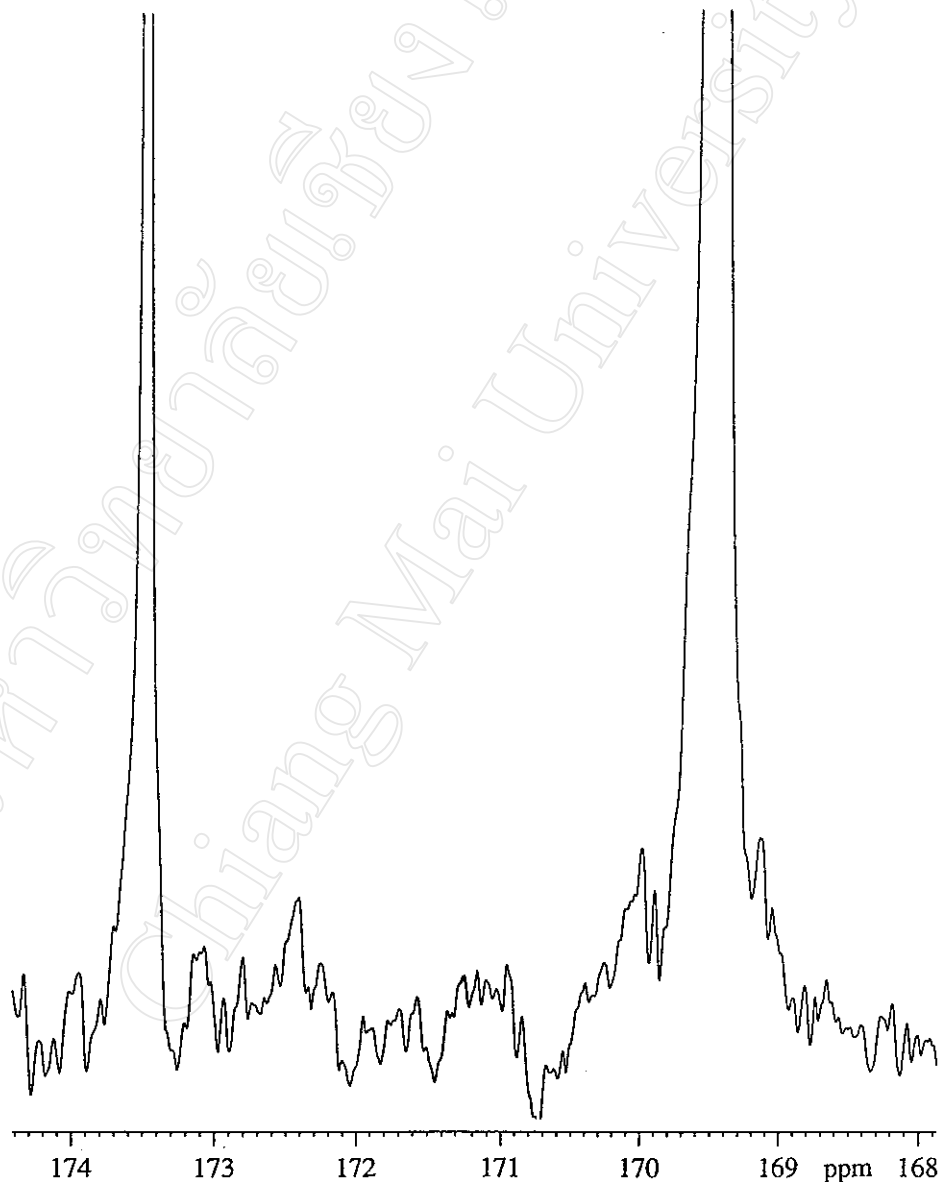
การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ โดยการใส่สารตัวเร่งลงในการหลอมตัวผสมกันนี้ ซึ่งสารตัวเร่งที่ใช้ เช่น สารสแตนนัส ออกโตเอต ไตรบิวทิลทิน เมทริกซ์ไซด์ และโคพอลิเมอร์ของ PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% ได้ผลดังนี้

(2.5.1) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกัน ที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใส่สารสแตนนัส ออกโตเอต เป็นสารตัวเร่ง ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ ดังรูป 5.54 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.42



รูป 5.54 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยการใส่สารสแตนนัส ออกโตเอต เป็นสารตัวเร่ง

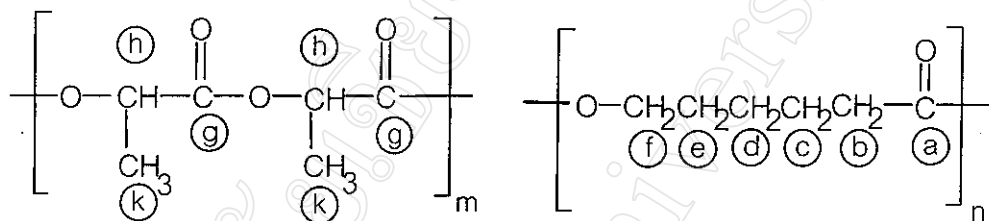
เมื่อทำการขยายภาพ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์เบลอนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยการใส่สารสแตนนัส ออกโตเอต เป็นสารตัวเร่ง เพื่อจะดูลักษณะการเกิดพิกตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL ได้ดังรูป 5.55



รูป 5.55 ภาพขยาย ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลอนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ใช้เวลาในการหลอม 1 ชั่วโมง โดยการใส่สารสแตนนัส ออกโตเอต เป็นสารตัวเร่ง

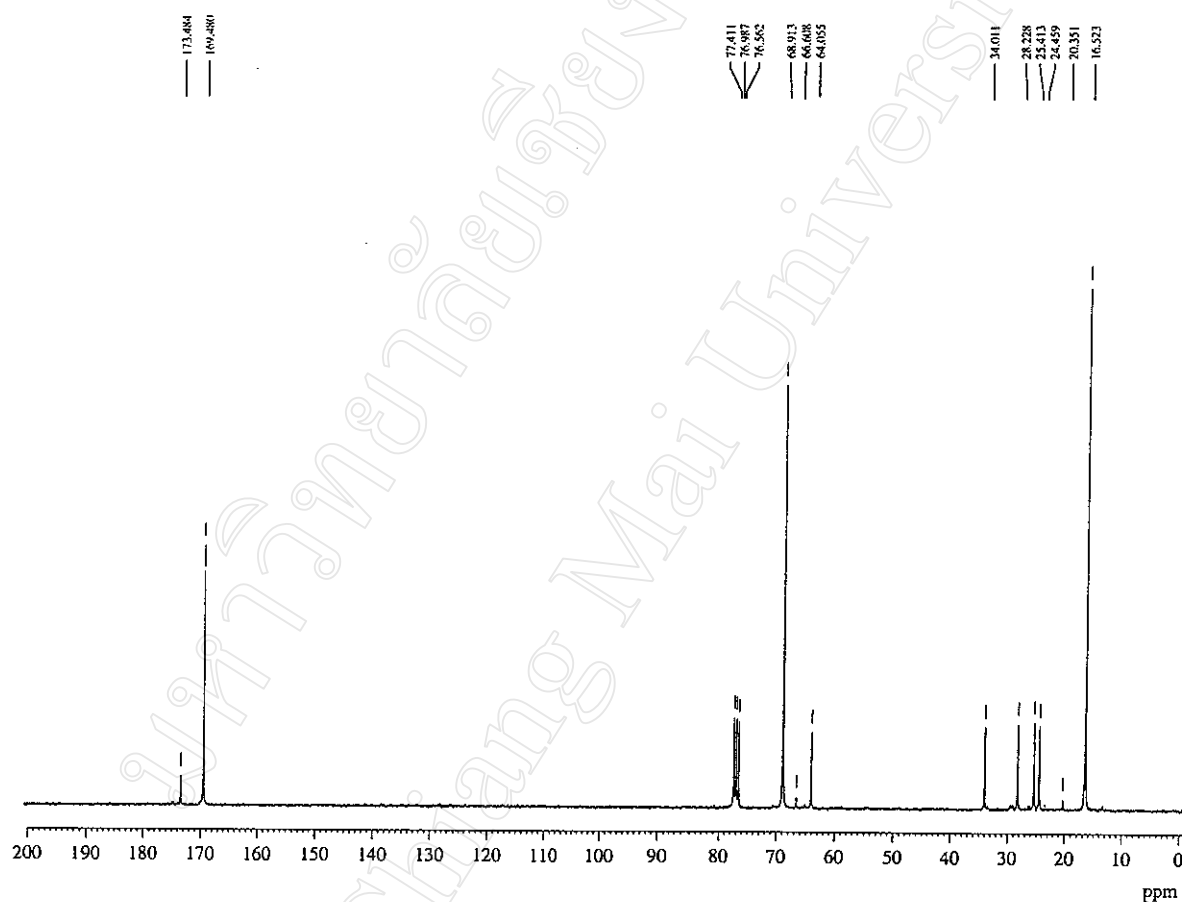
ตาราง 5.42 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใส่สแตนนัส ออกโตเอต เป็นสารตัวเร่ง

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



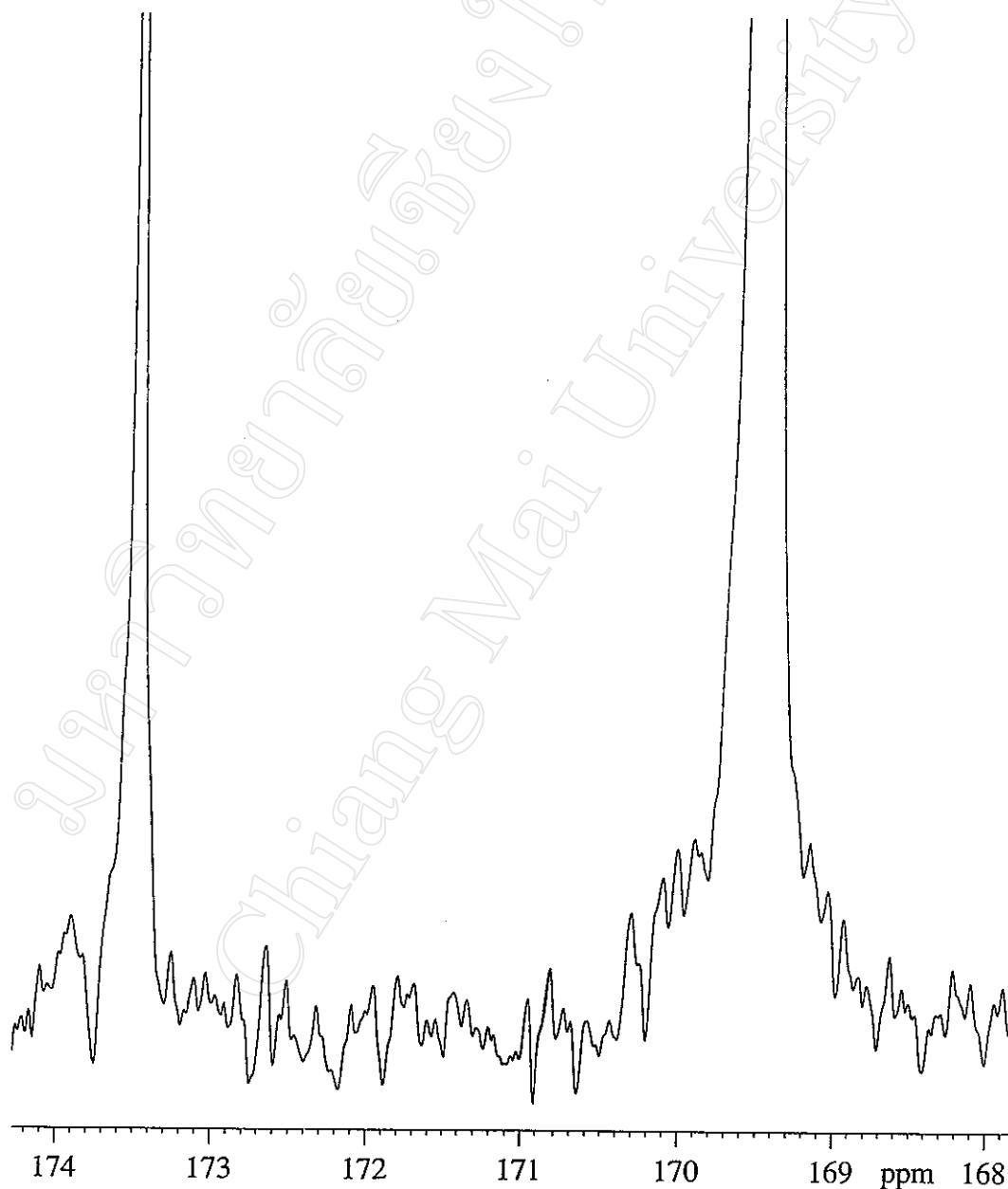
C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.443
g	169.487
h	68.921
f	64.047
b	34.023
e	28.253
c	25.435
d	24.479
k	16.541
CDCl_3 solvent	77.422, 76.998, 76.574

(2.5.2) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใส่สารไตรบิวทิล ทิน เมทอริกไซด์ เป็นสารตัวเร่ง ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูป 5.56 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.43



รูป 5.56 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C ใช้ระยะเวลา 1 ชั่วโมง โดยใส่สารไตรบิวทิล ทิน เมทอริกไซด์ เป็นสารตัวเร่ง

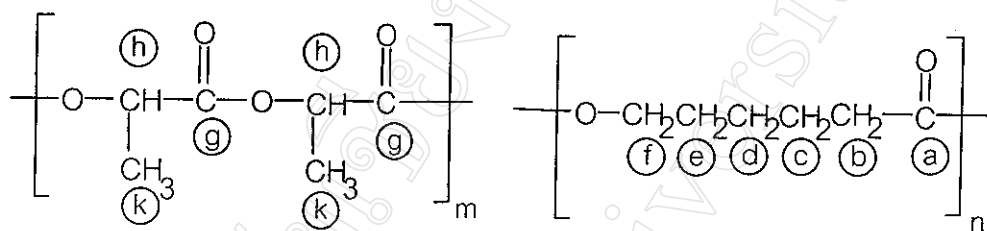
เมื่อทำการขยายภาพ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์เบลอนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้ระยะเวลา 1 ชั่วโมง โดยการใส่สารไตรบิวทิลทิน เมทริกซ์ไฮด์ เป็นสารตัวเร่ง เพื่อดูลักษณะการเกิดฟิสิกตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และ PCL ได้ดังรูป 5.57



รูป 5.57 ภาพขยาย ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลอนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้เวลา 1 ชั่วโมง โดยการใส่สารไตรบิวทิลทิน เมทริกซ์ไฮด์ เป็นสารตัวเร่ง

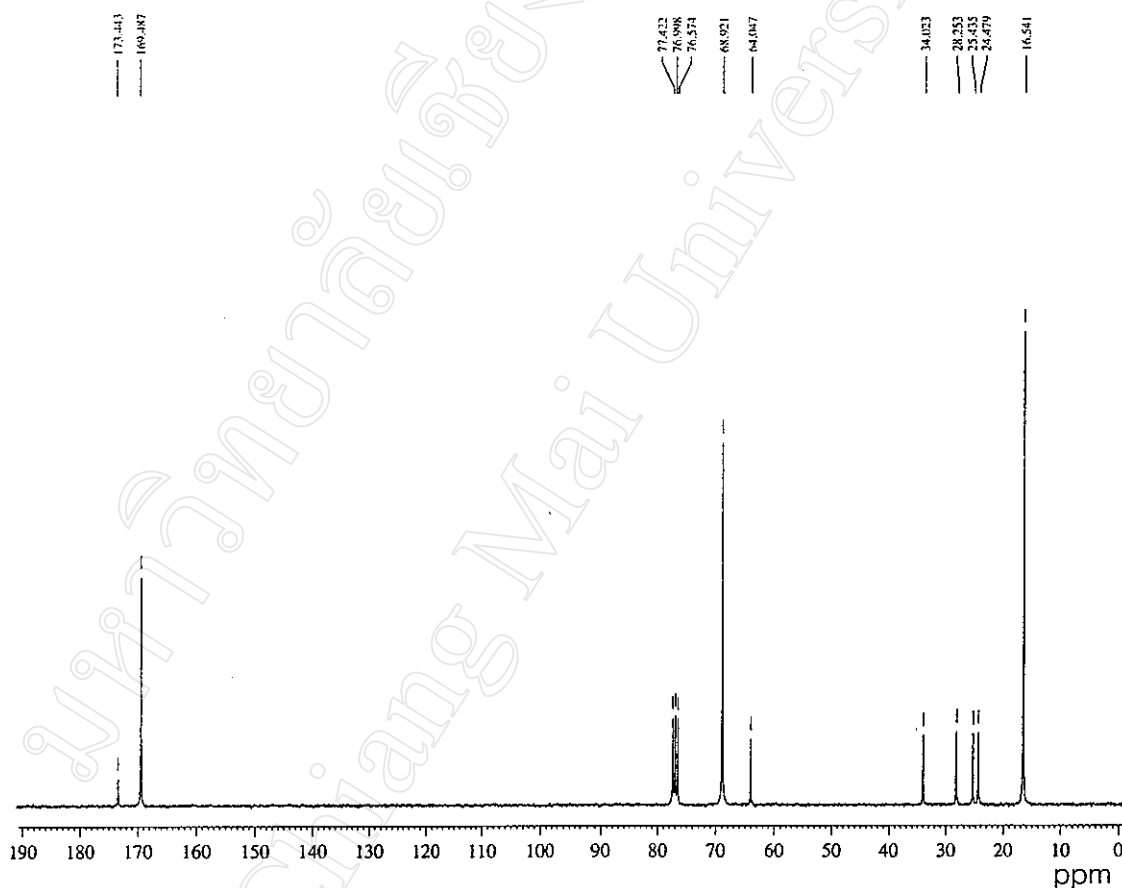
ตาราง 5.43 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยการใส่สารไตรบิวทิล ทิน เมทริกซ์ไฮด์ เป็นสารตัวเร่ง

สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL;



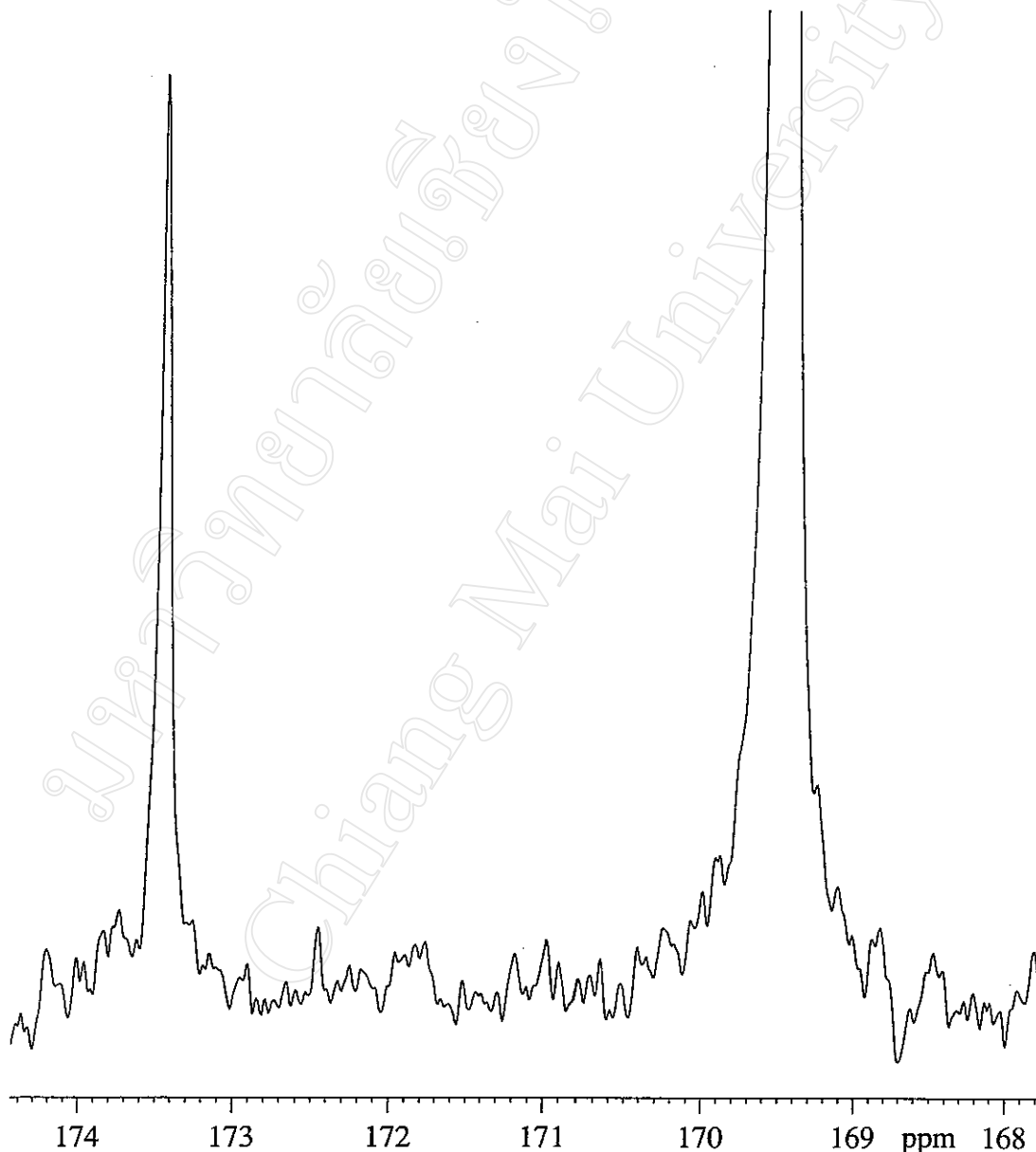
C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.484
g	169.480
h	68.913
f	64.055
b	34.011
e	25.413
c	24.459
d	20.351
k	16.523
CDCl ₃ solvent	77.411, 76.987, 76.562
impure of PCL	66.608, 20.351

(2.5.3) การวิเคราะห์พอลิเมอร์เบลนระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยการใส่โคพอลิเมอร์ของ PLLA กับ PCL สัดส่วน 80/20% ด้วย ^{13}C -NMR ได้ผลการวิเคราะห์ ดังรูป 5.58 และมีความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัม ดังตาราง 5.44



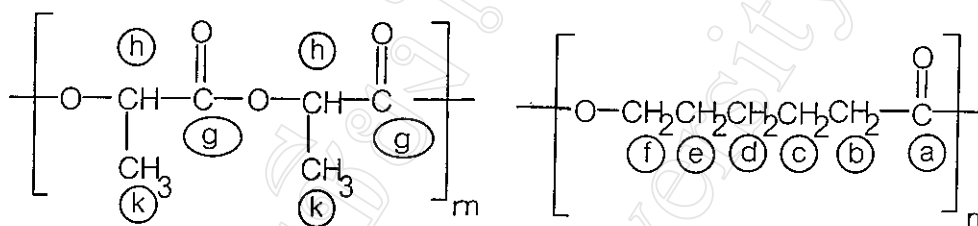
รูป 5.58 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนระหว่าง PLLA และ PCL ที่สัดส่วน 80/20% เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ 190°C ใช้เวลา 4 ชั่วโมง โดยการใส่โคพอลิเมอร์ของ PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20%

เมื่อทำการขยายภาพ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่สัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้เวลา 4 ชั่วโมง โดยทำการใส่โคพอลิเมอร์ของ PLLA กับ PCL ในสัดส่วน 80/20% เป็นสารตัวเร่ง เพื่อดูลักษณะการเกิดฟิสิกตรงช่วงระหว่างคาร์บอนิลของ PLLA และคาร์บอนิลของ PCL ได้ดังรูป 5.59



รูป 5.59 ภาพขยาย ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่สัดส่วน 80/20% เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้เวลา 4 ชั่วโมง โดยการใส่โคพอลิเมอร์ของ PLLA กับ PCL ที่ใช้สัดส่วน 80/20% เป็นสารตัวเร่ง

ตาราง 5.44 ความหมายของ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพอลิเมอร์เบเลนดรีระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้เวลา 4 ชั่วโมง โดยใส่โคพอลิเมอร์ของ PLLA และ PCL ที่ใช้สัดส่วน 80/20% สูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์เบเลนดรีระหว่าง PLLA และ PCL;



C-13 Assignment	Chemical Shift (δ ; ppm)
a	173.443
g	169.487
h	68.921
f	64.047
b	34.023
e	28.253
c	25.435
d	24.479
k	16.541
CDCl_3 solvent	77.422, 76.998, 76.574

ได้ว่าพอลิเมอร์เบเลนดรีระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะอุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อใส่สารตัวเร่งชนิดต่างๆ ได้ ^{13}C -NMR สเปกตรัมที่คล้ายกันแม้ทำการขยายภาพแล้ว แต่ไม่เห็นพีกที่แตกต่างที่พอยืนยันความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบเลนดรี ดังนั้นสารตัวเร่งจึงไม่มีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบเลนดรี

5.3.2.2.5 การตรวจสอบความเข้ากันได้ ที่ได้จากการทดลอง โดยการหาความหนืดของสารละลายเจือจาง

ในการทดลองนี้ได้ใช้วิสโคมิเตอร์แบบยูเบโลสต์ โดยทำการต่อวิสโคมิเตอร์กับ Schott-Gerate AVS 300 Automatic Viscosity Measuring System ซึ่งวิสโคมิเตอร์ถูกยึดไว้ด้วยที่ยึดและแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ทำการวัดเวลาของการไหลของสารละลายได้จากเครื่องพิมพ์ข้อมูล ทำความสะอาดภายในหลอดคาปิลลารีก่อนที่ใช้วิสโคมิเตอร์ด้วยตัวทำละลาย หรือสารละลายที่ต้องการทดสอบ

เตรียมสารละลายพอลิเมอร์ตามสัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ ดังแสดงไว้ในตาราง 5.45 ในคลอโรฟอร์ม มีความเข้มข้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.2–1.0 g/dl โดยชั่งน้ำหนักของพอลิเมอร์ตามตาราง 5.46 ละลายพอลิเมอร์เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วบีบเปิดสารละลายที่ทดสอบลงในวิสโคมิเตอร์ให้มีปริมาตร 15 ml นำไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 30.0 ± 0.1 °C ใช้เวลา 15 นาที. เพื่อให้อุณหภูมิสมดุลก่อนเริ่มทดลอง แล้ววัดเวลาของการไหล ทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อลดความคลาดเคลื่อน ซึ่งความคลาดเคลื่อนต่ำกว่า $\pm 0.2\%$ ของค่าเฉลี่ย โดยเริ่มทำการทดลองจากสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำไปยังสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาความหนืดต่อไป

ตาราง 5.45 สัดส่วนของสารละลายพอลิเมอร์เบลนด์ที่ใช้ในการทดลอง

สารละลายพอลิเมอร์	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักโดยรวม		
PLLA	20	50	80
PCL	80	50	20

ตาราง 5.46 ตัวอย่างน้ำหนักของสารตามความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ต่างๆ ที่เตรียมใน 25 ml คลอโรฟอร์ม

สารละลายพอลิเมอร์	น้ำหนักเป็นกรัม ที่ทำการแปรตามความเข้มข้น			
	0.2000 g/dl	0.4000 g/dl	0.6000 g/dl	0.8000 g/dl
PLLA	0.0506	0.1003	0.1503	0.2005
PCL	0.0503	0.1004	0.1500	0.2000

การหาค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์เบลนด์ต่างๆ ทำให้เจือจางในคลอโรฟอร์ม ในการทดลองใช้ พอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย และโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่สภาวะต่างๆ ได้ผลของค่าพารามิเตอร์ทางความหนืด ดังนี้

(1) ผลการหาค่าความหนืดที่ได้จากพอลิเมอร์เบลนด์ ที่ทำการเตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

ผลการหาค่าความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยทำการเตรียมโดยการหลอมตัวผสมที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการแปรสภาวะต่างๆ เช่น สัดส่วน และความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ที่เตรียมใน 25 ml คลอโรฟอร์ม ดังตาราง 5.47 และ 5.48 ตามลำดับ ตาราง 5.47 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLLA ที่ได้จากการหลอมตัวผสมกัน

ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

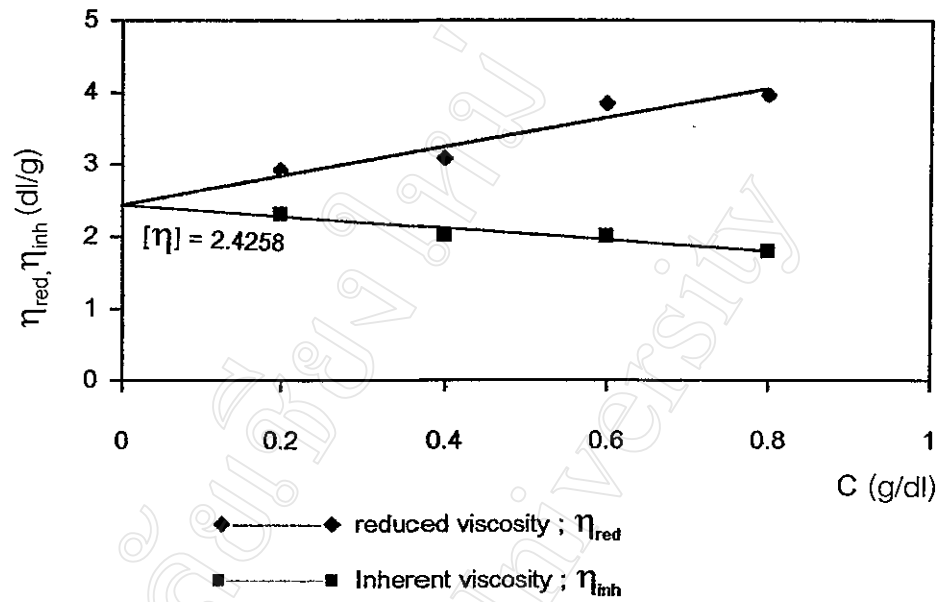
ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.18	-	-	-	-
0.2000	553.15	1.5841	0.5841	2.9147	2.2955
0.4000	779.55	2.2325	1.2325	3.0782	2.0058
0.6000	1154.17	3.3070	3.3070	3.8424	1.9921
0.8000	1454.39	4.1668	3.1668	3.9585	1.7839

ตาราง 5.48 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PCL ที่ได้จากการหลอมตัวผสมกัน

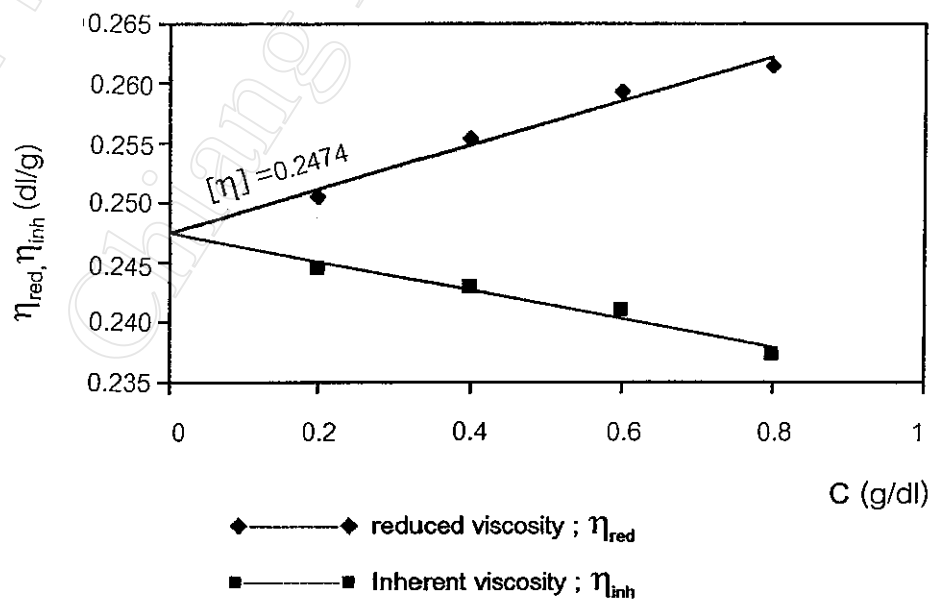
ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.82	-	-	-	-
0.2008	367.42	1.0503	0.0503	0.2505	0.2445
0.4000	385.52	1.1021	0.1021	0.2553	0.2429
0.6000	404.24	1.1556	0.1556	0.2593	0.2410
0.8000	423.00	1.2091	0.2091	0.2614	0.2373

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดที่ได้จากตาราง 5.47 และ 5.48 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.60 และ 5.61



รูป 5.60 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้นของ PLLA ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ในสภาวะอุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

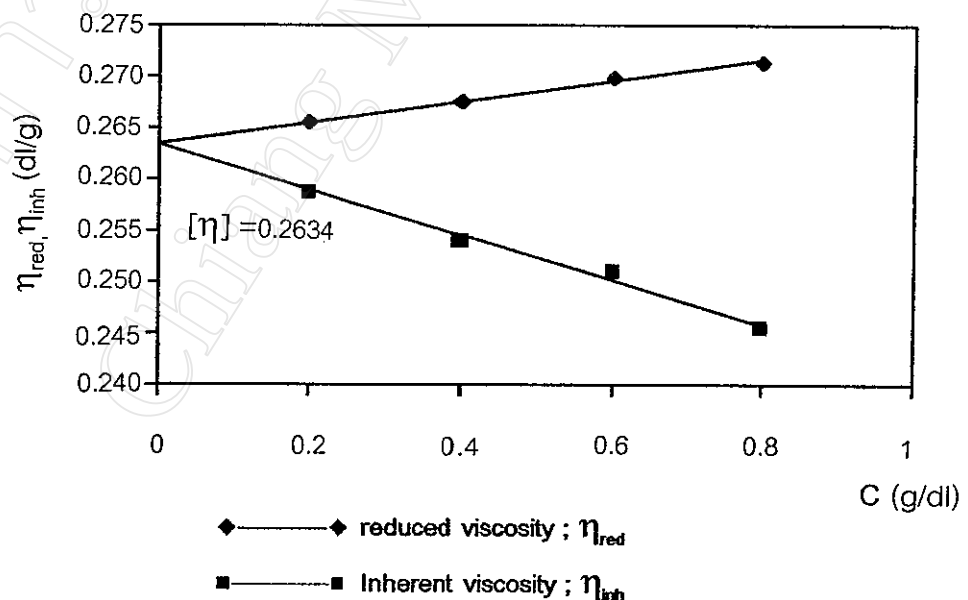


รูป 5.61 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้นของ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ในสภาวะอุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตาราง 5.49 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์โพลนอร์ระหว่าง PLLA และ PCL ใน สัดส่วน 20/80% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันในสถานะที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0±0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.55	-	-	-	-
0.2000	368.11	1.0531	0.0531	0.2655	0.2587
0.4004	386.97	1.1071	0.1071	0.2675	0.2540
0.6004	406.19	1.1620	0.1620	0.2698	0.2501
0.8000	425.39	1.2170	0.2170	0.2713	0.2455

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.49 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.62

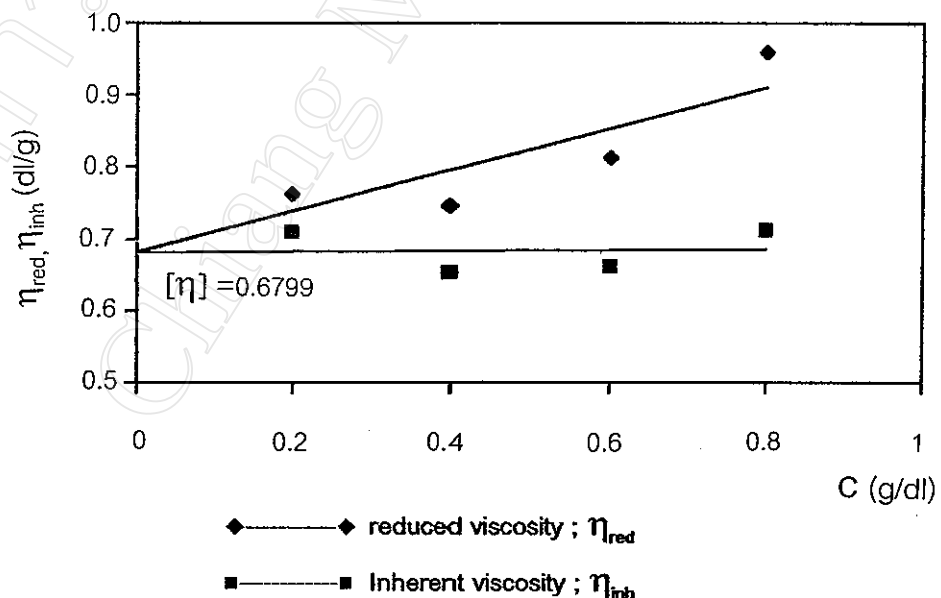


รูป 5.62 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้นของพอลิเมอร์โพลนอร์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 20/80% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันใน สถานะอุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

ตาราง 5.50 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ใน สัดส่วน 50/50% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันในสภาวะที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0±0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.56	-	-	-	-
0.2000	402.80	1.1523	0.1523	0.7615	0.7088
0.4000	453.78	1.2981	0.2981	0.7453	0.6523
0.6012	520.12	1.4879	0.4879	0.8115	0.6610
0.8008	617.97	1.7679	0.7679	0.9598	0.7115

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.50 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.63

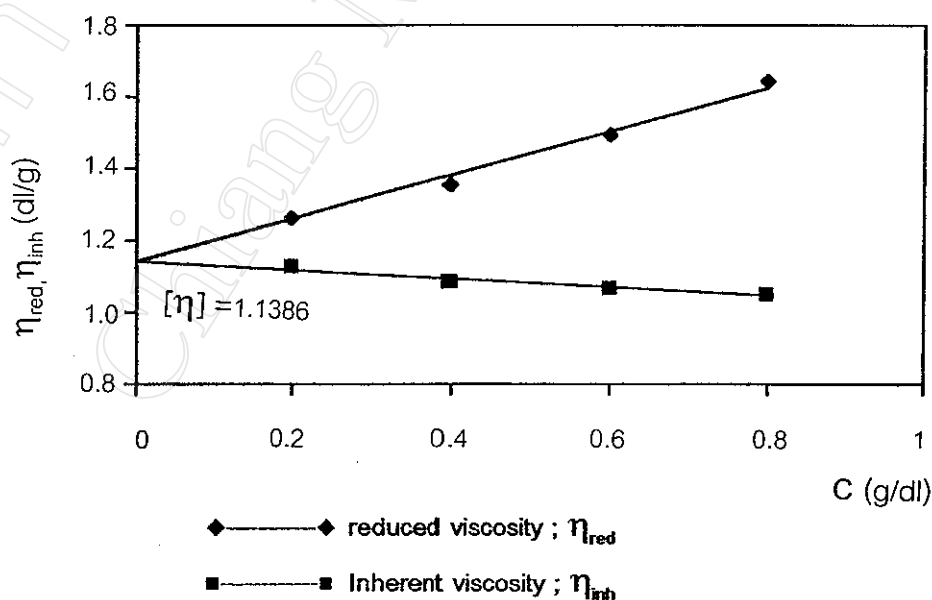


รูป 5.63 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 50/50% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันใน สภาวะอุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตาราง 5.51 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์โบลนค์ระหว่าง PLLA และ PCL ใน สัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันในสภาวะที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0±0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.33	-	-	-	-
0.2000	437.55	1.2525	0.2525	1.2625	1.1257
0.4000	538.72	1.5422	0.5422	1.3555	1.0830
0.6004	662.48	1.8964	0.8964	1.4930	1.0659
0.8000	808.71	2.3150	1.3150	1.6438	1.0493

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.51 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.64

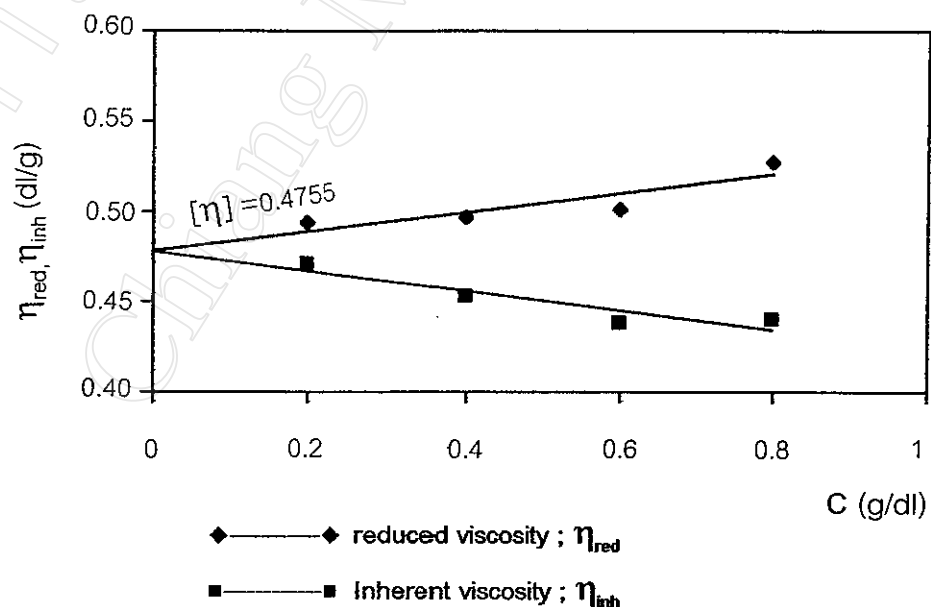


รูป 5.64 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของพอลิเมอร์โบลนค์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันในสภาวะ ในอุณหภูมิ 190 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

ตาราง 5.52 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกัน ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0±0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.36	-	-	-	-
0.2004	383.90	1.0989	0.0989	0.4935	0.4704
0.4000	418.83	1.1988	0.1988	0.4965	0.4500
0.6004	454.38	1.3006	0.3006	0.5010	0.4381
0.8000	496.72	1.4218	0.4218	0.5273	0.4399

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.52 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.65

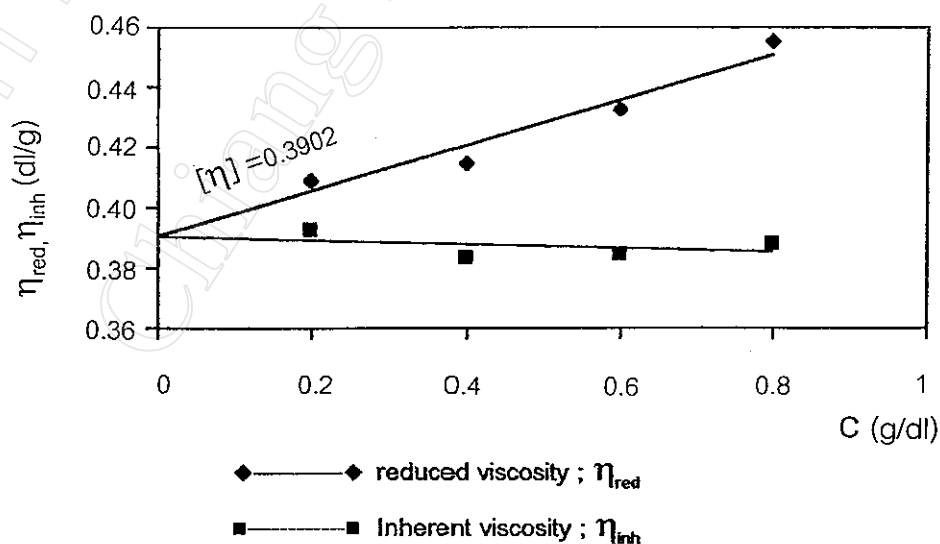


รูป 5.65 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันในสภาวะอุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

ตาราง 5.53 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใส่ไตรบิวทิล ทิน เมทริกซ์ไฮด์ เป็นสารตัวเร่งที่แปรความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0±0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.66	-	-	-	-
0.2004	378.28	1.0819	0.0819	0.4087	0.3926
0.4000	407.63	1.1658	0.1658	0.4145	0.3835
0.6000	440.38	1.2594	0.2594	0.4323	0.3844
0.8000	476.97	1.3641	0.3641	0.4551	0.3881

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.53 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.66



รูป 5.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยการใส่ไตรบิวทิล ทิน เมทริกซ์ไฮด์ เป็นสารตัวเร่ง

(2) ค่าความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย
การหาค่าความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ ในสัดส่วนและความเข้มข้นของสารละลาย
พอลิเมอร์เบลนด์ เตรียมใน 25 ml ของคลอโรฟอร์ม ดังตาราง 5.54-5.58 ตามลำดับ

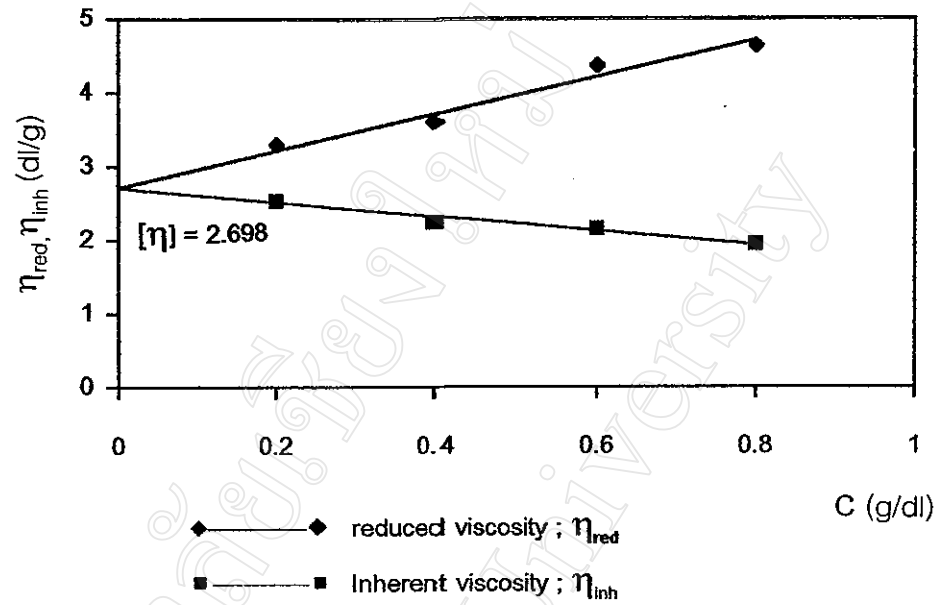
ตาราง 5.54 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PLLA เตรียมโดยการทำเป็นสารละลาย
ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำการวัดที่อุณหภูมิ $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	348.64	-	-	-	-
0.2024	580.59	1.6653	0.6653	3.2871	2.5198
0.4012	852.83	2.4462	1.4462	3.6047	2.2297
0.6012	1262.98	3.6226	2.6226	4.3623	2.1410
0.8024	1643.18	4.7131	3.7131	4.6298	1.9331

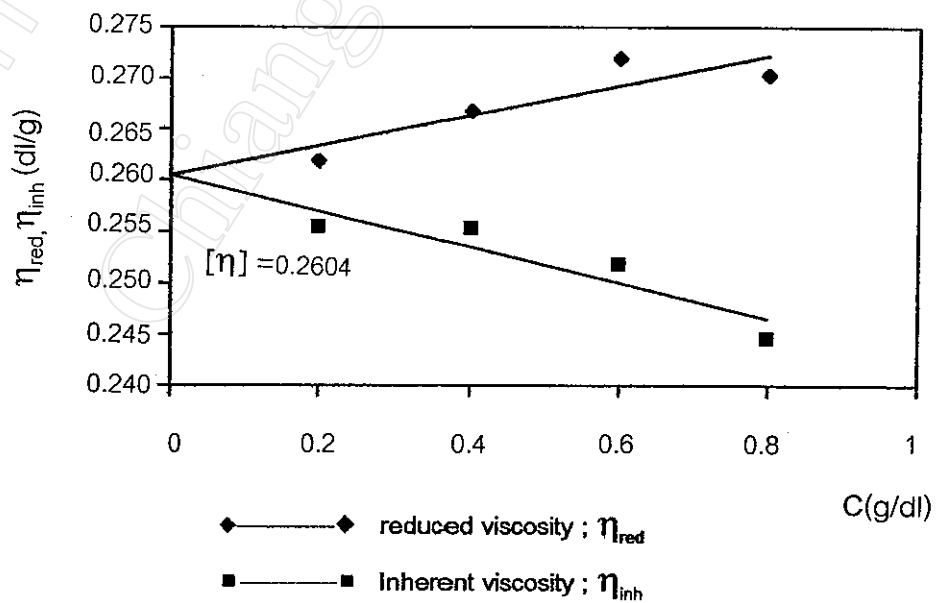
ตาราง 5.55 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของ PCL เตรียมโดยการทำเป็นสารละลาย
ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยทำการวัดที่อุณหภูมิ $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	348.32	-	-	-	-
0.2012	366.69	1.0527	0.0527	0.2619	0.2554
0.4016	385.61	1.1071	0.1071	0.2667	0.2553
0.6000	405.33	1.1637	0.1637	0.2719	0.2518
0.8000	423.82	1.2168	0.2168	0.2703	0.2446

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดที่ได้จากตาราง 5.54 และ 5.55 ไปพล็อตกราฟความ
สัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.67 และ 5.68



รูป 5.67 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของ PLLA ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

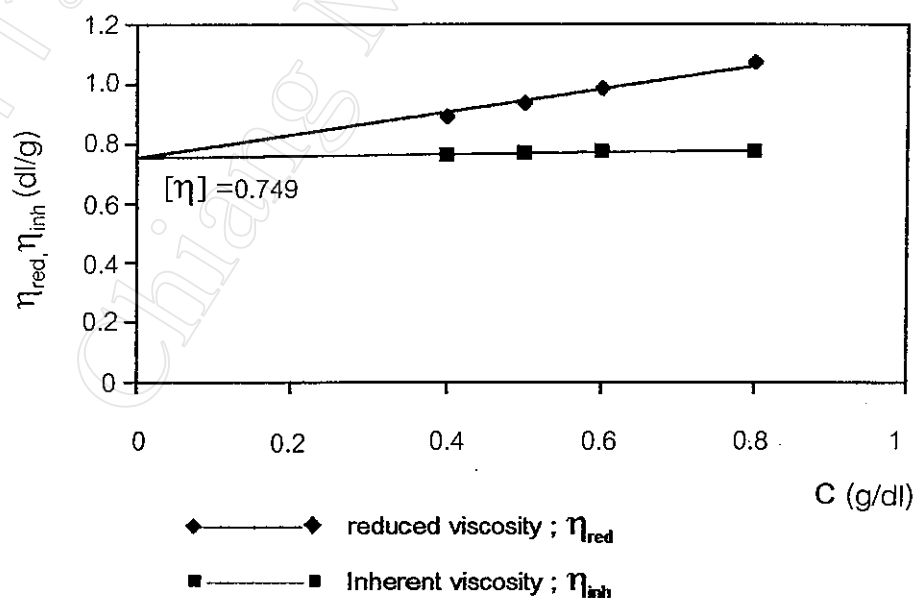


รูป 5.68 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

ตาราง 5.56 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 20/80% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย ที่แปรความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ 30.0 ± 0.1 °C

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	416.95	-	-	-	-
0.4008	473.40	1.1945	0.1945	0.8887	0.7602
0.5016	512.89	1.3562	0.3562	0.9356	0.7671
0.6012	555.66	1.5918	0.5918	0.9844	0.7732
0.8008	647.75	1.8585	0.8585	1.0721	0.7739

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.56 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.69

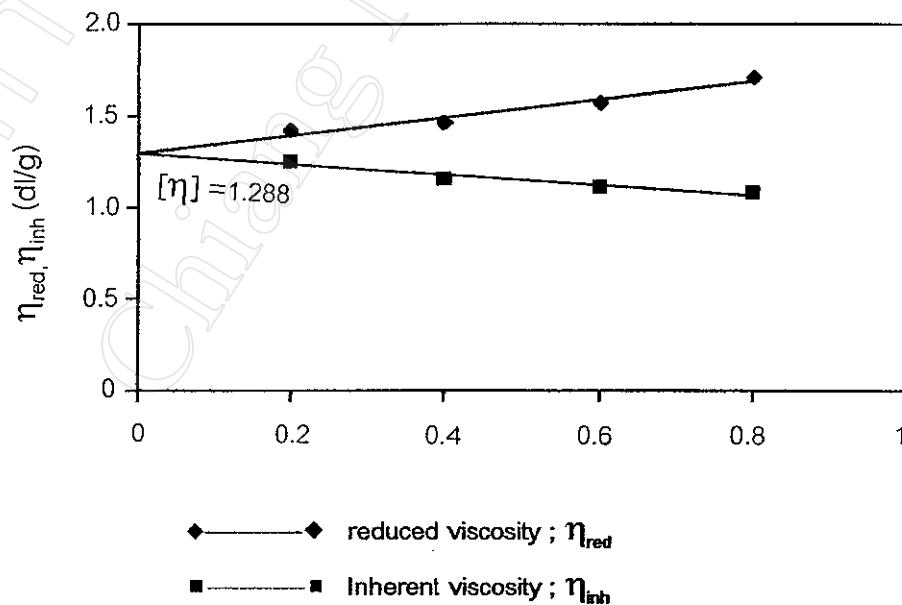


รูป 5.69 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 20/80% ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

ตาราง 5.57 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 50/50% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย ที่แปรความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.23	-	-	-	-
0.2000	448.23	1.2835	0.2835	1.4175	1.2480
0.4000	553.49	1.5849	0.5849	1.4623	1.1513
0.6000	677.79	1.9408	0.9408	1.5680	1.1052
0.7996	826.49	2.3666	1.3666	1.7091	1.0774

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.57 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.70

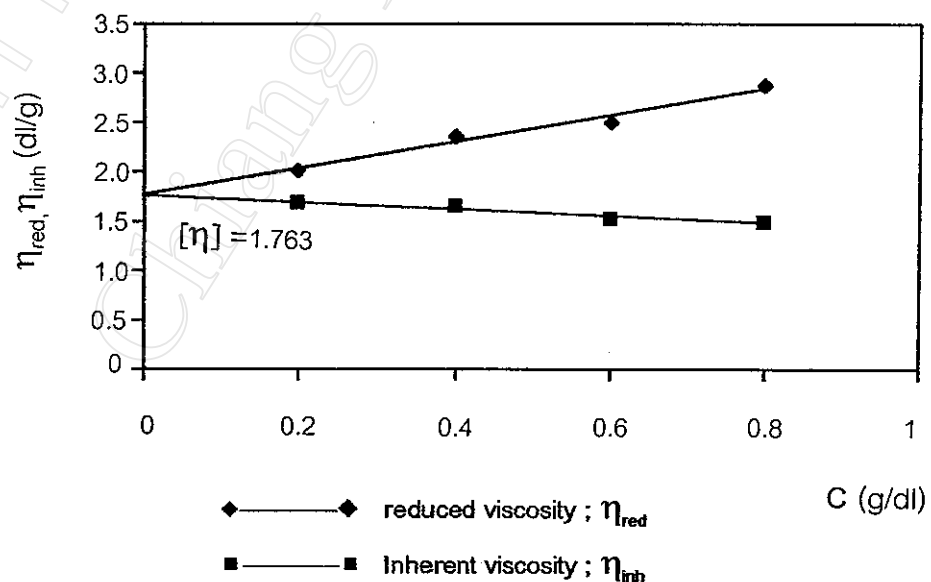


รูป 5.70 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 50/50% ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

ตาราง 5.58 ค่าพารามิเตอร์ทางความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย ที่แปรความเข้มข้นต่างๆ โดยทำที่อุณหภูมิ $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

ความเข้มข้น (g/dl)	เวลาของการไหล (s)	η_r	η_{sp}	η_{red} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)
คลอโรฟอร์ม	349.40	-	-	-	-
0.1996	489.20	1.4001	0.4001	2.0045	1.6861
0.4000	677.55	1.9392	0.9392	2.3480	1.6557
0.6004	872.81	2.4980	1.4980	2.4950	1.5248
0.8004	1152.65	3.2990	2.2990	2.8723	1.4913

นำพารามิเตอร์ทางความหนืดต่างๆ จากตาราง 5.58 ไปพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น เพื่อหาค่า $[\eta]$ ได้ดังรูป 5.71



รูป 5.71 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} , η_{sp} กับความเข้มข้น ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20 % ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

(3) ค่าความหนืดอินทรินซิกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL

ค่าความหนืดอินทรินซิกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL มีความสัมพันธ์ต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ในสภาวะของแข็ง

ในงานวิจัยนี้ ทำการหาความหนืดอินทรินซิกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL จากตาราง 5.47 และรูป 5.60 จนถึงตาราง 5.58 และ รูป 5.71 สรุปค่าต่างๆ ไว้ดังตาราง 5.59 และ 5.60 ซึ่งเป็นตารางของความหนืดอินทรินซิกของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมโดยการทำเป็นสารละลาย และตารางความหนืดอินทรินซิกของพอลิเมอร์เบลนด์ ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่สัดส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

ตาราง 5.59 ความหนืดอินทรินซิกของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ที่สัดส่วนต่างๆ

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ PLLA ในพอลิเมอร์เบลนด์	ความหนืดอินทรินซิก (dl/g)
0	0.25
20	0.26
50	0.68
80	1.14
80*	0.46
80**	0.39
100	2.43

หมายเหตุ * = PLLA/PCL เบลนด์ : 80/20 โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นระยะเวลา 20 ชั่วโมง

** = PLLA/PCL เบลนด์ : 80/20 โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงและใส่ตัวเร่ง ไตรบิวทิล ทิน เมทริกซ์

ตาราง 5.60 ความหนืดอินทรีนซิกของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียม โดยการทำให้เป็นสารละลายที่สัดส่วนต่างๆ

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ PLLA ในพอลิเมอร์เบลนด์	ความหนืดอินทรีนซิก (dl/g)
0	0.26
25	0.75
50	1.29
75	1.76
100	2.70

จากตาราง 5.59 และ 5.60 ได้ว่าค่าความหนืดอินทรีนซิกของพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ PLLA ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก PLLA มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ส่งผลให้มีความหนืดสูงตามสัดส่วน ทั้งวิธีเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ทั้ง 2 วิธีมีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน แต่การเบลนด์โดยหลอมตัวผสมกันมีความหนืดที่ต่ำกว่าการเบลนด์โดยวิธีการทำให้เป็นสารละลาย

(4) การศึกษาความสามารถในการผสมที่เข้ากันได้ ของการเบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสถานะของแข็ง

การหาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง ได้ค่าความหนืดอินทรีนซิก; $[\eta]$ ของพอลิเมอร์ ซึ่งค่าของความหนืดอินทรีนซิกของพอลิเมอร์เบลนด์มีความสัมพันธ์กับความเข้ากันได้ของการเบลนด์ในสถานะของแข็ง โดยมีลักษณะความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสารละลายเจือจาง สามารถดูจากค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวกับแรงกระทำ; Δb [63] ถ้าค่าของ Δb เป็นบวก แสดงว่า การเบลนด์ของพอลิเมอร์ทั้งสองนั้นสามารถผสมเข้ากันได้ แต่ถ้าค่า Δb มีค่าเป็นลบ แสดงว่าการเบลนด์ของพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถผสมเข้ากันได้หรือผสมเข้ากันได้บ้างเพียงบางส่วน เมื่ออยู่ในสถานะของแข็ง ซึ่งลักษณะของความเข้ากันได้ของการเบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PLC ได้จากค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวกับแรงกระทำ Δb ; ดังสมการ (5.8)

$$\Delta b = b_{12} - b_{12}^* \quad (5.8)$$

เมื่อ

b_{12} = สัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของ PLLA และ PCL ที่ได้จากการทดลอง

b_{12}^* = สัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของ PLLA และ PCL ที่ได้จากทฤษฎี

Williamson และ Wright [64] ได้นำความสัมพันธ์ของค่า b_{11} และ b_{22} ใช้คำนวณหา
ค่า b_{12}^* ได้ดังนี้ ;

$$b_{12}^* = (b_{11} + b_{22})/2 \quad (5.9)$$

ค่าสัมประสิทธิ์ b_{11} สามารถคำนวณได้โดยหาค่าคงที่ (k) จากค่าความชันของการพล็อต
กราฟจากสมการของ Huggins [34] ดังนี้

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (5.10)$$

สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง b_{11} กับ k ได้เป็น

$$b_{11} = k_1[\eta_1]^2 \quad (5.11)$$

เมื่อ

$[\eta_1]$ เป็น ค่าความหนืดอินทรีนซิกของ PLLA ในสารละลาย จากกราฟ 5.67 เท่ากับ 2.70

k_1 เป็น ค่าคงที่ที่ได้จากค่าความชันของการพล็อตกราฟจากสมการของ Huggins

ของ PLLA จากกราฟ 5.67 มีค่าเท่ากับ 2.5380

แทนค่าต่างๆ ในสมการ (5.11) ได้เป็น;

$$b_{11} = 2.5380(2.70)^2 = 18.5020$$

ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ b_{22} มีวิธีการหาค่ายกกัน แต่เปลี่ยนพอลิเมอร์ จาก PLLA เป็น PCL

$$b_{22} = k_2[\eta_2]^2 \quad (5.12)$$

$[\eta_2]$ เป็น ค่าความหนืดอินทรีนซิกของ PCL ในสารละลาย จากรูป 5.68 เท่ากับ 0.26

k เป็น ค่าคงที่ที่ได้จากค่าความชันของการพล็อตกราฟจากสมการของ Huggins

ของ PCL จากรูป 5.68 มีค่าเท่ากับ 1.4584×10^{-2}

แทนค่าในสมการ (5.12) ได้ว่า

$$b_{22} = 1.4584 \times 10^{-2} (0.26)^2 = 9.8891 \times 10^{-4}$$

เมื่อแทนค่าต่างๆ ในสมการ (5.9) ได้ว่า

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

$$b_{12}^* = (18.5020 + 9.889 \times 10^{-4})/2 = 9.2515$$

Krigbaum และ Wall [63] ได้นำความสัมพันธ์ของความหนืดอินทรีนซิกมาหาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยอาศัยสมการ (5.13)

$$\eta_{sp} = [\eta_1] C_1 + [\eta_2] C_2 + b_{11} C_1^2 + b_{22} C_2^2 + 2b_{12} C_1 C_2 \quad (5.13)$$

จากสมการ (5.13) สามารถเขียนใหม่ เพื่อให้สะดวกในการหาค่า b_{12} ได้ดังนี้ ;

$$b_{12} = \frac{\eta_{sp} - [\eta_1] C_1 - [\eta_2] C_2 - b_{11} C_1^2 - b_{22} C_2^2}{2C_1 C_2} \quad (5.14)$$

เมื่อ

η_{sp} คือ ค่าความหนืดจำเพาะของสารละลายพอลิเมอร์ผสม

$[\eta_1]$ คือ ค่าความหนืดอินทรีนซิกของ PLLA ในสารละลาย

$[\eta_2]$ คือ ค่าความหนืดอินทรีนซิกของ PCL ในสารละลาย

C_1 คือ ความเข้มข้นของ PLLA ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

C_2 คือ ความเข้มข้นของ PCL ในสารละลายพอลิเมอร์ผสม

b_{12} คือ สัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของ PLLA และโมเลกุลของ PCL ที่ได้จากการทดลอง

Krigbaum และ Wall ได้นำค่าสัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่ได้จากทฤษฎี (b_{12}^*) และจากการทดลอง (b_{12}) มาหาความสัมพันธ์กัน เพื่อศึกษาลักษณะความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม ที่สามารถดูได้จากพารามิเตอร์ Δb ดังสมการ (5.15)

$$\Delta b = (b_{12}) - (b_{12}^*) \quad (5.15)$$

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณค่าพารามิเตอร์ Δb ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในที่นี้ ได้ยกตัวอย่างที่ทำการเตรียมในสัดส่วน 80/20% ที่มีความเข้มข้นเป็น 0.2000 g/dl เพื่อนำไปศึกษาถึงลักษณะความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม

เมื่อ

$$[\eta_1] = 2.70 \text{ dl/g}$$

$$[\eta_2] = 0.26 \text{ dl/g}$$

$$c_1 = \frac{0.2000 \times 20}{100} = 0.04$$

$$c_2 = \frac{0.2000 \times 80}{100} = 0.16$$

$$\text{ค่า } 2c_1c_2 = 2(0.04)(0.16) = 0.0128 \text{ g}^2/\text{dl}^2 \quad \text{ค่า } \eta_{sp} = 0.1945$$

นำค่าต่างๆ แทนลงในสมการ (5.14) ได้เป็น

$$b_{12} = \frac{[0.1945 - 2.70(0.04) - 0.26(0.16) - 18.5020(0.04)^2 - 9.8891 \times 10^{-4}(0.16)^2]}{0.0128}$$

$$b_{12} = -1.1931 \text{ dl}^2/\text{g}^2$$

แทนค่าในสมการ (5.15) ได้ว่า

$$\Delta b = -1.1931 \text{ dl}^2/\text{g}^2 - 9.2515 \text{ dl}^2/\text{g}^2 = -10.4446 \text{ dl}^2/\text{g}^2$$

ผลที่ได้จากการคำนวณค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการหาค่า Δb สรุปได้ดังตาราง 5.54 และ 5.55 เมื่อนำค่าที่ได้ไปพล็อตกราฟ ได้ดังรูป 5.72 และ 5.73 ตามลำดับ

ตาราง 5.61 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ในการหาค่าแรงกระทำ (Δb) ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยการหลอมตัว โดยใช้อุณหภูมิ 190 °C ที่สภาวะต่างๆ

น้ำหนักของ PLLA ใน พอลิเมอร์เบลนด์ (%)	ความเข้มข้นรวมของ พอลิเมอร์เบลนด์ (g/dl)	b_{12}	Δb
20	0.2000	-10.2957	-16.8768
	0.4004	-7.0162	-13.5973
	0.6004	-5.9202	-12.5013
	0.8000	-5.3797	-11.9608
50	0.2000	-12.3321	-18.9132
	0.4000	-9.5379	-16.1190
	0.6012	-8.3287	-14.9098
	0.8008	-7.5253	-14.1064
80	0.2000	-35.5678	-42.1489
	0.4000	-29.1567	-35.7378
	0.6004	-26.7849	-33.3660
	0.8000	-25.5517	-32.1328
80*	0.2004	-47.3477	-53.9288
	0.4004	-35.8539	-42.4350
	0.6000	-31.9545	-38.5356
	0.8000	-29.9130	-36.4341
80**	0.2004	-48.6655	-55.2466
	0.4000	-36.5082	-43.0893
	0.6000	-32.3122	-38.8933
	0.8000	-30.1948	-36.7759

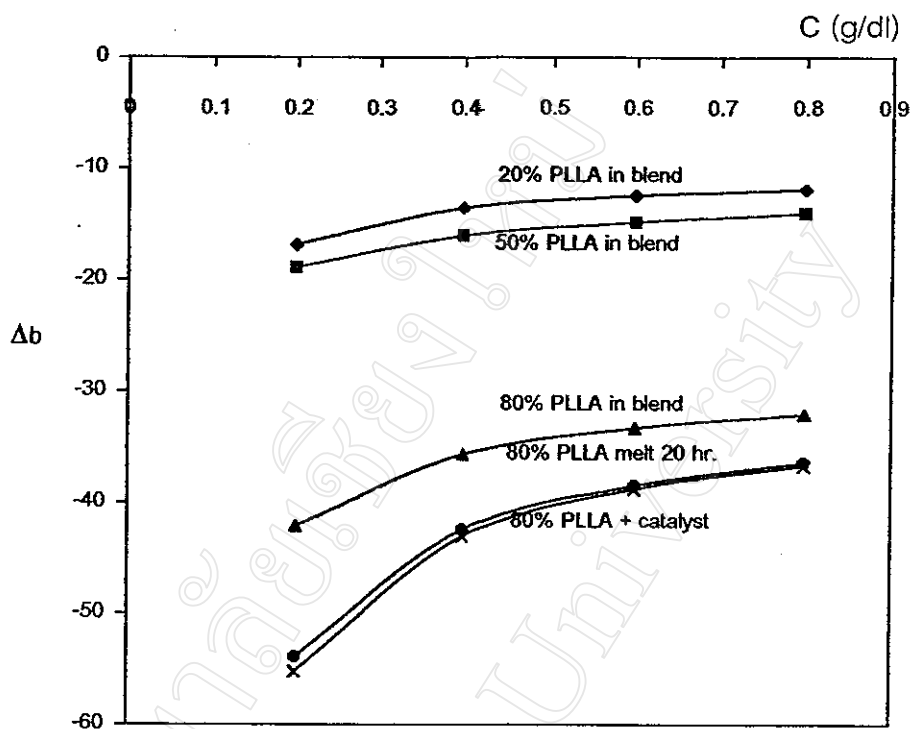
หมายเหตุ ; * = PLLA/PCL เบลนด์: 80/20 โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

** = PLLA/PCL เบลนด์: 80/20 โดยวิธีการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และใส่ไตรบิวทิล ทิน เมทอริกไซด์ เป็นสารตัวเร่ง

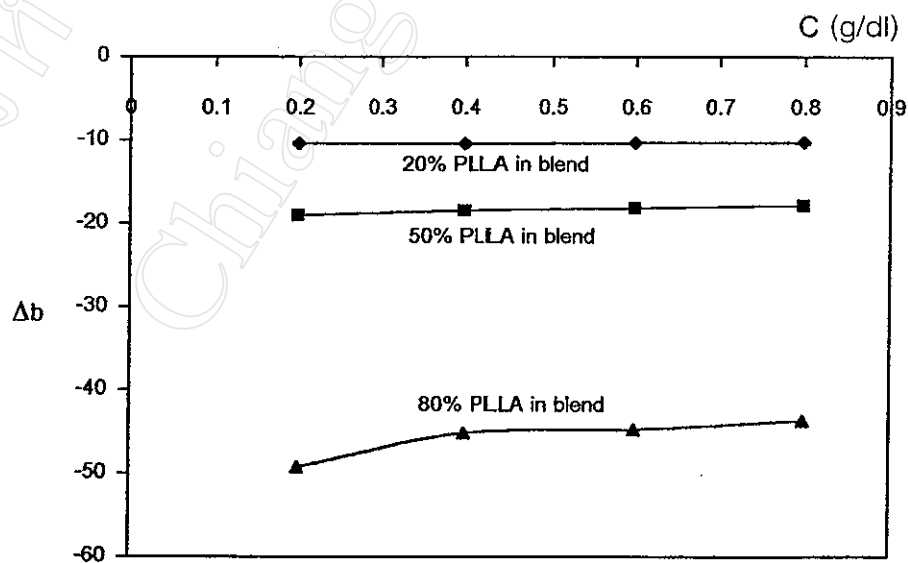
ตาราง 5.62 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ในการหาค่าแรงกระทำ (Δb) ของพอลิเมอร์เบลนด์
ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย

น้ำหนักของ PLLA ใน พอลิเมอร์เบลนด์ (%)	ความเข้มข้นรวมของ พอลิเมอร์เบลนด์ (g/dl)	b_{12}	Δb
20	0.2000	-1.7185	-10.4446
	0.4008	-2.9626	-10.4734
	0.5016	-2.7350	-10.3961
	0.6012	-2.5786	-10.3358
	0.8008	-2.4121	-10.3031
50	0.2000	-9.8765	-19.1280
	0.4000	-9.3402	-18.5917
	0.6000	-8.9582	-18.2097
	0.7996	-8.6779	-17.9294
80	0.1996	-28.9730	-49.3584
	0.4000	-26.0332	-45.1931
	0.6004	-25.9505	-44.7649
	0.8004	-25.1509	-43.6758

การศึกษาลักษณะของความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ ดังตาราง 5.61 และ 5.62 และ
รูป 5.72 และ 5.73 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาคู่จากค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวกับแรงกระทำ, Δb
พบว่าทุกสภาวะของพอลิเมอร์เบลนด์ มีค่า Δb เป็นลบ แสดงว่า แรงกระทำที่เป็นแรงผลัก
หรือเกิดการหดตัวของพอลิเมอร์ ดังนั้นพอลิเมอร์เบลนด์คู่นี้มีลักษณะของการผสมที่เข้ากันได้
บางส่วน หรือผสมเข้ากันไม่ได้เลยแม้กระทั่งในส่วนที่เป็นอสัณฐาน



รูป 5.72 ค่าแรงกระทำ (Δb) ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยการหลอมตัวผสมกันที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่สัดส่วนต่างๆ



รูป 5.73 ค่าแรงกระทำ (Δb) ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่เตรียมโดยวิธีการทำเป็นสารละลาย