

ภาคผนวก

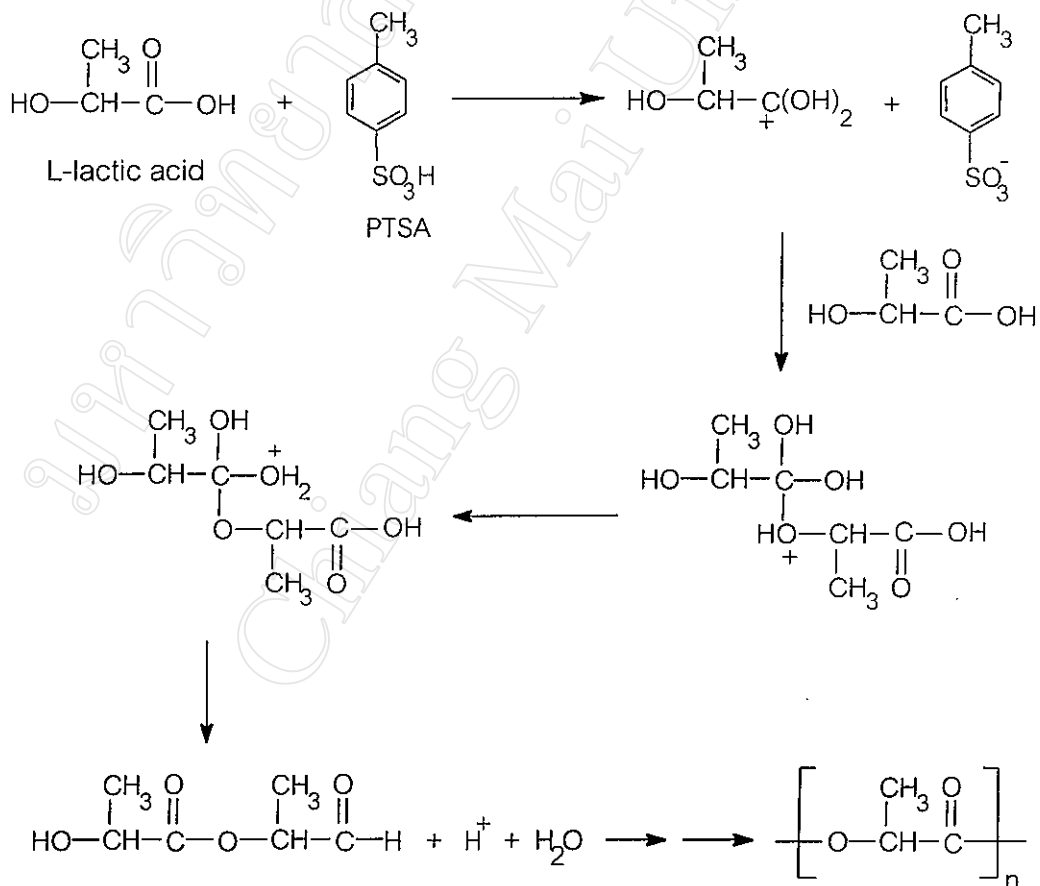
ภาคผนวก ก

กลไกปฏิกิริยาต่างๆ ในการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid)

ในการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) เพื่อให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่เริ่มจากการเตรียมจาก L-lactic acid โดยจะมีขั้นตอนต่างๆ ดังต่อไปนี้

กลไกการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

(1) การสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยวิธีพอลิคอนเดนเซชันของ L-lactic acid โดยใช้ PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

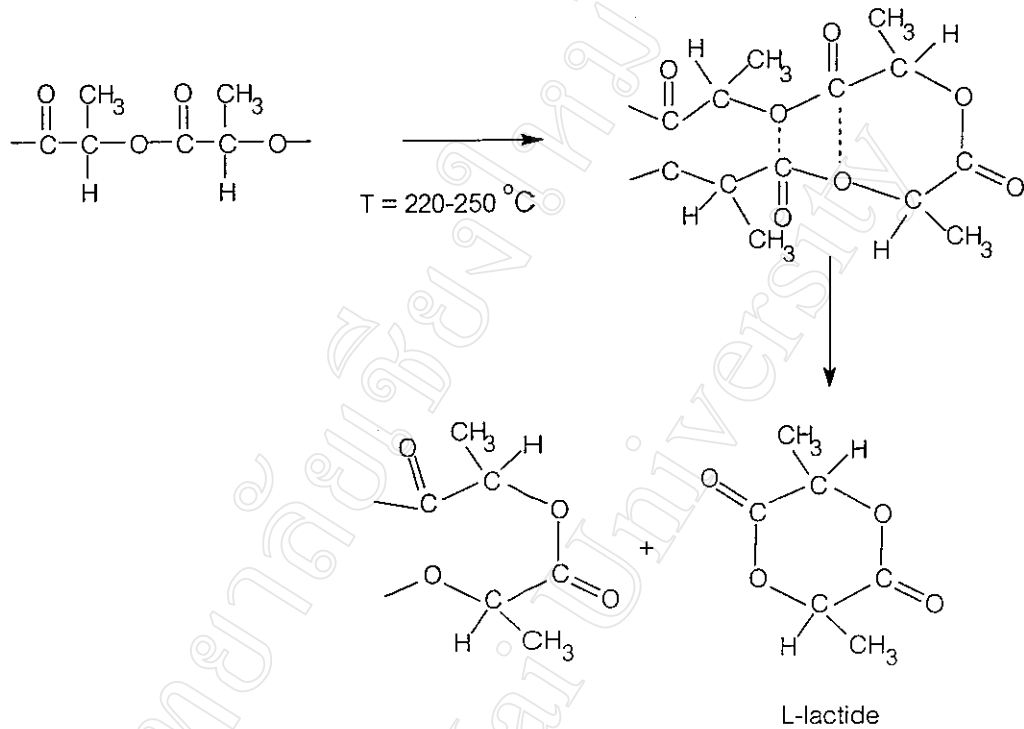


PLLA น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

กลไกการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) โดยวิธีพอลิคอนเดนเซชันของ

L-lactic acid โดยใช้ PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

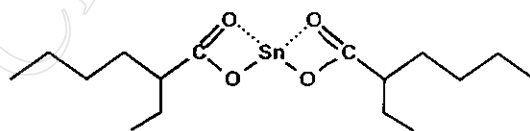
(2) การสลายตัวของ Poly(L-lactic acid) โดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 220-250 °C เพื่อให้ได้ L-lactide



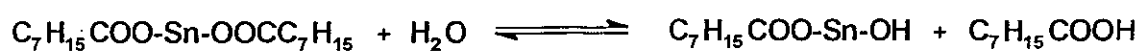
กลไกการเกิด Intermolecular Ester Interchange ในการสังเคราะห์ L-lactide

กลไกการสังเคราะห์ Poly(L-lactic acid) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง
โดยการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ L-lactide

โดยการใช้สแตนนัส ออกโตเอต ($\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา
มีสูตรโครงสร้าง คือ

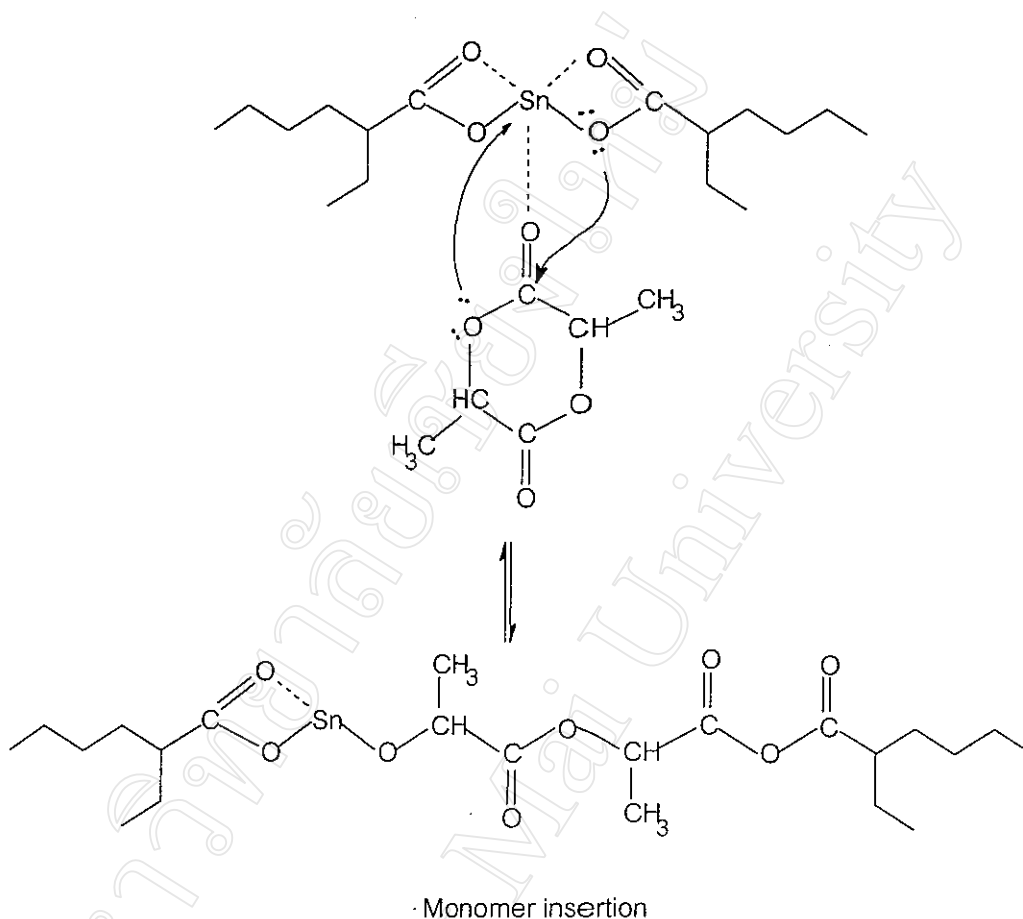


แต่เนื่องจากอาจเกิดการเสื่อมสภาพของสแตนนัส ออกโตเอต ที่ถูกออกซิไดซ์กับอากาศ
หรือความชื้น ได้ดังปฏิกิริยา



ดังนั้นจึงควรระมัดระวังในการใช้และการเก็บรักษาไว้ให้ปราศจากความชื้น

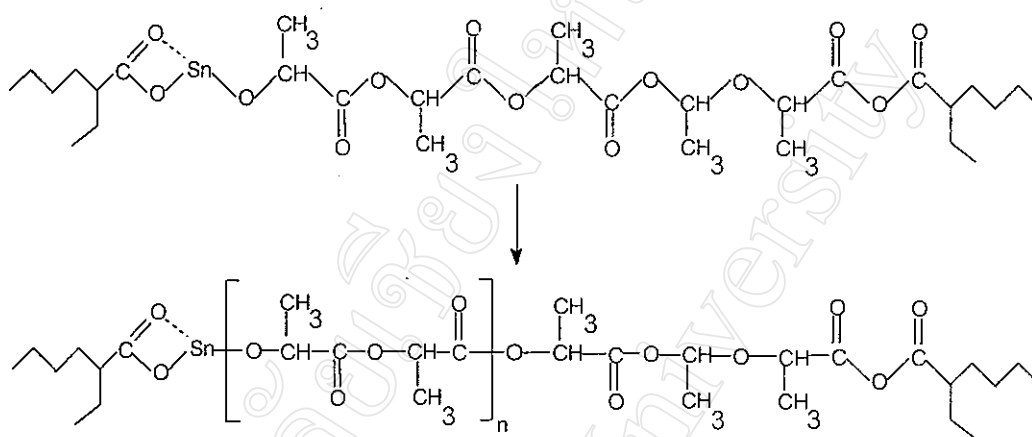
ขั้นเริ่มต้น (Initiation)



กลไกการเกิดแทรกตัวของมอนอเมอร์เข้าไปในสแตนนัส ออกโตเอต
ของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ L-lactide ในขั้นตอนการเริ่มต้น

กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในกรณีใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ เป็นตัวเริ่ม ในการแทรก
ของมอนอเมอร์เข้าไปในโมเลกุลของตัวเริ่ม เนื่องจากอะตอม Sn ในโมเลกุลของตัวเริ่มเกิดพันธะ
กับออกซิเจนอะตอม ทำให้มีความเป็นบวกมาก ออกซิเจนอะตอมภายในวงของมอนอเมอร์
จะเกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนให้แก่อะตอม Sn เกิดการฟอร์มเป็นพันธะโคเวเลนต์ ส่วน
ออกซิเจนอะตอมในโมเลกุลตัวเริ่ม จะเกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนให้แก่คาร์บอนอะตอมของ
คาร์บอนิลเกิดการฟอร์มเป็นพันธะโคเวเลนต์ ทำให้พันธะระหว่าง Sn-O และพันธะ C-O ของ
L-lactide เกิดการแตกออก

๕. ขนเผ่นขยาย (Propagation)



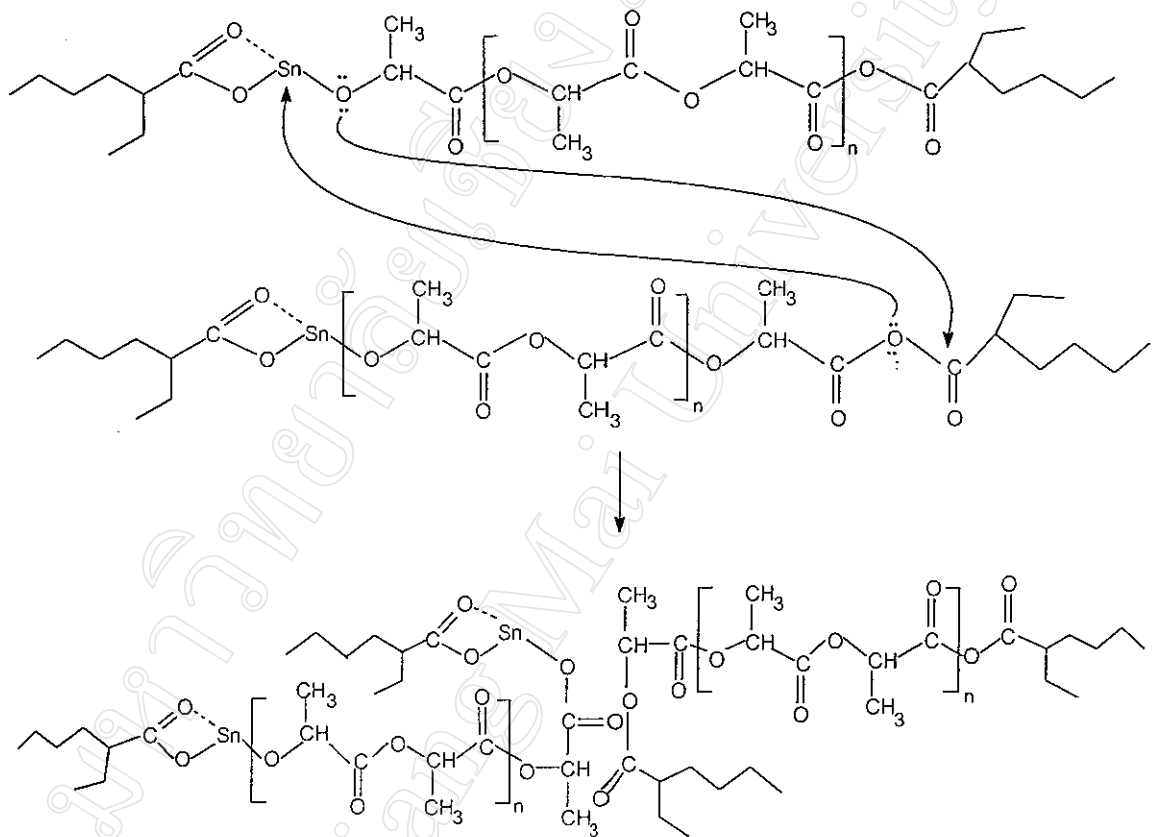
กลไกการแผ่ขยายของ PLLA โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง
ของ L-lactide ที่ใช้ สแตนนัส ออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในชั้นการแผ่ขยาย เป็นการแทรกของมอนอเมอร์เข้าไปในสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยายที่ตำแหน่งเดียวกับในชั้นเริ่มต้น จะมีการแตกพันธะเดิม และเกิดการฟอร์มเป็นพันธะใหม่ ระหว่างตัวเริ่มกับมอนอเมอร์ เกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาว

ขั้นสิ้นสุด (Termination)

ในขั้นตอนเทอร์มิเนชัน คาดว่าจะเกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ

(1) ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)



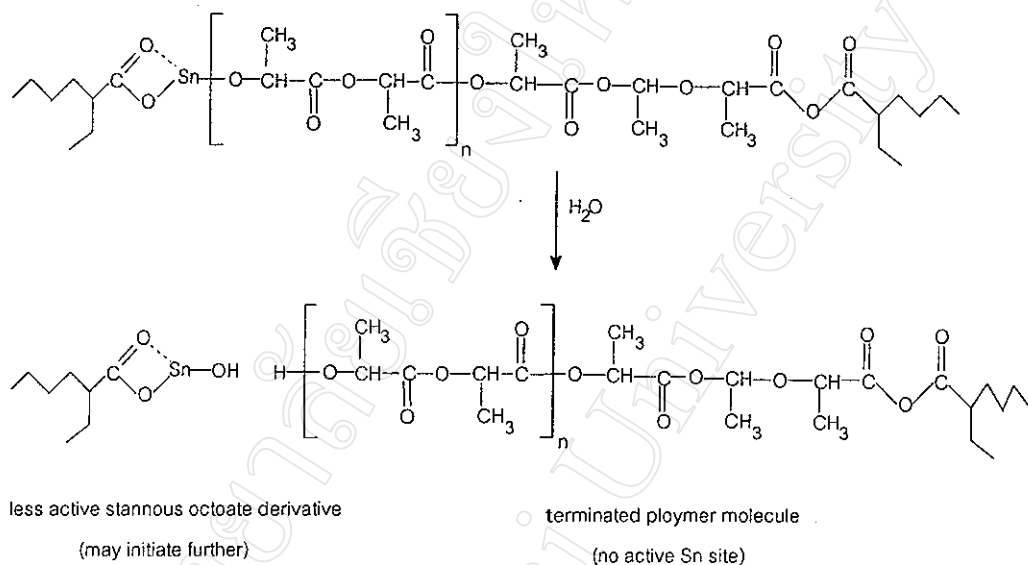
both Sn sites now in the same molecule
(can propagate further)

terminated polymer molecule
(no active Sn site)

กลไกการสิ้นสุดปฏิกิริยาของ Poly(L-lactic acid) โดยทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในขั้นตอนเทอร์มิเนชันโดยทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นเทอร์มิเนชันระหว่างสายไซพอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยาย โดยเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Sn-O ของสายไซพอลิเมอร์หนึ่งกับหมู่แอนไฮไดรด์ของอีกสายไซพอลิเมอร์หนึ่งที่มีการแตกพันธะเกิดเป็นสายไซพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถเกิดการแผ่ขยายต่อไปได้ (ไม่มี Sn อยู่บนสายไซ) และอีกสายไซพอลิเมอร์หนึ่งสามารถเกิดการแผ่ขยายได้ (มี Sn อยู่บนสายไซ)

(2) ไฮโดรลิซิส (Hydrolysis)



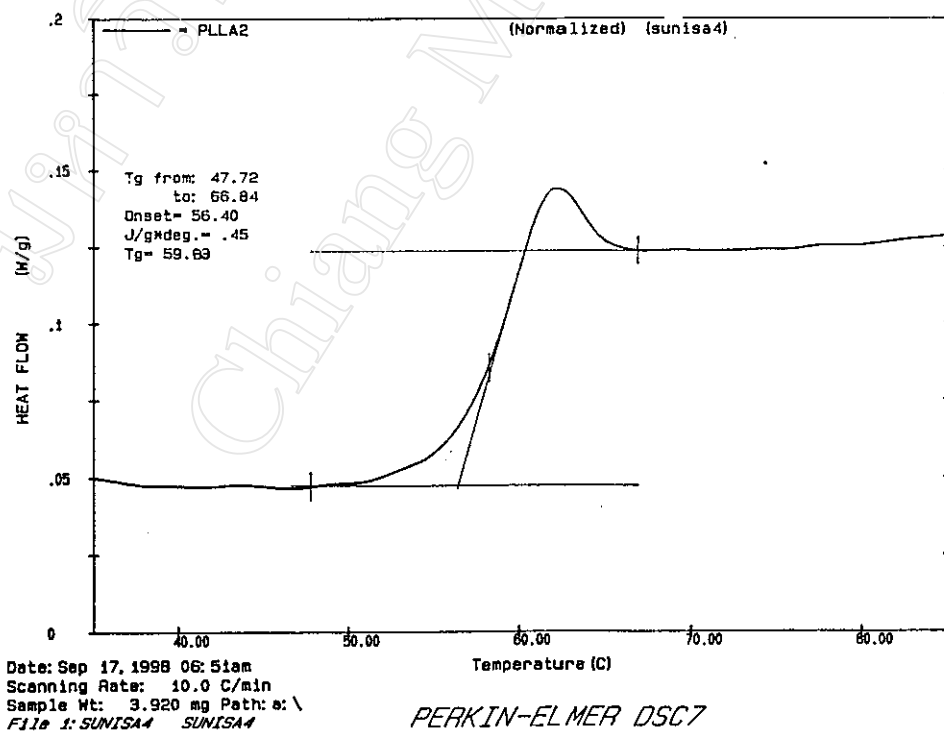
กลไกการสิ้นสุดปฏิกิริยาของ Poly(L-lactic acid) โดยการไฮโดรลิซิส

ถ้าในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมีน้ำอยู่ในระบบ น้ำสามารถเกิดการไฮโดรไลต์สายโซ่พอลิเมอร์ได้ โดยหมู่ไฮดรอกซีจากน้ำไปเหนี่ยวนำให้เกิดการแตกพันธะระหว่าง Sn-O เกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถเกิดการแผ่ขยายได้ต่อไป

ภาคผนวก ข

การหาค่า T_g ของพอลิเมอร์

การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC โดยใช้เครื่อง Perkin-Elmer DSC 7 ในการวิเคราะห์ค่า T_g ของพอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานโดยการเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ให้แก่พอลิเมอร์ ซึ่งแสดงออกมาในรูปของเทอร์โมแกรม เมื่อพิจารณาจากเทอร์โมแกรมตรงจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน ทำการลากเส้น 2 เส้น โดยให้เส้นแรกผ่านจุดเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลง และเส้นที่สองผ่านจุดสิ้นสุดการเปลี่ยนแปลงดังรูปเทอร์โมแกรม DSC ของ PLLA จากนั้นก็ลากเส้นตรงเส้นที่สามมาสัมผัสกับเทอร์โมแกรมที่มีความชันมากที่สุด ได้อุณหภูมิที่ค่าของ T_g ที่อยู่ตรงกึ่งกลางของเส้นที่สาม

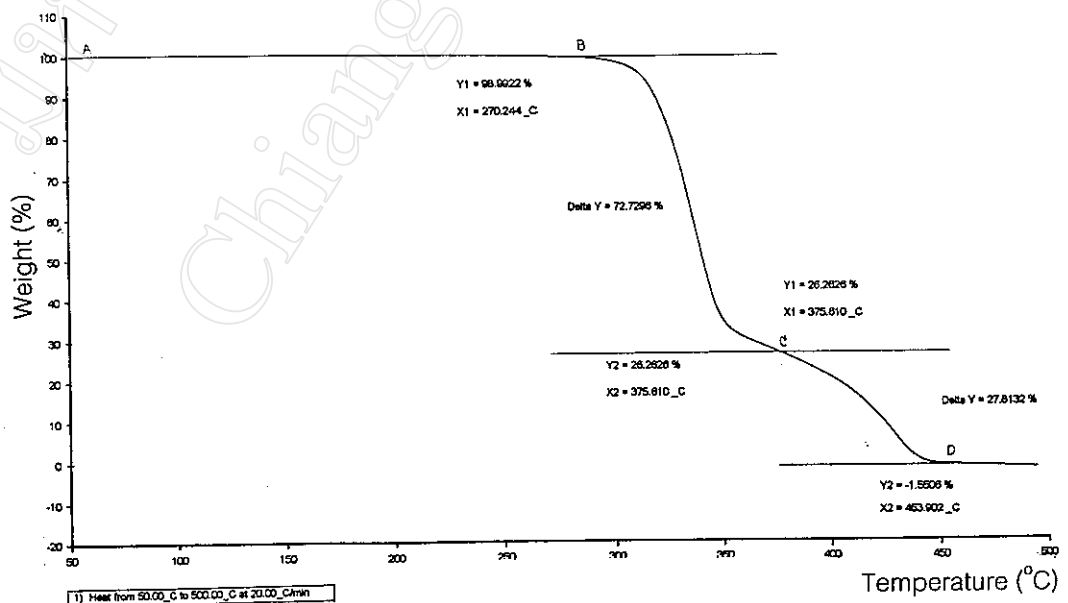


เทอร์โมแกรม DSC ของ PLLA

ภาคผนวก ค

การหาค่าเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์

การวิเคราะห์การสลายตัวของพอลิเมอร์ในที่นี้ยกตัวอย่างคือพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ด้วยเทคนิค TG โดยใช้เครื่อง Perkin-Elmer TGA 7 เมื่อพอลิเมอร์เบลนด์ได้รับความร้อนเกิดการสลายตัวและการสูญเสียน้ำหนักของสาร เนื่องมาจากการหลุดของหมู่แทนที่ การสลายตัวของสายโซ่หลักโดยที่พิจารณาจากเทอร์โมแกรม TG ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีทางกายภาพมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก เมื่อพิจารณาจากช่วง A ถึง B น้ำหนักของสารคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากช่วง B ถึง C มีการสูญเสียของโมเลกุลของ PLLA ทำให้น้ำหนักของสารเปลี่ยนแปลงไป สามารถคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์ในขั้นแรกได้ = 72.7% และช่วง C ถึง D เป็นช่วงเกิดการคาบเกี่ยวของการสลายตัวของ PLLA กับ PCL แต่ส่วนใหญ่เป็นการสลายตัวของสายโซ่ของ PCL ที่เหลืออยู่ จนกระทั่งมีค่าเป็นศูนย์หมายถึงพอลิเมอร์เกิดการสลายตัวจนหมดไม่เหลือสิ่งตกค้างอยู่



เทอร์โมแกรม TG ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL
ในสัดส่วน 80/20% ที่เตรียมโดยวิธีทางกายภาพ

ภาคผนวก ง

ตารางที่แสดงค่าพลังงานและปริมาตรโมลาร์ของการกลายเป็นไอของอะตอม
และกลุ่มอะตอมต่างๆ

อะตอมหรือกลุ่มอะตอม	Δe_i cal/mole	Δv_i cm ³ /mole	อะตอมหรือกลุ่มอะตอม	Δe_i cal/mole	Δv_i cm ³ /mole
CH ₃	1125	33.5	NF	1210	24.5
CH ₂	1180	16.1	O	800	3.8
CH	820	-1.0	OH	7120	10.0
C	350	-19.2	OH (disubstituted or on adjacent C atoms)	5220	13.0
H ₂ C=	1030	28.5	PO ₄	5000	28.0
-CH=	1030	13.5	PO ₃	3400	22.7
C=	1030	-5.5	SH	3450	28.0
HC=	920	27.4	S	3380	12
-C=	1690	6.5	S ₂	5700	23.0
Phenyl	7630	71.4	SO ₃	4500	27.6
Phenyliene (o,m,p)	7630	52.4	SO ₄	6800	31.6
Phenyl (trisubstituted)	7630	33.4	F	1000	18.0
Phenyl (tetrasubstituted)	7630	14.4	F (disubstituted)	850	20.0
Phenyl (pentasubstituted)	7630	-4.6	F (trisubstituted)	550	22.0
Phenyl (hexasubstituted)	7630	-23.6	CH ₂ (for perfluoro compounds)	1020	23.0
Ring closure 5 or more atoms	250	16	CH ₃ (for perfluoro compounds)	1020	57.5

ตาราง (ต่อ)

อะตอมหรือกลุ่มอะตอม	Δe_i cal/mole	Δv_i cm ³ /mole	อะตอมหรือกลุ่มอะตอม	Δe_i cal/mole	Δv_i cm ³ /mole
Ring closure 5 or more atoms	750	18	Cl (disubstituted)	2300	26.0
Conjugation in ring for each double bond	400	-2.2	Cl (trisubstituted)	1800	27.3
CO ₃ (carbonate)	4200	22.0	Br (disubstituted)	2950	31.0
COOH	6600	28.5	Br (disubstituted)	2550	32.4
CO ₂	4300	18.0	I	4550	31.5
CO	4150	10.8	I (disubstituted)	4000	33.3
CHO (aldehyde)	5100	22.3	I (trisubstituted)	3900	37.0
CO ₂ CO ₂ (oxalate)	6400	37.3	B	3300	-2.0
C ₂ O ₃ (anhydride)	7300	30.3	Al	3300	-2.0
HCOO (formate)	4300	32.5	Ga	3300	-2.0
CONH ₂	10000	17.5	In	33000	-2.0
CONH	8000	9.5	Tl	3300	-2.0
CON	7050	-7.7	Si	810	0
HCON	6600	11.3	Ge	1930	-1.5
HCONH	10500	27.0	Sn	2700	1.5
COCl	5000	38.0	Pb	4100	2.5
NH ₂	3000	19.2	P	2250	-1.0
NH	2000	4.5	As	3100	7.0
N	1000	-9.0	Sb	3900	8.9
-N=	2800	5.0	Bi	5100	9.5
CN	6100	24.0	Se	4100	16.0
NO ₂ (aliphatic)	7000	24.0	Te	4800	17.4
NO ₂ (aromatic)	3670	32.0	Zn	3460	2.5
NO ₃	5000	33.5	Cd	4250	6.5

ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ทางทฤษฎี

การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิค DSC เป็นที่รู้จักกันดีว่า ถ้ามีสิ่งเจือปนหรือความไม่บริสุทธิ์อยู่ในวัตถุ จะส่งผลทำให้วัตถุนั้นมีช่วงของการหลอมเหลวกว้าง และเกิดการลดลงของจุดหลอมเหลว โดยปกติ T_m เป็นอุณหภูมิของการหลอมเหลวที่ได้จากการทดลอง มีค่าน้อยกว่า T_0 ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวทางทฤษฎีของสารที่มีความบริสุทธิ์ 100 % เพราะในการสังเคราะห์สารจะไม่สามารถสังเคราะห์ให้สารมีความบริสุทธิ์ได้ถึง 100 %

การทำนายความไม่บริสุทธิ์ทางทฤษฎีด้วยเทคนิค DSC จะได้ว่าปริมาณความไม่บริสุทธิ์มีผลทำให้จุดหลอมเหลวลดลง และมีช่วงการหลอมเหลวกว้าง ซึ่งความไม่บริสุทธิ์สามารถดูได้จากลักษณะของพีค T_m

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของของความบริสุทธิ์ของสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เข้าหรือออกจากสารตัวอย่าง การทำให้สารตัวอย่างนั้นมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิของสารอ้างอิง โดยอาศัยพารามิเตอร์ของสารตัวอย่างที่สำคัญ 3 พารามิเตอร์ ได้แก่ จุดหลอมเหลว ความร้อนในการหลอมเหลว (ΔH_f) และลักษณะรูปร่างของพีค T_m ที่ทดสอบด้วยเทคนิค DSC

เทคนิค DSC ใช้วัดอุณหภูมิและความร้อนได้อย่างถูกต้องและแม่นยำ ดังนั้นจึงใช้เครื่อง DSC เพื่อทำการวัดพารามิเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์โดยปริมาณวิเคราะห์ที่สำคัญทั้ง 3 อย่างนั้น

เทคนิค DSC ใช้ในการวัดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เข้าหรือออกจากสารตัวอย่าง (dq/dt) โดยสามารถแสดงได้ดังสมการ

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dT_s}{dt} \times \frac{dq}{dT_s} \quad (1)$$

เมื่อ

$$\frac{dT_s}{dt} \quad \text{เป็น scanning rate; degrees/min}$$

$$\frac{dq}{dT_s} \quad \text{เป็น ความจุความร้อน; J/degree}$$

ความจุความร้อนในสมการ (1) เป็นเทอมที่สำคัญ สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับรูปร่างของพีคของการหลอมเหลว จากสมการของ van't Hoff ได้อธิบายถึงอัตราการหลอมเหลวของสารขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสารตัวอย่าง ดังนั้นสามารถอธิบายถึงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารและการลดลงของจุดหลอมเหลวของสารตัวอย่าง อันเป็นผลมาจากความไม่บริสุทธิ์ในสารตัวอย่าง ได้ดังสมการ (2) และ (3)

$$\frac{dq}{dT_s} = \frac{\Delta q(T_o - T_m)}{(T_o - T_s)^2} \quad (2)$$

เมื่อ

Δq เป็น ความร้อนในการหลอมเหลวทั้งหมดของสารตัวอย่าง, J

T_o เป็น จุดหลอมเหลวของสารที่มีความบริสุทธิ์ 100%

T_m เป็น จุดหลอมเหลวของสารตัวอย่าง

T_s เป็น อุณหภูมิของสารตัวอย่าง

$T_o - T_m$ เป็น การลดลงของจุดหลอมเหลว

สามารถหาได้จากสมการ

$$(T_o - T_m) = \frac{RT_o^2 X_2}{\Delta H_f} \quad (3)$$

เมื่อ

R เป็น ค่าคงที่ของแก๊ส, $8.314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

ΔH_f เป็น ความร้อนในการหลอมเหลว, J.mole^{-1}

X_2 เป็น สัดส่วนโดยโมลของความไม่บริสุทธิ์

จากความสัมพันธ์ของสมการ van't Hoff สามารถนำมาหาความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่างจากเครื่อง DSC โดยการอินทิเกรตสมการ (2) ผลที่ได้สามารถอธิบายสัดส่วนของวัตถุที่ถูกหลอม ณ อุณหภูมิในการหลอมต่างๆ ดังสมการ (4) และ (5)

$$F = \frac{T_o - T_m}{T_o - T_s} \quad (4)$$

$$T_s = T_o - \frac{T_o - T_m}{F} \quad (5)$$

โดยที่ F เป็นสัดส่วนของการหลอม

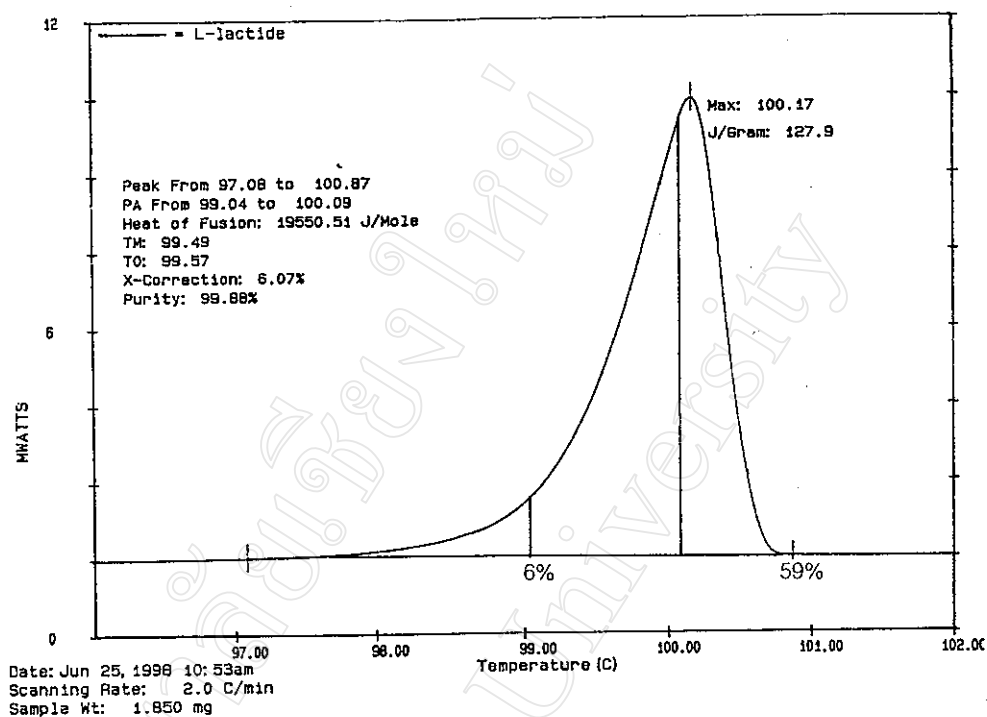
T_s เป็นอุณหภูมิของสารตัวอย่าง

นำค่าจากสมการ (3) แทนค่าในสมการ (5) สามารถหาความบริสุทธิ์จากสมการเส้นตรงของ Gray ดังสมการ (6)

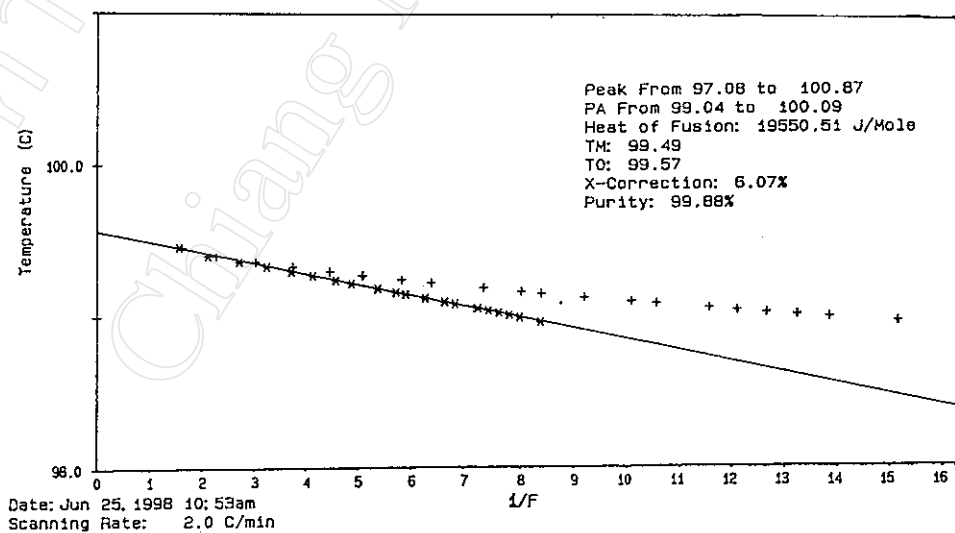
$$T_s = T_o - \frac{RT_o^2 X_2}{\Delta H_f} \cdot \frac{1}{F} \quad (6)$$

เมื่อทำการพล็อตกราฟระหว่าง T_s กับ $1/F$ ได้กราฟที่เป็นเส้นตรง มีจุดตัดแกน Y เป็น T_o และมีความชันเป็น $\frac{RT_o^2 X_2}{\Delta H_f}$ สามารถนำไปคำนวณหาความไม่บริสุทธิ์ (X_2) แล้วนำค่า X_2 ไปหาความบริสุทธิ์โดยหาได้จาก $1 - X_2$

ส่วนค่า $1/F$ สามารถหาโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ของเครื่อง DSC จากการวัดพีคของ T_m ดังรูป ก. แล้วทำการแบ่งพีคของ T_m ออกเป็นส่วนย่อยๆ 20 ส่วน ในช่วงระหว่าง 6-59% ของการหลอม ซึ่งเป็นช่วงที่ถูกกำหนดโดยโปรแกรมของเครื่อง DSC (Perkin-Elmer DSC 7) และเนื่องจากช่วงนี้เป็นช่วงที่สามารถหาความบริสุทธิ์ของสารที่สังเคราะห์มาได้กว่าช่วงอื่นๆ อาจเป็นเพราะการหลอมของสารที่ไม่บริสุทธิ์ พวกโมเลกุลเล็กและพวกโอลิโกเมอร์ (oligomer) หลังจากนั้นทำการอินทิเกรตแต่ละส่วนดังสมการ (2) แล้วนำไปพล็อตกราฟหาความสัมพันธ์ระหว่าง T_s กับ $1/F$ ได้กราฟเป็นเส้นตรง แต่เส้นกราฟที่ได้แตกต่างไปจากเส้นกราฟที่พล็อตตามทฤษฎีของ van't Hoff ดังรูป ข. ดังนั้นจึงต้องมีการเติม X-correction ซึ่งเป็นค่าที่ช่วยปรับปรุงข้อมูลให้เส้นกราฟที่ได้จากการทดลองใกล้เคียงกับเส้นกราฟของ van't Hoff แล้วนำไปคำนวณหาความบริสุทธิ์ดังสมการ (6)



รูป ก. เทอร์โมแกรม DSC ของ L-lactide ที่ทำให้บริสุทธิ์



รูป ข. ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ L-lactide (ที่ทำให้บริสุทธิ์แล้ว)

โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff

— ค่าที่ได้จากสมการของ Van't Hoff

+ + ค่าที่ได้จากการทดลอง

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวสุนิสา สุชาติ
 วัน เดือน ปี เกิด 10 พฤษภาคม 2510
 ประวัติการศึกษา สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาเทคโนโลยีการยาง
 คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
 เมื่อปีการศึกษา 2532
 ที่อยู่ปัจจุบัน 89 หมู่ 4 ต.ดอนยาง อ.ปะทิว จ.ชุมพร 86210
 ที่ทำงาน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตภูเก็ต อ.กะทู้ จ.ภูเก็ต
 83120 โทร (076) 202551-7