

การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของโคพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตจากพอลิบิวทิลีน  
แอดิเพตและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตและพอลิแล็กติกแอซิด

นางสาวอรทัย ต่อบัญญาชาญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOSETTING COPOLYMERS FROM  
POLY(BUTYLENE ADIPATE) AND GLYCOLYSED PRODUCTS OF  
POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLY(LACTIC ACID)

Miss Oratai Torpanyacharn

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

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของ โคพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตจากพอลิไวนิลีน แอดิเพตและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตและพอลิแล็กติกแอซิด
โดย	นางสาวอรทัย ต่อบัญญาชาญ
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มณฑนา โอภาประกาศิต
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.อติตย์สา เพ็ชรสุข

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุษา แสงวัฒนาโรจน์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มณฑนา โอภาประกาศิต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ดร.อติตย์สา เพ็ชรสุข)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ อรุณา สรวารี)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปกรณ์ โอภาประกาศิต)

อรรถัย ต่อปัญญาชาญ : การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของโคพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตจากพอลิบิวทิลีนแอดิเพตและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตและพอลิแล็กติกแอซิด. (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOSETTING COPOLYMERS FROM POLY(BUTYLENE ADIPATE) AND GLYCOLYSED PRODUCTS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLY(LACTIC ACID)) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.มณฑนา ไอภาประภาสิต, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.อทิติยสา เพ็ชรสุข, 77 หน้า.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม พอลิบิวทิลีนแอดิเพต (PBA) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) และพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ โดยการทำให้ปฏิกิริยาร่วมกับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ (%DS) และปริมาณพันธะคู่ (DB) ที่วิเคราะห์ได้จาก  $^1\text{H-NMR}$  แสดงให้เห็นว่าภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเมทาคริเลชันมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ให้มีโครงสร้างที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ สัดส่วนของ prepolymer:MAAH / อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ ) / เวลา (h) ที่มีประสิทธิภาพที่สุดในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์จาก PBA และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของ PET และ PLA คือ 1:4/120/3 1:2.5/120/2 และ 1:4/140/3 ตามลำดับ

สมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วย DSC ของพรีเคอร์เซอร์หลังบ่มทางความร้อนที่แตกต่างจากก่อนบ่มแสดงถึงประสิทธิภาพของการเกิดการเชื่อมขวางด้วยความร้อน BHET พรีเคอร์เซอร์ (จากไกลโคไลซ์ PET) และ PBA พรีเคอร์เซอร์ สามารถเกิดการบ่มทางความร้อนสมบูรณ์ที่ 140 องศาเซลเซียส ด้วยเวลาเพียง 15 - 30 นาที แต่ PLA พรีเคอร์เซอร์ ต้องใช้เวลานานกว่าคือ 2 ชั่วโมง เมื่อใช้อุณหภูมิการบ่ม BHET และ PBA พรีเคอร์เซอร์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อาจจะต้องใช้เวลามากกว่า 1 ชั่วโมง อิทธิพลของชนิดและสัดส่วนผสมของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์เชื่อมขวางศึกษาด้วยเทคนิค TGA DSC และ DMA สมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ผสมของแล็กติกแอซิด/BHET พรีเคอร์เซอร์มีค่าระหว่างพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์เดี่ยว อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ผสมของแล็กติกแอซิด/PBA พรีเคอร์เซอร์ และ PBA/BHET พรีเคอร์เซอร์มีเสถียรภาพทางความร้อนโดยรวมดีกว่าที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์เดี่ยว นอกจากนี้ค่ามอดุลัสของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่ลดลงเมื่อมีองค์ประกอบของ PBA ผสมอยู่ทำให้เชื่อว่าแนวทางนี้สามารถช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้แก่พลาสติกชนิดเทอร์โมเซตจากแล็กติกแอซิดและ BHET พรีเคอร์เซอร์ได้

ภาควิชา วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....  
 สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา 2555..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

# # 5372442223 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) / POLY(LACTIC ACID) / GLYCOLYSED PRODUCT / POLY(BUTYLENE ADIPATE) / PRECURSOR / METHACRYLATION / THERMOSET

ORATAI TORPANYACHARN: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOSETTING COPOLYMERS FROM POLY(BUTYLENE ADIPATE) AND GLYCOLYSED PRODUCTS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND POLY(LACTIC ACID). ADVISOR: ASST.PROF. MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D., CO-ADVISOR: ATITSA PETCHSUK, Ph.D., 77 pp.

This research is aimed to develop environmental-friendly thermosetting plastics. Poly(butylene adipate) (PBA) and glycolysed products of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(lactic acid) (PLA) are used as starting materials for preparation of curable precursors by reacting with methacrylic anhydride (MAAH). Degree of substitution (%DS) and double bond content (DB), characterized from  $^1\text{H-NMR}$  spectra, indicated that methacrylation conditions impose strong affect on efficiency of the curable-precursors preparation. The most efficient molar ratio of prepolymer:MAAH / temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) / time (h) for preparing of precursor from PBA and glycolysed products of PET and PLA are 1:4/120/3 1:2.5/120/2 and 1:4/140/3, respectively.

Differences between the thermal properties characterized by DSC of thermally-cured precursors and uncured samples indicated their curing efficiency. BHET precursors (from glycolysed PET) and PBA precursors were fully cured at  $140^{\circ}\text{C}$  for 15 - 30 min while the PLA precursors required for 2 hrs of curing time. For curing of BHET and PBA precursors at  $100^{\circ}\text{C}$ , curing time much longer than 1 hr was required. Effects of blend composition of the mixed precursors on physical properties of the products were characterized by TGA DSC and DMA. Physical properties of the crosslinked products obtained from mixed lactic acid precursor/BHET precursor are between those from single precursor counterpart. However, the crosslinked polymers from mixed lactic acid precursor/PBA precursor and PBA/BHET precursor have much higher thermal stability than those of their constituent precursors. The reduction of crosslinked polymer's storage modulus with an addition of PBA precursor verifies that this approach possibly improves flexibility of thermosetting plastics from lactic acid precursor and BHET precursor.

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

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

Academic Year : 2012..... Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับคำแนะนำและความช่วยเหลือในด้านต่างๆ จากผู้ทรงคุณวุฒิและหน่วยงานต่างๆ เป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. ผศ. ดร. มัทธนา โสภาประกาศิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาและรับฟังความคิดเห็นทั้งทางด้านวิชาการและด้านอื่นๆ ด้วยความเต็มใจ อีกทั้งยังช่วยปลูกฝังความคิดที่ดิงามเสมอมา รวมถึงแนะแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์และการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

2. ดร. อติศย์สา เพ็ชรสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความรู้ความเข้าใจและช่วยเหลือในทุกๆ ส่วนของการทดลอง พร้อมทั้งให้คำปรึกษา แนะนำแนวคิดที่เป็นประโยชน์ทางด้านวิชาการ อีกทั้งยังพร้อมรับฟังความคิดเห็นในด้านต่างๆ ด้วยความเต็มใจ รวมถึงแนะแนวทางและตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. ผศ. ดร. อรุษา แสงวัฒนาโรจน์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ. อรุษา สรวารี และรศ. ดร. ปกรณ์ โสภาประกาศิต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำ แนวคิดที่เป็นประโยชน์ และตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รวมถึงบุคลากรทุกท่านในภาควิชา ที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย

5. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำหรับความอนุเคราะห์สถานที่ในการสังเคราะห์ และทุนสนับสนุนในการทดสอบ

7. สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ สำหรับความอนุเคราะห์สถานที่ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการทดสอบ

8. โครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ (AM1029A) งบประมาณประจำปี 2555 สำหรับความอนุเคราะห์ด้านทุนการศึกษา 1 ภาคการศึกษา ค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานวิจัยและการนำเสนอผลงานวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า ขอขอบคุณพี่น้อง เพื่อนและบุคคลอันเป็นที่รักที่ให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงตามที่มุ่งหวัง

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 พลาสติก.....	4
2.1.1 เทอร์โมพลาสติก.....	4
2.1.2 เทอร์โมเซต.....	5
2.2 พอลิเอสเตอร์.....	6
2.2.1 พอลิเอสเตอร์ตระกูลแอลิฟติก.....	6
2.2.2 พอลิเอสเตอร์ตระกูลแอโรแมติก.....	6
2.3 พอลิแล็กติกแอซิด.....	6
2.4 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	9
2.5 การรีไซเคิล.....	11
2.5.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ.....	11
2.5.2 การรีไซเคิลทางเคมี.....	11
2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13

บทที่	หน้า
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	20
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	20
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	20
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	21
3.4 วิธีการทดลอง.....	21
3.4.1 การเตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์.....	21
3.4.1.1 ปฏิกริยาไกลโคลิซิสของขวดเปิด.....	21
3.4.1.2 ปฏิกริยาไกลโคลิซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด.....	22
3.4.2 การสังเคราะห์พรีเคอเซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้.....	23
3.4.2.1 การสังเคราะห์พรีเคอเซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดเปิด.....	23
3.4.2.2 การสังเคราะห์พรีเคอเซอร์จากแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์.....	24
3.4.2.3 การสังเคราะห์พรีเคอเซอร์จากพอลิวิวิตลินแอดิเพต.....	25
3.4.3 การเชื่อมขวางพรีเคอเซอร์แต่ละชนิดที่เตรียมได้ด้วยความร้อน.....	26
3.4.4 การเชื่อมขวางพรีเคอเซอร์ผสมด้วยความร้อน.....	26
3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้.....	26
3.4.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์.....	26
3.4.5.2 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี.....	27
3.4.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนิงแคลอริเมทรี.....	27
3.4.5.4 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราฟิมेटริกแอนาไลซิส.....	28
3.4.5.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคไดนามิกแมคคานิคอลแอนาไลซิส.....	28
3.4.5.6 สัดส่วนเจล.....	28



บทที่	หน้า
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	30
4.1 ฟรีเคอเซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพีต...	30
4.1.1 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีตที่ใช้แล้ว.....	30
4.1.2 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ BHET ฟรีเคอเซอร์.....	35
4.1.3 ความสามารถในการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของ BHET ฟรีเคอเซอร์	41
4.2 ฟรีเคอเซอร์จากพอลิบิวทิลีนแอดิเพต.....	44
4.2.1 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตฟรีเคอเซอร์.....	44
4.2.2 ความสามารถในการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของ PBA ฟรีเคอเซอร์..	48
4.3 ฟรีเคอเซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิด.....	52
4.4 สมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้จากฟรีเคอเซอร์ผสม...	55
4.4.1 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้จากฟรีเคอเซอร์ต่างๆ.....	56
4.4.2 สมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้จากฟรีเคอเซอร์ต่างๆ.....	63
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	66
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	67
รายการอ้างอิง.....	68
ภาคผนวก.....	71
ภาคผนวก ก : <sup>1</sup> H-NMR spectrum ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค <sup>1</sup> H-NMR.....	72
ภาคผนวก ข. : DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค DSC.....	75
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	77

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	ปฏิกิริยาการย่อยสลายเพ็ดด้วยกระบวนการทางเคมี..... 12
ตารางที่ 3.1	ภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของเพ็ด 24
ตารางที่ 4.1	% yield ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ดที่ใช้แล้ว (กรัม)..... 31
ตารางที่ 4.2	ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) ปริมาณของพันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลต (DB) ที่พบในโครงสร้างและลักษณะทางกายภาพของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของเพ็ด (BHET)..... 40
ตารางที่ 4.3	ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) ปริมาณของพันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลต (DB) ที่พบในโครงสร้างของ PBA พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้..... 47
ตารางที่ 4.4	ค่าสัดส่วนเจลของ PBAพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการบ่มทางความร้อนที่ภาวะต่างๆ 51
ตารางที่ 4.5	ค่าสัดส่วนเจลของพรีเคอร์เซอร์ผสมแต่ละชนิด (ที่อัตราส่วน 50:50) หลังผ่านการบ่มทางความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 56

## สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1	ลักษณะของเทอร์โมพลาสติกเมื่อได้รับความร้อน และถูกทำให้เย็นลง..... 4
ภาพที่ 2.2	การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดหรือพอลิแล็กไทด์..... 8
ภาพที่ 2.3	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับกรดเทเรฟทาเลอิก 9
ภาพที่ 2.4	ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล..... 10
ภาพที่ 2.5	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต..... 10
ภาพที่ 2.6	ปฏิกิริยาการย่อยสลายเปิดด้วยกระบวนการทางเคมี..... 13
ภาพที่ 2.7	ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแล็กไทด์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วม..... 14
ภาพที่ 2.8	ปฏิกิริยาการเตรียมพีเคเอเซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ด้วยเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์และปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง..... 15
ภาพที่ 2.9	ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพีเคเอด้วยเอทิลีนไกลคอล..... 16
ภาพที่ 2.10	กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด-พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคพอลิเอสเทอร์..... 18
ภาพที่ 3.1	อุปกรณ์ที่ติดตั้งสำหรับปฏิกิริยาไกลโคไลซิส..... 22
ภาพที่ 3.2	อุปกรณ์ในการสังเคราะห์พีเคเอเซอร์..... 23
ภาพที่ 4.1	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ BHET ทางการค้า (ก) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีเคเอที่ใช้แล้ว (fraction B) (ข)..... 32
ภาพที่ 4.2	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) และการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีเคเอที่ใช้แล้ว (fraction B) เปรียบเทียบกับ BHET ทางการค้า..... 34
ภาพที่ 4.3	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดพีเคเอที่ใช้แล้ว (BHET) ก่อน (ก) และหลัง (ข) ปฏิกิริยามาตาคริลิเซชัน..... 36
ภาพที่ 4.4	ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดพีเคเอที่ใช้แล้ว (BHET) กับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ และโครงสร้างทางเคมีของ BHET พีเคเอเซอร์ที่เตรียมได้..... 37

ภาพที่ 4.5	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมในช่วง 5.0 ถึง 7.0 ppm ของ BHET พรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MAAH (ก) ของ MAAH อีสระ (ข) ของ BHET พรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MA (ค) และของ BHET พรีเคอเซอร์ (ง).....	38
ภาพที่ 4.6	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ BHET พรีเคอเซอร์ (ไม่เติม DBPO) เปรียบเทียบกับ BHET พรีเคอเซอร์ (ที่ผสมด้วย DBPO 2%wt) ที่บ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 (ก) 120 (ข) และ 140 องศาเซลเซียส (ค) เป็นเวลาต่างๆ.....	43
ภาพที่ 4.7	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต (PBA) ก่อน (ก) และหลัง (ข) ปฏิบัติการเมทาคริเลชัน.....	45
ภาพที่ 4.8	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมในช่วง 5.0 ถึง 7.0 ppm ของ PBA พรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MAAH (ก) ของ PBA พรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MA (ข) ของ PBA พรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MAAH และ MA (ค) และของ PBA พรีเคอเซอร์ (ง) .....	46
ภาพที่ 4.9	ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างพอลิบิวทิลีนแอดิเพต (PBA) กับเมทาคริลิก แอนไฮไดรด์ และโครงสร้างทางเคมีของ PBA พรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้.....	48
ภาพที่ 4.10	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ PBA พรีเคอเซอร์ (ไม่เติม DBPO) เปรียบเทียบกับ PBA พรีเคอเซอร์ (ที่ผสมด้วย DBPO 2% wt) ที่บ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 (ก) 120 (ข) และ 140 องศาเซลเซียส (ค) เป็นเวลาต่างๆ.....	50
ภาพที่ 4.11	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ก่อน (ก) และหลัง (ข) ปฏิบัติการเมทาคริเลชัน.....	53
ภาพที่ 4.12	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์หลังบ่มที่เตรียมโดยวิธีชงยา ทวนท้าย.....	54
ภาพที่ 4.13	ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพรีเคอเซอร์ผสมหลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	58

ภาพที่ 4.14	ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพีเคเอซีอีผสมหลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพีเคเอซีอีและ PBA พีเคเอซีอีที่อัตราส่วนต่างๆ.....	59
ภาพที่ 4.15	ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพีเคเอซีอีผสมหลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจาก PBA พีเคเอซีอีและ BHET พีเคเอซีอีที่อัตราส่วนต่างๆ.....	60
ภาพที่ 4.16	DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพีเคเอซีอีผสมหลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมแล็กติกแอซิดพีเคเอซีอีและ BHET พีเคเอซีอี (ก) จากแล็กติกแอซิดพีเคเอซีอีและ PBA พีเคเอซีอี (ข) และ จาก PBA พีเคเอซีอีและ BHET พีเคเอซีอี (ค) ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	62
ภาพที่ 4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (storage modulus) เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพีเคเอซีอีผสมหลังบ่มด้วยความร้อนที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพีเคเอซีอีและ BHET พีเคเอซีอี (ก) จากแล็กติกแอซิดพีเคเอซีอีและ PBA พีเคเอซีอี (ข) และ จาก PBA พีเคเอซีอีและ BHET พีเคเอซีอี (ค) ที่อัตราส่วนต่างๆ ความถี่ 1 เฮิรตซ์.....	65

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันพลาสติกเป็นวัสดุที่มีบทบาทสำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์เป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากมีความทนทาน น้ำหนักเบา ราคาไม่แพง และสามารถผลิตให้มีสมบัติตามต้องการได้ จึงสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย เทอร์โมเซตเป็นอีกประเภทหนึ่งของพลาสติกที่มีการประยุกต์ใช้เป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ หลากหลายรูปแบบ อาทิเช่น จาน-ชามเมลามีน ส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์ และอุปกรณ์ที่ต้องสัมผัสกับความร้อนสูง สารเคลือบผิววัสดุ กาว และสารยึดต่างๆ เป็นต้น พลาสติกชนิดเทอร์โมเซตที่ใช้งานกันอยู่ในปัจจุบัน จำพวกเมลามีนฟอร์แมลดีไฮด์ ฟีนอลฟอร์แมลดีไฮด์ ซิลิโคน และอีพอกซีเรซิน ล้วนไม่สามารถย่อยสลายได้หลังการใช้งาน จากปริมาณการใช้งานพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่งผลให้หลายประเทศกำลังประสบปัญหาขยะจากผลิตภัณฑ์พลาสติกเหล่านี้ ดังนั้นการพัฒนาพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตที่สามารถย่อยสลายได้หลังการใช้งานและมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมจึงได้รับความสนใจ

พอลิแล็กติกแอซิดจัดอยู่ในกลุ่มแอลิแฟติกพอลิเอสเทอร์ซึ่งได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายในขณะนี้ว่ามีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสังเคราะห์ได้จากแล็กติกแอซิดที่เป็นผลผลิตจากการหมักแป้งวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง ด้วยจุลินทรีย์ จึงจัดเป็นวัตถุดิบที่ไม่มีวันหมดไป อีกทั้งพอลิแล็กติกแอซิดยังสามารถถูกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ การศึกษานี้จึงสนใจแนวคิดของการพัฒนาพอลิแล็กติกแอซิดให้เกิดโครงสร้างที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ อย่างไรก็ตามพอลิแล็กติกแอซิดยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของความเปราะและเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ เสียรูปได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน อีกทั้งมีความไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสสูงกว่าเมื่อเทียบกับแอโรแมติกพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลต และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ดังนั้นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของพอลิแล็กติกแอซิดเชื่อมขวางจึงยังคงมีความจำเป็นอย่างมาก

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า เป็ต เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มแอโรแมติกพอลิเอสเทอร์ที่ได้รับความนิยมนำมาใช้งานในด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น ขวดน้ำดื่ม และขวดน้ำอัดลม เนื่องจากมีความใส น้ำหนักเบา มีความทนแรงกระแทกสูง สามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี และปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัส จากปริมาณการใช้งานที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ส่งผลให้มีปริมาณขยะจากเป็ตเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นการรีไซเคิลเป็ตทาง

กายภาพ เช่น การนำขยะพืชมมาหลอมขึ้นรูปใหม่ หรือใช้เป็นสารตัวเติมในพลาสติกชนิดอื่น เป็นต้น และการรีไซเคิลพืชมทางเคมี เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้กลับมาใช้เป็นสารตั้งต้นใหม่จึงได้รับการพัฒนา

งานวิจัยจำนวนมากในปัจจุบันมุ่งเน้นพัฒนาพอลิเมอร์ร่วมชนิดเทอร์โมพลาสติกระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและแอโรแมติกเอสเทอร์ให้มีสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการย่อยสลายที่ดี เนื่องจากเป็นการรวมสมบัติด้านการถูกย่อยสลายได้ง่ายของพอลิแล็กติกแอซิดกับสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีของแอโรแมติกเอสเทอร์เข้าด้วยกัน ซึ่งอัตราส่วนของแอลิฟติกและแอโรแมติกเอสเทอร์ที่จัดเรียงในโครงสร้างเคมีส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ร่วมที่เตรียมได้ นอกจากนี้การพัฒนาพอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับแอลิฟติกเอสเทอร์อื่นที่มีความยืดหยุ่น เช่น พอลิบิวทิลีนแอดิเพต นับเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดได้เช่นกัน

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยใช้สารตั้งต้นที่ได้จากการรีไซเคิลทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (ขวดPETใช้แล้ว) และพอลิแล็กติกแอซิด สำหรับเตรียมเป็นพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ อีกทั้งยังสนใจเตรียมพรีเคอร์เซอร์จากพอลิบิวทิลีนแอดิเพต เนื่องจากเชื่อว่าโครงสร้างของบิวทิลีนแอดิเพตสามารถปรับปรุงสมบัติด้านความยืดหยุ่นให้แก่เทอร์โมเซตที่เตรียมได้ พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นทั้งสามชนิดสังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง โดยมุ่งเน้นศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพรีเคอร์เซอร์จากสารตั้งต้นดังกล่าว โดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ นอกจากนี้ยังศึกษาพฤติกรรมการบ่มของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ รวมทั้งศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมระหว่างพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิดต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเทอร์ร่วมประเภทเทอร์โมเซตที่เตรียมได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 พัฒนาพรีเคอเซอร์ที่มีโครงสร้างที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้จากพอลิบิวทิลีนแอดิเพตทางการค้า และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตและพอลิแล็กติกแอซิด
- 1.2.2 ศึกษาความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของพรีเคอเซอร์แต่ละชนิดที่เตรียมได้
- 1.2.3 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมระหว่างพรีเคอเซอร์แต่ละชนิดต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางความร้อนของเทอร์โมเซตพอลิเอสเทอร์ร่วมที่เตรียมได้

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (ขวดพีตที่ผ่านการใช้งานแล้ว) ด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส
- 1.3.2 สังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์จากแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างพรีพอลิเมอร์ต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1:4 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส
- 1.3.3 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พรีเคอเซอร์จากพอลิบิวทิลีนแอดิเพตเรซินและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพีต โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นชนิดเอสเทอร์ต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1:2 ถึง 1:4 และปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน
- 1.3.4 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดการเชื่อมขวางของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ โดยวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและโครงสร้างเคมีของพรีเคอเซอร์ก่อนการบ่มเปรียบเทียบกับหลังการบ่ม
- 1.3.5 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมของพรีเคอเซอร์แต่ละชนิดที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางความร้อนของเอสเทอร์พรีเคอเซอร์ผสมหลังการบ่มทางความร้อน



## บทที่ 2

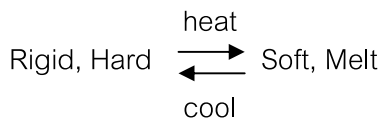
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 พลาสติก<sup>[1-3]</sup>

พลาสติกเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้ทดแทนวัสดุธรรมชาติ เช่น แก้ว ไม้ หรือโลหะ หากแบ่งประเภทของพลาสติกตามพฤติกรรมที่แตกต่างกันเมื่อได้รับความร้อน สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

##### 2.1.1 เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic)

เทอร์โมพลาสติกเป็นพลาสติกที่มีโครงสร้างทางเคมีเป็นแบบเส้นตรงหรือแบบกิ่ง สามารถละลายได้ในตัวทำละลายบางชนิด เมื่อพลาสติกประเภทนี้ได้รับความร้อนจะเกิดการอ่อนตัวและหลอมเหลวเป็นของเหลวหนืดที่อุณหภูมิสูงๆ และเมื่อเย็นลงจะสามารถแข็งตัวได้ใหม่อีก ซึ่งการหลอมเหลวและการแข็งตัวดังกล่าวสามารถเกิดซ้ำไปซ้ำมาได้ ทั้งนี้เนื่องจากความร้อนหรือความเครียดเฉือนสามารถทำลายพันธะทุติยภูมิที่เชื่อมระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ จึงทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ผ่านซึ่งกันและกันไปมาได้ง่ายขึ้นเมื่อได้รับความร้อน ทั้งนี้ อุณหภูมิที่สูงขึ้นยิ่งส่งผลให้เกิดการไหลได้มากขึ้น ในทางกลับกันเมื่อพอลิเมอร์เหล่านี้เย็นตัวลง อัตราการไหลจะลดน้อยลงจนเกิดการแข็งตัวขึ้นได้อีกครั้ง ซึ่งการหลอมเหลวและเย็นตัวดังกล่าวสามารถเกิดกลับไปกลับมาได้โดยไม่ทำให้สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี หรือโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไปมากนัก ตัวอย่างของพลาสติกประเภทนี้ได้แก่ พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน พอลิเอไมด์ พีวีซี และพอลิสไตรีน เป็นต้น



##### ภาพที่ 2.1 ลักษณะของเทอร์โมพลาสติกเมื่อได้รับความร้อน และถูกทำให้เย็นลง

กระบวนการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์จากพลาสติกประเภทนี้ส่วนใหญ่จะใช้วิธีการให้ความร้อนกับพลาสติกจนเกิดการอ่อนตัว จากนั้นจึงให้ความดันจนหลอมเหลวและเกิดการไหลหนืดเข้าไปในแม่แบบที่มีช่องว่างเป็นรูปร่างตามต้องการ หลังจากที่พลาสติกไหลเข้าจนเต็มแม่แบบแล้วจะถูกทำให้เย็นตัวลงและถอดออกจากแม่แบบ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างตามต้องการ สามารถนำไปใช้

งานได้ต่อไป ทั้งนี้กระบวนการที่ใช้ในการขึ้นรูปดังกล่าวสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การอัดรีด การฉีดแบบ และการเป่าแบบ เป็นต้น นอกจากนี้พลาสติกที่ผ่านการใช้งานแล้วเหล่านี้สามารถนำกลับมารีไซเคิลได้ โดยการนำมาบดและหลอมด้วยความร้อนเพื่อทำการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ได้อีก สำหรับข้อเสียและขีดจำกัดของการใช้งานพลาสติกประเภทนี้คือ ไม่ควรรีใช้งานที่อุณหภูมิสูง เพราะอาจทำให้เกิดการบิดเบี้ยวหรือเสียรูปทรงได้ ตัวอย่างเช่น ซ้อนพลาสติกสำหรับตักไอศกรีม ไม่เหมาะสำหรับใช้คนกาแฟร้อนๆ หรือขวดน้ำดื่มไม่เหมาะสำหรับใช้บรรจุน้ำที่เดือดหรือร้อนจัด เป็นต้น

### 2.1.2 เทอร์โมเซต (Thermoset)

เทอร์โมเซตเป็นพลาสติกที่มีโครงสร้างทางเคมีเป็นแบบเชื่อมขวางหรือแบบร่างแห ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูง เมื่อได้รับความร้อนพลาสติกประเภทนี้จึงไม่เกิดการหลอมเหลวหรืออ่อนตัว แต่หากได้รับความร้อนสูงมากเกินไปจะทำให้พันธะระหว่างอะตอมภายในโมเลกุลเกิดการแตกออก พอลิเมอร์เกิดการแตกสลายหรือไหม้ เป็นสารที่ไม่มีสมบัติเป็นพอลิเมอร์อีกต่อไป ตัวอย่างของพลาสติกประเภทนี้ได้แก่ เมลามีนฟอर्मัลดีไฮด์เรซิน ฟีนอลฟอर्मัลดีไฮด์เรซิน ยูเรียฟอर्मัลดีไฮด์เรซิน และอีพอกซีเรซิน เป็นต้น

การผลิตพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตจะแตกต่างจากพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติก กล่าวคือ ในขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมเทอร์โมเซตพรีพอลิเมอร์ ซึ่งจะให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพียงบางส่วนก่อนเท่านั้น ทั้งนี้โมเลกุลที่เตรียมได้จะยังมีขนาดเล็ก มีการเชื่อมขวางเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงสามารถอ่อนตัวและเกิดการไหลได้เมื่อได้รับความร้อน จึงทำให้สามารถที่จะนำไปขึ้นรูปภายใต้ความดันและอุณหภูมิสูงได้ เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างตามต้องการแล้ว ให้คงอุณหภูมิไว้ที่ประมาณ 200 – 300 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันดำเนินต่อไปอย่างสมบูรณ์จนได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างร่างแหที่เสถียร ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีทั้งความแข็งและแข็งแรง ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้จะแข็งตัวภายในแม่แบบ จึงสามารถนำออกจากแบบได้โดยไม่ต้องรอให้เย็น ทั้งนี้การให้ความร้อนในกระบวนการผลิตกลับยิ่งทำให้พลาสติกประเภทนี้แข็งขึ้นเพราะทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้มากขึ้น ไม่อ่อนตัวหรือไหลได้ ซึ่งต่างจากเทอร์โมพลาสติก ดังนั้นจึงไม่สามารถนำมาผ่านกระบวนการผลิตหรือรีไซเคิลได้อีก และถ้าให้ความร้อนกับพลาสติกมากเกินไปจะทำให้พลาสติกเกิดการสลายตัวหรือไหม้ได้โดยไม่เกิดการหลอมเหลว

## 2.2 พอลิเอสเทอร์ (Polyester)

พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิเมอร์ที่โครงสร้างสายโซ่โมเลกุลประกอบด้วยพันธะเอสเทอร์ ( $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ ) สามารถจำแนกตามส่วนประกอบของสายโซ่เป็น 2 ประเภท ดังนี้

### 2.2.1 พอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิฟาติก (Aliphatic polyester)

เป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีส่วนประกอบของสายโซ่เป็นไฮโดรคาร์บอนปลายเปิด ตัวอย่างเช่น พอลิแล็กติกแอซิด (polylactic acid; PLA) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate; PBS) ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากพืชซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ พอลิคาร์โพรแลคโตน (Polycaprolactone; PCL) จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี และพอลิไฮดรอกซีอัลคานอเอต (Polyhydroxyalkanoates; PHAs) ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์เกิดขึ้นในแบคทีเรีย เป็นต้น ปัจจุบันพอลิเมอร์ตระกูลนี้จึงได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถนำมาใช้ทดแทนพลาสติกประเภทบรรจุภัณฑ์ เพื่อช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีข้อจำกัดทางด้านสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ต่ำกว่าพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติก

### 2.2.2 พอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติก (Aromatic polyester)

เป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีส่วนประกอบของสายโซ่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีวงแหวนแอโรแมติกภายในสายโซ่ ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(ethylene terephthalate); PET) พอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(butylene terephthalate); PBT) และพอลิอาริลเลต (Polyarylate; PAR) เป็นต้น พอลิเมอร์ตระกูลนี้มีโครงสร้างทางเคมีที่แข็งแรง จึงทำให้มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ดีกว่าพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอลิฟาติก แต่อย่างไรก็ตามพอลิเอสเทอร์ตระกูลแอโรแมติกยังคงมีข้อจำกัดที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ ส่งผลให้มีปริมาณขยะจากพลาสติกชนิดนี้เพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะขยะบรรจุภัณฑ์น้ำดื่มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือขวดเพ็ต

## 2.3 พอลิแล็กติกแอซิด (Poly(lactic acid); PLA)<sup>[4-5]</sup>

พอลิแล็กติกแอซิดสามารถสังเคราะห์ได้จากพืชหมุนเวียน เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง โดยมอนอเมอร์ของพอลิแล็กติกแอซิดสามารถเตรียมได้จากการหมักบ่มผลผลิต

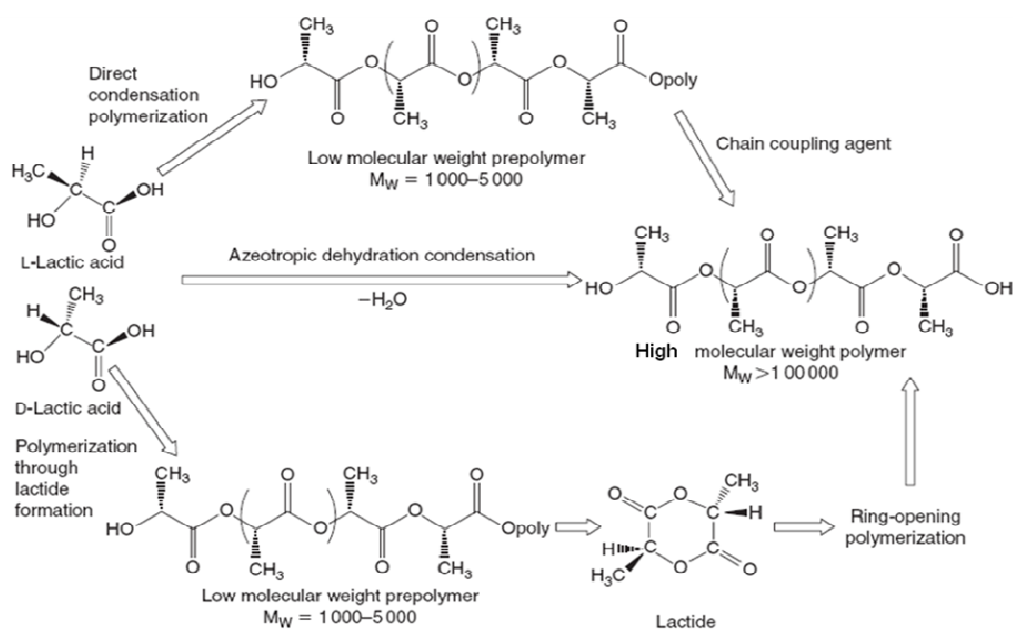
ทางการเกษตรด้วยจุลินทรีย์เฉพาะ ซึ่งทำหน้าที่ย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาลให้ได้กรดแล็กติก (Lactic acid,  $C_3H_6O_3$ ) สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดต่อไป อีกทั้งพอลิแล็กติกแอซิดยังสามารถถูกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นปัจจุบันพอลิแล็กติกแอซิดจึงถูกผลิตออกสู่ตลาดเพื่อนำไปใช้ทดแทนพลาสติกทางการค้าบางส่วน

การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดจากแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ สามารถจำแนกวิธีการสังเคราะห์ออกเป็น 2 วิธี ดังแสดงในภาพที่ 2.2

1. กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation polymerization) ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อน อีกทั้งใช้ต้นทุนในการผลิตไม่สูงมากนัก แต่เนื่องจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรงเป็นปฏิกิริยาสมดุล (Equilibrium reaction) และมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยา แต่การกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาให้ได้อย่างสมบูรณ์สามารถทำได้ยาก ส่งผลให้พอลิเมอไรเซชันที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงนัก และมีความเปราะจึงไม่เหมาะสำหรับการนำมาใช้งาน ถึงแม้ว่ากระบวนการกลั่นแบบอะซีโอโทรปิก (Azeotropic dehydration condensation) ซึ่งจะใช้สารละลายที่มีจุดเดือดสูงช่วยผลักดันการกำจัดน้ำที่ได้ออกไปจะสามารถช่วยให้ได้พอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงแล้วก็ตาม แต่วิธีนี้จำเป็นต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมากเพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ในอัตราเร็วที่เหมาะสม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้างอยู่จึงอาจส่งผลหรือเป็นปัญหาต่อกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอไรเซชันที่ได้ เช่น อาจเกิดการแตกสลายในระหว่างกระบวนการผลิต หรือไม่สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ อีกทั้งเป็นกระบวนการที่มีต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูง

2. กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring opening polymerization) ของแล็กไทด์ วิธีนี้สามารถสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่เป็นวิธีที่มีความซับซ้อน โดยเริ่มจากปฏิกิริยาการควบแน่นแบบต่อเนื่องของกรดแล็กติกเพื่อผลิตพรีพอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จากนั้นพรีพอลิเมอไรเซชันจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแล็กไทด์และเข้าสู่กระบวนการพอลิเมอไรเซชันจากการเปิดวงโดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบดีบุก ซึ่งได้แก่ ทินออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนี้การควบคุมกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง สามารถผลิตพอลิแล็กติกแอซิดชนิดแอล (PLLA)

ซึ่งได้จากการพอลิเมอไรเซชันของแอล-แล็กไทด์บริสุทธิ์ โดย PLLA จะมีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่ดีกว่า PLA ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ ดี- และแอล-แล็กติกแอซิด หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแล้วแล็กไทด์ที่เหลือจะถูกกลั่นออกมาภายใต้สุญญากาศและสามารถนำกลับไปใช้ได้



ภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดหรือพอลิแล็กไทด์<sup>[5]</sup>

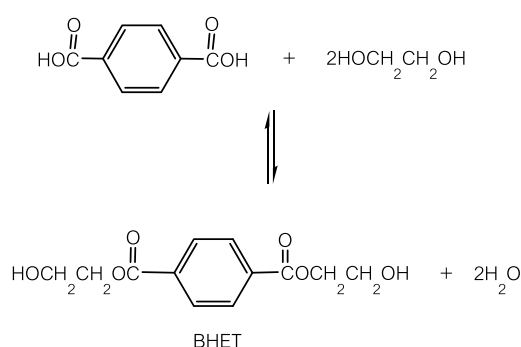
พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติก มีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว (T<sub>g</sub>) ประมาณ 60 - 65 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิการหลอมผลึก (T<sub>m</sub>) อยู่ในช่วง 120 - 175 องศาเซลเซียส มีลักษณะใส มีความแวววาวสูง สามารถกักกลิ่นและรสชาติได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง ในขณะที่แก๊สออกซิเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ สามารถแพร่ผ่านได้ดี สามารถย่อยสลายได้ทั้งในร่างกายและในสภาวะนอกร่างกายของสิ่งมีชีวิต ทั้งนี้พอลิแล็กติกแอซิดอาจมีสมบัติเชิงกล สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางความร้อนที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับบริษัทผู้ผลิตและเกรด

## 2.4 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate; PET)<sup>[1]</sup>

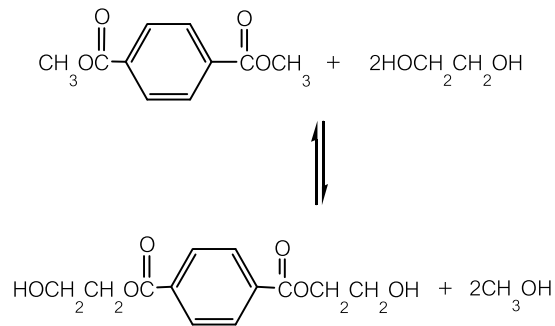
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือเพ็ตเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิเอสเทอร์ชนิดอิมิตัวที่มีโครงสร้างแบบเส้นสมำเสมอ โมเลกุลจัดเรียงตัวเป็นระเบียบและมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูง โครงสร้างเป็นแบบ Biaxial orientation ซึ่งเป็นการจัดเรียงโมเลกุลทั้งในแนวตั้ง และแนวนอน คล้ายร่างแห พอลิเมอร์ชนิดนี้จึงมีความเป็นผลึกสูง มีจุดหลอมตัวประมาณ 265 องศาเซลเซียส เป็นสารแข็งเกร็งไม่มีสี และมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี ณ อุณหภูมิห้อง

เพ็ตสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรง (Direct esterification) ระหว่างกรดเทเรฟทาเลอิก (Terephthalic acid; TPA) และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol; EG) หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (Ester interchange) ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลต (Dimethyl terephthalate; DMT) และเอทิลีนไกลคอล โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพ็ตประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

**ขั้นแรก** : เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดเทเรฟทาเลอิก (TPA) หรือไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) กับเอทิลีนไกลคอล (EG) ปริมาณมากเกินพอ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ได้แก่เกลืออะซีเตตของโลหะ เช่น Mn, Zn, Cd, Co หรือ Mg และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ คือ บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET] และมีน้ำหรือเมทานอล ตามลำดับ เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



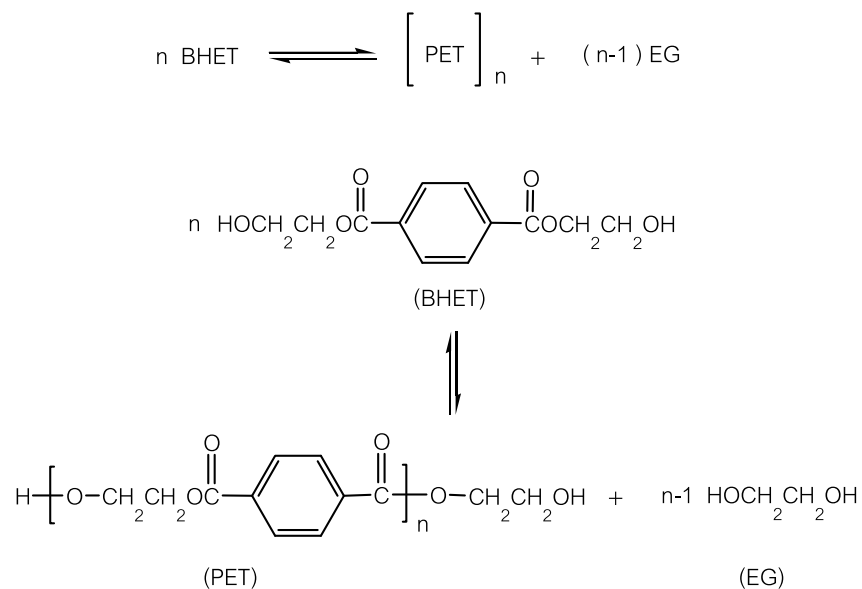
ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับกรดเทเรฟทาเลอิก



ภาพที่ 2.4 ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล

ผลพลอยได้จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องถูกกำจัดออกไปเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุดจึงใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป

ขั้นที่สอง: ให้ความร้อนกับของผสมที่เตรียมได้จากขั้นแรก ที่อุณหภูมิ 270 - 285 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ภายใต้สุญญากาศ ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนได้ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเอทิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาจะถูกกำจัดออกไปอย่างต่อเนื่องด้วยระบบสุญญากาศเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังสมการต่อไปนี้



ภาพที่ 2.5 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

## 2.5 การรีไซเคิล<sup>[6]</sup>

### 2.5.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ

เป็นการนำขยะพลาสติกทั้งที่เกิดจากการบริโภคหรือจากกระบวนการผลิตมาผ่านการรีไซเคิลโดยใช้กระบวนการทางกายภาพ โดยอาจนำไปบดผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์ แล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิมหรือชนิดใหม่อีกครั้ง ซึ่งการรีไซเคิลด้วยวิธีนี้จะทำให้พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของพลาสติกยังคงมีโครงสร้างทางเคมีเหมือนเดิมไม่เปลี่ยนแปลงไป เพียงแค่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเท่านั้น อย่างไรก็ตามการนำพลาสติกมารีไซเคิลทางกายภาพยังคงมีข้อจำกัด กล่าวคือ สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มด้อยกว่าผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากเม็ดพลาสติกบริสุทธิ์ เช่นในด้านความแข็งแรง เนื่องจากในทุกๆ ครั้งของการรีไซเคิลจะส่งผลให้สายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดการแตกสลายไปบางส่วนจากการผ่านความร้อนหลายๆ ครั้งหรือการสลายตัวเชิงกล ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง ส่งผลให้ความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ลดลงด้วยเช่นกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการใช้สารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นในการรีไซเคิลครั้งต่อไป

### 2.5.2 การรีไซเคิลทางเคมี

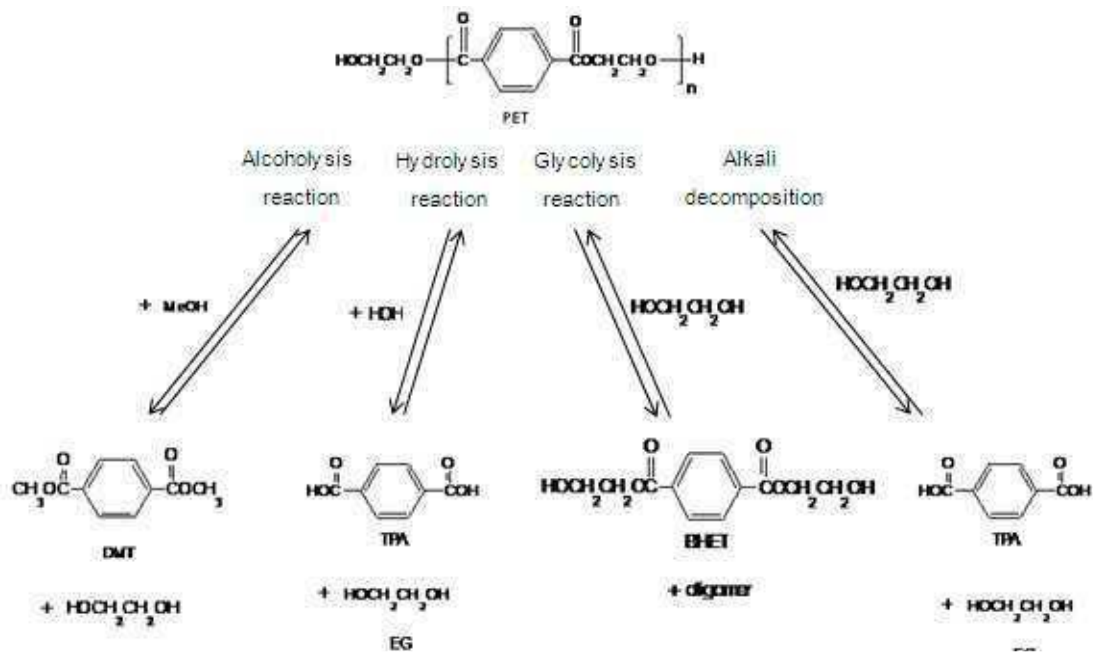
เป็นการทำให้ขยะพลาสติกเกิดการสลายตัวทางเคมีได้มอนอเมอร์หรือสารเคมีพื้นฐานต่างๆ เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ต่อไป หรือนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งการรีไซเคิลด้วยวิธีนี้จะทำให้พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของพลาสติกเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีกลายเป็นสารโมเลกุลเล็กๆ ทั้งนี้การรีไซเคิลทางเคมียังเหมาะสมกับพลาสติกที่ไม่สามารถหลอมเหลวได้ เช่น พลาสติกประเภทเทอร์โมเซต

สำหรับการรีไซเคิลเพ็ดโดยการย่อยสลายเพ็ดด้วยกระบวนการทางเคมีสามารถทำได้หลายวิธีขึ้นกับชนิดของสารเคมีที่ใช้เป็นสารย่อยสลายดังแสดงในตารางที่ 2.1 และภาพที่ 2.6



ตารางที่ 2.1 ปฏิบัติการย่อยสลายพีดีด้วยกระบวนการทางเคมี

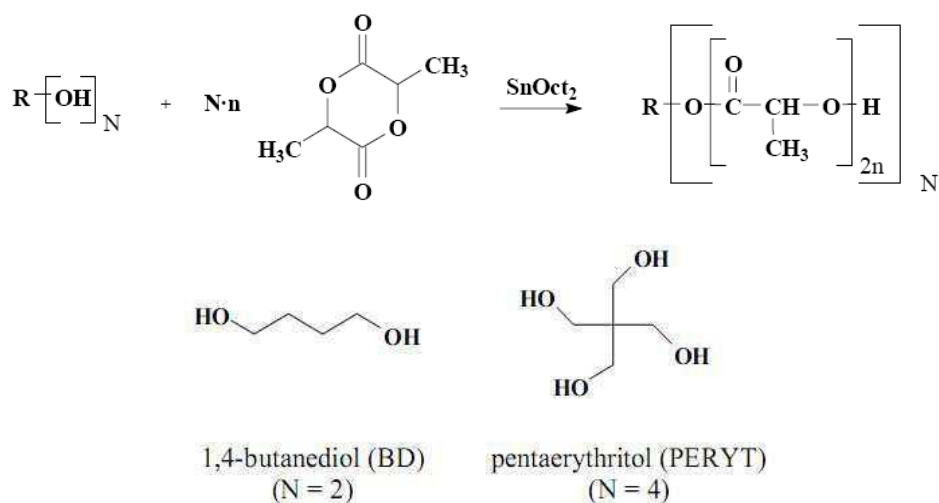
ปฏิกิริยา	สารย่อยสลาย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา	หมายเหตุ
ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (Alcoholysis reaction)	แอลกอฮอล์บางชนิด เช่น เมทานอล	-	ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) และเอทิลีนไกลคอล (EG)	วิธีนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากเอทิลีนไกลคอลที่ได้สามารถละลายน้ำได้ดีจึงทำให้แยกออกจากน้ำได้ยาก
ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis reaction)	น้ำ	กรดหรือสารอัลคาไลน์ที่มีฤทธิ์เป็นเบส	กรดเทเรฟทาเลก (TPA) และเอทิลีนไกลคอล (EG)	ไม่ค่อยเป็นที่นิยมมากนัก เนื่องจากจำเป็นต้องให้เกิดปฏิกิริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง)
ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส (Glycolysis reaction)	ไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และโพรพิลีนไกลคอล	ซิงค์แอซิเตต (Zinc acetate)	BHET มอนอเมอร์และโอลิโกเมอร์ (2-10 เมอร์)	ให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 180 - 200 องศาเซลเซียส
ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน (Alkali decomposition)	เอทิลีนไกลคอล	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	กรดเทเรฟทาเลก (TPA) และเอทิลีนไกลคอล (EG)	วิธีนี้สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย ไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยาและสามารถได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายที่สูงในระยะเวลาอันสั้น



ภาพที่ 2.6 ปฏิกริยาการย่อยสลายพีอีทีด้วยกระบวนการทางเคมี

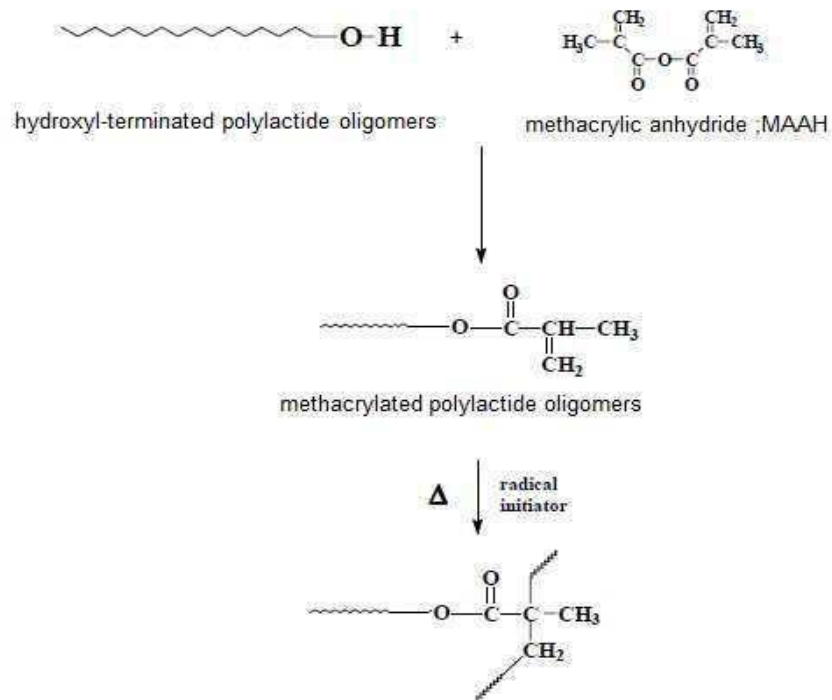
## 2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Korhonen และคณะ<sup>[7]</sup> ศึกษาการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ให้มีโครงสร้างทางเคมีที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแล็กไทด์ โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนหมู่ปลายไฮดรอกซิลแตกต่างกันเป็นตัวริเริ่มปฏิกริยาร่วม คือไดออล (1, 4-butanediol; BD) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ และพอลิออล (pentaerythritol; PERYT) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 4 หมู่ (ภาพที่ 2.10) จากการศึกษาพบว่า เมื่อปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกริยาร่วมเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วหรือกลาสทรานซิชันของแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยตัวริเริ่มปฏิกริยาร่วมชนิดไดออล มีโครงสร้างแบบเส้น ขณะที่แล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยตัวริเริ่มปฏิกริยาร่วมชนิดพอลิออล มีโครงสร้างแบบ star-shape



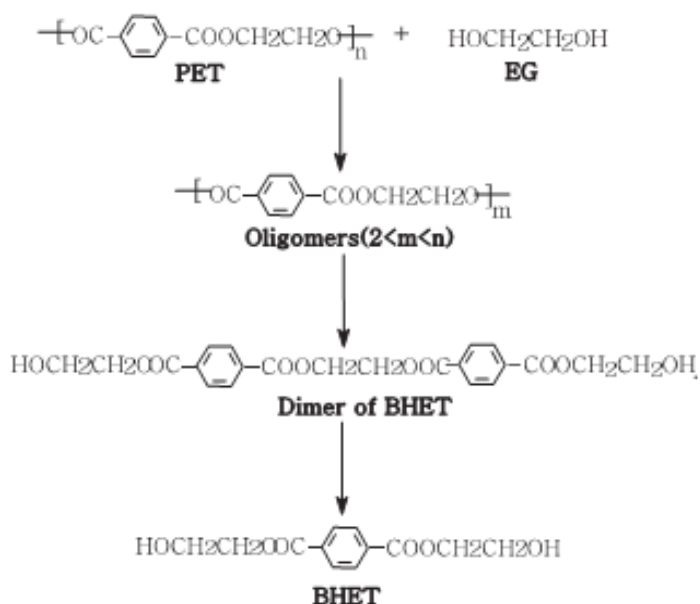
ภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแล็กไทด์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วม<sup>[8]</sup>

Helminen และคณะ<sup>[9]</sup> ศึกษาการใช้แล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลซึ่งสังเคราะห์ได้จากการใช้ไดออลและพอลิออลเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วมดังกล่าวเป็นสารตั้งต้นเพื่อเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ โดยนำมาทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (methacrylic anhydride; MAAH) (ภาพที่ 2.11) จากการศึกษาพบว่าหมู่ปลายไฮดรอกซิลของพรีพอลิเมอร์จะถูกแทนที่ด้วยโครงสร้างที่เป็นพันธะคู่ของเมทาคริเลตส่งผลให้พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้มีหมู่ปลายเป็นเมทาคริเลตที่มีพันธะคู่ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ต่อไปเมื่อผ่านการให้ความร้อนหรือการฉายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นร่างแห และจากการทดสอบสมบัติการกดอัด (compressive property) ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ พบว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบ star-shape มีสมบัติเชิงกลสูงกว่ากรณีที่เตรียมจากแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบเส้น ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลหรือจำนวนแขนที่มากกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ที่ใช้ไดออลเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วมจะสูงขึ้น เมื่อปริมาณไดออลลดลง แต่ในกรณีของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กไทด์พรีพอลิเมอร์ที่ใช้พอลิออลเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วมสมบัติเชิงกลจะสูงขึ้น เมื่อปริมาณพอลิออลเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยาการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ด้วยเมทาคริลิก แอนไฮไดรด์และปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง<sup>[9]</sup>

Xi และคณะ<sup>[10]</sup> ศึกษาปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (ขาดเพ็ดที่ผ่านการใช้งานแล้ว) ด้วยเอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส โดยมีการปรับเปลี่ยนปริมาณเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ด (0.5:1 ถึง 6:1 โดยน้ำหนัก) ปริมาณซิงค์แอสีเทตซึ่งเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (0% ถึง 1.5% โดยน้ำหนักของเพ็ด) และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (1 ถึง 5 ชั่วโมง) จากการศึกษพบว่า ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้ประกอบด้วย มอนอเมอร์ ไดเมอร์ และโพลิโเมอร์ ภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาคือใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนของเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ดเป็น 5:1 โดยน้ำหนักและปริมาณซิงค์แอสีเทตที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของเพ็ด ซึ่งจะทำให้ได้มอนอเมอร์คือบิส 2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (bis(2-hydroxyethyl terephthalate); BHET) มีสัดส่วนสูงที่สุด คือ 85.6% นอกจากนี้ยังพบว่าลักษณะโครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ (BHET) ที่ได้มีปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลทั้งสองข้าง (ภาพที่ 2.12)

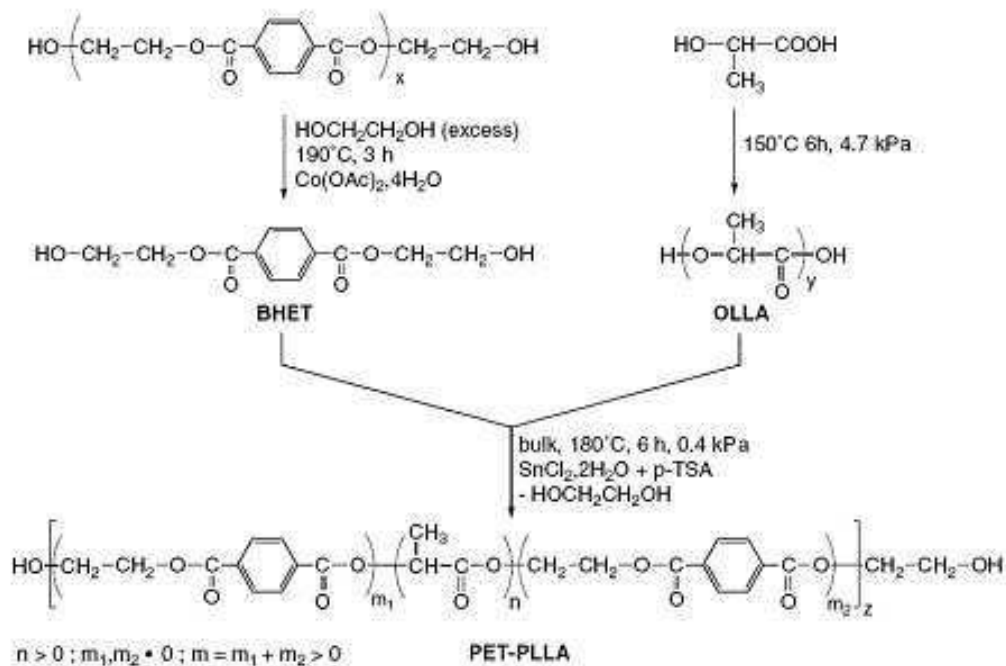


ภาพที่ 2.9 ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพีอีทีด้วยเอทิลีนไกลคอล<sup>[10]</sup>

พอลิแล็กติกแอซิดประกอบด้วยพันธะเอสเทอร์ในโครงสร้างเช่นเดียวกับพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตหรือพีอีที จิรัชญา ทวนทัย<sup>[11]</sup> ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในนำหลักการรีไซเคิล ทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพีอีทีดังกล่าวมาใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาการรีไซเคิล ทางเคมีของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยนำพอลิแล็กติกแอซิดเรซินมาทำ ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอล โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดเรซินต่อ เอทิลีนไกลคอลเป็น 1:1 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ใน การทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็น 2.5 3.5 และ 5 ชั่วโมง พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีโครงสร้าง เป็นแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้างเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามากขึ้น นอกจากนี้ยังศึกษา ความเป็นไปได้ในการนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดหรือแล็กติกแอซิด พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถ เกิดการเชื่อมขวางได้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีโครงสร้างที่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ ไฮดรอกซิลทั้งสองข้าง โดยนำไปทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ เพื่อศึกษาภาวะที่ เหมาะสมในการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างพรีพอลิเมอร์ ต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1:2 และ 1:4 และปรับเปลี่ยนอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา (120 ถึง 160 องศาเซลเซียส) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (1 3 และ 5 ชั่วโมง) จากการศึกษาพบว่า

การเพิ่มสัดส่วนของเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์จากสองเท่าโดยโมลของพรีพอลิเมอร์เป็นสี่เท่า ส่งผลให้ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ (degree of substitution; %DS) และจำนวนโมลของพันธะคู่ที่พบในโครงสร้างของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ (double bond content; DB) มีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะช่วยส่งผลให้ค่า DB และ %DS สูงขึ้นได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (~4000 กรัม/โมล) จะมีประสิทธิภาพในการเตรียมเป็นพรีเคอเซอร์ที่ดีกว่า

ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งเน้นเพื่อพัฒนาแอลิแพติก-แอโรแมติกโคพอลิเอสเตอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติกให้มีสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการย่อยสลายที่ดี เนื่องจากเป็นการรวมสมบัติด้านการถูกย่อยสลายได้ง่ายของแอลิแพติกเอสเตอร์กับสมบัติเชิงกลที่ดีของแอโรแมติกเอสเตอร์เข้าด้วยกัน ซึ่งอัตราส่วนของแอลิแพติกและแอโรแมติกเอสเตอร์ในโครงสร้างทางเคมีส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการย่อยสลายของโคพอลิเอสเตอร์ที่เตรียมได้ Olewnik และคณะ<sup>[12-13]</sup> ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมด้วยปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันจากแอล-แล็กติกแอซิดโอลิโกเมอร์ (OLLA) และบิส 2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (BHET) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของขูดเพ็ดที่ผ่านการใช้งานแล้ว (ภาพที่ 2.13) จากการปรับเปลี่ยนอัตราส่วน BHET ต่อ OLLA เป็น 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 โดยน้ำหนัก พบว่าโคพอลิเอสเตอร์ที่ได้มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วประมาณ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของโพลิเอสเตอร์ของพอลิแอล-แล็กติกแอซิดและพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เสถียรภาพทางความร้อนของโคพอลิเอสเตอร์ทุกอัตราส่วนล้วนมีค่าอยู่ระหว่างโพลิเอสเตอร์ทั้งสองชนิดด้วยเช่นกัน ทั้งนี้พฤติกรรมการเกิดผลึกของโคพอลิเอสเตอร์ขึ้นกับอัตราส่วนของ BHET ต่อ OLLA กล่าวคือโคพอลิเมอร์จาก 80:20 และ 70:30 BHET:OLLA สามารถเกิดผลึกได้ และมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกอยู่ที่ 215 และ 211 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แต่โคพอลิเมอร์ของ 60:40 และ 50:50 BHET:OLLA มีลักษณะเป็นอสัณฐาน จากการศึกษาความสามารถในการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโคพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าโคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนของ BHET ต่อ OLLA เป็น 50:50 สามารถสลายตัวได้เร็วที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากมีปริมาณส่วนที่เป็นแอล-แล็กติกแอซิดในสายโซ่โคพอลิเอสเตอร์มากกว่า ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแอลิแพติกเอสเตอร์จึงง่ายต่อการถูกย่อยสลายได้มากกว่าโครงสร้างที่เป็นแอโรแมติกเอสเตอร์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต



ภาพที่ 2.10 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด-พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคพอลิเอสเทอร์<sup>[12]</sup>

จากการศึกษาของ Li และคณะ<sup>[14]</sup> และ Gan และคณะ<sup>[15-16]</sup> ที่สังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมชนิดพอลิไตรเมทิลีนเทเรฟทาเลต/พอลิแอล-แล็กติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนแอดิเพต/พอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซนชัน พบว่าโครงสร้างทางเคมี สมบัติทางความร้อน พฤติกรรมการเกิดผลึกและความสามารถในการถูกย่อยสลายทางชีวภาพของโคพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นชนิดแอลิฟติกและเอโรเมติก ทั้งนี้เมื่อปริมาณแอลิฟติกในสายโซ่โคพอลิเมอร์มากขึ้นจะส่งผลให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิหลอมเหลวและพฤติกรรมการเกิดผลึกของโคพอลิเอสเทอร์ที่เตรียมได้มีค่าต่ำลง แต่โคพอลิเอสเทอร์ที่ได้จะมีความยืดหยุ่นมากกว่าและสามารถถูกย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่ายกว่า Zhao และคณะ<sup>[17]</sup> ศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิเอสเทอร์ชนิด PBA PBS หรือ PBAT ในปริมาณร้อยละ 5, 10, 15, 20 และ 25 โดยน้ำหนัก จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า การผสมพอลิเอสเทอร์ทั้ง PBA PBS หรือ PBAT กับพอลิแล็กติกแอซิดส่งผลให้ระยะยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) และความทนแรงกระแทกมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณพอลิเอสเทอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยระยะยืดตัว ณ จุดขาด มีค่าสูงสุด (มากกว่า 600%) ที่ปริมาณ PBAT ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และความทนแรงกระแทกมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ PBAT ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่า

พอลิเอสเตอร์ทั้งสามชนิดโดยเฉพาะ PBAT สามารถช่วยปรับปรุงความเหนียว (toughness) ของพอลิแล็กติกแอซิดได้ โดยพอลิเอสเตอร์ที่ผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์ผสมมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากผลการศึกษาทั้งหมดดังกล่าว การศึกษานี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาเทอร์โมเซตพลาสติกที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถย่อยสลายได้หลังการใช้งาน ในรูปแบบพรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ โดยใช้สารตั้งต้นพอลิบิวทิลีนแอดิเพตและสารตั้งต้นที่ได้จากการรีไซเคิลทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของขูดเพ็ดที่ผ่านการใช้งานแล้วและพอลิแล็กติกแอซิด ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกัน โดยมุ่งเน้นเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมระหว่างพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิดต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเตอร์ร่วมประเภทเทอร์โมเซตที่เตรียมได้



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดน้ำดื่มเพ็ตที่ใช้แล้ว
2. เม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด (Nature Works 4042D) Mn~74000 g/mol
3. เม็ดเรซินพอลิবিวิทิลีนแอติเพต Diol end-capped, CAS 25103-87 (Sigma-Aldrich) Mn~1000 g/mol
4. เอทิลีนไกลคอล (Carlo Erba) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade)
5. ซิงค์แอซิเตต (Ajax Finechem)
6. คลอโรฟอร์ม (Lab Scan) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade)
7. ไดคลอโรมีเทน (Lab Scan) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade)
8. เอทานอล (Lab Scan) เกรดสำหรับทางการค้า (Commercial grade)
9. เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ 94% (Sigma-Aldrich)
10. เฮกเซน (Lab Scan) เกรดสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade)
11. ไตเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 75% remainder water (Acros Organics)
12. Chloroform-D, D 99.8% (Cambridge Isotope Laboratories)
13. เตตระไฮโดรฟิวแรน (Lab Scan) เกรดสำหรับ HPLC (HPLC grade)

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ชุดเครื่องแก้วสำหรับการสังเคราะห์
  - 1.1 ขวดก้นกลมพร้อมฝาปิดเครื่องแก้วหัวสี่คอ ขนาด 600 มิลลิลิตร
  - 1.2 ขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร
  - 1.3 ขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 100 และ 250 มิลลิลิตร
  - 1.4 ชุดควบแน่น (Condenser)
  - 1.5 ข้อต่อ นำแก๊สไนโตรเจนและข้อต่อรูปตัววาย
2. เครื่องกวน (Heidolph) RZR 2102 control พร้อมใบพัดกวนสาร
3. เครื่องให้ความร้อนชนิดควบคุมอุณหภูมิและปรับความเร็วรอบในการกวนได้ (Hot plate)

4. แท่งกวนแม่เหล็ก
5. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
6. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven)

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance;  $^1\text{H-NMR}$ ) ยี่ห้อ Bruker Biospin รุ่น AVANCE 300 MHz Digital NMR Spectrometer
2. เจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatograph; GPC) ยี่ห้อ Waters รุ่น Water 600
3. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter; DSC) ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DSC822<sup>o</sup>
4. เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermo Gravimetric Analyzer; TGA) ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น TG/SDTA851<sup>o</sup>
5. ไดนามิกแมคคานิคอลแอนาไลเซอร์ (Dynamic Mechanical Analyzer; DMA) ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DMA861<sup>o</sup>

### 3.4 วิธีการทดลอง

#### 3.4.1 การเตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์

##### 3.4.1.1 ปฏิกริยาไกลโคลิซิสของขวดเพ็ด

1. ทำความสะอาดและตัดขวดน้ำดื่มเพ็ดที่ผ่านการใช้งานแล้วเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 3x3 มิลลิเมตร
2. บรรจุชิ้นส่วนของขวดเพ็ด ปริมาณ 200 กรัม และเอทิลีนไกลคอลลงในขวดก้นกลมซึ่งต่อกับชุดควบแน่นและข้อต่อนำเข้าแก๊สไนโตรเจน (ภาพที่ 3.1) โดยใช้อัตราส่วนของเพ็ดต่อเอทิลีนไกลคอลเป็น 1 ต่อ 2 โดยน้ำหนัก และใช้ซิงค์แอซิเตต (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของขวดเพ็ด) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ติดตั้งสำหรับปฏิกิริยาไกลโคไลซิส

3. ก่อนเริ่มปฏิกิริยาให้ดูดอากาศภายในระบบออกด้วยปั๊มสุญญากาศ จากนั้นปิดปั๊มสุญญากาศแล้วปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบผ่านท่อนำแก๊ส และให้ความร้อนกับของผสมที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนด้วยใบพัดตลอดเวลาด้วยความเร็วรอบ 350 รอบต่อนาที
4. หลังจากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสดำเนินไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (โดยเริ่มนับเวลาหลังพอลิเมอร์หลอมอย่างสมบูรณ์) จึงหยุดปฏิกิริยาโดยปิดเครื่องให้ความร้อนและแก๊สไนโตรเจน จากนั้นทำให้ระบบอยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยการเปิดปั๊มสุญญากาศ เพื่อกำจัดเอทิลีนไกลคอลที่เหลือออกจากผลิตภัณฑ์
5. เพลลิตภัณฑ์ที่ได้ลงในน้ำกลั่นร้อน (อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส) จากนั้นกรองตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นร้อนอีก 3 ครั้ง และนำตะกอนหรือส่วนที่ไม่ละลายนี้ไปอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. นำสารละลายที่ผ่านการกรองไปแช่ตู้เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างของแข็งที่ตกผลึกได้ในระหว่างการแช่เย็นด้วยน้ำกลั่นเย็นอีก 3 ครั้ง ก่อนนำไปอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  DSC และ TGA

#### 3.4.1.2 ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของเม็ดเรซินพอลิแล็กติกแอซิด

1. นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมโดยจิรัชญา ทวนทัย (ที่เรียกว่า upGlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุล ~ 4000 กรัม/โมลในรายการอ้างอิงหมายเลข 11) ไปผ่านกระบวนการทำให้สารบริสุทธิ์ (purification) โดยใช้ไดคอลลโร

มีเทนเป็นตัวทำละลายและใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการตกตะกอน จากนั้นนำไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  GPC DSC และ TGA

### 3.4.2 การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้

#### 3.4.2.1 การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของเพ็ด

- บรรจุผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของเพ็ด เฉพาะส่วนที่เป็นผลึกที่กรองได้หลังจากแช่เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปริมาณ 3 กรัม (ที่เตรียมตามขั้นตอน 3.4.1.1) พร้อมแท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลมสองคอขนาด 250 มิลลิลิตร (ภาพที่ 3.2)



ภาพที่ 3.2 อุปกรณ์ในการสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์

- ดูดอากาศภายในระบบออกด้วยปั๊มสุญญากาศ จากนั้นปิดปั๊มสุญญากาศแล้วปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบผ่านท่อ นำแก๊ส และให้ความร้อนแก่สาร พร้อมทั้งกวนสารตลอดเวลาด้วยความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที
- เมื่อสารหลอมจนหมดและระบบมีอุณหภูมิตามที่กำหนด (ตารางที่ 3.1) ให้เติมเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ด้วยอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของเพ็ดต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1:2 หรือ 1:2.5 โดยโมล

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันของผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์ของพีต

อัตราส่วนโดยโมลของ BHET:MAAH	อุณหภูมิ (°C)	เวลา(ชั่วโมง)
1:2	100	3
	120	3
1:2.5	100	1
		3
	120	1
		2
		3

- เมื่อปฏิกิริยาเมทาคริเลชันดำเนินไปครบตามเวลาที่กำหนด จึงหยุดปฏิกิริยาโดยปิดเครื่องให้ความร้อนและแก๊สไนโตรเจน จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (purification) ด้วยเฮกเซน เพื่อกำจัดเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่มากเกินไปออกจากผลิตภัณฑ์
- นำผลิตภัณฑ์หรือพรีเคอร์เซอร์ที่ได้ไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  DSC และ TGA

#### 3.4.2.2 การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์จากแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์

- บรรจุผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดหรือแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ (ที่เตรียมตามขั้นตอน 3.4.1.2) ปริมาณ 50 กรัม พร้อมแท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลมสองคอขนาด 250 มิลลิลิตร
- ดูดอากาศภายในระบบออกด้วยปั๊มสุญญากาศ จากนั้นปิดปั๊มสุญญากาศแล้วปล่อยให้แก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบผ่านท่อ นำแก๊ส และให้ความร้อนแก่สารที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนสารตลอดเวลาด้วยความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที

3. เมื่อสารหลอมจนหมดและระบบมีอุณหภูมิตามที่กำหนด ให้เติมเมทาคริลิก แอนไฮไดรด์ด้วยอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1:4 โดยโมล
4. หลังจากปฏิกิริยาเมทาคริเลชันดำเนินไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปิดแก๊สไนโตรเจนและทำให้ระบบอยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยการเปิดปั๊มสุญญากาศเป็นเวลาประมาณ 10 นาที เพื่อกำจัดเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่เหลือออกจากผลิตภัณฑ์
5. นำผลิตภัณฑ์หรือพรีเคอร์เซอร์ที่ได้ไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  GPC DSC และ TGA

#### 3.4.2.3 การสังเคราะห์พรีเคอร์เซอร์จากพอลิบิวทิลีนแอดิเพต

1. บรรจุเม็ดเรซินพอลิบิวทิลีนแอดิเพต ปริมาณ 5 กรัม พร้อมแท่งแม่เหล็กกวนสารลงในขวดก้นกลมสองคอขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ดูดอากาศภายในระบบออกด้วยปั๊มสุญญากาศ จากนั้นปิดปั๊มสุญญากาศแล้วปล่อยให้แก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบผ่านท่อ นำแก๊ส และให้ความร้อนแก่สารที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนสารตลอดเวลาด้วยความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที
3. เมื่อสารหลอมจนหมดและระบบมีอุณหภูมิตามที่กำหนด ให้เติมเมทาคริลิก แอนไฮไดรด์ด้วยอัตราส่วนของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1:2 หรือ 1:4 โดยโมล
4. หลังจากปฏิกิริยาเมทาคริเลชันดำเนินไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิแก่ระบบเป็น 140 องศาเซลเซียส จากนั้นปิดแก๊สไนโตรเจนและทำให้ระบบอยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยการเปิดปั๊มสุญญากาศ เพื่อกำจัดเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่เหลือออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งจากการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดหรือดึงเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่เหลือออกจากผลิตภัณฑ์ ควรใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง เนื่องจากหากใช้เวลาน้อยเกินไป จะส่งผลให้มีปริมาณเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์ค่อนข้างมาก ในขณะที่การใช้เวลาที่นานเกินไป จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโอกาสเกิดการเชื่อมขวางกลายเป็นโครงสร้างร่างแหได้

- นำผลิตภัณฑ์หรือพรีเคอร์เซอร์ที่ได้ไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  DSC และ TGA

### 3.4.3 การเชื่อมขวางพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิดที่เตรียมได้ด้วยความร้อน

- ผสมพรีเคอร์เซอร์และไดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปอบไล่คลอโรฟอร์มออกด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- นำสารที่เตรียมได้ไปบ่มด้วยความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 120 และ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเก็บตัวอย่างเมื่อครบเวลาตามที่กำหนด
- วิเคราะห์สมบัติของพรีเคอร์เซอร์ที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ และศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการบ่มพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิดด้วยเทคนิค DSC TGA และหาสัดส่วนเจล เพื่อนำไปใช้ในการบ่มพรีเคอร์เซอร์ผสมต่อไป

### 3.4.4 การเชื่อมขวางพรีเคอร์เซอร์ผสมด้วยความร้อน

- ผสมพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิดที่อัตราส่วนต่างๆ (0:100 25:75 50:50 75:25 100:0) และไดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก) เข้าด้วยกัน โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปอบไล่คลอโรฟอร์มออกด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- นำสารผสมไปบ่มด้วยความร้อนในตู้อบ ทั้งนี้ใช้อุณหภูมิและเวลาในการบ่มสัมพันธ์กับที่ศึกษาได้จากการทดลองในขั้นตอนที่ 3.4.3
- วิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางด้วยเทคนิค TGA และ DMA

### 3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

#### 3.4.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance; NMR)

ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ไกลโคไลซ์และพรีเคอร์เซอร์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ( $^1\text{H-NMR}$ ) โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์

แมกเนติกเรโซแนนซ์ รุ่น AVANCE 300 MHz Digital NMR Spectrometer (Bruker Biospin; AV-500) ที่ความถี่ 500 MHz

เตรียมสารละลายตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์โดยละลายสารตัวอย่างปริมาณ 5 - 15 มิลลิกรัม ใน Chloroform-d

### 3.4.5.2 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography; GPC)

วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Mw) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์และพรีเคอเซอร์ ด้วยเครื่องเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Waters รุ่น Water 600 ซึ่งใช้ตัวตรวจวัดเป็นค่าดัชนีหักเห และใช้พอลิสไตรีนมาตรฐานเป็นสารสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์โดยการละลายสารตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิกรัม ด้วยเตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran; THF) 5 มิลลิลิตร กรองสารละลายเพื่อกำจัดฝุ่นหรือสิ่งปนเปื้อนด้วยกระดาษกรองที่มีความละเอียด 45 ไมครอน จากนั้นฉีดสารตัวอย่างปริมาตร 50 ไมโครลิตร เข้าเครื่องเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี ซึ่งใช้เตตระไฮโดรฟิวแรนเป็นเฟสเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วในการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที คำนวณและประมวลผลจากโปรแกรม Empower โดยใช้เวลาในการทดสอบ 40 นาทีต่อตัวอย่าง

### 3.4.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry; DSC)

วิเคราะห์อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass Transition Temperature; T<sub>g</sub>) อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization Temperature; T<sub>c</sub>) อุณหภูมิการหลอมผลึก (Melting Temperature; T<sub>m</sub>) และอุณหภูมิการเกิดการเชื่อมขวาง (Curing Temperature; T<sub>cure</sub>) ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DSC822<sup>o</sup>

บรรจุสารตัวอย่างปริมาณ 5 - 10 มิลลิกรัมในแพนอะลูมิเนียม (Aluminum pan) ขนาด 40 ไมโครลิตร โดยกำหนดภาวะการทดสอบดังนี้ ให้เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วคงที่ 20 องศาเซลเซียสต่อนาทีจากอุณหภูมิเริ่มต้นที่ -60 องศาเซลเซียส ถึง 200 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้สารตัวอย่างหลอมจนหมด



จากนั้นลดอุณหภูมิไปที่ -60 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 5 นาที แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 200 องศาเซลเซียสอีกครั้ง ด้วยอัตราเร็ว 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน

#### 3.4.5.4 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก แอานาลิซิส (Thermo Gravimetric Analysis; TGA)

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับสารตั้งต้นด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น TG/SDTA851<sup>o</sup> โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิในการทดสอบ

บรรจุสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ประมาณ 8 - 10 มิลลิกรัม ลงในเบ้าหลอมอะลูมินา (Alumina crucible) โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างระหว่างอุณหภูมิ 50 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และทดสอบภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน

#### 3.4.5.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคไดนามิกแมคคานิคอลแอานาลิซิส (Dynamic Mechanical Analysis; DMA)

วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ด้วยเครื่องไดนามิกแมคคานิคอลแอนาไลเซอร์ (Dynamic Mechanical Analyzer; DMA) ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DMA861<sup>o</sup>

เตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ให้มีขนาดประมาณ 5x5 มิลลิเมตร และหนาไม่เกิน 3 มิลลิเมตร โดยให้แรงแบบเฉือน (Shear) ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบอยู่ระหว่าง 0 ถึง 200 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ในการทดสอบจะทำการให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที และทดสอบด้วยความถี่ 0.1, 1, 10 และ 100 Hz

#### 3.4.5.6 สัดส่วนเจล (Gel Fraction)

วิเคราะห์ปริมาณโครงสร้างร่างแหของพอลิเมอร์เชื่อมขวางด้วยการติดตามสัดส่วนเจล โดยนำชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการบ่มด้วยความร้อนแล้วแช่ในคลอโรฟอร์ม แล้วตรวจสอบน้ำหนักของชิ้นตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปหลังแช่ในตัวทำละลายเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งสามารถคำนวณได้ด้วยสมการที่ 3.1

$$\text{สัดส่วนเจล (Gel fraction)} = \frac{W_g}{W_0} \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

โดยที่

$W_0$  คือ น้ำหนักแห้งของพรีเคอเซอร์ก่อนแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)

$W_g$  คือ น้ำหนักแห้งของพรีเคอเซอร์หลังแช่ในคลอโรฟอร์ม (กรัม)

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### 4.1 พรีเคอร์เซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพีดี

##### 4.1.1 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีดีที่ใช้แล้ว

จากงานวิจัยเรื่องการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลตจากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตและพอลิแล็กติกแอซิด<sup>[18]</sup> ซึ่งศึกษาปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของขวดพีดีที่ใช้แล้วด้วยเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส และใช้ซิงค์แอซีเตต (1% โดยน้ำหนักของพีดี) เป็นสารเร่งปฏิกิริยา โดยมีการปรับเปลี่ยนปริมาณพีดีต่อเอทิลีนไกลคอล (1:0.5 ถึง 1:5 โดยน้ำหนัก) และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (30 ถึง 180 นาที) พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีดีที่ใช้แล้ว สามารถแยกได้เป็น 2 ส่วน ประกอบด้วยตะกอนที่ได้จากการล้างผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาด้วยน้ำร้อนคือ fraction A และส่วนที่ละลายได้ในน้ำร้อนแต่ตกตะกอนเป็นผลึกหลังจากแช่เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมงคือ fraction B ผลการศึกษาในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสมีผลต่อสัดส่วนของ fraction A และ fraction B ที่ได้ โดยเมื่อใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลมากกว่า 2 เท่า พบว่าสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มี fraction B มากกว่าร้อยละ 70 ทั้งนี้ในกรณีที่ใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลลดลงจาก 5 เท่า เป็น 2 เท่า พบว่าสัดส่วนของ fraction B มีการลดลงเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อลดปริมาณเอทิลีนไกลคอลลงเหลือน้อยกว่า 1 เท่า กลับพบว่าปริมาณของ fraction B มีค่าลดลงเหลือเพียงร้อยละ 10-20 เท่านั้น และจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ fraction A และ fraction B ด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR พบว่า fraction A มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับโพลิโกลิเมอร์ของบิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (BHET) ในขณะที่ fraction B มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับ BHET มอนอเมอร์

ดังนั้นในการศึกษานี้จึงสนใจเตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพีดี โดยการนำขวดพีดีที่ผ่านการใช้งานแล้วมาทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพีดีต่อเอทิลีนไกลคอลเป็น 1:2 โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส 3 ชั่วโมง และใช้ซิงค์แอซีเตต (1% โดยน้ำหนักของพีดี) เป็นสารเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้สัดส่วนของ fraction B ที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับ BHET มอนอเมอร์ในปริมาณมาก เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการเตรียมเป็นพรีเคอร์เซอร์ต่อไป

ตารางที่ 4.1 % yield ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลต์จากขวดพีอีทีที่ใช้แล้ว (กรัม) ที่รายงานในเอกสารอ้างอิงหมายเลข 18

อัตราส่วน PET:EG (wt/wt)	Fraction	% yield ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ (นาที่)		
		180	90	30
1:5	A	12	11	
	B	88	89	
1:2	A		29	21
	B		71	79
1:1	A	79		
	B	21		
1:0.5	A	90		
	B	10		

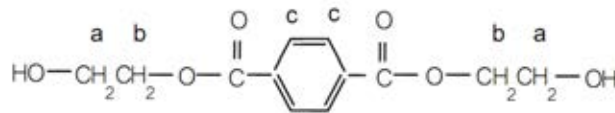
$^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่าง BHET ทางการค้ากับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลต์ fraction B ที่เตรียมได้ (ภาพที่ 4.1) แสดงถึงลักษณะที่คล้ายกันระหว่างสารทั้งสอง ทั้งนี้พบโปรตอน  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^a$ ) และ  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^b$ ) ปรากฏที่ตำแหน่ง  $\sim 3.97$  และ  $\sim 4.48$  ppm ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากหมู่เมทิลีนของเอทิลีนไกลคอลที่เกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลของเทรฟแทลิกแอซิด และโปรตอน  $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{O}$  ( $\text{H}^c$ ) ของวงแหวนเบนซีนที่ตำแหน่ง  $\sim 8.10$  ppm

เมื่อคำนวณความยาวหน่วยซ้ำ (Degree of polymerization; DP) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลต์ที่เตรียมได้ด้วยสมการที่ 4.1 ซึ่งแสดงถึงอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนภายในสายโซ่ (โปรตอนในวงแหวนเบนซีน ( $\text{H}^c$ )) กับโปรตอนที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ทั้งสองข้าง (หมู่เมทิลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{H}^a$ ) หรือที่ต่อกับหมู่คาร์บอนิล ( $\text{H}^b$ )) และคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ( $M_n$ ) ด้วยสมการที่ 4.2

$$DP = \frac{H^c}{H^a} \quad \text{หรือ} \quad \frac{H^c}{H^b} \quad (\text{สมการที่ 4.1})$$

$$Mn \text{ (g/mol)} = 192(DP) + 62 \quad (\text{สมการที่ 4.2})$$

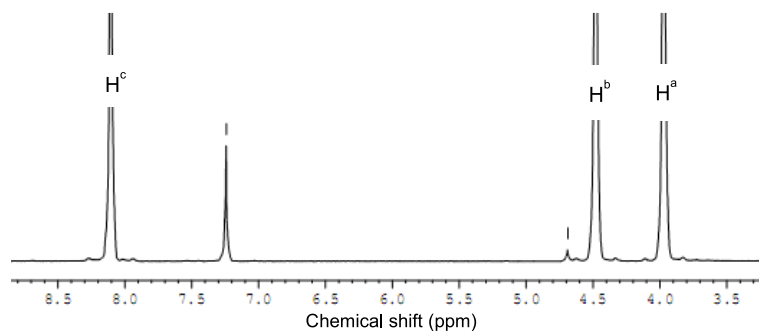
พบว่า DP และ Mn มีค่า ~ 1 และ ~ 254 กรัม/โมล ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่า fraction B ที่เตรียมได้ มีโครงสร้างเป็น BHET โดยสามารถเตรียมได้เป็นร้อยละ 70 ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตใช้แล้วทั้งหมด



(ก)



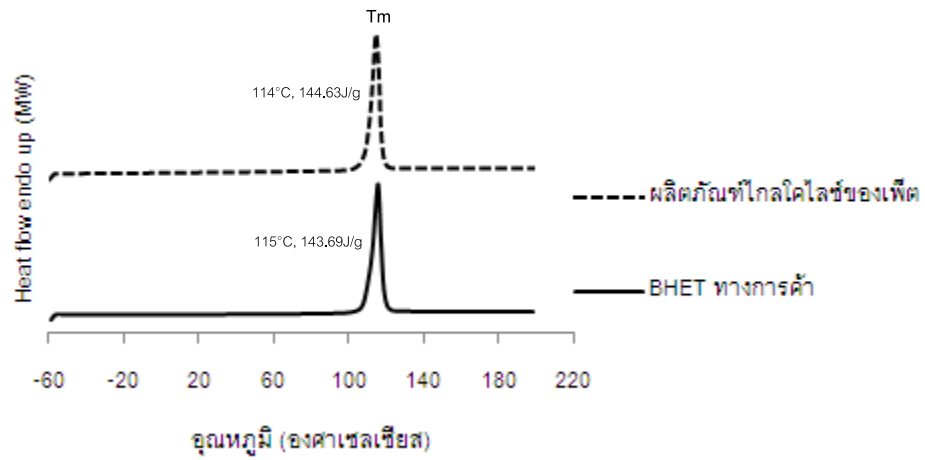
(ข)



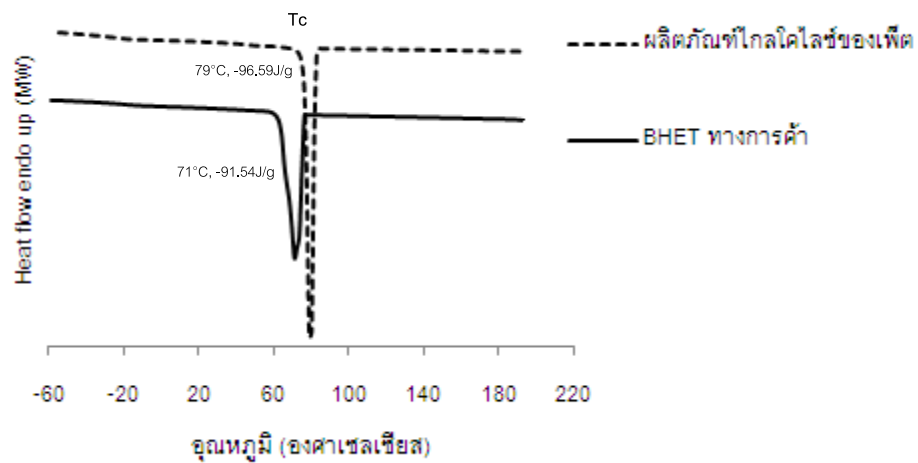
ภาพที่ 4.1  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของ BHET ทางการค้า (ก) และผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซ์จากขวดเพ็ตที่ใช้แล้ว (fraction B) (ข)

DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ fraction B เปรียบเทียบกับ BHET ทางการค้าแสดงในภาพที่ 4.2 จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ภาพที่ 4.2 (ก)) พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพีตส์ดังกล่าว มีอุณหภูมิการหลอมผลึก (T<sub>m</sub>) ประมาณ 114 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ T<sub>m</sub> ที่พบใน BHET ทางการค้า คือที่อุณหภูมิประมาณ 115 องศาเซลเซียส ในขั้นตอนการลดอุณหภูมิ (ภาพที่ 4.2 (ข)) พบพีคการคายความร้อนทั้งในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์และ BHET ทางการค้าในช่วง 70 - 85 และ 60 - 76 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึก และจากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ภาพที่ 4.2 (ค)) พบช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึกในตัวอย่างทั้งสองอยู่ในช่วงใกล้เคียงกันคือประมาณ 90 - 100 องศาเซลเซียส และยังพบว่าอุณหภูมิการหลอมผลึกของตัวอย่างทั้งสองมีค่าประมาณ 113 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีตส์ที่ใช้แล้ว fraction B มีองค์ประกอบและสมบัติทางความร้อนใกล้เคียงกับ BHET ทางการค้า จากข้อมูลทั้งหมดดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไกลโคลิซิสขวดพีตส์ด้วยเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพีตส์ต่อเอทิลีนไกลคอล เป็น 1:2 โดยน้ำหนัก ในการศึกษาให้ผลค่อนข้างใกล้เคียงกับที่รายงานในเอกสารอ้างอิงหมายเลข 18 แม้ว่าจะเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นขวดพีตส์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคลิซิสจากที่งานวิจัยดังกล่าวเคยใช้ 30 กรัมเป็น 200 กรัมก็ตาม รวมทั้งความแตกต่างในส่วนขมของมวลโมเลกุลของพีตส์และส่วนผสมสารเติมแต่งต่างๆ ที่อยู่ในขวดพีตส์เหล่านั้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ล้วนส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาทั้งสิ้น

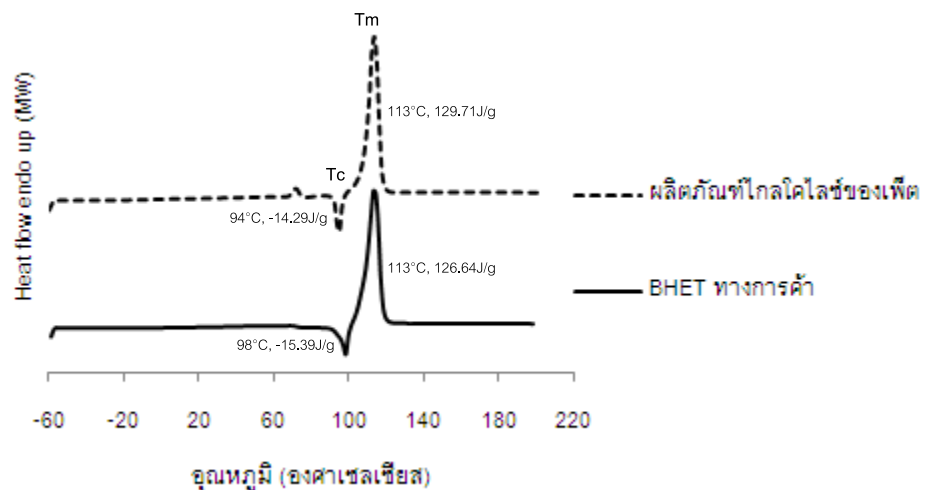
(ก)



(ข)



(ค)



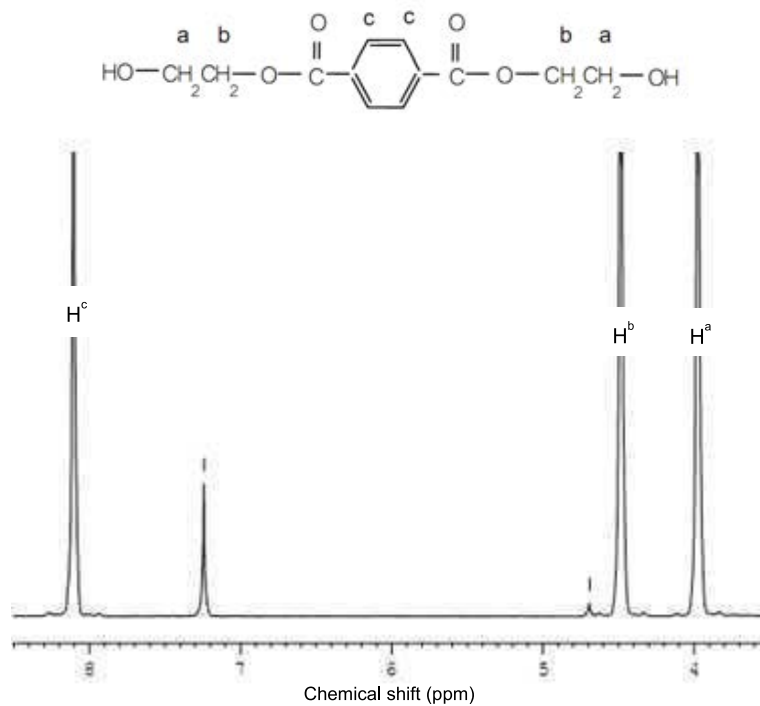
ภาพที่ 4.2 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ก) การลดอุณหภูมิ (ข) และการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ค) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขวดพีอีทีที่ใช้แล้ว (fraction B) เปรียบเทียบกับ BHET ทางการค้า

#### 4.1.2 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ BHET พรีเคอเซอร์

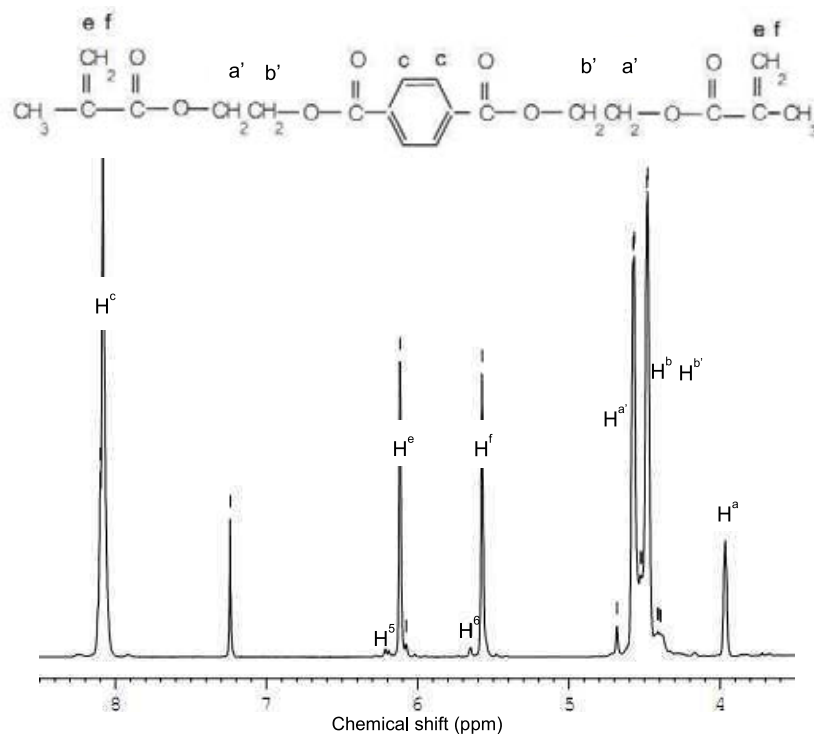
เมื่อพิจารณา  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่างผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ fraction B หรือ BHET ก่อนปฏิกิริยาเมทาคริเลชันกับหลังปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.3) พบว่าสัญญาณโปรตอน ในช่วง 4.4 - 4.6 ppm เปลี่ยนแปลงไปหลังเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน กล่าวคือสัญญาณเมทิลีนโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^a$ ) ที่ตำแหน่ง  $\sim 3.97$  ppm มีค่าลดลง และเกิดสัญญาณโปรตอนใหม่ที่ตำแหน่ง  $\sim 4.57$  ppm ทั้งนี้เชื่อว่าสัญญาณ  $\text{H}^a$  ที่ลดลงเป็นผลจากบางส่วนถูกเปลี่ยนไปเป็นสัญญาณโปรตอน  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^b$ ) ที่ตำแหน่ง  $\sim 4.57$  ppm นั่นเอง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงสัญญาณโปรตอนที่เกิดขึ้นดังกล่าวแสดงถึงการที่หมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ BHET ถูกแทนที่ด้วยพันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลตที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง BHET และเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ ในกรณี  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^b$ ) ซึ่งเป็นเมทิลีนโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิลของ BHET ที่ตำแหน่ง  $\sim 4.48$  ppm ก็เชื่อว่ามีบางส่วนถูกเปลี่ยนไปเป็น  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^b$ ) เช่นเดียวกัน ซึ่งเมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีในภาพที่ 4.3 (ข) จะเห็นว่าเมทิลีนโปรตอน  $\text{H}^b$  ได้รับอิทธิพลของหมู่เมทาคริเลตที่เกิดขึ้นน้อยมากเนื่องจากอยู่ห่างจากโปรตอนดังกล่าวมากกว่า 3 พันธะ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้จึงไม่ก่อให้เกิดความแตกต่างของ chemical shift ระหว่าง  $\text{H}^b$  และ  $\text{H}^b$  ดังนั้นจึงพบว่าสัญญาณโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิลของ BHET ก่อนทำปฏิกิริยา นอกจากนั้นในพรีเคอเซอร์ยังปรากฏสัญญาณโปรตอนใหม่ในช่วง 5.5 - 6.3 ppm ที่ตำแหน่ง  $\sim 6.21 \sim 6.11 \sim 5.65$  และ  $\sim 5.57$  ppm ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าเป็นเมทิลีนโปรตอนของหมู่เมทาคริเลตที่ปลายสายโซ่ในโครงสร้างของ BHET พรีเคอเซอร์ ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ ) เมทิลีนโปรตอนในเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยา ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOC}=\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ) หรือเมทิลีนโปรตอนในเมทาคริลิกแอซิดที่เป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยา ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOH}$ ) (ภาพที่ 4.4) ดังนั้นเพื่อพิสูจน์ที่มาของสัญญาณโปรตอนดังกล่าว จึงวิเคราะห์จาก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ BHET พรีเคอเซอร์ในภาวะปกติกับกรณีที่มีการเติมเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) หรือเมทาคริลิกแอซิด (MA) เพิ่มเข้าไป



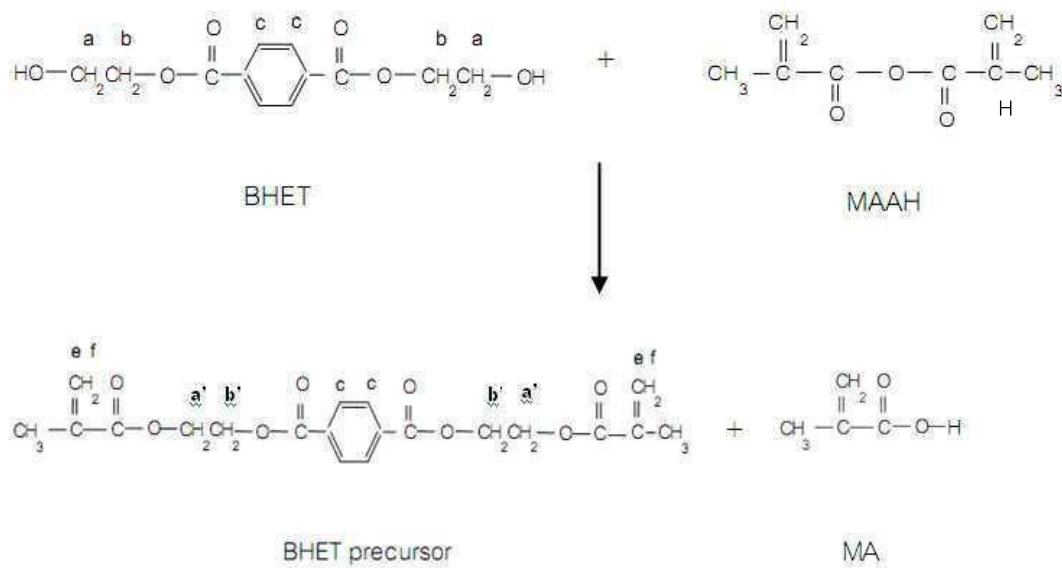
(ก)



(ข)



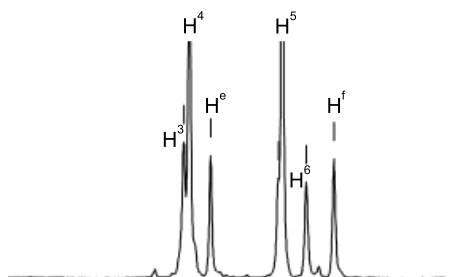
ภาพที่ 4.3 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดเพ็ตที่ใช้แล้ว (BHET) ก่อน (ก) และหลัง (ข) ปฏิริยาเมทาคริเลชัน



ภาพที่ 4.4 ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวด PET ที่ใช้แล้ว (BHET) กับ เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ และโครงสร้างทางเคมีของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้

การเติม MAAH ส่งผลให้สัญญาณ  $\text{H}^3$   $\text{H}^4$   $\text{H}^5$  และ  $\text{H}^6$  ที่ตำแหน่ง ~ 6.23 ~ 6.20 ~ 5.80 และ ~ 5.69 ppm มีความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน (ภาพที่ 4.5 (ก)) และเมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ MAAH อิสระ (ภาพที่ 4.5 (ข)) ที่ปรากฏสัญญาณเมทิลีนโปรตอนตำแหน่ง ~ 6.23 ~ 6.20 ~ 5.80 และ ~ 5.69 ppm เช่นเดียวกัน ทำให้เชื่อว่าตำแหน่งดังกล่าวแสดงถึงเมทิลีนโปรตอนของ MAAH ส่วนในกรณีที่เติมด้วย MA (ภาพที่ 4.5 (ค)) สัญญาณ  $\text{H}^1$  และ  $\text{H}^2$  ที่ตำแหน่ง ~ 6.21 และ ~ 5.65 ppm มีความเข้มของพีคเพิ่มขึ้น แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณโปรตอน  $\text{H}^3$  และ  $\text{H}^4$  ที่ตำแหน่ง ~ 6.11 และ ~ 5.57 ppm จึงทำให้เชื่อว่าสัญญาณ  $\text{H}^1$  และ  $\text{H}^2$  ที่ปรากฏในตำแหน่งดังกล่าวแสดงถึงเมทิลีนโปรตอนของ MA ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสัญญาณ  $\text{H}^3$  และ  $\text{H}^4$  ที่ตำแหน่ง ~ 6.11 และ ~ 5.57 ppm คือเมทิลีนโปรตอนของหมู่เมทาคริเลต ปลายสายโซ่ในโครงสร้างของ BHET พรีเคอร์เซอร์ ส่วน  $\text{H}^1$  และ  $\text{H}^2$  ที่ตำแหน่ง ~ 6.21 และ ~ 5.65 ppm คือเมทิลีนโปรตอนของ MA ที่เป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยาแล้วกำจัดออกไม่หมด

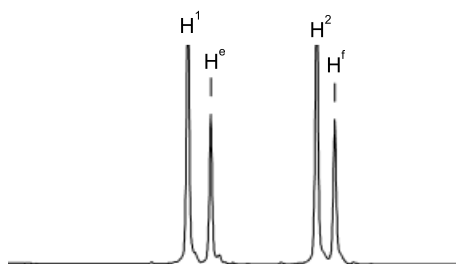
(ก) BHET ฟรีเคอเซอร์ ที่เติม MAAH



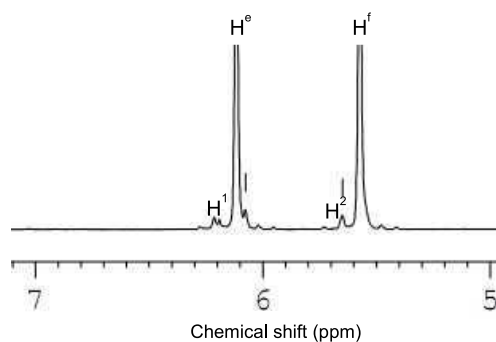
(ข) MAAH อิสระ



(ค) BHET ฟรีเคอเซอร์ ที่เติม MA



(ง) BHET ฟรีเคอเซอร์



ภาพที่ 4.5  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมในช่วง 5.0 ถึง 7.0 ppm ของ BHET ฟรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MAAH (ก) ของ MAAH อิสระ (ข) ของ BHET ฟรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MA (ค) และของ BHET ฟรีเคอเซอร์ (ง)

ข้อมูลจาก  $^1\text{H-NMR}$  สามารถใช้คำนวณหาประสิทธิภาพของการเตรียมพรีเคอร์เซอร์หรือประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันได้ โดยพิจารณาจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ BHET ที่ลดลงหลังทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ด้วยสมการที่ 4.3 หรืออาจพิจารณาจากปริมาณเมทิลีนโปรตอน ( $\text{H}^e$  และ  $\text{H}^f$ ) ที่เกิดขึ้นใหม่ใน BHET พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ด้วยสมการที่ 4.4

$$\%DS = \frac{[(\text{H}^a)_{\text{before}} - (\text{H}^a)_{\text{after}}]}{(\text{H}^a)_{\text{before}}} \cdot 100 \quad (\text{สมการที่ 4.3})$$

$$DB = \frac{(\text{H}^e + \text{H}^f) / 2}{\text{H}^c / 4} \quad (\text{สมการที่ 4.4})$$

โดยที่

DS คือระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลใน BHET (Degree of substitution)

DB คือจำนวนโมลของพันธะคู่ที่พบในโครงสร้างของ BHET พรีเคอร์เซอร์ 1 โมล (Double bond content)

$\text{H}^a$  คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน

$\text{H}^c$  คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนในวงแหวนเบนซีน  $\text{O}=\text{C}(\text{CH})_4\text{C}=\text{O}$  ของพรีเคอร์เซอร์

$\text{H}^e, \text{H}^f$  คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ของพรีเคอร์เซอร์

ข้อมูลในตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเมทาคริเลชันมีผลต่อประสิทธิภาพในการเตรียม BHET พรีเคอร์เซอร์ให้มีโครงสร้างที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ เมื่อทดลองปรับเปลี่ยน อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนโดยโมลของ BHET ต่อ MAAH พบว่าอัตราส่วน BHET:MAAH เป็น 1:2 นั้นไม่เหมาะสำหรับเตรียมพรีเคอร์เซอร์ โดยในกรณีที่เตรียมที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปเพียงแค่ 2 ชั่วโมง สารมีลักษณะหนืดข้นมากขึ้นเรื่อยๆ จนกลายเป็นเจล ซึ่งเชื่อว่าการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา จึงไม่สามารถกวนสารหรือทำปฏิกิริยาต่อได้ ดังนั้นจึงได้ทดลองปรับลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเหลือเพียง 100 องศาเซลเซียส ที่เวลา 3 ชั่วโมง พบว่าพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยามีลักษณะเป็นของเหลว แต่เมื่อนำไปอบในขั้นตอนสุดท้ายพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้กลายเป็นของแข็ง Helminen และคณะ<sup>[9]</sup> ศึกษาอิทธิพลของ

MAAH ต่อการทำปฏิกิริยามะทาคริเลชันของแล็กติกแอซิดโพลิโกลิเมอร์ พบว่า MAAH จะทำหน้าที่เป็น diluent ส่งผลให้โพลิโกลิเมอร์หลอมเหลวมีความหนืดลดลง จึงสามารถช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากโอกาสที่ MAAH จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างมีเพิ่มขึ้น ดังนั้นในการศึกษานี้จึงทดลองปรับอัตราส่วนโดยโมลของ BHET:MAAH เป็น 1:2.5 ซึ่งพบว่าปริมาณ MAAH ที่มากขึ้นนี้ทำให้สามารถเตรียมพรีเคอร์เซอร์ได้ โดยเมื่อปรับเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จะส่งผลให้พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้มี %DS และค่า DB เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพในการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ BHET ด้วยหมู่เมทาคริเลตที่สูงขึ้นนั่นเอง อย่างไรก็ตามการเตรียมพรีเคอร์เซอร์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อาจเป็นภาวะที่ไม่เหมาะสม เนื่องจากพบว่า แม้พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยามีลักษณะเป็นของเหลวแต่เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ขึ้นหลังจากนำไปอบในขั้นตอนสุดท้าย บางส่วนจึงกลายเป็นของแข็ง ซึ่ง %DS และค่า DB ที่แสดงในตารางวิเคราะห์มาจากระดับเฉพาะส่วนที่เป็นของเหลวเท่านั้น

**ตารางที่ 4.2** ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) ปริมาณของพันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลต (DB) ที่พบในโครงสร้างและลักษณะทางกายภาพของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์ของเพ็ด (BHET)

ภาวะในการทำปฏิกิริยา			%DS	DB content (mol/chain)	ลักษณะทางกายภาพ
อัตราส่วนโดยโมลของ BHET:MAAH	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)			
1:2	100	3	N/A	N/A	เจล
	120	3	N/A	N/A	ของแข็ง
1:2.5	100	1	44.06	0.47	ของเหลว
		3	52.12	0.68	ของเหลว
	120	1	57.39	0.76	ของเหลว
		2	73.83	0.78	ของเหลว
		3	98.31	1.40	ของแข็ง
		2	79.48	1.22	ของเหลว

\*เพิ่มปริมาณสารตั้งต้นผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์ของเพ็ด (BHET) เป็น 30 กรัม

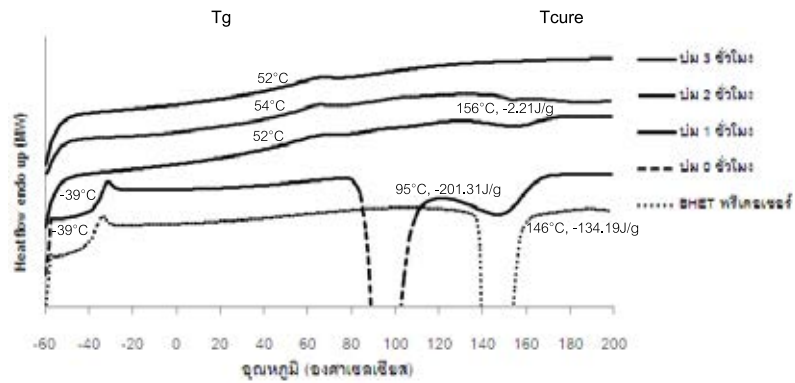
จาก %DS ค่า DB และลักษณะทางกายภาพของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ที่ภาวะต่างๆ จึงกล่าวได้ว่าภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ BHET:MAAH เป็น 1:2.5 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการเตรียม BHET พรีเคอร์เซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้สำหรับในการศึกษานี้ ทั้งนี้เมื่อทดลองเตรียม BHET พรีเคอร์เซอร์ด้วยภาวะดังกล่าวอีกครั้ง แต่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น BHET จาก 3 กรัมเป็น 30 กรัม พบว่าประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันไม่ได้ด้อยลง กล่าวคือพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้มี %DS และค่า DB เป็น 79.48% และ 1.22 ตามลำดับ ซึ่ง BHET พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ดังกล่าวจะถูกนำไปใช้ในการศึกษาความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของพรีเคอร์เซอร์ต่อไป

#### 4.1.3 ความสามารถในการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของ BHET พรีเคอร์เซอร์

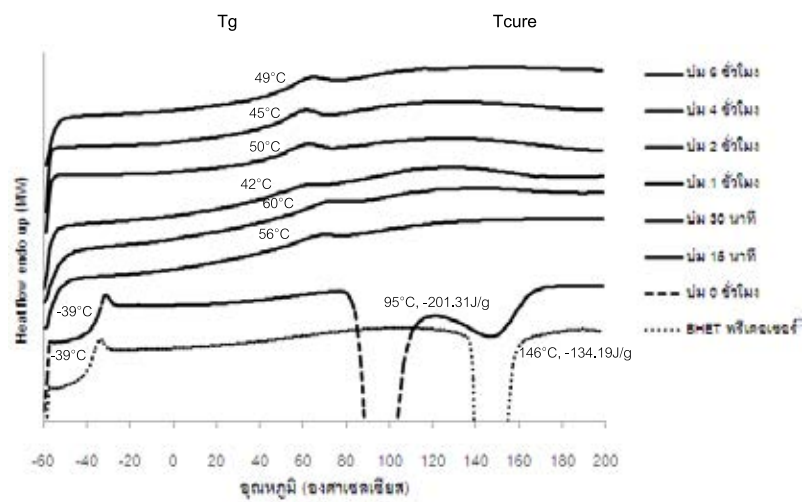
จากการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่ไม่เติม DBPO เปรียบเทียบกับของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่ผสมสารริเริ่มปฏิกิริยา DBPO (ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก) ที่ผ่านการบ่มด้วยอุณหภูมิและเวลาต่างๆ DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่ไม่ผ่านการบ่มในตู้อบมาก่อนมีพีคการคายความร้อนปรากฏขึ้นในพรีเคอร์เซอร์ ทั้งที่เติมและไม่เติมสารริเริ่มปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.6) ซึ่งแสดงว่าพันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลตที่ปลายสายโซ่ในโครงสร้างของ BHET พรีเคอร์เซอร์เกิดการแตกตัวแล้วเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ขึ้นในระหว่างการทดสอบ จึงยืนยันได้ว่า BHET พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยความร้อน นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าการเติม DBPO ส่งผลให้ปฏิกิริยาการบ่มเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำลงกว่า 50 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาผลของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่ผสม DBPO และผ่านการบ่มมาแล้ว พบว่าภาวะที่ใช้บ่มสารตัวอย่างดังกล่าวส่งผลให้เกิดการบ่มในสารตัวอย่างขึ้นจริง ดังนั้นจึงมีสมบัติทางความร้อนแตกต่างจากสารตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบ่มในตู้อบอย่างเห็นได้ชัด กล่าวคืออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ( $T_g$ ) ของ BHET พรีเคอร์เซอร์หลังบ่มมีค่าระหว่าง 42 ถึง 60 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงขึ้นมาเมื่อเทียบกับค่า -39 องศาเซลเซียสของสารตัวอย่างก่อนบ่ม นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นว่าพีคการคายความร้อนในสารตัวอย่างที่ผ่านการบ่มมีขนาดเล็กลงสัมพันธ์กับภาวะที่ใช้บ่ม โดย BHET พรีเคอร์เซอร์ซึ่งผ่านการบ่มที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.6 (ก)) ยังคงปรากฏพีคดังกล่าวในช่วงอุณหภูมิ 140 - 170 องศาเซลเซียส ในขณะที่ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่บ่มด้วยอุณหภูมิ 120 และ 140 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.6 (ข-ค)) ไม่สังเกตเห็นพีคดังกล่าวหลังการบ่มเพียงแค่ 15 - 30 นาที

เท่านั้น ทั้งนี้จึงกล่าวได้ว่า BHET พรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้สามารถบ่มโดยใช้ DBPO เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาและเวลาที่เหมาะสมสำหรับการบ่มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อาจจะต้องใช้เวลามากกว่า 1 ชั่วโมง เพื่อที่จะทำให้พันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลตในโครงสร้างของ BHET พรีเคอเซอร์สามารถเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระแล้วเกิดพันธะเชื่อมขวางกันได้อย่างสมบูรณ์ทั้งหมด ในขณะที่การบ่มที่อุณหภูมิ 120 และ 140 องศาเซลเซียส เวลาที่เหมาะสมอาจอยู่ในช่วง 15 - 30 นาทีเท่านั้น

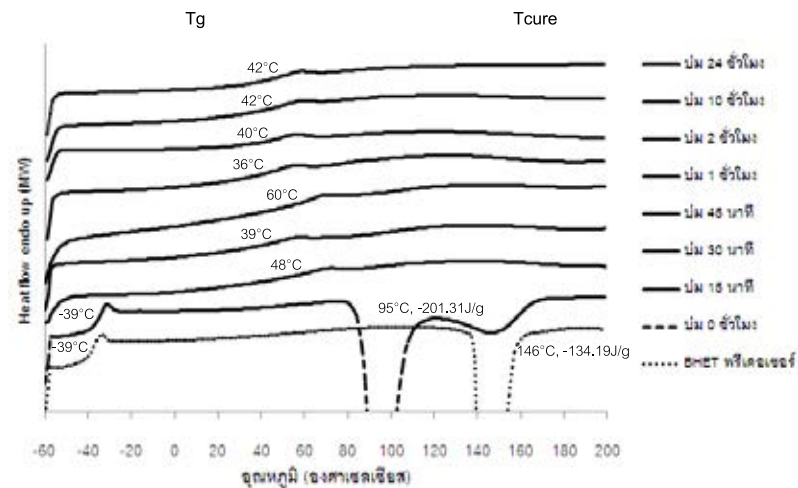
(ก)



(ข)



(ค)



ภาพที่ 4.6 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ BHET ฟรีโคเคเซอร์ (ไม่เติม DBPO) เปรียบเทียบกับ BHET ฟรีโคเคเซอร์ (ที่ผสมด้วย DBPO 2%wt) ที่บ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 (ก) 120 (ข) และ 140 องศาเซลเซียส (ค) เป็นเวลาต่างๆ

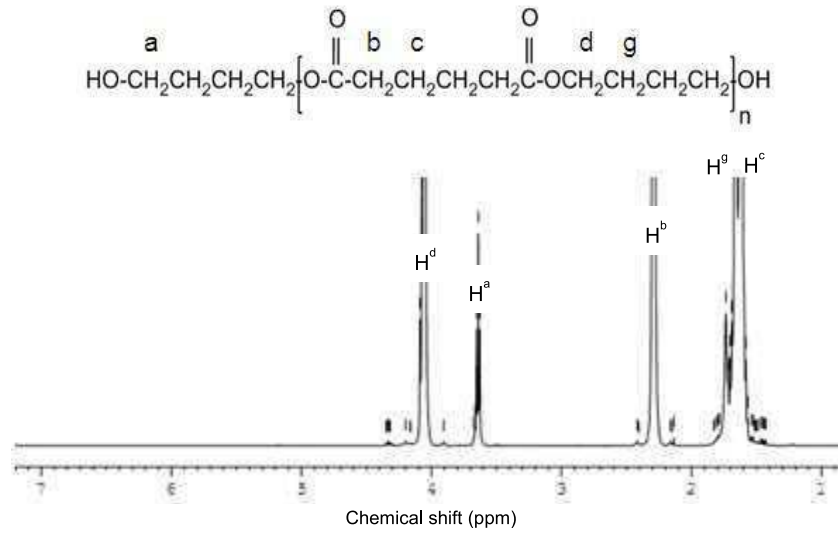


## 4.2 ฟรีเคอเซอร์จากพอลิบิวทิลีนแอดิเพต

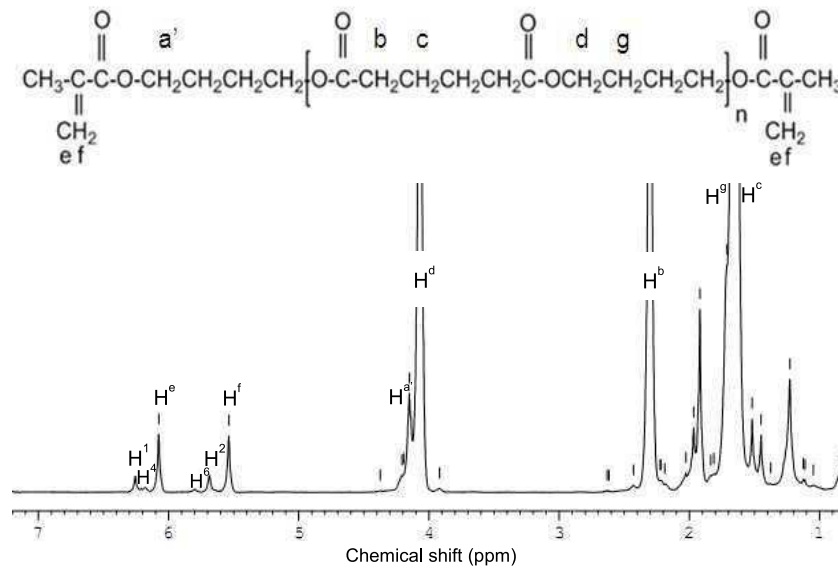
### 4.2.1 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติของพอลิบิวทิลีนแอดิเพตฟรีเคอเซอร์

$^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ PBA ทางการค้าเปรียบเทียบกับระหว่างก่อนและหลังปฏิกิริยาเมทาคริเลชันแสดงในภาพที่ 4.7 โปรตอนของหมู่เมทิลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^a$ ) ที่พบใน PBA ทางการค้า (ภาพที่ 4.7 (ก)) ปรากฏที่ตำแหน่ง  $\sim 3.65$  ppm ในขณะที่เมทิลีนโปรตอนในตำแหน่ง  $\text{H}^b$   $\text{H}^c$   $\text{H}^d$  และ  $\text{H}^e$  ของสายโซ่ PBA ปรากฏที่ตำแหน่ง  $\sim 2.30 \sim 1.63 \sim 4.06$  และ  $\sim 1.68$  ppm ตามลำดับ เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ (ภาพที่ 4.7 (ข)) พบว่าสัญญาณโปรตอนที่ปรากฏในช่วง 3.6 - 4.2 ppm และ 5.5 - 6.4 ppm มีความแตกต่างจากของ PBA อย่างชัดเจน โดยไม่พบสัญญาณโปรตอนของ  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^a$ ) ที่ตำแหน่ง  $\sim 3.65$  ppm แต่พบสัญญาณโปรตอนใหม่ที่ตำแหน่ง  $\sim 4.14$  ppm ซึ่งมีพื้นที่ใต้พีคหรือปริมาณใกล้เคียงกับสัญญาณโปรตอน  $\text{H}^a$  ที่หายไป จึงเชื่อว่าโปรตอนตำแหน่งดังกล่าวคือ  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ( $\text{H}^1$ ) ที่แสดงถึงการที่หมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ของ PBA ถูกแทนที่ด้วยพันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลตจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PBA และเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ สำหรับสเปกตรัมในช่วง 5.5 - 6.4 ppm พบสัญญาณโปรตอนใหม่ปรากฏที่ตำแหน่ง  $\sim 6.25$  ( $\text{H}^1$ )  $\sim 6.18$  ( $\text{H}^4$ )  $\sim 6.07$  ( $\text{H}^e$ )  $\sim 5.80$  ( $\text{H}^6$ )  $\sim 5.64$  ( $\text{H}^2$ ) และ  $\sim 5.53$  ( $\text{H}^f$ ) ppm ในการศึกษาได้พิสูจน์ทราบที่มาของโปรตอนดังกล่าวจาก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ PBA ฟรีเคอเซอร์ในภาวะที่มีการเติมเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) และ/หรือเมทาคริลิกแอซิด (MA) เพิ่มเข้าไป (ภาพที่ 4.8 (ก-ค)) เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติม (ภาพที่ 4.8 (ง)) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสัญญาณ  $\text{H}^e$  และ  $\text{H}^f$  ที่ตำแหน่ง  $\sim 6.07$  และ  $\sim 5.53$  ppm คือ  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{OC}=\text{O}$  ซึ่งเป็นเมทิลีนโปรตอนของหมู่เมทาคริเลตที่ปลายสายโซ่ของ PBA ฟรีเคอเซอร์ เนื่องจากสังเกตได้ชัดเจนจากภาพที่ 4.8 (ก-ค) ว่าการเติม MA และ/หรือ MAAH ส่งผลให้สัญญาณในสองตำแหน่งดังกล่าวมีความเข้มข้นน้อยมากเพื่อเทียบกับตำแหน่งอื่นๆ ที่เป็นผลของ MA และ MAAH อีกทั้งยังสรุปได้ว่าสัญญาณ  $\text{H}^1$  และ  $\text{H}^2$  ที่ตำแหน่ง  $\sim 6.25$  และ  $\sim 5.64$  ppm คือ  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOH}$  ซึ่งเป็นเมทิลีนโปรตอนของ MA ที่เป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยาแล้วกำจัดออกไม่หมด และสัญญาณ  $\text{H}^4$  และ  $\text{H}^6$  ที่ตำแหน่ง  $\sim 6.18$  และ  $\sim 5.80$  ppm คือ  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OOC}=\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  ซึ่งเป็นเมทิลีนโปรตอนของ MAAH ที่หลงเหลืออยู่

(ก)

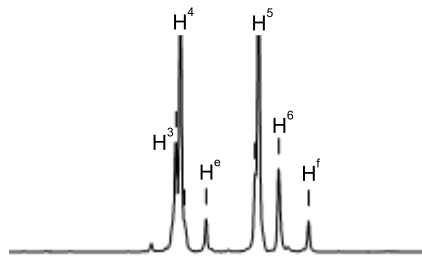


(ข)

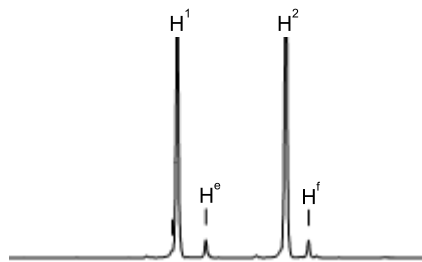


ภาพที่ 4.7 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนแอดิเพต (PBA) ก่อน (ก) และหลัง (ข) ปฏิกริยามาเทคริเลชัน

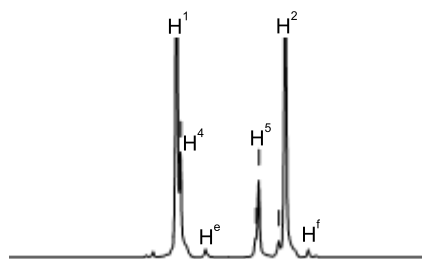
(ก) PBA ฟรีเคอเซอร์ ที่เติม MAAH



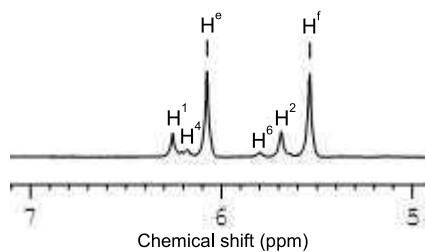
(ข) PBA ฟรีเคอเซอร์ ที่เติม MA



(ค) PBA ฟรีเคอเซอร์ ที่เติม MAAH และ MA



(ง) PBA ฟรีเคอเซอร์



ภาพที่ 4.8  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมในช่วง 5.0 ถึง 7.0 ppm ของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MAAH

(ก) ของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MA (ข) ของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่มีการเติม MAAH และ MA (ค) และของ PBA ฟรีเคอเซอร์ (ง)

เมื่อคำนวณ %DS และค่า DB เพื่อหาประสิทธิภาพของการเตรียม PBA ฟรีเคอเซอร์หรือ ประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน โดยใช้สมการที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ

$$\%DS = \frac{[(H^a)_{\text{before}} - (H^a)_{\text{after}}] \cdot 100}{(H^a)_{\text{before}}} \quad (\text{สมการที่ 4.5})$$

$$DB = \frac{(H^e + H^f) / 2 \cdot DP}{((H^e + H^f) / 2) + (H^b / 4)} \quad (\text{สมการที่ 4.6})$$

โดยที่

DS คือระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลใน PBA (Degree of substitution)

DB คือจำนวนโมลของพันธะคู่ที่พบในโครงสร้างของ PBA ฟรีเคอเซอร์ 1 โมล (Double bond content)

DP คือ degree of polymerization สามารถคำนวณจากการหาร Mn ด้วย 200

$H^a$  คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน

$H^b$  คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน  $\text{OC}=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{OO}$  ของฟรีเคอเซอร์

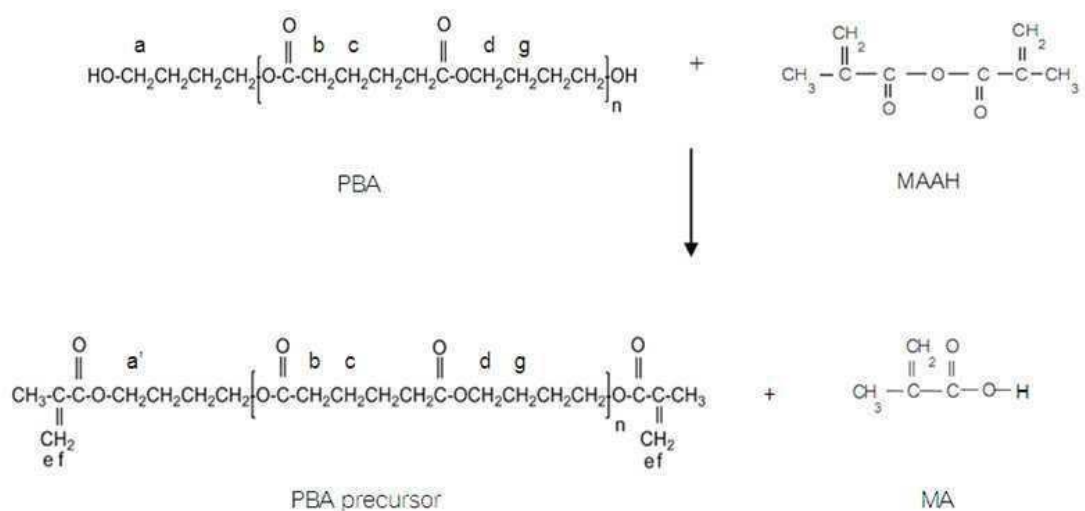
$H^e, H^f$  คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{OO}(\text{CH}_2)_4\text{OC}=\text{O}$  ของฟรีเคอเซอร์

ตารางที่ 4.3 ระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล (%DS) ปริมาณของพันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลต (DB) ที่พบในโครงสร้างของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้

ภาวะในการทำปฏิกิริยา			%DS	DB content (mol/chain)
อัตราส่วนโดยโมลของ PBA:MAAH	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)		
1:2	120	3	18.82	0.08
1:4	120	3	100	2.00
1:4*	120	3	100	2.00

\*เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น PBA เป็น 50 กรัม

ผลในตาราง 4.3 แสดงให้เห็นว่าหมู่ปลายไฮดรอกซิลของ PBA ทางการค้า สามารถเกิดปฏิกิริยาเมทาคริเลชันอย่างสมบูรณ์กับ MAAH (ภาพที่ 4.9) เมื่อเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ PBA:MAAH เป็น 1:4 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ทั้งนี้จึงทดลองเตรียม PBA ฟรีเคอเซอร์ด้วยภาวะดังกล่าวอีกครั้งด้วยปริมาณสารตั้งต้น PBA ทางการค้าที่มากขึ้นจาก 5 กรัมเป็น 50 กรัม ผลจากตารางที่ 4.3 ยืนยันได้ว่าภาวะดังกล่าวมีความเหมาะสมสำหรับการพัฒนา PBA ฟรีเคอเซอร์ให้มีโครงสร้างที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ ดังนั้นจึงใช้ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้นี้สำหรับศึกษาความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของฟรีเคอเซอร์ต่อไป



ภาพที่ 4.9 ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างพอลิบิวทิลีนแอกิเลต (PBA) กับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ และโครงสร้างทางเคมีของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้

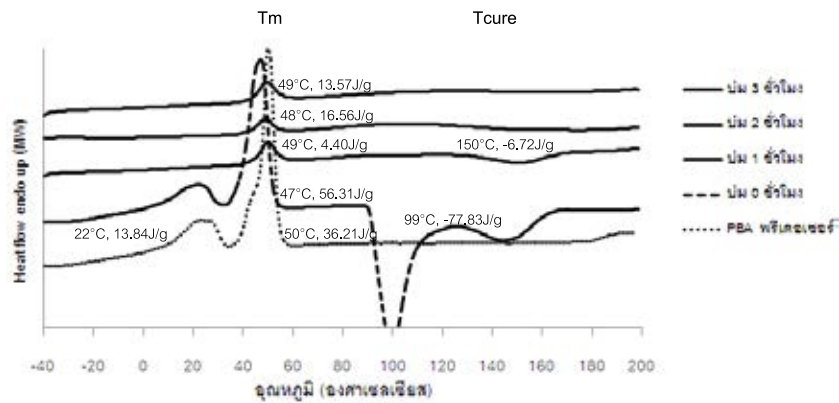
#### 4.2.2 ความสามารถในการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของ PBA ฟรีเคอเซอร์

เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่ไม่เติม DBPO (ภาพที่ 4.10) พบว่ามีเพียงอุณหภูมิหลอมผลึก ( $T_m$ ) ปรากฏขึ้นเท่านั้นระหว่าง 0 – 70 องศาเซลเซียส ในขณะที่ในฟรีเคอเซอร์ที่ผสมด้วยสารริเริ่มปฏิกิริยา DBPO (ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก) และยังไม่ผ่านการป่นในตู้อบ จะสังเกตเห็นทั้ง  $T_m$  ที่ ~ 47 องศาเซลเซียสและพีคของการคายความร้อนระหว่างอุณหภูมิ 80 และ 170 องศาเซลเซียส ทั้งนี้พีคการคายความร้อนดังกล่าวแสดงถึงการทำหน้าที่ของ DBPO เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาทำให้พันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลต

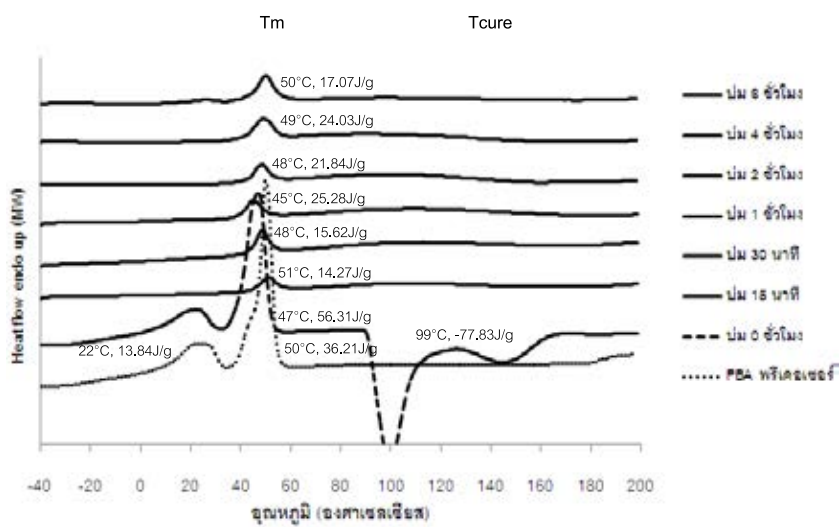
ที่ปลายสายโซ่ในโครงสร้างของ PBA ฟรีเคอเซอร์สามารถแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระแล้วเกิดพันธะเชื่อมขวางขึ้นระหว่างการทดสอบ เมื่อพิจารณา PBA ฟรีเคอเซอร์หลังบ่มในตู้อบ พบว่า  $\Delta H_m$  ของพีคการหลอมผลึกที่  $\sim 47$  องศาเซลเซียส และ  $\Delta H_c$  ของพีคการคายความร้อนมีปริมาณลดลงอย่างมาก ทั้งนี้เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวของสารตัวอย่างที่บ่มด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แม้ว่าจะใช้เวลาถึง 1 ชั่วโมงแล้วก็ตาม (ภาพที่ 4.10 (ก)) ยังคงพบอุณหภูมิการหลอมผลึกเกิดขึ้นในช่วงระหว่าง 40 - 65 องศาเซลเซียส และยังคงปรากฏพีคการคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 125 - 175 องศาเซลเซียส แต่เมื่อบ่มที่ 120 และ 140 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.10 (ข-ค)) เวลาเพียงแค่ 15 - 30 นาที ก็สามารถเกิดการบ่มขึ้นอย่างสมบูรณ์ใน PBA ฟรีเคอเซอร์ได้

ค่าสัดส่วนเจลของ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่ผ่านการบ่มด้วยความร้อนที่ภาวะต่างๆ ที่แสดงในตารางที่ 4.4 ยังสามารถใช้ยืนยันประสิทธิภาพหรือความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางของฟรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ PBA ฟรีเคอเซอร์ที่บ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 120 และ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที มีปริมาณเจลสูงถึง 70% ซึ่งแสดงถึงการที่พันธะคู่ของหมู่เมทาคริเลตในโครงสร้างของ PBA ฟรีเคอเซอร์สามารถเกิดการแตกตัวแล้วเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่กลายเป็นโครงสร้างร่างแหที่มีปริมาณค่อนข้างสูงได้ในเวลาเพียงแค่ 15 นาที อย่างไรก็ตามระยะเวลาของการบ่มที่มากขึ้น กลับไม่ส่งผลให้ค่าสัดส่วนเจลของ PBA ฟรีเคอเซอร์สูงขึ้นได้แม้ว่า PBA ฟรีเคอเซอร์ดังกล่าวจะมีค่า DB=2 ก็ตาม

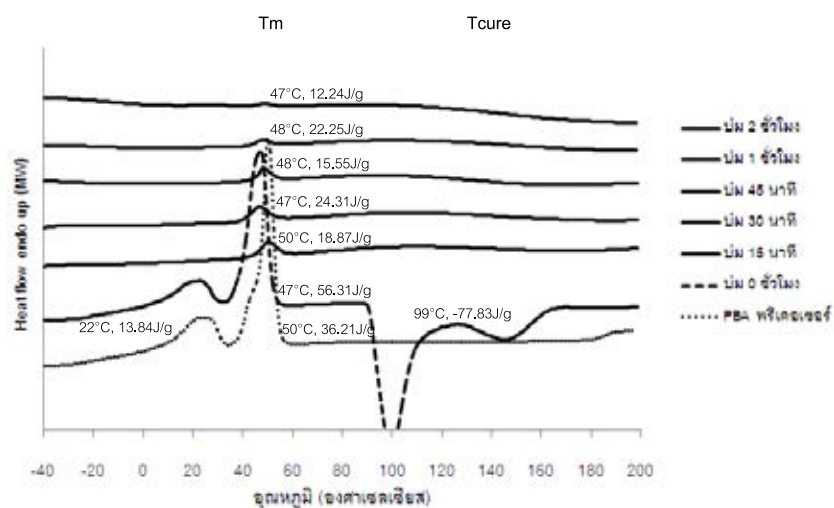
(ก)



(ข)



(ค)



ภาพที่ 4.10 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ PBA ฟรีเคอเซอร์ (ไม่เติม DBPO) เปรียบเทียบกับ PBA ฟรีเคอเซอร์ (ที่ผสมด้วย DBPO 2% wt) ที่ป่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 (ก) 120 (ข) และ 140 องศาเซลเซียส (ค) เป็นเวลาต่างๆ

ตารางที่ 4.4 ค่าสัดส่วนเจลของ PBAพรีเคอเซอร์ที่ผ่านการบ่มทางความร้อนที่ภาวะต่างๆ

อุณหภูมิการบ่ม (องศาเซลเซียส)	ระยะเวลาของการบ่ม	ค่าสัดส่วนเจล	ค่าเฉลี่ยสัดส่วนเจล
120	15 นาที	0.71	0.67 ± 0.05
		0.64	
		0.60	
	1 ชั่วโมง	0.60	0.64 ± 0.04
		0.67	
		0.65	
	2 ชั่วโมง	0.75	0.70 ± 0.05
		0.67	
		0.67	
140	15 นาที	0.67	0.66 ± 0.02
		0.67	
		0.63	
	30 นาที	0.61	0.66 ± 0.04
		0.68	
		0.68	
	1 ชั่วโมง	0.63	0.66 ± 0.03
		0.69	
		0.65	
	2 ชั่วโมง	0.64	0.65 ± 0.02
		0.65	
		0.67	



### 4.3 ปริเคอเซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิด

จากวิทยานิพนธ์ระดับมหาบัณฑิตของจิรัชญา ทวนทัย<sup>[11]</sup> ที่ศึกษาการสังเคราะห์แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนระหว่าง 4000 – 17000 กรัม/โมล พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีโครงสร้างเป็นแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้างเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุดคือ ~ 4000 กรัม/โมล ในการศึกษาดังกล่าวมีประสิทธิภาพและเหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ โดยเมื่อนำไปเตรียมเป็นพรีเคอเซอร์ พบว่าสามารถให้ค่า DB สูงสุดคือ 1.44 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ต่อเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์เป็น 1:4 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทั้งนี้เมื่อทดลองบ่มด้วยอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ภายในเวลา 2 ชั่วโมง โดยเกิดเป็นโครงสร้างเจลที่ไม่ละลายในคลอโรฟอร์มได้สูงถึงร้อยละ 90

ดังนั้นในการศึกษานี้จึงทดลองนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมโดยจิรัชญา ทวนทัย (ที่เรียกว่า upGlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุล ~ 4000 กรัม/โมลในรายการอ้างอิงหมายเลข 11) มาเตรียมเป็นพรีเคอเซอร์ด้วยภาวะที่ได้รายงานไว้ข้างต้น ทั้งนี้เมื่อคำนวณค่า %DS และค่า DB โดยใช้สมการที่ 4.7 และ 4.8

$$\%DS = \frac{[(H^d)_{\text{before}} - (H^d)_{\text{after}}]}{(H^a)_{\text{before}}} \cdot 100 \quad (\text{สมการที่ 4.7})$$

$$DB = \frac{H^e}{H^e + H^b} \cdot DP \quad (\text{สมการที่ 4.8})$$

โดยที่

DS คือระดับการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในพรีพอลิเมอร์ (Degree of substitution)

DB คือจำนวนโมลของพันธะคู่ที่พบในโครงสร้างของพรีเคอเซอร์ 1 โมล (Double bond content)

DP คือ degree of polymerization สามารถคำนวณจากการหาร Mn ด้วย 72

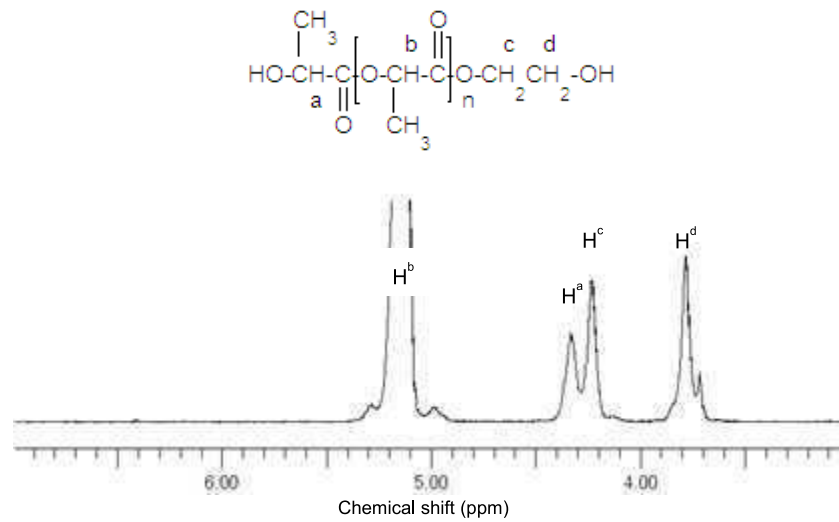
H<sup>b</sup> คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$  ของพรีเคอเซอร์

H<sup>d</sup> คือพื้นที่ใต้พีคของ  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาเมทาคริเลชัน

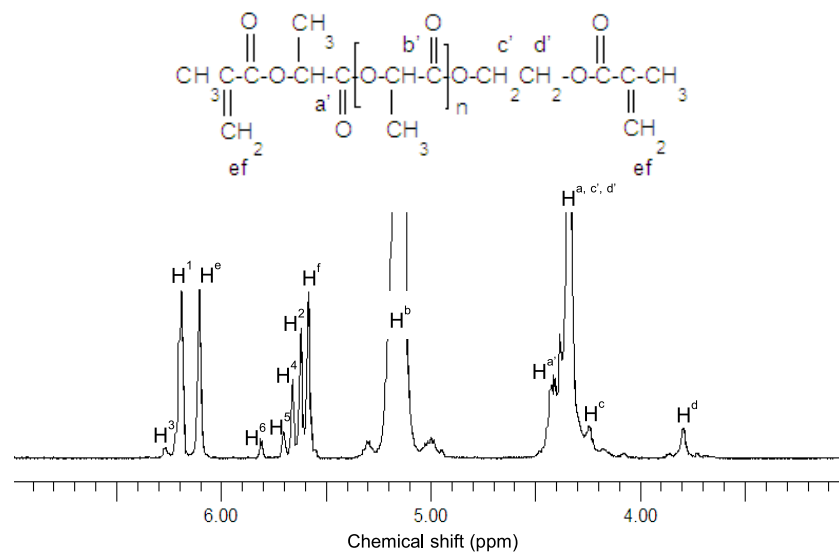
H<sup>e</sup>, H<sup>f</sup> คือพื้นที่ใต้พีคของโปรตอน  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}=\text{O}$  ของพรีเคอเซอร์

จากข้อมูล  $^1\text{H-NMR}$  ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์เปรียบเทียบกับของพรีเคอร์เซอร์ที่ได้ (ภาพที่ 4.11) พบว่าพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้มี %DS และค่า DB เท่ากับ 89% และ 1.56 ตามลำดับ ซึ่งเทียบเคียงได้กับที่เตรียมโดยจิรัชญา ทวนทัย

(ก)

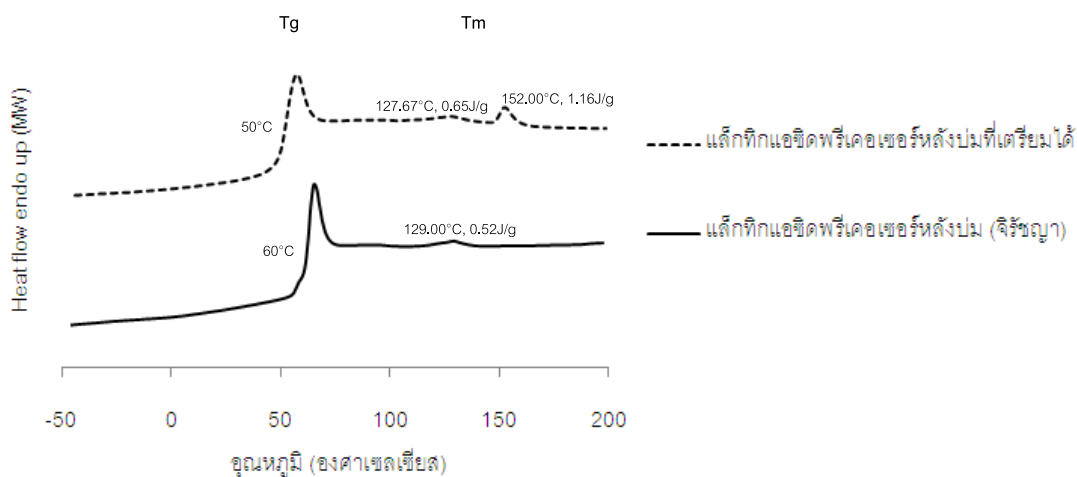


(ข)



ภาพที่ 4.11  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมและโครงสร้างทางเคมีของแล็กติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ชนิด upGlyPLA ก่อน (ก) และหลัง (ข) ปฏิกริยามะทาคริลเลชัน

เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ภาพที่ 4.12) ของ แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์หลังบ่มที่เตรียมได้ในการศึกษานี้เปรียบเทียบกับที่เตรียมโดย จิรัชญา ทวนทัย<sup>[11]</sup> พบว่าแม้ว่าเลือกใช้ภาวะในการเตรียมที่เหมือนกัน แต่พรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้นั้นมีความแตกต่างของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Tg) และช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวอยู่บ้าง โดยพบว่าพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้จากการศึกษานี้มีค่า Tg ต่ำกว่า ~ 10 องศาเซลเซียส และนอกจากจะพบการหลอมผลึกในช่วง 110 - 130 องศาเซลเซียสแล้ว (ในกรณีของจิรัชญา ทวนทัย) ยังพบการหลอมผลึกเกิดขึ้นในช่วง 145 - 160 องศาเซลเซียสอีกด้วย เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพหรือความสามารถในการเชื่อมขวางของพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ โดยทดลองหาค่าสัดส่วนเจลของพรีเคอเซอร์หลังบ่ม พบว่าพรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้จากการศึกษานี้มีปริมาณสัดส่วนเจลเพียง 70% ซึ่งต่ำกว่าที่เตรียมได้ในงานของจิรัชญา ทวนทัย ทั้งนี้ความแตกต่างของค่าสัดส่วนเจลดังกล่าวอาจสัมพันธ์กับค่า Tg ที่ต่างกัน กล่าวคือค่า Tg ที่ต่ำกว่า อาจแสดงถึงปริมาณโครงสร้างเชื่อมขวางของพรีเคอเซอร์ที่ต่ำกว่า จึงส่งผลให้พรีเคอเซอร์หลังบ่มที่เตรียมได้ในการศึกษานี้เกิดเป็นโครงสร้างเจลที่ไม่ละลายในคลอโรฟอร์มในปริมาณที่ต่ำลง



ภาพที่ 4.12 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์หลังบ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์หลังบ่มที่เตรียมโดย จิรัชญา ทวนทัย

#### 4.4 สมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้จากพรีเคอร์เซอร์ผสม

อีกหนึ่งวัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์นี้คือมุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของชนิดและสัดส่วนผสมของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์เชื่อมขวาง เพื่อเป็นประโยชน์สำหรับพัฒนาวัสดุที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งานตามต้องการได้ต่อไป จึงทดลองเตรียมพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากพรีเคอร์เซอร์ผสมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ PLA/BHET พรีเคอร์เซอร์ผสมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ PLA/PBA และพรีเคอร์เซอร์ผสมของ PBA/BHET จากการศึกษาความสามารถในการเชื่อมขวางด้วยความร้อนของพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิดดังที่กล่าวมาในหัวข้อที่ 4.1.3 4.2.2 และ 4.3 จะเห็นได้ว่าภาวะที่เหมาะสมในการบ่ม BHET พรีเคอร์เซอร์และ PBA พรีเคอร์เซอร์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสคือ 15 - 30 นาที ในขณะที่สำหรับแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ควรใช้เวลา 2 ชั่วโมง ดังนั้นในขั้นตอนการบ่มพรีเคอร์เซอร์ผสมจึงเลือกใช้เวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้พรีเคอร์เซอร์องค์ประกอบทั้งหมดสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส

ค่าสัดส่วนเจลของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากพรีเคอร์เซอร์ผสมสัดส่วน 50:50 เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์เดี่ยวแสดงในตารางที่ 4.5 พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจาก BHET พรีเคอร์เซอร์ไม่สามารถหาค่าสัดส่วนเจลได้ ด้วยข้อจำกัดที่ไม่สามารถละลายหรือเกิดการบวมตัวได้ในคลอโรฟอร์ม พรีเคอร์เซอร์ผสมระหว่างแล็กติกแอซิด/BHET พรีเคอร์เซอร์รวมทั้ง PBA/BHET พรีเคอร์เซอร์ ที่มีสัดส่วนผสมของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่ร้อยละ 50 (โมล) มีปริมาณเจลใกล้เคียงกับของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจาก 100% แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ และ 100% PBA พรีเคอร์เซอร์ ตามลำดับ ส่วนพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กติกแอซิด/PBA พรีเคอร์เซอร์ มีค่าสัดส่วนเจลอยู่ระหว่างของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจาก 100% แล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์และ 100% PBA พรีเคอร์เซอร์

ตารางที่ 4.5 ค่าสัดส่วนเจลของพรีเคอเซอร์ผสมแต่ละชนิด (ที่อัตราส่วน 50:50) หลังผ่านการบ่มทางความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

พรีเคอเซอร์ผสมระหว่าง	ค่าสัดส่วนเจล	ค่าเฉลี่ยสัดส่วนเจล
แล็กติกแอซิด/BHET พรีเคอเซอร์	0.66	0.66 ± 0.007
	0.65	
แล็กติกแอซิด/PBA พรีเคอเซอร์	0.75	0.75 ± 0.002
	0.75	
PBA/BHET พรีเคอเซอร์	0.78	0.78 ± 0.001
	0.78	
100% แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์	0.63	0.62 ± 0.02
	0.61	
100% PBA พรีเคอเซอร์	0.77	0.78 ± 0.01
	0.79	

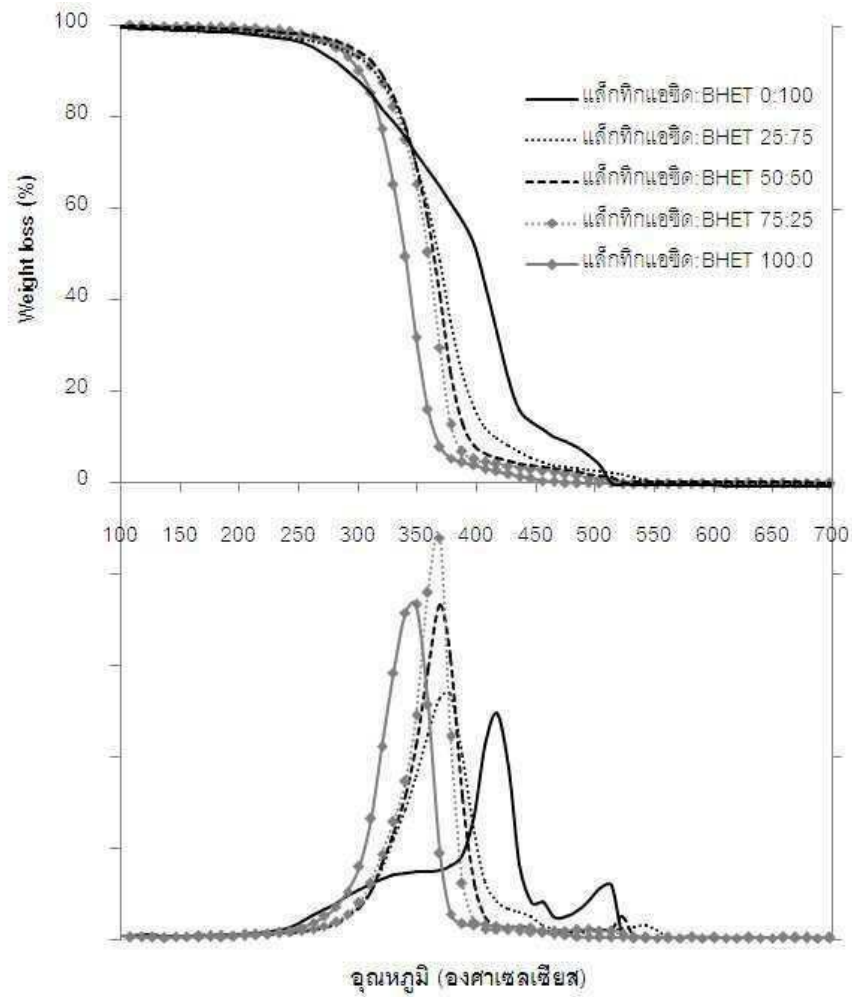
#### 4.4.1 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้จากพรีเคอเซอร์ต่างๆ

เมื่อพิจารณาเสถียรภาพทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ (ภาพที่ 4.13) จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์มีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อนที่สูงกว่าที่ได้จาก BHET พรีเคอเซอร์ แต่หลังจากการสลายตัวทางความร้อนดำเนินไปกว่าร้อยละ 20 กลับพบว่าปฏิบัติการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ BHET พรีเคอเซอร์ที่เพิ่มขึ้น พบว่ากลไกการสลายตัวทางความร้อนมีลักษณะคล้ายคลึงกับที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ แต่มีเสถียรภาพทางความร้อนโดยรวมดีกว่า พอลิเมอร์เชื่อมขวางแล็กติกแอซิด/BHET มีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อนที่สูงกว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอเซอร์ชนิดเดียว แต่หลังจากการสลายตัวทางความร้อนดำเนินไปกว่าร้อยละ 30 พบว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่มี

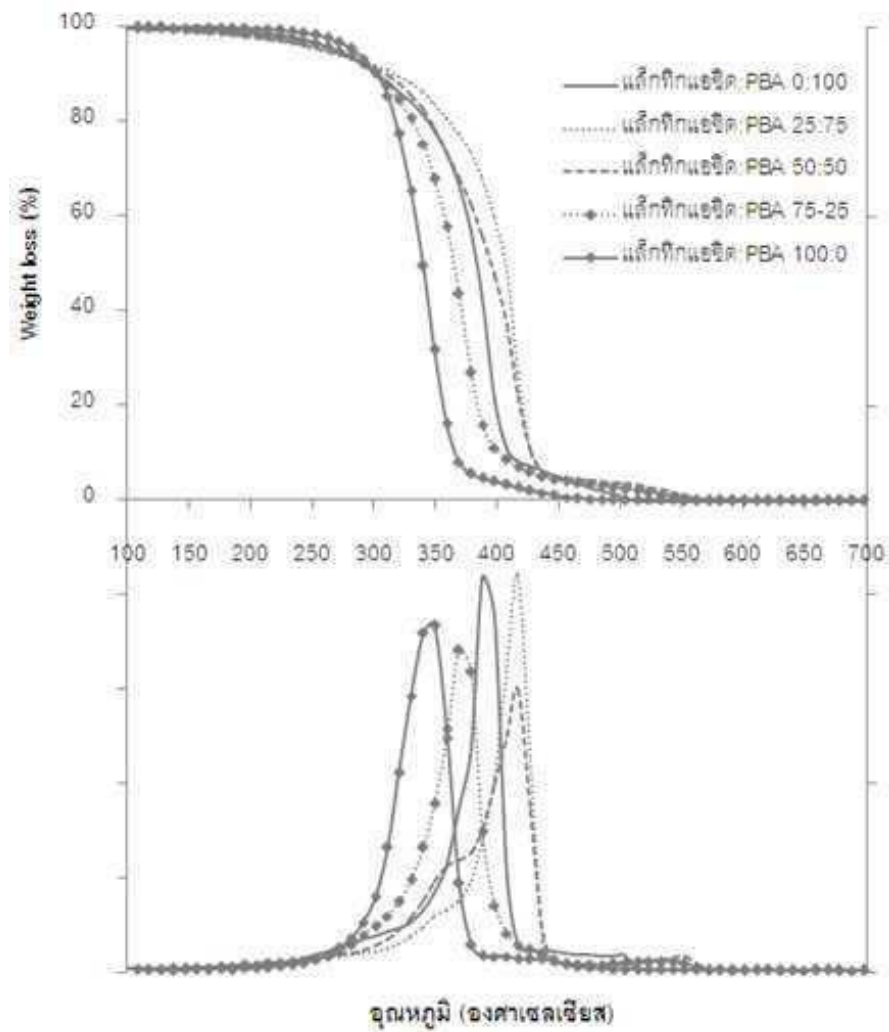
อัตราส่วนของ BHET พรีเคอเซอร์มากกว่าจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า แต่ยังคงมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางจาก 100% BHET พรีเคอเซอร์อย่างเห็นได้ชัด

เมื่อทดลองเปลี่ยนจากพรีเคอเซอร์ผสมแล็กติกแอซิด/BHET เป็น แล็กติกแอซิด/PBA ภาพที่ 4.14 แสดงลักษณะการสลายตัวทางความร้อนที่คล้ายกันคือพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้จาก PBA พรีเคอเซอร์มีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อนต่ำกว่าจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ แต่หลังจากการสลายตัวทางความร้อนดำเนินไปเพียงร้อยละ 10 ปฏิบัติการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอย่างชัดเจน แต่เมื่อพิจารณาอิทธิพลของสัดส่วนของ PBA พรีเคอเซอร์ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ พบสิ่งที่น่าสนใจคือพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมด้วยปริมาณ PBA พรีเคอเซอร์ร้อยละ 50 และ 75 มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าเมื่อใช้ในปริมาณร้อยละ 25 และ 100 ซึ่งแสดงลักษณะของ synergism

อิทธิพลของ PBA พรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ต่อการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนอย่าง synergism ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางนั้นไม่เพียงแต่พบในกรณีที่ใช้ร่วมกับแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์เท่านั้น (ภาพที่ 4.14) แต่ยังพบได้ในกรณีที่ใช้ร่วมกับ BHET พรีเคอเซอร์ดังที่เห็นจากภาพที่ 4.15 นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่าง PBAT ทางการค้า ซึ่งเชื่อว่ามีโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายกับพรีเคอเซอร์ผสมที่เตรียมได้ดังกล่าวที่อัตราส่วนระหว่าง PBA พรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์เป็น 50:50 จะเห็นได้ว่า PBAT ทางการค้ามีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อนที่สูงกว่า แต่หลังจากการสลายตัวทางความร้อนดำเนินไปกว่าร้อยละ 20 พบว่าพรีเคอเซอร์ผสมที่เตรียมได้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า

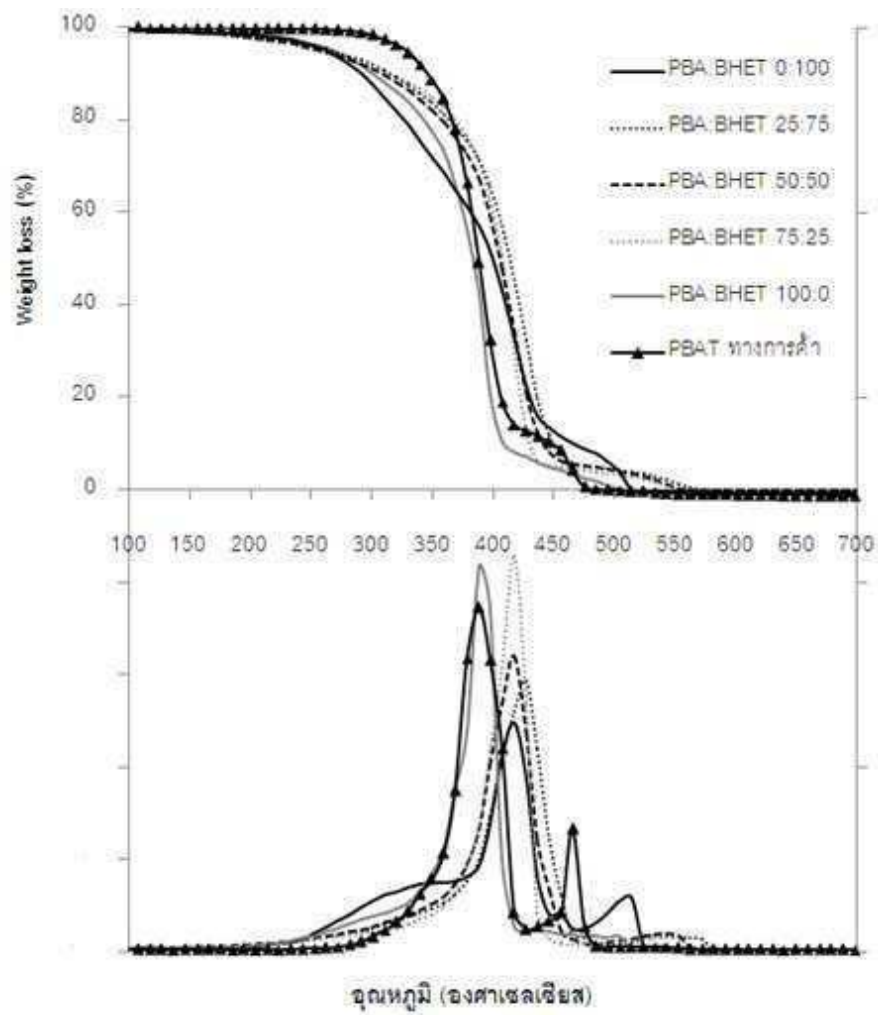


ภาพที่ 4.13 ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพรีเคอเซอร์ผสมหลังปฏิกิริยาความร้อนที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ



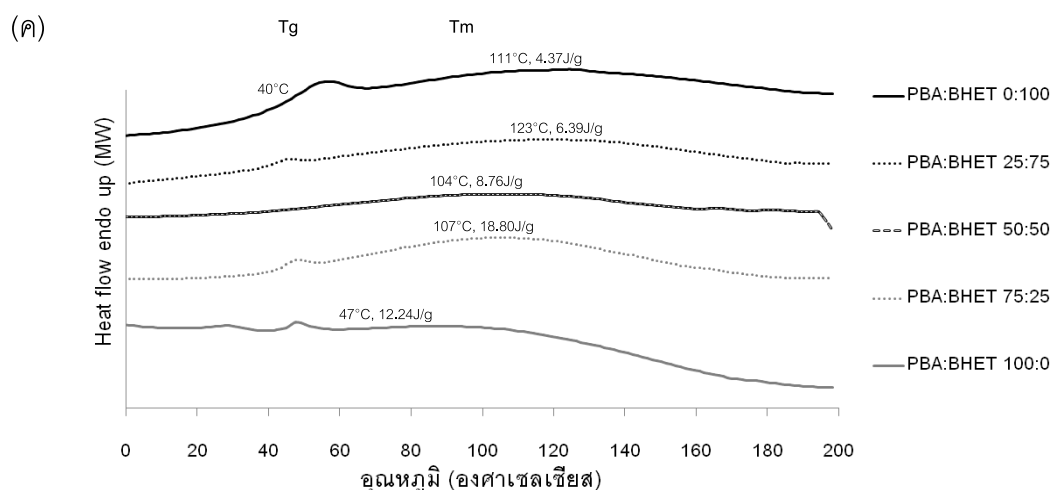
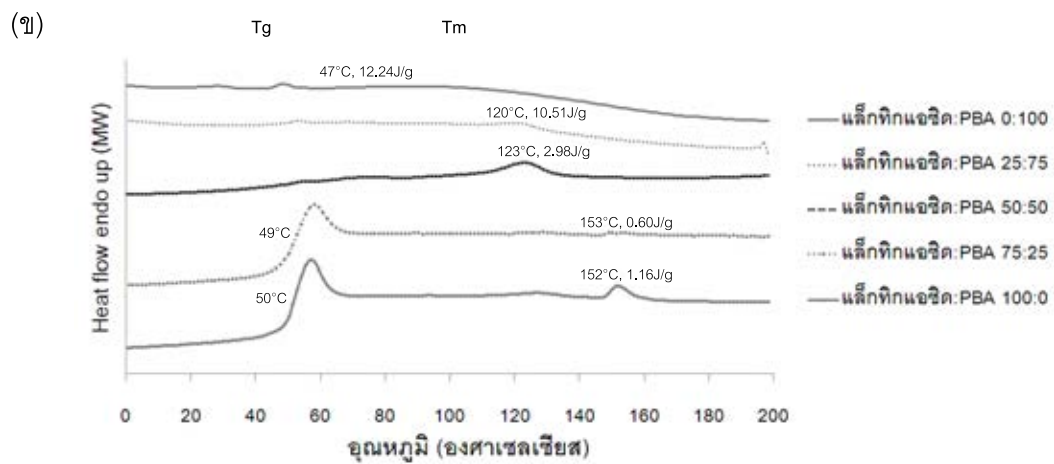
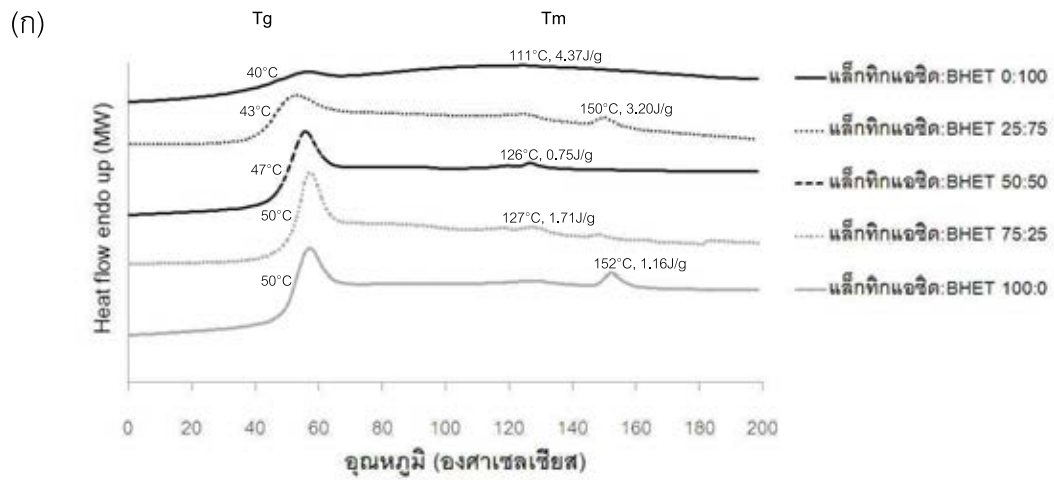
ภาพที่ 4.14 ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพีรีเคอเซอร์ผสมหลังป่นด้วยความร้อนที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพีรีเคอเซอร์และ PBA พีรีเคอเซอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ





ภาพที่ 4.15 ร้อยละน้ำหนักที่คงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพรีเคอเซอร์ผสมหลังป้อนด้วยความร้อนที่เตรียมจาก PBA พรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ

เมื่อพิจารณา DSC เทอร์โมแกรมในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ภาพที่ 4.16 (ก)) ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กติกแอซิด/BHET พรีเคอเซอร์ พบ Tg ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจาก 100% แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ 100% BHET พรีเคอเซอร์มีค่า ~ 50 และ ~ 40 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า Tg ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากพรีเคอเซอร์ผสมมีค่าอยู่ระหว่าง 40 – 50 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ Tg มีค่าสูงขึ้นสัมพันธ์กับสัดส่วนผสมของแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์/PBA พรีเคอเซอร์ (ภาพที่ 4.16 (ข)) พบว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมด้วยปริมาณ PBA พรีเคอเซอร์เพียง 25% โดยโมล ค่า Tg และ Tm ค่อนข้างใกล้เคียงกับที่เตรียมจาก 100% แล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PBA พรีเคอเซอร์มากขึ้น (50% และ 75%) ไม่สังเกตเห็น Tg ในช่วงที่เคยพบดังเช่นกรณีพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ แต่พบพีคเล็กๆ ของการหลอมผลึก ซึ่งเป็นผลของโครงสร้าง PBA ที่ช่วง 30 และ 60 องศาเซลเซียส ( $T_{m1}$ ) และพีคการหลอมผลึกที่เป็นผลของโครงสร้างแล็กติกแอซิด ~ 120 องศาเซลเซียส ( $T_{m2}$ ) อีกทั้งยังพบว่า  $\Delta H_{m1}$  และ  $\Delta H_{m2}$  มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PBA พรีเคอเซอร์ สำหรับในกรณีของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจาก PBA/BHET พรีเคอเซอร์ เมื่อมีการเติม PBA พรีเคอเซอร์เพียงร้อยละ 25% ส่งผลให้ลักษณะทรานสิชันที่เกิดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 - 60 องศาเซลเซียส แตกต่างไปจากกรณี 100% BHET พรีเคอเซอร์ โดยมีลักษณะคล้ายช่วงการหลอมผลึกของโครงสร้าง PBA (ภาพที่ 4.16 (ค))



ภาพที่ 4.16 DSC เทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพรีเคอเซอร์ผสมหลังป้อนด้วยความร้อนที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ (ก) จากแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ PBA พรีเคอเซอร์ (ข) และจาก PBA พรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ (ค) ที่อัตราส่วนต่างๆ

#### 4.4.2 สมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้จากพรีเคอร์เซอร์ต่างๆ

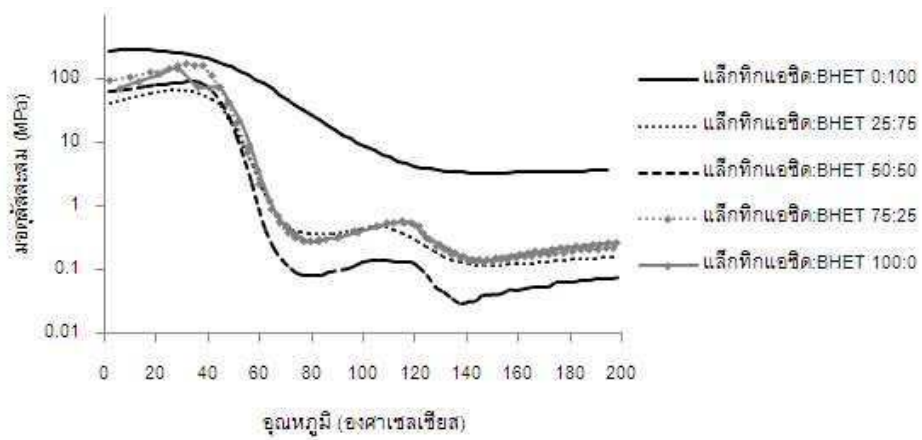
จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กติกแอซิด/BHET พรีเคอร์เซอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ (ภาพที่ 4.17 (ก)) พบว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางจาก 100% BHET พรีเคอร์เซอร์มีมอดุลัสสะสมสูงกว่าอย่างชัดเจนตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ โดยที่ค่ามอดุลัสจะต่ำลงเรื่อยๆ และเริ่มคงที่หลังอุณหภูมิ ~ 140 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ทั้งนี้เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ BHET พรีเคอร์เซอร์ที่เพิ่มขึ้น พบว่ามอดุลัสสะสมยังคงมีค่าใกล้เคียงกับของแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ แต่ในกรณีนี้ อัตราส่วนระหว่างแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์และ BHET พรีเคอร์เซอร์เป็น 50:50 กลับพบว่าค่ามอดุลัสต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัดตั้งแต่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ทั้งนี้จะสังเกตเห็นได้ว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่มีสัดส่วนของแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์เป็นองค์ประกอบจะมีค่า Tg ใกล้เคียงกัน จากการเปลี่ยนแปลงของค่ามอดุลัสในช่วงอุณหภูมิ 40 - 70 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาที่พบใน DSC และค่ามอดุลัสที่เพิ่มขึ้นในช่วง 80 - 140 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิด cold crystallization

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากแล็กติกแอซิด/PBA พรีเคอร์เซอร์ (ภาพที่ 4.17 (ข)) พบว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจาก PBA พรีเคอร์เซอร์มีมอดุลัสสะสมต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัดและมีลักษณะคงที่ตลอดอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ แต่หลังอุณหภูมิ ~ 170 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป กลับพบว่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นถึง 1000 เท่า ทั้งนี้อาจเป็นผลสืบเนื่องมาจากข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในระหว่างการทดสอบ ด้วยลักษณะทางกายภาพของชิ้นตัวอย่างพอลิเมอร์ซึ่งเตรียมจาก PBA พรีเคอร์เซอร์ที่นำมาใช้ในการทดสอบมีความยืดหยุ่นพอสมควร เมื่อมีแรงกระทำในระหว่างการทดสอบจึงส่งผลให้ชิ้นตัวอย่างเกิดการเสียรูปได้ง่าย ค่ามอดุลัสที่ปรากฏในช่วงอุณหภูมิการทดสอบดังกล่าวจึงอาจไม่ใช่ค่าที่แท้จริงที่วัดได้จากชิ้นตัวอย่าง เมื่อพิจารณาอิทธิพลของสัดส่วนของ PBA พรีเคอร์เซอร์ที่มีต่อสมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ พบว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมด้วยปริมาณ PBA พรีเคอร์เซอร์ร้อยละ 25 มีค่ามอดุลัสและ Tg รวมทั้งสมบัติทางกายภาพโดยรวมใกล้เคียงกับของแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาที่พบใน DSC แต่เมื่อสัดส่วนผสมของ PBA

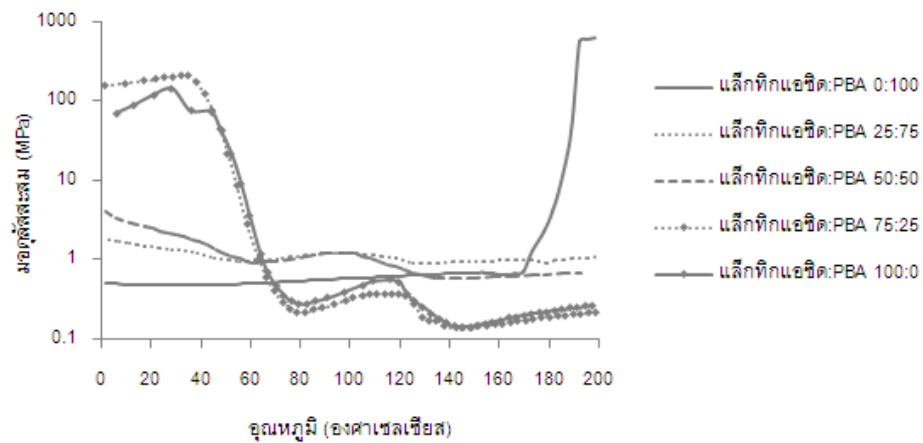
พรีเคอเซอร์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์เชื่อมขวางมีค่ามอดุลัสต่ำลง และเริ่มคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิ ~ 140 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป

นอกจากนี้ยังเป็นที่น่าสังเกตว่าอิทธิพลของ PBA พรีเคอเซอร์ที่เตรียมได้ต่อสมบัติเชิงกล พลวัตของพอลิเมอร์เชื่อมขวางนั้นไม่เพียงแต่พบในกรณีที่ใช้ร่วมกับแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ เท่านั้น แต่ยังพบได้ในกรณีที่ใช้ร่วมกับ BHET พรีเคอเซอร์ดังที่เห็นจากภาพที่ 4.17 (ค) พอลิเมอร์เชื่อมขวางจาก BHET พรีเคอเซอร์มีมอดุลัสสูงกว่าของ PBA พรีเคอเซอร์อย่างชัดเจน แต่เมื่อสัดส่วนผสมของ PBA พรีเคอเซอร์ในพอลิเมอร์เชื่อมขวางเพิ่มขึ้น ค่ามอดุลัสกลับต่ำลง ทั้งนี้จากค่ามอดุลัสที่ลดลงของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมด้วยการใช้ PBA พรีเคอเซอร์ร่วมนั้น ทำให้เชื่อว่าจะสามารถปรับปรุงข้อด้อยด้านความแข็งแรงของแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์และ BHET พรีเคอเซอร์ได้

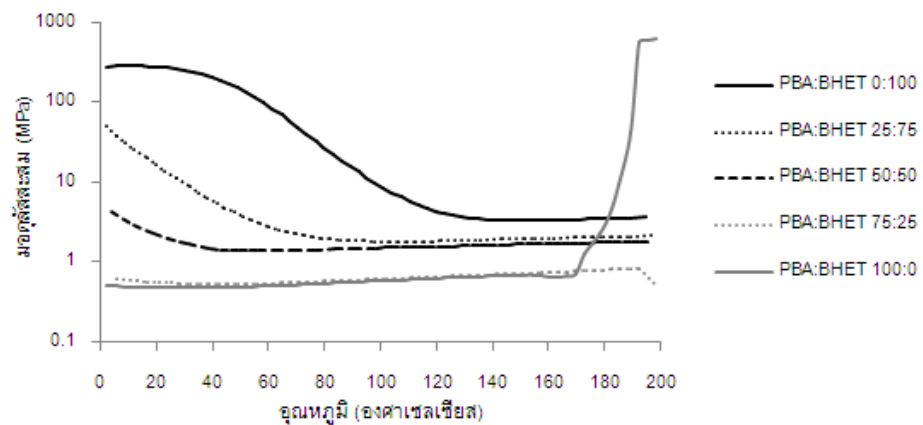
(ก)



(ข)



(ค)



ภาพที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม (storage modulus) เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพรีเคอร์เซอร์ผสมหลังปฏิกิริยาด้วยความร้อนที่เตรียมจากแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์และ BHET พรีเคอร์เซอร์ (ก) จากแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์และ PBA พรีเคอร์เซอร์ (ข) และจาก PBA พรีเคอร์เซอร์และ BHET พรีเคอร์เซอร์ (ค) ที่อัตราส่วนต่างๆ ความถี่ 1 เฮิรตซ์

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 จากการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสขูดเพ็ดที่ใช้แล้วด้วยเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเพ็ดต่อเอทิลีนไกลคอลเป็น 1:2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และใช้ซิงค์แอซีเทต (1% โดยน้ำหนักของเพ็ด) เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ทำให้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีสัดส่วนของ fraction B ที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับ BHET มอนอเมอร์ในปริมาณร้อยละ 70 ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากขูดเพ็ดที่ใช้แล้วทั้งหมด

5.1.2 ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเมทาคริเลชันส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเตรียมพีเคเอเซอร์ให้มีโครงสร้างที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ ซึ่งพบว่าภาวะที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพที่สุดในการเตรียมพีเคเอเซอร์แต่ละชนิด มีดังนี้

- BHET พีเคเอเซอร์ คือภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ BHET:MAAH เป็น 1:2.5 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง โดย %DS และ DB มีค่า 79% และ 1.22 ตามลำดับ

- PBA พีเคเอเซอร์ คือภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ PBA:MAAH เป็น 1:4 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดย %DS และ DB มีค่า 100% และ 2 ตามลำดับ

- แล็กติกแอซิดพีเคเอเซอร์ คือภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของแล็กติกแอซิด:MAAH เป็น 1:4 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดย %DS และ DB มีค่า 89% และ 1.56 ตามลำดับ

5.1.3 ในการบ่ม BHET พีเคเอเซอร์ และ PBA พีเคเอเซอร์ พบว่าเวลาที่เหมาะสมสำหรับการบ่มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อาจจะต้องใช้เวลามากกว่า 1 ชั่วโมง ในขณะที่การบ่มที่อุณหภูมิ 120 และ 140 องศาเซลเซียส เวลาที่เหมาะสมอาจอยู่ในช่วง 15 - 30 นาทีเท่านั้น แต่สำหรับภาวะที่เหมาะสมในการบ่มแล็กติกแอซิดพีเคเอเซอร์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส คือเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.4 พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ผสมของแล็กติกแอซิด/BHET พรีเคอร์เซอร์ มีเสถียรภาพทางความร้อนอยู่ระหว่างพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ ทั้ง 2 ชนิด ในขณะที่พอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ผสมของแล็กติกแอซิด/PBA พรีเคอร์เซอร์ และPBA/BHET พรีเคอร์เซอร์ พบว่ามีเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่ากรณีที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์เดี่ยว

5.1.5 จากผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA ของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์เชื่อมขวางจาก PBA พรีเคอร์เซอร์สามารถช่วยปรับปรุงข้อด้อยด้านความแข็งแรงของแล็กติกแอซิดและ BHET พรีเคอร์เซอร์ได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  ของพรีเคอร์เซอร์แต่ละชนิดที่เตรียมได้ แสดงให้ว่ายังคงมี MAAH และ MA ตกค้างอยู่ในปริมาณพอสมควร ดังนั้นควรหาทางกำจัดออกให้ได้มากที่สุด เพื่อให้พรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง

5.2.2 ทดลองเตรียมพรีเคอร์เซอร์จาก BHET ทางการค้า เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของพรีเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้กับพรีเคอร์เซอร์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของขวดพีต

5.2.3 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการบ่มพรีเคอร์เซอร์ด้วยความร้อนเพิ่มเติมโดยใช้เทคนิค FT-IR เพื่อช่วยยืนยันประสิทธิภาพหรือความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางของพรีเคอร์เซอร์ที่ภาวะต่างๆ โดยการติดตามอิทธิพลของโครงสร้างพรีเคอร์เซอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปต่อการอัตราบ่ม

5.2.4 ตรวจสอบสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมจากพรีเคอร์เซอร์ผสม เพื่อวิเคราะห์ร่วมกับข้อมูลจาก DSC ถึงโครงสร้างของพอลิเมอร์เชื่อมขวางที่เตรียมได้ว่าเป็นลักษณะวัฏภาคเดียว หรือแยกเป็นสองวัฏภาค

5.2.5 ศึกษาพอลิเมอร์เชื่อมขวางจากการใช้พรีเคอร์เซอร์ทั้ง 3 ชนิดร่วมกัน



## รายการอ้างอิง

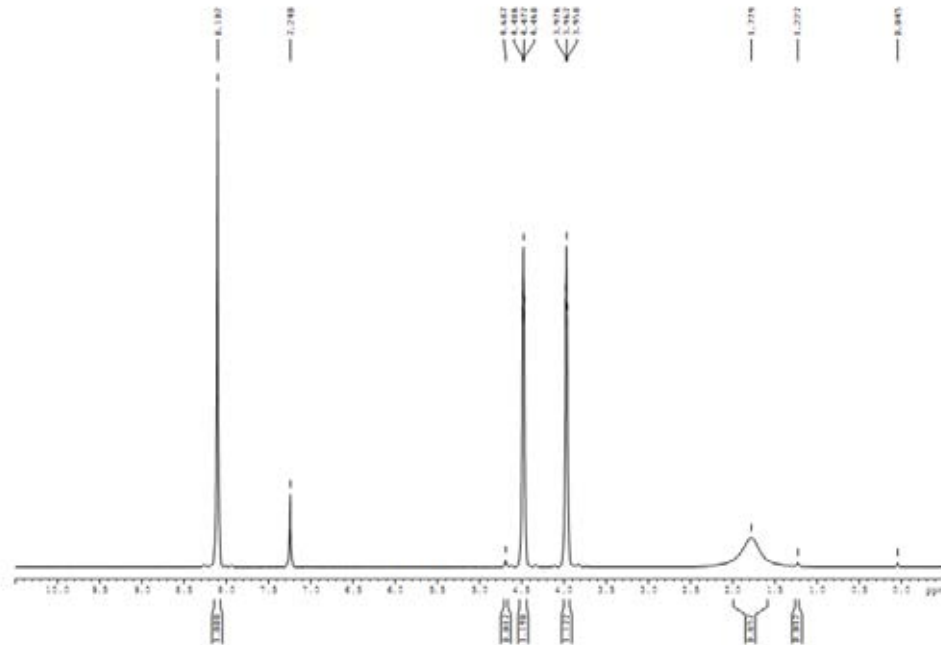
- [1] เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตรี. เอกสารประกอบการสอนวิชาสมบัติของพอลิเมอร์. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [2] เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตรี. เอกสารประกอบการสอนวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ 1. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [3] ส่งเสริมอุตสาหกรรม, กรม. พลาสติกชีวภาพ. [ออนไลน์]. 2552. แหล่งที่มา: <http://library.dip.go.th/Industrial%20Innovation/www/innonew0-01.html>, [2554, สิงหาคม 11]
- [4] Nampoothiri, M., Nair, N. R., John, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. Bioresource Technology 101 (2010): 8493-8501.
- [5] Garlotta, D. A literature review of poly(lactic acid). Journal of Polymers and the Environment (2002): 63-84.
- [6] วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์. เอกสารประกอบการสอนวิชาการรีไซเคิลพลาสติก. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [7] Korhonen, H., Helminen, A. and Seppala, J.V. Synthesis of polylactides in the presence of co-initiators with different number of hydroxyl groups. Polymer 42 (2001): 7541-7549.
- [8] Helminen, A. Branched and crosslinked resorbable polymers based on lactic acid, lactid and  $\epsilon$ -caprolactone. Doctor of Philosophy (2003): 21-29.
- [9] Helminen, A., Korhonen, H. and Seppala, J.V. Structure modification and crosslinking of methacrylated polylactide oligomers. Journal of Applied Polymer Science 86 (2002): 3616-3624.
- [10] Xi, G., Lu, M. and Sun, C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). Polymer Degradation and Stability 87 (2005): 117-120.

- [11] จิรัชญา ทวนทัย. การสังเคราะห์และตรวจสอบลักษณะสมบัติแล็กติกแอซิดพรีเคอร์เซอร์ที่เกิดการเชื่อมขวางได้จากไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด. วิทยานิพนธ์ปริญญา  
มหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ  
ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.
- [12] Olewnik, E., Czerwinski, W., Nowaczyk, J., Sepulchre, M., Tessier, M., Salhi, S. and Fradet, A. Synthesis and structural study of copolymer of L-lactic acid and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). European Polymer Journal 43 (2007): 1009-1019.
- [13] Olewnik, E., Czerwinski, W. and Nowaczyk, J. Hydrolysis degradation of copolymers based on L-lactic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate. Polymer Degradation and Stability 92 (2007): 24-31.
- [14] Li, J., Jiang, Z., Wang, Z., Chen, P., Li, Y., Zhou, J., Liu, J., Wang, Y. and Gu, Q. Synthesis, crystallization and hydrolysis of aromatic-aliphatic copolyesters: Poly(trimethylene terephthalate)-co-poly(L-lactic acid). Polymer Degradation and Stability 96 (2011): 991-999.
- [15] Gan, Z., Kuwabara, K., Yamamoto, M., Abe, H. and Doi, Y. Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. Polymer Degradation and Stability 83 (2004): 289-300.
- [16] Gan, Z. and Zhao, L. Effect of copolymerized butylene terephthalate chains on polymorphism and enzymatic degradation of poly(butylene adipate). Polymer Degradation and Stability 91 (2006): 2429-2436.
- [17] Zhao, P., Liu, W., Wu, Q. and Ren, J. Preparation mechanical and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(lactic acid) blends. Journal of Nanomaterials 2010 (2009): 1-8.

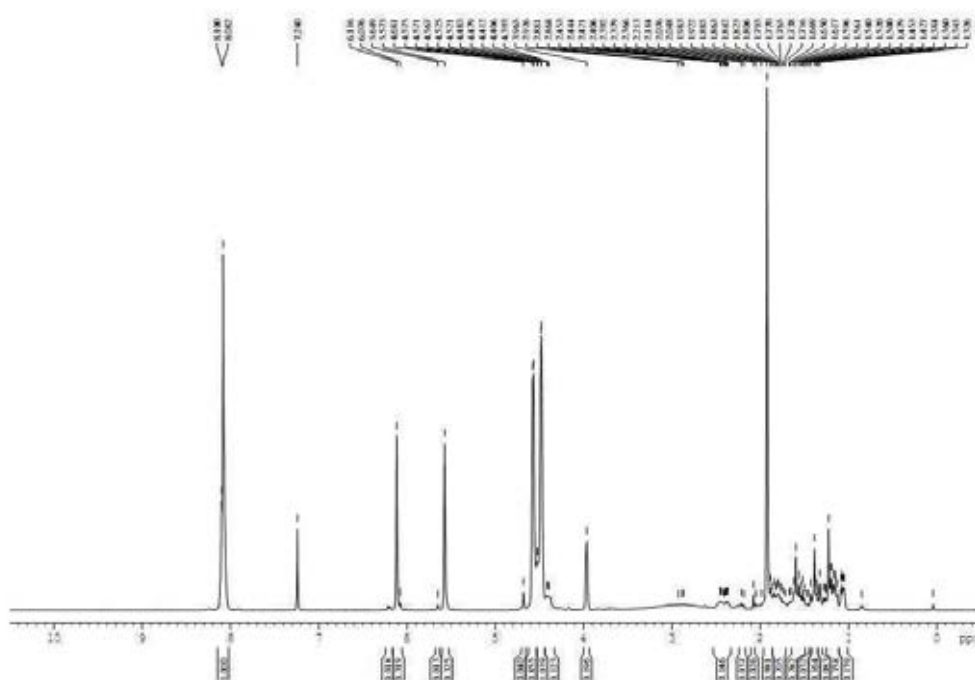
- [18] มัณฑนา โอภาประภาสิต และคณะ. การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตและพอลิแล็กติกแอซิด. โครงการวิจัย พัฒนาและวิศวกรรม (รหัสโครงการ MT-B-52-POL-09-453-G) ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (2010).

ภาคผนวก

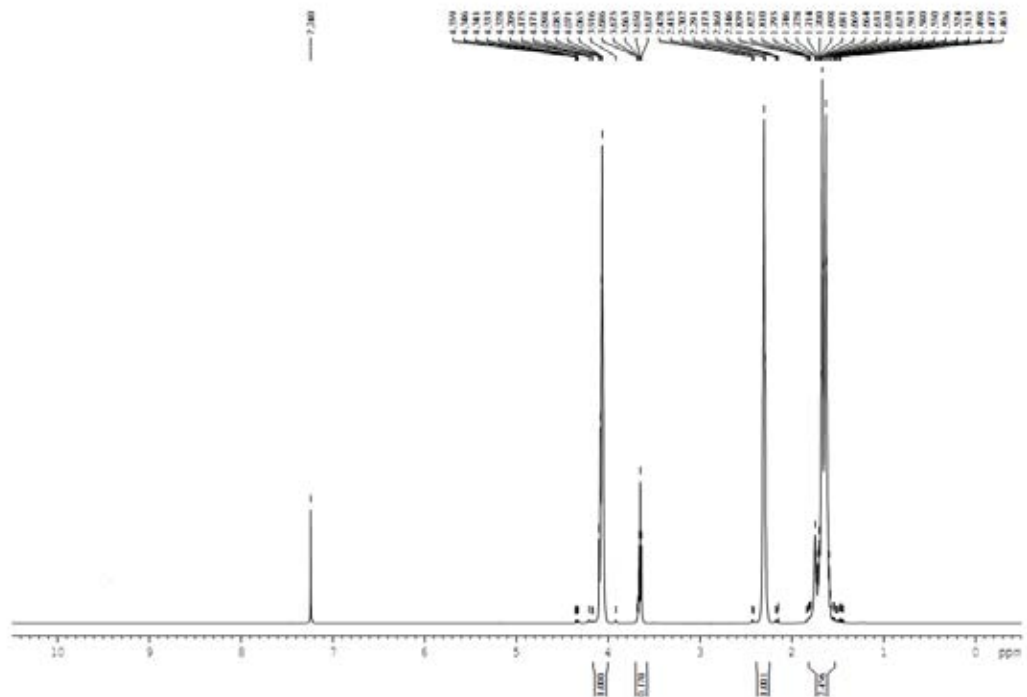
ภาคผนวก ก :  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$



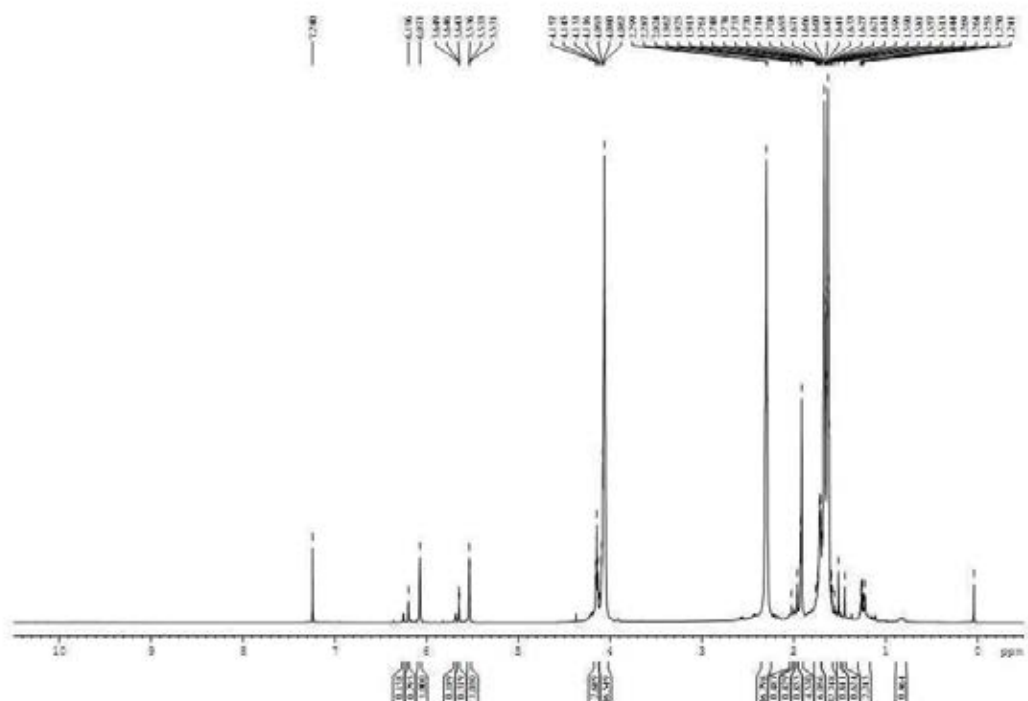
ภาพที่ 1ก.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของผลิตภัณฑ์ที่ไกลโคไลซ์จากขวดเปิดใช้แล้ว fraction B

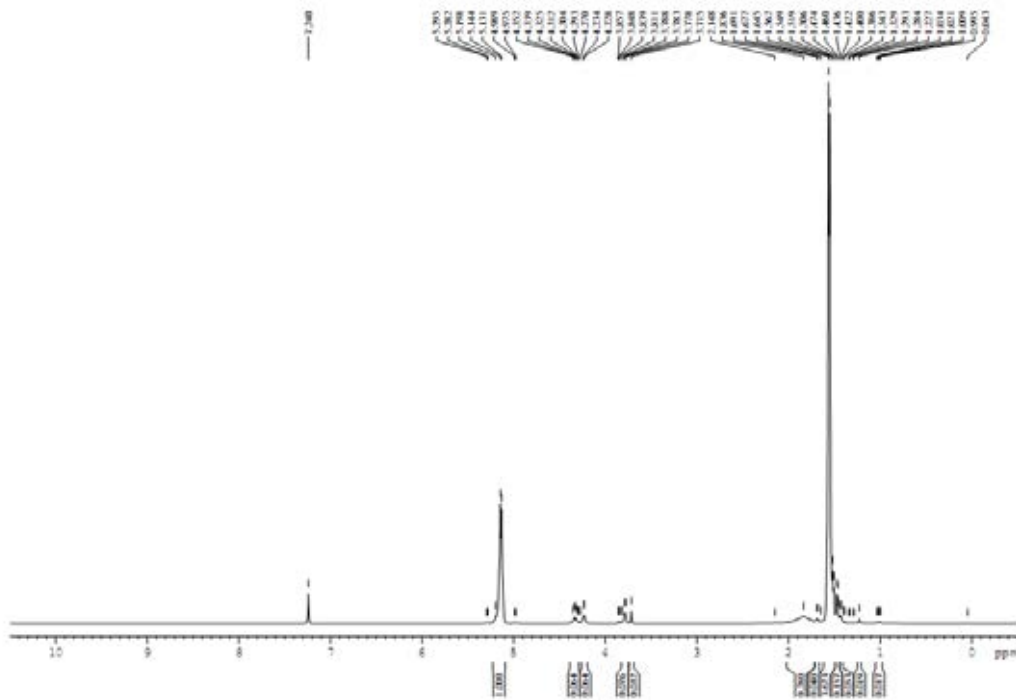


ภาพที่ 2ก.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ BHET ปริ้คอเซอร์ ที่เตรียมด้วยภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ BHET:MAAH เป็น 1:2.5 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

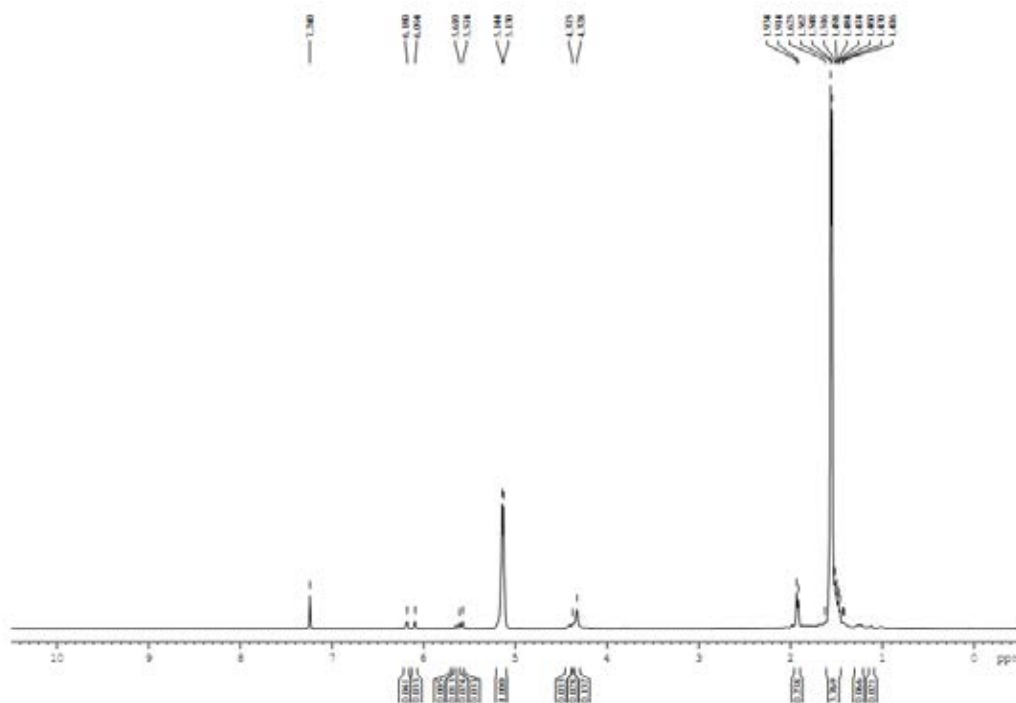


ภาพที่ 3ก.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ PBA ทางการค้าชนิด Diol end-capped ( $M_n \sim 1000$  g/mol)





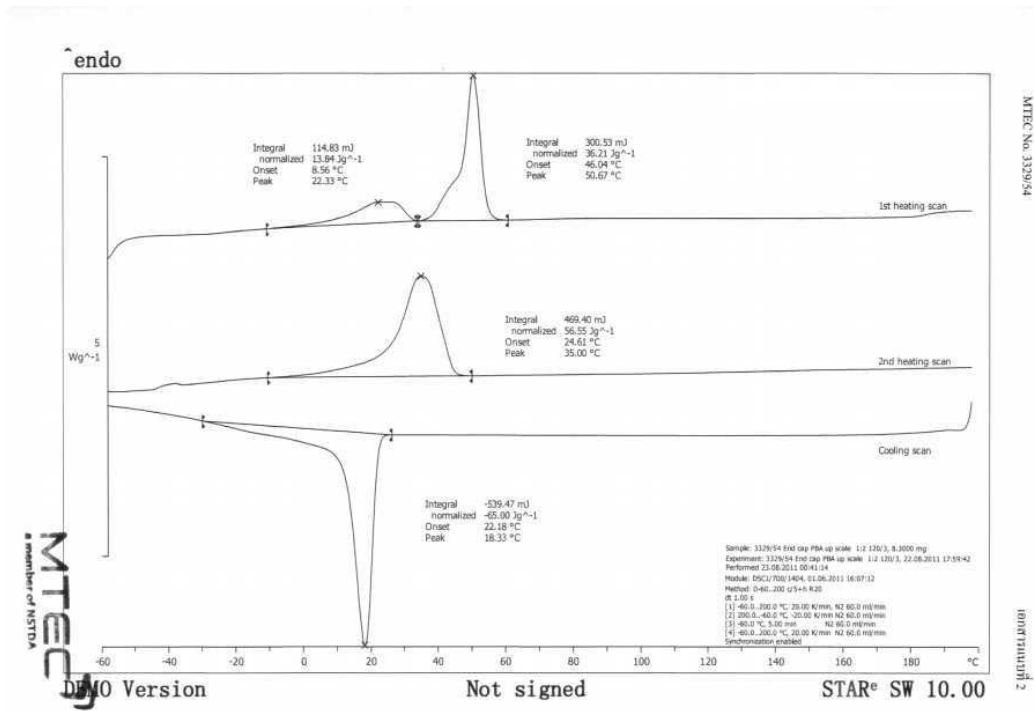
ภาพที่ 5ก.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ของ PLA ที่เตรียมโดยคุณ จิรัชญา ทวนทัย



ภาพที่ 6ก.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของแล็กติกแอซิดพรีเคอเซอร์ ที่เตรียมด้วยภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของแล็กติกแอซิด:MAAH เป็น 1:4 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง







ภาพที่ 3ข. DSC เทอร์โมแกรมของ PBA พรีเคอเซอร์ ที่เตรียมด้วยภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ PBA:MAAH เป็น 1:4 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอรทัย ต่อบัญญาชาญ เกิดวันที่ 10 ตุลาคม 2530 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 หลังจากนั้นศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคต้นปีการศึกษา 2553 และสำเร็จการศึกษาในภาคต้นของปีการศึกษา 2555 รวมระยะเวลาในการศึกษา 2 ปี 1 เทอม