การรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กทิกแอซิดด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส

นางสาวณัฐพร นาคเรืองศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5172632023

CHEMICAL RECYCLING OF POLY(LACTIC ACID) BY GLYCOLYSIS REACTION

Miss Nattaporn Nakruangsri

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กทิกแอซิดด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส
โดย	นางสาวณัฐพร นาคเรืองศรี
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มัณฑนา โอภาประกาสิต
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มัณฑนา โอภาประกาสิต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ อรอุษา สรวารี)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปกรณ์ โอภาประกาสิต)

ณัฐพร นาคเรืองศรี : การรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กทิกแอซิดด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส. (CHEMICAL RECYCLING OF POLY(LACTIC ACID) BY GLYCOLYSIS REACTION) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มัณฑนา โอภาประกาสิต, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข, 124 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนากระบวนการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิแล็กทิกแอซิด NatureWork PLA 4042D ด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิสโดยใช้เอทิลีนไกลคอล ศึกษาอิทธิพลของภาวะที่ใช้ในการไกลโคลิซิสพอลิแล็กทิกแอซิดต่อโครงสร้างเคมี น้ำหนักโมเลกุล และเสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR GPC TGA และ DSC ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงเมื่อเพิ่มเวลา อุณหภูมิ และอัตราส่วนของเอทิลีนไกลคอลต่อพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าที่ใช้ เมื่อใช้ภาวะในการไกลโคลิซิสเดียวกัน การเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์มีค่าสูงขึ้น การใช้น้ำเป็นตัวกลางในการตกตะกอนผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์สามารถแยกผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้มี T_g T_m และเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าพอลิแล็กทิกแอซิดเล็กน้อย

ประสิทธิภาพของการใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์เป็นสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงศึกษาโดยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ด้วยเมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (MDI) โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนหมู่ OH:NCO ตั้งแต่ 1:2.92 ถึง 1:5.84 โดยโมล เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ถึง 60 นาที และอุณหภูมิตั้งแต่ 175 ถึง 210 องศาเซลเซียส ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC แสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่มีน้ำหนักเพิ่มขึ้นจากน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นประมาณร้อยละ 3 ถึงร้อยละ 88 ภาวะที่เหมาะสมในการเชื่อมต่อโซ่ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์เริ่มต้น ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC และ TGA ทำให้สรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ซึ่งมีพันธะยูรีเทนและโครงสร้างแอโรแมติกส่งผลให้สมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าไม่ด้อยไปกว่า PLA ทางการค้า

ภาควิชา วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และเทคโนโลยีสิ่งทอ	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา 2553	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5172632023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : POLYLACTIC ACID / GLYCOLYSIS / GLYCOLYSED PRODUCT / CHAINLINKING POLYMERIZATION

NATTAPORN NAKRUANGSRI: CHEMICAL RECYCLING OF POLY(LACTIC ACID) BY GLYCOLYSIS REACTION. THESIS ADVISOR: ASST.PROF. MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: ATISA PETCHSUK, Ph.D., 124 pp.

This research is aimed to chemically recycle poly(lactic acid) (Naturework PLA 4042D) via glycolysis reaction, in the presence of ethylene glycol (EG). Effects of glycolysis conditions on the chemical structures, molecular weight and thermal properties of the glycolysed-PLA product (GlyPLA) are investigated by ^{1}H-NMR, GPC, TGA and DSC. The results indicate that glycolysed products with lower molecular weight are likely produced at higher temperature, higher EG:PLA ratio and longer glycolysis time. Under similar glycolysis conditions, increasing amount of starting material leads to higher molecular weight product. The utilization of water as a precipitating medium to recover the glycolysed products provides GlyPLA with lower molecular weight. All glycolysed products show lower T_g, T_m and thermal stability than the commercial PLA.

Potential use of the glycolysed product in a preparation of high molecular weight polyester is assessed by chain-linking reaction using 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI). Chain-linking reactions are carried out at OH:NCO molar ratios of 1:2.92 to 1:5.84 reaction time of 10 to 60 minutes at various temperatures; 175 ^{o}C to 210 ^{o}C. GPC results show that the number average molecular weight of the linked products are approximately 3% to 88% higher than that of the starting glycolysed product. The optimum linking conditions rely on molecular weight of the starting glycolysed product. It can be concluded from DSC and TGA results of the linked-glycolyse products that an incorporation of urethane bond does not impose poorer physical properties to the linked-glycolyse products.

Department : Materials Science Student's Signature .....

Field of Study : Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's Signature .....

Academic Year : 2010 Co-Advisor's Signature .....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นั้น เป็นเพราะได้รับคำแนะนำทางด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านเครื่องมือ วัตถุดิบ และสถานที่สำหรับการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งได้รับความช่วยเหลือ และการแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิในด้านต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. ผศ. ดร. มัณฑนา โอภาประกาสิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหา และแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

2. ผศ. ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำแนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. ดร. อทิตย์สา เพ็ชรสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

4. รศ. อรอุษา สรวารี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

5. ผศ. ดร. ปกรณ์ โอภาประกาสิต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

6. บุคลากรทุกท่านในภาควิชาวัสดุศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย

7. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำหรับทุนวิจัยและสถานที่ในการสังเคราะห์

8. ภาควิชาวัสดุศาสตร์และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดาและมารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า ขอบคุณพี่น้อง เพื่อนและบุคคลอันเป็นที่รักที่ให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงตามที่มุ่งหวัง

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... จ

กิตติกรรมประกาศ..... ฉ

สารบัญ..... ช

สารบัญตาราง..... ญ

สารบัญภาพ..... ฏ

บทที่

1. บทนำ..... 1

2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 3

2.1 ข้อมูลเบื้องต้น..... 3

2.2 พอลิแล็กทิกแอซิด..... 7

2.2.1 สมบัติของพอลิแล็กทิกแอซิด..... 8

2.2.2 การใช้ประโยชน์..... 10

2.3 การย่อยสลายของพอลิเมอร์..... 10

2.3.1 กลไกการย่อยสลายของพอลิเมอร์..... 10

2.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการย่อยสลายของพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ.. 13

2.4 การรีไซเคิล..... 15

2.4.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ..... 16

2.4.2 การรีไซเคิลทางเคมี..... 16

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 19

3. วิธีดำเนินการวิจัย..... 24

3.1 วัสดุ สารเคมี และอุปกรณ์..... 24

3.1.1 สารเคมี..... 24

3.1.2 วัสดุและอุปกรณ์..... 25

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์..... 26

บทที่ หน้า

3.3 วิธีการทดลอง..... 26
3.3.1 การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิด..... 26
3.3.2 การเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กทิกแอซิด..... 28
3.4 การวิเคราะห์สมบัติผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้..... 29
3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์ (NMR)..... 29
3.4.2 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชัน โครมาโทกราฟฟี (GPC)..... 29
3.4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียล สแกนนิงแคลลอริเมทรี (DSC)..... 30
3.4.4 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริก แอนาลิซิส (TGA)..... 31
3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคไดนามิกแมคคานิคอล แอนนาไลเซอร์ (DMA) 32

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 34
4.1 ลักษณะเฉพาะและสมบัติของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า..... 34
4.1.1 อิทธิพลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคลิซิสต่อโครงสร้างเคมี น้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (GlyPLA) ที่เตรียมด้วย PLA ทางการค้าเริ่มต้น 20 กรัม..... 34
4.1.2 อิทธิพลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคลิซิสต่อโครงสร้างเคมี น้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (upGlyPLA) ที่เตรียมด้วย PLA ทางการค้าเริ่มต้น 120 ถึง 200 กรัม.. 40
4.2 ลักษณะเฉพาะและสมบัติของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (linked-GlyPLA และ linked-upGlyPLA)..... 44
4.2.1 อิทธิพลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ต่อโครงสร้างเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่..... 44
4.2.2 สมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่..... 49

บทที่ หน้า

4.2.3 สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์ม PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLAT ก่อนและหลังจากการเชื่อมต่อโซ่ด้วย MDI..... 64

5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... 65

5.1 สรุปผลการวิจัย..... 65

5.2 ข้อเสนอแนะ..... 66

รายการอ้างอิง..... 67

ภาคผนวก..... 70

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... 124

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 m และ R ของพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต..... 3

ตารางที่ 2.2 โคพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติกที่มีผลิตในทางการค้า..... 5

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าเกรดต่างๆ..... 9

ตารางที่ 3.1 บริษัทผู้ผลิตและเกรดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย..... 24

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิด..... 27

ตารางที่ 3.3 ภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิด (เพิ่มปริมาณรวม)..... 27

ตารางที่ 3.4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้..... 28

ตารางที่ 4.1 % yield และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วย GPC ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าและ GlyPLA ซึ่งเตรียมด้วยอัตราส่วน EG:PLA ต่างๆ ที่ 175 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที..... 36

ตารางที่ 4.2 $T_{95\%}$ และ $T_{50\%}$ ของ PLA ทางการค้า และ GlyPLA..... 38

ตารางที่ 4.3 % yield และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมด้วย PLA ทางการค้า 120-200 กรัม เป็นสารตั้งต้น..... 40

ตารางที่ 4.4 $T_{95\%}$ และ $T_{50\%}$ ของ PLA ทางการค้าและ upGlyPLA..... 41

ตารางที่ 4.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ linked-GlyPLA ที่เตรียมจาก GlyPLA1 ด้วยภาวะที่ใช้ในการเชื่อมต่อโซ่ ที่ 175 องศาเซลเซียส นาน 10 นาที และปรับเปลี่ยนปริมาณ MDI ที่ใช้เป็นร้อยละ 2 3 และ 4 โดยน้ำหนัก..... 44

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ Linked-upGlyPLA T ที่เตรียมด้วยปริมาณ MDI ร้อยละ 3 (หรือ OH:NCO = 1:5.52) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ที่ภาวะต่างๆ 46

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ Linked-upGlyPLA1 (Mn และ Mw เริ่มต้นเท่ากับ 4.92×10^4 และ 8.41×10^4 กรัม/โมล ตามลำดับ) โดยปรับเปลี่ยนปริมาณ OH:NCO และภาวะในการเชื่อมต่อโซ่..... 47

หน้า

ตารางที่ 4.8 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ linked-upGlyPLA2 และ linked-GlyPLA7 ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:5.52 ด้วยภาวะในการเชื่อมต่อโซ่ต่างๆ..... 48

ตารางที่ 4.9 $T_{95\%}$ และ $T_{50\%}$ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพอลิแล็กทิกแอซิดทางการค้า GlyPLA1 upGlyPLA T upGlyPLA1 upGlyPLA2 และ upGlyPLA7 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่..... 50

สารบัญภาพ

		หน้า
รูปที่ 2.1	สูตรโครงสร้างอย่างง่ายของพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต.....	3
รูปที่ 2.2	การเตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของ1,4-บิวเทนไดออลและกรดซักซินิก.....	4
รูปที่ 2.3	การเตรียมพอลิคาโพรแล็กโทนโดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง..	4
รูปที่ 2.4	โครงสร้างของพอลิเอสเทอร์เอไมด์ BAK 1095.....	5
รูปที่ 2.5	กระบวนการอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิสของไคตินได้เป็นไคโตซาน.....	6
รูปที่ 2.6	โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส (n= 2,000 ถึง 10,000).....	6
รูปที่ 2.7	โครงสร้างทางเคมีของโปรตีน.....	6
รูปที่ 2.8	การสังเคราะห์พอลิแล็กทิกแอซิดหรือพอลิแล็กไทด์.....	8
รูปที่ 2.9	การแบ่งประเภทของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส.....	11
รูปที่ 2.10	กลไกการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดร ลิซิสของพอลิแล็กทิกแอซิด	13
รูปที่ 2.11	ปฏิกิริยาเมทาโนลิซิส.....	17
รูปที่ 2.12	ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส.....	17
รูปที่ 2.13	ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส.....	18
รูปที่ 2.14	ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพซิชัน.....	18
รูปที่ 2.15	ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิสของ PLA.....	19
รูปที่ 2.16	ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิสของ PLA.....	19
รูปที่ 2.17	ปฏิกิริยาการเตรียมพรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กทิกให้มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล และปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ระหว่างพรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กทิกและไดไอโซไซยาเนต.....	21
รูปที่ 2.18	ปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ระหว่างพรีพอลิเมอร์ของกรดแล็กทิกมีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล และ 2,2'-bis(2-oxazoline).....	22
รูปที่ 3.1	อุปกรณ์การในการทำไกลโคลิซิส.....	27
รูปที่ 3.2	อุปกรณ์การในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่.....	28
รูปที่ 3.3	เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	29
รูปที่ 3.4	เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC).....	30
รูปที่ 3.5	เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC).....	31
รูปที่ 3.6	เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA).....	31

หน้า

รูปที่ 3.7 เครื่อง compression molding และ แผ่น plate ที่ใช้เตรียมฟิล์ม..... 32
รูปที่ 3.8 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA)..... 33
รูปที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) ที่คำนวณจาก ^{1}H-NMR ของ GlyPLA ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิสโดยใช้อัตราส่วน EG:PLA เป็น 1:1 ที่อุณหภูมิ 175 185 และ 195 องศาเซลเซียส เป็นเวลาเวลา 30 60 และ 90 นาที..... 34
รูปที่ 4.2 ^{1}H NMR spectra ของ (ก) PLA ทางการค้า (ข) GlyPLA1 ที่ตกตะกอนด้วยเมทานอล และ (ค) GlyPLA1 ที่ตกตะกอนด้วยน้ำ..... 37
รูปที่ 4.3 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ GlyPLA ซึ่งเตรียมด้วยอัตราส่วน EG:PLA ต่างๆ ที่ 175 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที เปรียบเทียบการตกตะกอนในน้ำและเมทานอล..... 39
รูปที่ 4.4 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ upGlyPLA 1 ถึง 7 ที่ภาวะต่างๆ..... 42
รูปที่ 4.5 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA 1 ถึง upGlyPLA 7 เรียงลำดับจากบนลงล่าง..... 43
รูปที่ 4.6 ร้อยละของน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นของ linked-upGlyPLA1 linked-upGlyPLA2 linked-upGlyPLA7 และ linked-upGlyPLAT ที่เตรียมด้วยภาวะต่างๆ โดยใช้ปริมาณ OH:NCO เท่ากับ 1:4.38 และ 1:5.52..... 48
รูปที่ 4.7 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA1 ก่อนและหลังจากการเชื่อมต่อโซ่ด้วย MDI..... 51
รูปที่ 4.8 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ upGlyPLAT ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่..... 52

หน้า

รูปที่ 4.9 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA1 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่โดยใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:4.38..... 53

รูปที่ 4.10 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA1 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่โดยใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:5.52 54

รูปที่ 4.11 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA2 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่..... 55

รูปที่ 4.12 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA7 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่..... 56

รูปที่ 4.13 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-GlyPLA1-1 1-2 และ 1-3 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)..... 58

รูปที่ 4.14 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA T 1-8 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)... 59

รูปที่ 4.15 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 1-1 ถึง 1-4 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)..... 60

หน้า

รูปที่ 4.16 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 1-5 ถึง 1-8 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)..... 61

รูปที่ 4.17 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 2-1 ถึง 2-4 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)..... 62

รูปที่ 4.18 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 7-1 ถึง 7-4 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)..... 63

รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (storage modulus) เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของ PLA ทางการค้า และ linked-upGlyPLA T ความถี่ 1 เฮิรตซ์..... 64