

ไกลด์ไลน์พอลิแล็กติกแอซิดสำหรับการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี



นางสาวอภิญญา มุสิแดง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

GLYCOLYZED POLY(LACTIC ACID) FOR UV-CURABLE COATING

Miss Apinya Musidang



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดสำหรับการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี
โดย	นางสาวอภิญญา มุสิแดง
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทนา จิรธรรมนุกูล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน์ ประศาสน์สารกิจ)
.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทนา จิรธรรมนุกูล)
.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โสเว่น)
.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชลธิชา นุ่มหอม)

อภิญา มุสิแดง : โกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดสำหรับการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี (GLYCOLYZED POLY(LACTIC ACID) FOR UV-CURABLE COATING) อ.ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.นันทนา จิรธรรมนุกูล, 96 หน้า.

การบ่มด้วยรังสียูวี (UV curing) ถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมงานเคลือบ หมึกพิมพ์ และสารยึดติด เนื่องจากมีข้อดีคือ บ่มได้เร็ว ใช้พลังงานต่ำ มีประสิทธิภาพสูงและลดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (volatile organic compounds, VOCs) โดยมีสารองค์ประกอบหลักสำหรับการบ่มด้วยรังสียูวีได้แก่ อะคริเลตโอลิโกเมอร์ สารเจือจางที่ว่องไว สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงและสารเติมแต่ง แต่เนื่องจากอะคริเลตโอลิโกเมอร์ส่วนใหญ่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งเป็นทรัพยากรทางธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการเตรียมสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีจากพอลิแล็กติกแอซิด โดยทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วนของพอลิแล็กติกแอซิดต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 1:2 โดยน้ำหนัก และพบว่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 90 นาที จะได้โกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำที่สุด จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับอนุพันธ์ของอะคริเลตสองชนิด เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต และนำไปใช้ในสูตรสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนชนิดของสารเจือจางที่ว่องไวได้แก่ เฮกเซนไดออกไซด์อะคริเลต ไตรเมทิลออลโพรเพนไตรอะคริเลต ไตรโพรพิลีนไกลคอลไดอะคริเลตและแปรเปลี่ยนปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง หลังจากบ่มด้วยรังสียูวีพบว่าสูตรสารเคลือบที่มีปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมากหรือสูตรสารเคลือบที่มีสารเจือจางที่ว่องไวที่มีจำนวนหมู่อะคริเลตมากใช้พลังงานในการบ่มน้อยและบ่มได้เร็ว สมบัติอื่นๆ ของสารเคลือบ ได้แก่ สมบัติทางความร้อน ความเงา ความขุ่นมัว ความแข็ง ความติดแน่นขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือจางที่ว่องไวและปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใช้ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีโดยการฝังดิน พบว่าสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีการย่อยสลายทางชีวภาพในดินได้อย่างช้าๆ ในช่วงเวลา 15 สัปดาห์

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5572254823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: UV-CURABLE / POLY(LACTIC ACID) / GLYCOLYSIS /
PHOTOPOLYMERIZATION / UV-CURABLE COATING

APINYA MUSIDANG: GLYCOLYZED POLY(LACTIC ACID) FOR UV-CURABLE
COATING. ADVISOR: ASST. PROF. NANTANA JIRATUMNUKUL, Ph.D., 96 pp.

UV-curable process is widely used for paints, inks and adhesives due to its rapid curing, low energy consumption, high efficiency and low volatile organic compounds (VOCs). Acrylate oligomers, reactive diluent, photoinitiator and additive are important components in UV-curable coating formulation. Most acrylate oligomers used in UV-curable coating are petroleum-based chemicals, which are obtained from a non-renewable source. The objective of this research is to prepare poly(lactic acid) (PLA) based UV-curable coating. Glycolized PLA was obtained by glycolysis of PLA with ethylene glycol (EG) at GPLA:EG weight ratio of 1:2. The lowest molecular weight of glycolized PLA was obtained at the reaction time of 90 minutes. The obtained glycolized PLA was reacted with two types of acrylate derivatives to provide PLA acrylate oligomers. The UV-curable coating formulations were prepared using obtained PLA acrylate oligomer with various types of reactive diluents; HDDA, TMPTA and TPGDA and amounts of a photoinitiator. The coatings were coated on substrate and cured using ultraviolet (UV) radiation. The curing time and the energy consumption in drying process decreased as a function of the amounts of photoinitiator and number of acrylate functional group of reactive diluent in coating formulation increased. The thermal stability, gloss, haze, hardness, adhesion and chemical resistance of UV-curable coating were investigated. It was found that their physical properties depended on types of reactive diluents and amounts of photoinitiator. Furthermore, biodegradable behavior of the UV-curable coating was studied by soil burial test. The UV-curable coatings were slowly degradability in soil burial within 15 weeks.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ได้ตั้งเพราะได้รับคำแนะนำจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทนา จิรธรรมนุกูล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ในการให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหาในระหว่างการทำงานวิจัยมาโดยตลอด รวมถึงการตรวจสอบความเรียบร้อยของวิทยานิพนธ์เล่มนี้อย่างละเอียดถี่ถ้วน ผู้วิจัยขอขอบคุณด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ทำงานวิจัย เครื่องมือทดสอบและเครื่องมือวิเคราะห์ รวมถึงบุคลากรทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ

ขอขอบคุณหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่สนับสนุนเงินทุนสำหรับการวิจัย

สารบัญ

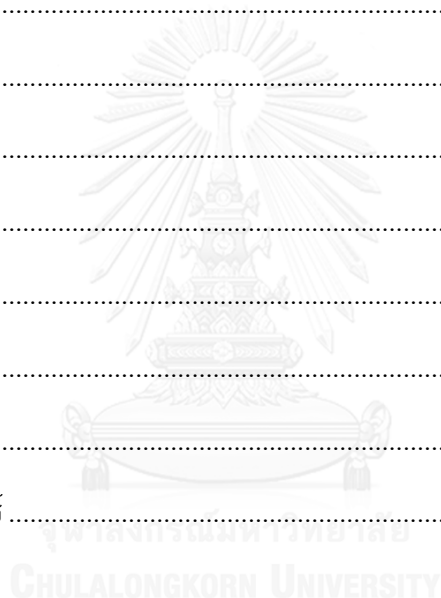
หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี.....	3
2.1.1 เทคโนโลยีเกี่ยวกับรังสียูวีและการใช้งาน.....	3
2.1.2 กระบวนการบ่มด้วยรังสียูวี.....	6
2.1.2.1 องค์ประกอบของการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี.....	6
2.1.2.2 กลไกการเกิดการโครงสร้างร่างแห.....	10
2.1.3 ข้อดีและข้อเสียของการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี.....	13
2.2 พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ.....	14
2.2.1. นิยามของพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics).....	15
2.2.2. ชนิดของพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ.....	15
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับพอลิแล็กติกแอซิด (PLA).....	17

2.3.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ PLA	17
2.3.2 การเกิดพอลิเมอร์	19
2.3.2.1 การเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation polymerization) ของ กรดแล็กติก.....	19
2.3.2.2 การเกิดพอลิเมอร์ในสถานะของแข็ง (solid state polymerization).....	20
2.3.2.3 การเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวง (ring opening polymerization).....	21
2.3.3 การประยุกต์ใช้ของ PLA.....	22
2.3.4 การย่อยสลายของ PLA (PLA degradation).....	22
2.3.4.1 การย่อยสลายด้วยสิ่งไม่มีชีวิต (abiotic degradation)	23
2.3.4.2 การย่อยสลายด้วยสิ่งมีชีวิต (biotic degradation)	25
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	30
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	30
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	31
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	33
3.4 การขึ้นรูปสารเคลือบผิว	38
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์.....	39
3.5.1 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)	39
3.5.2 ทาน้ำหนักโมเลกุลของโกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดโดยใช้วิธีการวัดความหนืด.....	39
3.5.3 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ¹ H-NMR)	41
3.6 ทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางความร้อนของสารเคลือบที่บ่มตัวด้วยรังสียูวี	42
3.6.1 การทดสอบความเงา (gloss).....	42

3.6.2 การทดสอบความขุ่นมัว (haze).....	42
3.6.3 การทดสอบความแข็ง (hardness)	43
3.6.4 การทดสอบความติดแน่น (adhesion)	43
3.6.5 การทดสอบความยืดหยุ่น (flexibility).....	44
3.6.6 การทดสอบการทนต่อแรงกระแทก (impact resistance).....	45
3.6.7 การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry, DSC).....	46
3.6.8 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ (thermogravimetric analysis, TGA).....	47
3.6.9 การทดสอบการทนต่อสารเคมี (chemical resistance).....	47
3.6.10 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน (soil burial test).....	47
3.6.11 การทดสอบมุมสัมผัสผิวน้ำ (water contact angle).....	48
3.6.12 การทดสอบสัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี	48
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	50
4.1 โกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด.....	50
4.1.1 หมู่ฟังก์ชันของโกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด	50
4.1.2 น้ำหนักโมเลกุลของโกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด	53
4.1.3 การสลายตัวทางความร้อนของโกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด.....	54
4.2 การเตรียมพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตจากโกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมได้	55
4.3 สารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี	60
4.3.1 ลักษณะของสารเคลือบหลังบ่มด้วยรังสียูวี.....	60
4.3.2 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี.....	61
4.3.3 สมบัติทางกายภาพและทางความร้อนของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี.....	66
4.3.3.1 ความเงาและความขุ่นมัว.....	66

4.3.3.2 ความแข็งและความติดแน่น.....	68
4.3.3.3 การทนต่อสารเคมี.....	70
4.3.3.4 สมบัติทางความร้อน.....	71
4.3.5 การย่อยสลายทางชีวภาพ.....	75
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	78
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	78
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	79
รายการอ้างอิง.....	80
ภาคผนวก.....	83
ภาคผนวก ก.....	84
ภาคผนวก ข.....	86
ภาคผนวก ค.....	88
ภาคผนวก ง.....	90
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	96



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ PLA.....	18
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ.....	19
ตารางที่ 3.1 ชื่อย่อของแต่ละสูตร.....	35
ตารางที่ 3.2 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้พอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจากเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์	36
ตารางที่ 3.3 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้พอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจากไกลซิดิลเมทาคริเลต	37
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งของพีคที่พบในสเปกตรัมของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด	50
ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งสัญญาณ ¹ H-NMR สเปกตรัมของ GPLA	53
ตารางที่ 4.3 ความหนืดในตัวและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืดของ GPLA.....	54
ตารางที่ 4.4 ตำแหน่งสัญญาณ ¹ H-NMR สเปกตรัมของ GPLA-MAAH	57
ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งสัญญาณ ¹ H-NMR สเปกตรัมของ GPLA-GMA.....	59
ตารางที่ 4.6 ค่า DS ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่สังเคราะห์ได้	59
ตารางที่ 4.7 ค่าความเงาและความขุ่นมัวของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี	67
ตารางที่ 4.8 ค่าความแข็งและความติดแน่น	69
ตารางที่ 4.9 การทนต่อสารเคมีของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี.....	70
ตารางที่ 4.10 อุณหภูมิการสลายตัวของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี ที่ได้จาก TGA เทอร์โมแกรม ..	74
ตารางที่ 4.11 มุมสัมผัสของน้ำของสารเคลือบบ่มด้วยรังสียูวี	76

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ช่วงความยาวคลื่นสนามแม่เหล็กไฟฟ้า	4
รูปที่ 2.2 พลังงานระหว่างพันธะในรูปของความยาวคลื่น	4
รูปที่ 2.3 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้รังสียูวี	5
รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของอะคริเลตเรซินที่ใช้ในสูตรสารเคลือบที่ดัดด้วยรังสียูวี	7
รูปที่ 2.5 สมบัติพื้นฐานของอะคริเลตเรซินชนิดต่างๆ	7
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของอะคริเลตมอนอเมอร์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในสูตรสารเคลือบที่ดัดด้วยรังสียูวี	8
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดต่างๆ	9
รูปที่ 2.8 กระบวนการบ่มด้วยรังสียูวี	10
รูปที่ 2.9 การแตกออกของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงแบบ Norrish type I	11
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดอนุมูลอิสระเมื่อใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงแบบ Norrish type II	12
รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดขั้นริเริ่มโซ่ ขั้นการแผ่โซ่และขั้นสิ้นสุดโซ่	13
รูปที่ 2.12 พอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้	16
รูปที่ 2.13 สเตอริโอไอโซเมอร์ของแล็กติกแอซิด	17
รูปที่ 2.14 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นของกรดแล็กติก	20
รูปที่ 2.15 กลไกการเกิดพอลิเมอร์ในสถานะของแข็ง	21
รูปที่ 2.16 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนิก	21
รูปที่ 2.17 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิก	22
รูปที่ 2.18 แผนผังการย่อยสลายของ PLA	23
รูปที่ 2.19 การย่อยสลายด้วยแสง	24
รูปที่ 3.1 แผนภูมิลำดับขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	33
รูปที่ 3.2 แท่งปาดฟิล์ม 4 ด้าน	38

รูปที่ 3.3 เครื่องบ่มด้วยรังสียูวี	38
รูปที่ 3.4 เครื่องวัดความเข้มของรังสียูวี	39
รูปที่ 3.5 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์	39
รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความเงา	42
รูปที่ 3.7 เครื่องวัดสี.....	42
รูปที่ 3.8 ชุดวัดความแข็งของผิวแบบดินสอ	43
รูปที่ 3.9 เครื่องทดสอบการดูดซึบและตึมน้ำหนัก	44
รูปที่ 3.10 เครื่องทดสอบการตัดโค้ง	44
รูปที่ 3.11 กราฟระหว่างความยาวรอยแตกต่อร้อยละความยืดของสารเคลือบ	45
รูปที่ 3.12 กราฟระหว่างความยาวรอยแตกต่อร้อยละความยืดที่ต้องแก้ไข	45
รูปที่ 3.13 เครื่องทดสอบแรงกระแทก (tubular Impact tester).....	46
รูปที่ 3.14 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์	46
รูปที่ 3.15 เครื่องวัดมุมสัมผัสรุ่น CAM-Plus	48
รูปที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์.....	49
รูปที่ 4.1 FTIR สเปกตรัมของ PLA และไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด.....	51
รูปที่ 4.2 โครงสร้างของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด.....	51
รูปที่ 4.3 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ GPLA.....	52
รูปที่ 4.4 TGA เทอร์โมแกรมของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด.....	55
รูปที่ 4.5 โครงสร้างทางเคมีและ ¹ H-NMR สเปกตรัมของ GPLA-MAAH	56
รูปที่ 4.6 โครงสร้างทางเคมีและ ¹ H-NMR สเปกตรัมของ GPLA-GMA	58
รูปที่ 4.7 ผลงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงต่างกัน	62

รูปที่ 4.8 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวต่างชนิดกัน.....	63
รูปที่ 4.9 หมู่อะคริเลตที่อยู่ในสารเจือจางที่ว่องไวชนิดต่างๆ	63
รูปที่ 4.10 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้สัดส่วนสารเจือจางที่ว่องไวต่างกัน.....	64
รูปที่ 4.11 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้ปริมาณพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตต่างกัน	65
รูปที่ 4.12 DSC เทอร์โมแกรมของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี	72
รูปที่ 4.13 TGA เทอร์โมแกรมของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี	74
รูปที่ 4.14 ร้อยละน้ำหนักของสารเคลือบผิวที่เหลือเมื่อนำไปฝังดินที่เวลาต่างๆ.....	75
รูปที่ 4.15 สัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี ก่อนและหลังฝังดินเป็นเวลา 15 สัปดาห์.....	77

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การบ่มด้วยรังสียูวี (UV curing) ถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมงานเคลือบ หมึกพิมพ์ และสารยึดติด เนื่องจากมีข้อดีมากกว่าการบ่มด้วยความร้อนทั่วไป คือ บ่มได้เร็วกว่า ใช้พลังงานต่ำ มีประสิทธิภาพสูง และลดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (volatile organic compounds, VOCs) องค์ประกอบหลักของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี คือ มอนอเมอร์ โอลิโกเมอร์ สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง และสารเติมแต่ง โอลิโกเมอร์ที่ใช้จะมีหมู่ฟังก์ชันอะคริเลตที่ว่องไว ซึ่งแต่ละชนิดมีองค์ประกอบทางเคมีของโซ่หลักแตกต่างกัน เช่น อีพ็อกซีอะคริเลต ยูรีเทนอะคริเลต พอลิเอสเทอร์ อะคริเลตและพอลิอีเทอร์อะคริเลต เนื่องจากอะคริเลตโอลิโกเมอร์ส่วนใหญ่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งเป็นทรัพยากรทางธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป และปัจจุบันมีการรณรงค์เพื่อลดปัญหามลภาวะทางสิ่งแวดล้อมมากขึ้น จึงมีแนวความคิดที่จะทำอะคริเลตโอลิโกเมอร์ที่มาจากไบโอพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ชีวภาพหรือไบโอพอลิเมอร์ คือ พอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติหรือเกิดจากการหมักของพืช สลายตัวได้เองตามธรรมชาติ มีผลิตภัณฑ์รองที่เป็นพิษต่ำ และในที่สุดจะแปลงเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ไบโอพอลิเมอร์มีหลายชนิด เช่น พอลิไกลโคโคนิกแอซิด (poly(glyconic acid)) พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) พอลิเอทิลีน (polyethylene) พอลิคาโพรแลคโตน (poly(ϵ -caprolactone)) พอลิไดออกซานอน (polydioxanone) พอลิไตรเมทิลีนคาร์บอเนต (poly(trimethylene carbonate)) เป็นต้น พอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ PLA ซึ่ง PLA เป็นไบโอพอลิเมอร์ที่มีความโดดเด่นเฉพาะตัวคล้ายกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate), PET) แต่ก็ยังมีความคล้ายคลึงกับพอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP)

มีนักวิจัยหลายท่านได้นำ PET มาทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยไกลคอล เพื่อให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลงและเนื่องจาก PLA และ PET ต่างเป็นพอลิเอสเทอร์เช่นเดียวกัน จึงมีนักวิจัยบางท่านได้นำ PLA มาทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอลและนำไปบ่มด้วยความร้อน ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมอะคริเลตโอลิโกเมอร์ที่มาจากไบโอพอลิเมอร์ โดยทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) ด้วยเอทิลีนไกลคอล (EG) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไกลโคไลซิสจะเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ ซึ่งจะถูกทำปฏิกิริยาต่อกับอนุพันธ์ของอะคริเลต เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตและนำไปใช้ในสูตรสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีและศึกษาสมบัติทางกายภาพต่างๆ ของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เตรียมสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีจากพอลิแล็กติกแอซิดโดยการดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถบ่มด้วยรังสียูวีและศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบที่ได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เม็ดพลาสติกที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ พอลิแล็กติกแอซิด ชื่อทางการค้า Ingeo เกรด 4042D ผลิตโดยบริษัท NatureWorks LLC

1.3.2 อนุพันธ์ของอะครีเลตที่ใช้คือ เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์และไกลซิดิลเมทาครีเลต ผลิตจากบริษัท Aldrich นำมาใช้ทันทีโดยไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์

1.3.3 PLA ที่ผ่านการไกลโคไลซิสทำปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของอะครีเลตในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:2

1.3.4 เตรียมสูตรสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี โดยมีการแปรเปลี่ยนทั้งชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในสูตร ได้แก่ สารเจือจางที่ว่องไว สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง

1.3.5 การศึกษาสมบัติทางกายภาพต่างๆ ของสารเคลือบ จะเลือกเฉพาะสูตรที่สามารถบ่มได้ด้วยรังสียูวี

1.3.6 การศึกษาการสลายตัวของสารเคลือบผิวในดิน จะเลือกสูตรที่ใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นองค์ประกอบร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้สารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีจากพอลิแล็กติกแอซิด

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

การเคลือบสามารถพบได้เกือบทุกที่ในชีวิตประจำวัน พบมากที่สุดในงานเคลือบผนัง สถาปัตยกรรม และเคลือบสียานยนต์ ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อ

- ตกแต่งเพื่อความสวยงาม
- ปกป้องพื้นผิว

หน้าที่หลักของสารเคลือบผิว คือ ใช้เพื่อความสวยงามทำให้ได้ลักษณะตามที่ต้องการ (ความเงา สี) เช่น การทาสีเฟอร์นิเจอร์ให้เป็นสีไวน์แดง สีกาแฟ เป็นต้น และเพื่อปกป้องพื้นผิวต่อการกัดกร่อน การขีดถู รอยต่างๆ รวมถึงป้องกันสารเคมีต่างๆ เช่น การเคลือบรถยนต์เพื่อป้องกันฝนกรด ยางไม้ และมูลนก เป็นต้น

2.1.1 เทคโนโลยีเกี่ยวกับรังสียูวีและการใช้งาน

การบ่มด้วยรังสียูวี (UV curing) เป็นกลไกการบ่มทางเลือกอย่างหนึ่ง ที่สามารถใช้กับพื้นผิวที่ว่องไวต่อความร้อน เช่น ไม้ กระดาษ และพลาสติก เทคโนโลยีการบ่มทางเลือกนี้ใช้พลังงานโฟตอนจากการแผ่รังสีในช่วงความยาวคลื่นสนามแม่เหล็กไฟฟ้าสั้น เพื่อทำให้เกิดสปีชีส์ที่ว่องไว กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาที่สายโซ่ได้เร็วขึ้น

ช่วงความยาวคลื่นสนามแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงในรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นช่วงความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของรังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นสั้น แสงที่มองเห็นได้ รังสียูวี (UV) ลำแสงอัลตราไวโอเล็ต และรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray) ช่วงความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของรังสียูวีถูกใช้ในเทคโนโลยีเกี่ยวกับรังสียูวี สามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วงย่อยๆ ได้แก่ UV-A UV-B และ UV-C

พลังงานของโฟตอนสามารถอธิบายได้จากสมการ

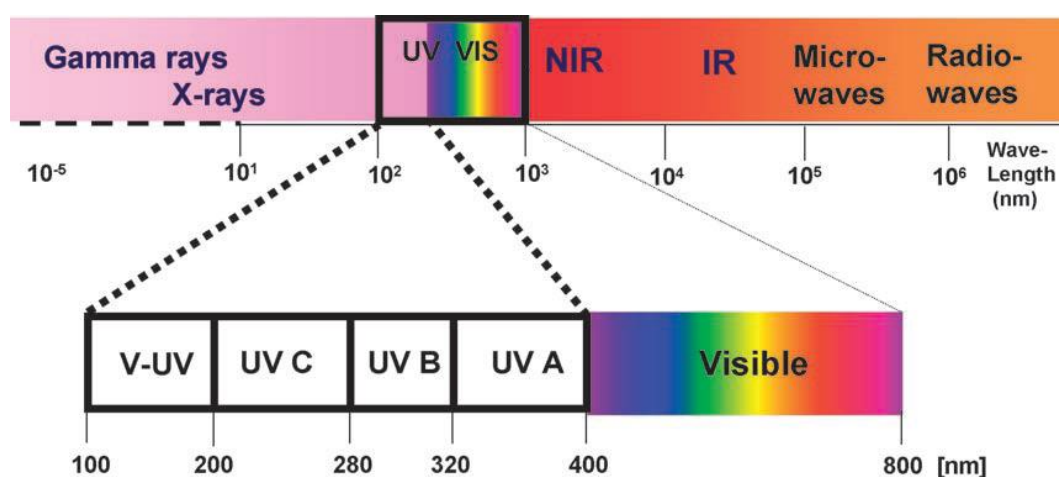
$$E = hv = hc/\lambda$$

เมื่อ v คือ ความถี่ (เฮิรตซ์)

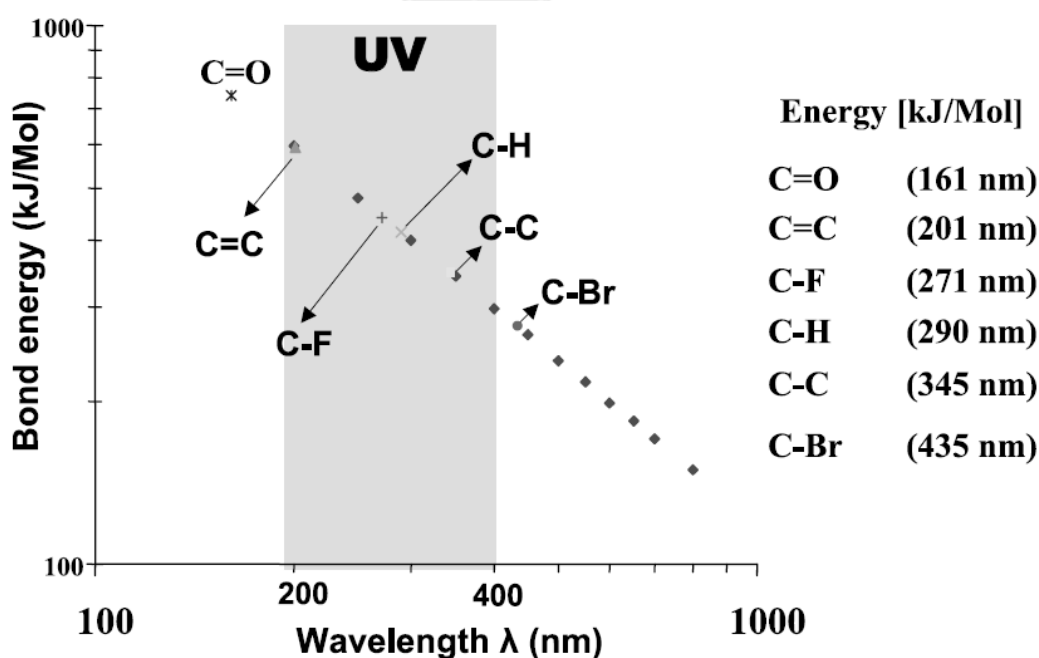
และ λ คือ ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

จากสมการสามารถบอกได้ว่าที่ช่วงความยาวคลื่นสั้นจะให้ค่าพลังงานของโฟตอนสูง รังสี UV อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 300-400 นาโนเมตร สามารถทำให้พันธะระหว่างคาร์บอน (C-C bond)

แตกออกได้ และพลังงานโฟตอนของลำแสงอิเล็กตรอนและรังสีเอ็กซ์มีค่าสูงมากพอที่จะทำให้พันธะระหว่างคาร์บอน (C-C bond) และพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H bond) แตกออกได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงที่ไปเหนี่ยวนำทำให้เกิดพอลิเมอร์ ในกรณีของการใช้รังสียูวีทำให้เกิดกระบวนการแตกออกทางตรงอาจจะไม่เพียงพอ จะต้องใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อทำให้เกิดโมเลกุลที่ว่องไว ส่วนในกรณีใช้ความยาวคลื่นมากจะเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนพลังงานที่ซับซ้อน[1]



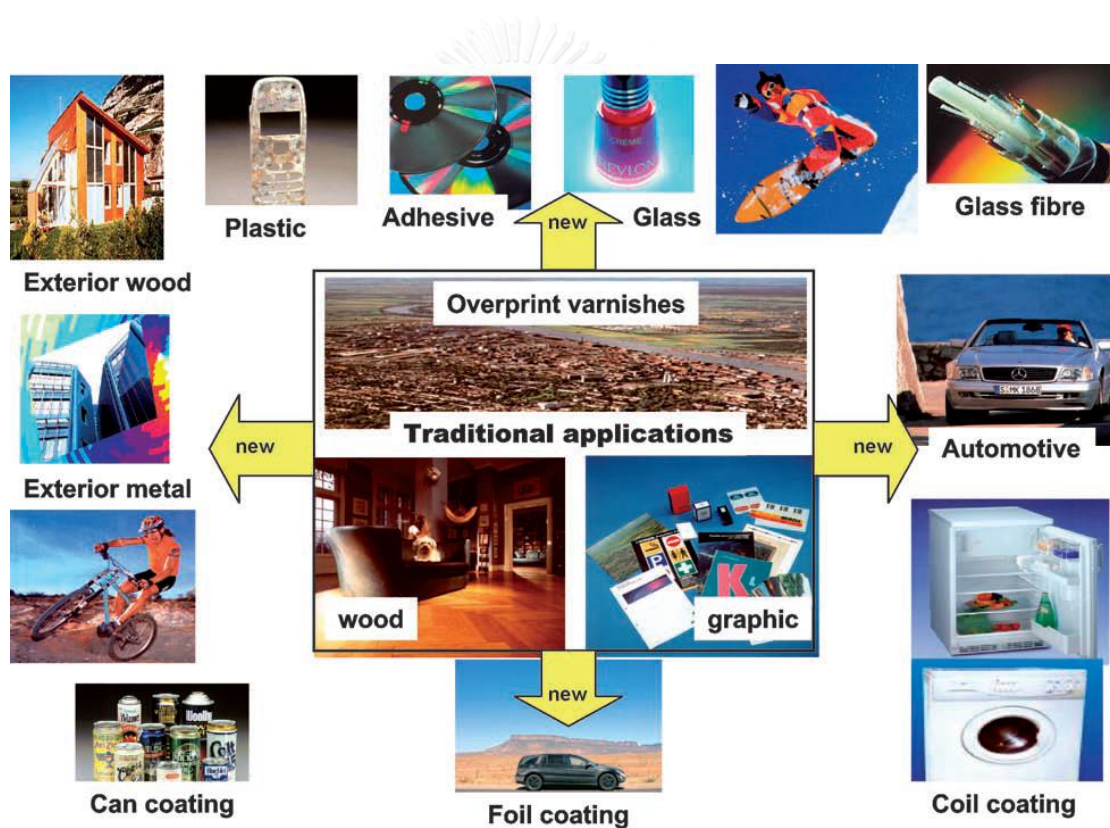
รูปที่ 2.1 ช่วงความยาวคลื่นสนามแม่เหล็กไฟฟ้า



รูปที่ 2.2 พลังงานระหว่างพันธะในรูปของความยาวคลื่น

การเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีดั้งเดิมถูกใช้กับพื้นผิวที่ว่องไวต่อความร้อน เช่น การเคลือบโสมบนพื้นไม้ปาร์เก้ เฟอร์นิเจอร์ พื้นไวนิล และบนแผ่นพลาสติก แผ่นซีดี เลนส์ไฟहनารถยนต์หรือใช้เป็นวานิชเคลือบกระดาษแผ่นพับ บรรจุภัณฑ์ต่างๆ เพื่อให้มีความเงา แต่ในปัจจุบันการเคลือบสามารถพบได้ในผลิตภัณฑ์เกือบทุกชนิด ส่งผลให้ตลาดการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีการขยายตัวมากขึ้น มีการพัฒนาเทคโนโลยีการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีบนพื้นผิวที่เป็นโลหะ (รถยนต์ และขดลวด) กระจกกระจกรยาน และเครื่องใช้ไฟฟ้าต่างๆ เช่น ตู้เย็น เครื่องซักผ้า เป็นต้น แสดงในรูปแบบที่ 2.3

นอกจากนี้การเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวียังสามารถใช้งานได้หลากหลาย เช่น ใช้ทำเป็นกาว เป็นสารเคลือบสายไฟเบอร์กลาส เคลือบด้านนอกและด้านในของกระป๋องเครื่องดื่มและชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้รังสียูวี

การเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีส่วนใหญ่ใช้ในงานเคลือบใส การเคลือบชั้นนี้จึงต้องมีประสิทธิภาพในการใช้งานสูง เพื่อป้องกันผิวของสารเคลือบเมื่อได้รับความเครียดเชิงกลหรือสารเคมี เช่น ทรายขีดข่วน ทรายสารเคมีที่อยู่ในชีวิตประจำวัน (ไวน์ กาแฟ มัสตาร์ด) สูตรที่ใช้ในการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพในการใช้งานและเทคนิคการประยุกต์ใช้[1]

2.1.2 กระบวนการบ่มด้วยรังสียูวี

2.1.2.1 องค์ประกอบของการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

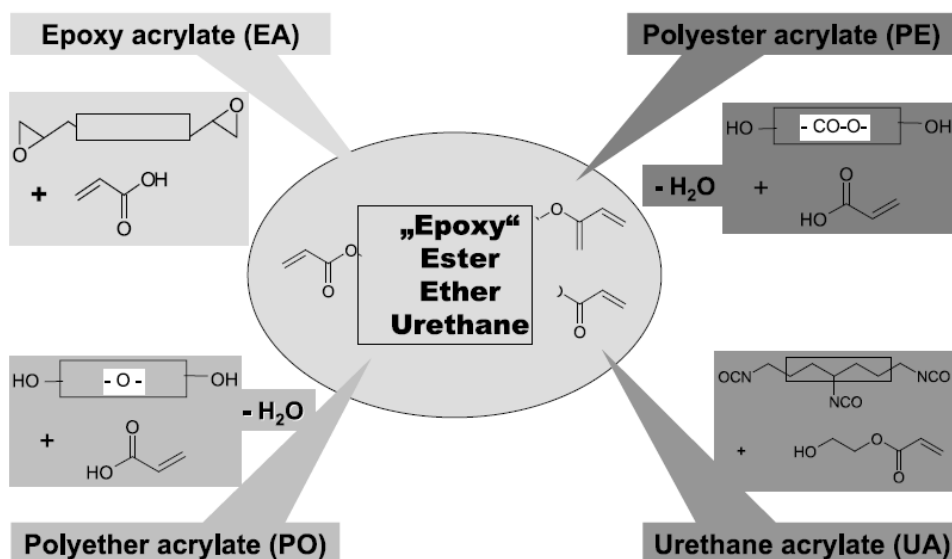
เทคโนโลยีการบ่มด้วยรังสียูวีขึ้นอยู่กับความว่องไวของการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงโดยเปลี่ยนของเหลวที่ว่องไวเป็นฟิล์มเคลือบแข็ง เมื่อสารเริ่มปฏิกิริยาได้รับแสงยูวีจะแตกตัวให้หมู่ว่องไว เช่น แคตไอออน แอนไอออนหรืออนุมูลอิสระ โดยหมู่ว่องไวจะเริ่มทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของมอนอเมอร์และเกิดปฏิกิริยาการเติมเข้าอย่างต่อเนื่องของมอนอเมอร์ผ่านกลไกแบบโซ่ การบ่มด้วยรังสียูวีแบ่งออกเป็น 2 ระบบ คือ

1. ระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization system)
2. ระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออน (cationic polymerization system)

การเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระด้วยรังสีมีองค์ประกอบหลักๆ คือ

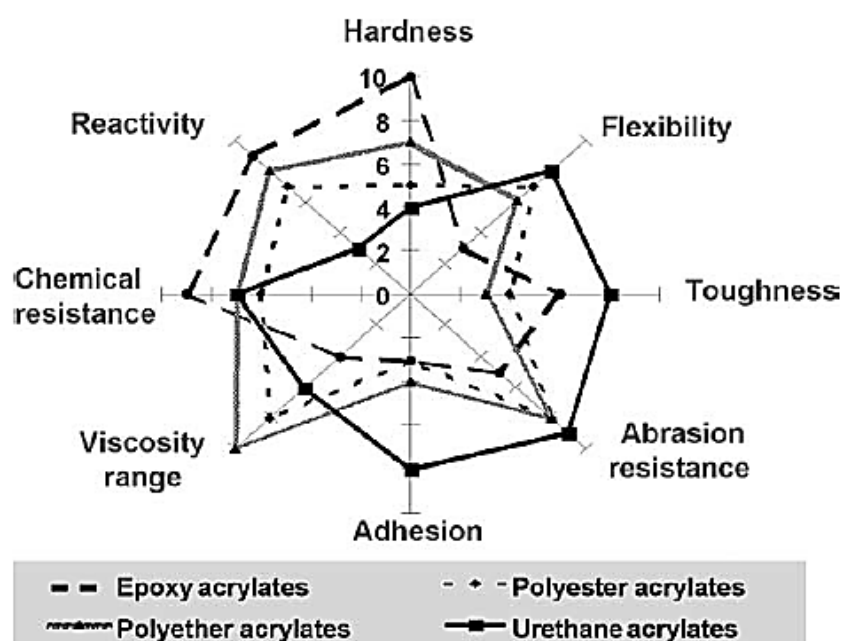
2.1.2.1.1 เรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low molecular weight resin)[1]

เรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 300-5000 กรัมต่อโมล และประกอบด้วยพันธะคู่ที่สามารถเกิดพอลิเมอร์แบบเหนียวนำด้วยรังสีได้ ส่วนใหญ่จะเป็นพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัวและมีโมเลกุลที่มีอะคริเลตที่ปลาย เช่น อีพ็อกซีอะคริเลต ยูรีเทนอะคริเลต พอลิเอสเทอร์อะคริเลตและพอลิอีเทอร์อะคริเลต เป็นต้น เรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะผสมอยู่ในสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีประมาณร้อยละ 25-90 โดยน้ำหนัก ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีของอะคริเลตเรซินที่ใช้ในการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของอะคริเลตเรซินที่ใช้ในสูตรสารเคลือบที่ด้วยบ่มด้วยรังสียูวี

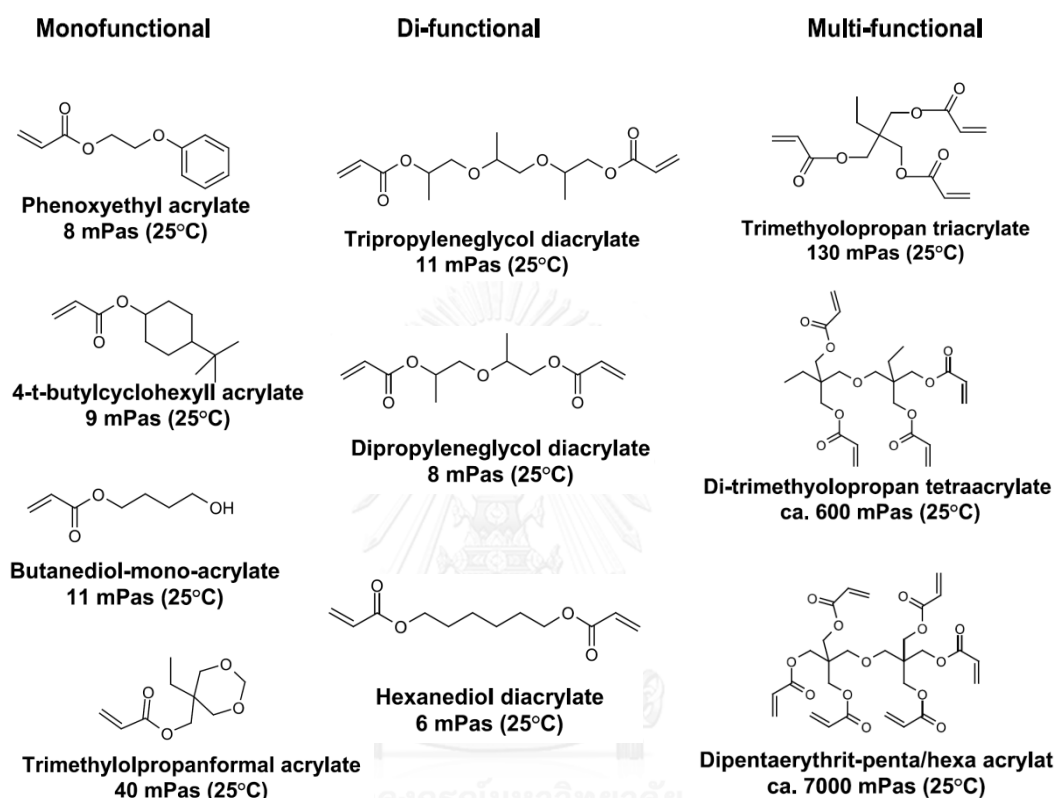
การเลือกใช้เรซินขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งานหลังการเคลือบ เนื่องจากมีความต้องการสารเคลือบที่มีประสิทธิภาพในหลายด้าน เรซินชนิดเดียวจึงไม่สามารถตอบโจทย์ได้อย่างเต็มรูปแบบ จึงเป็นเหตุผลว่าทำไมจะต้องมีเรซินหลายประเภท สมบัติพื้นฐานของอะคริเลตเรซินชนิดต่างๆ[1] แสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 สมบัติพื้นฐานของอะคริเลตเรซินชนิดต่างๆ

2.1.2.1.2 สารเจือจางที่ว่องไว (reactive diluent)[1]

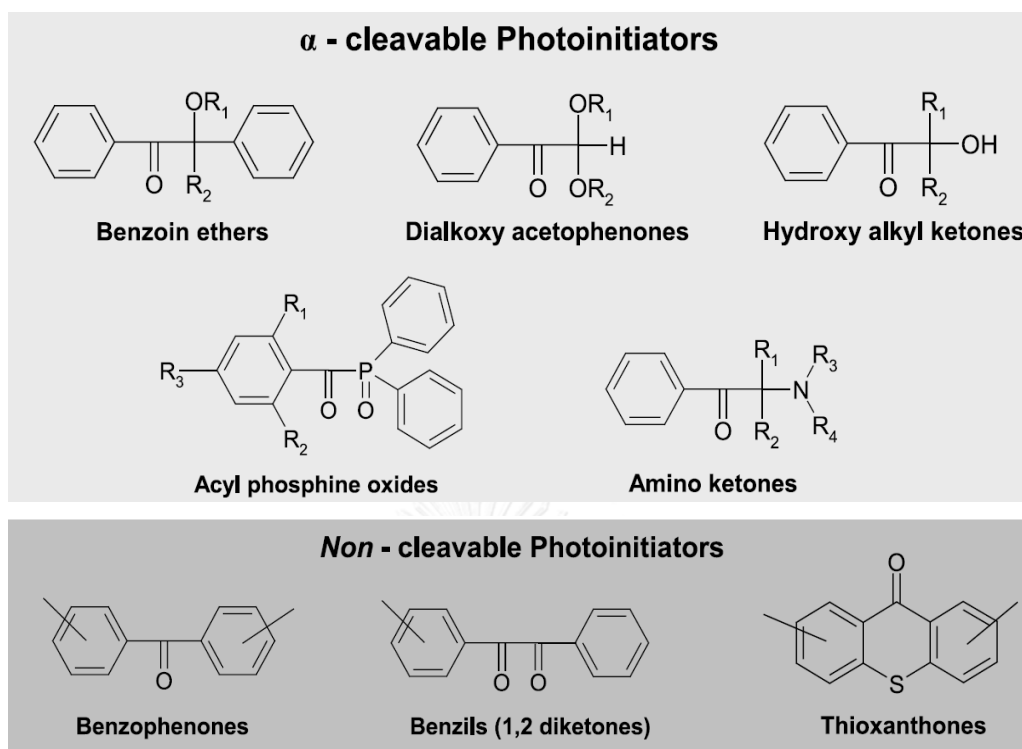
สารเจือจางที่ว่องไวที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นอะคริเลตมอนอเมอร์ ใช้เพื่อลดความหนืดของสูตรสารเคลือบ สารเจือจางที่ว่องไวจะอยู่ในสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีร้อยละ 15–60 โดยน้ำหนัก โครงสร้างของอะคริเลตมอนอเมอร์ส่วนใหญ่ที่ใช้



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของอะคริเลตมอนอเมอร์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

2.1.2.1.3 สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง (photoinitiator)[1]

สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงคือโมเลกุลที่สามารถดูดกลืนโฟตอนจากการแผ่รังสีและเกิดเป็นสปีชีส์ที่ว่องไวสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาได้ สปีชีส์เริ่มต้นจะเป็นอนุมูลอิสระที่มีโครงสร้างประกอบด้วย benzoyl(phenyl-CO-) สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ α -cleavable (Norrish type I) และ non-cleavable (Norrish type II) แสดงในรูปที่ 2.7 สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงจะผสมอยู่ในสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีประมาณร้อยละ 0.5–8 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดต่างๆ

สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงที่ตีควรมีสมบัติดังนี้

1. สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีได้ดี
2. การเกิดอนุมูลอิสระได้มาก
3. มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของมอนอเมอร์สูง

สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง ชนิด Norrish type I มีให้เลือกหลากหลายและมีประสิทธิภาพสูงเมื่อเทียบกับชนิด Norrish type II เนื่องจากสามารถแตกออกเป็นอนุมูลอิสระแบบโฮโมไลติก (homolytic)

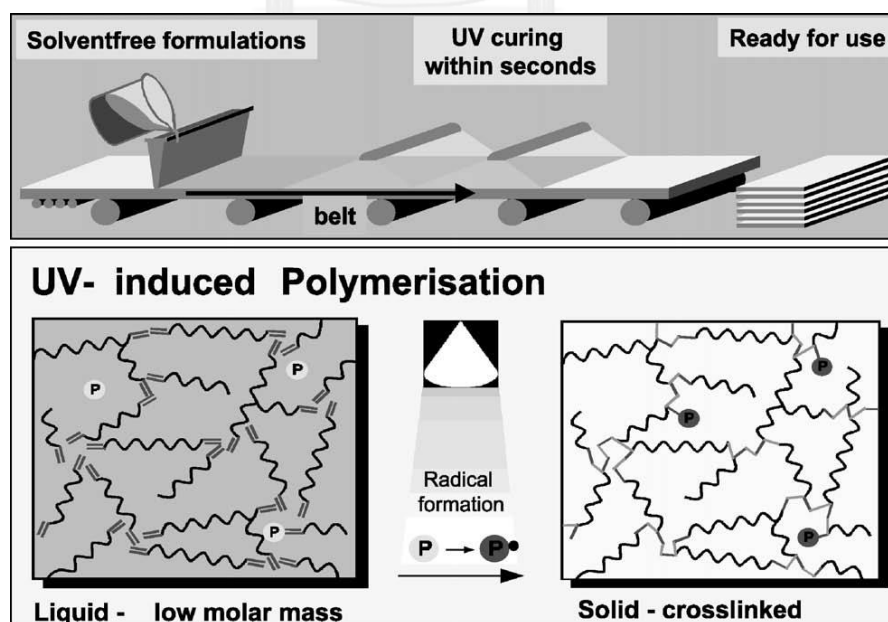
2.1.2.1.4 สารเติมแต่ง (additive)[1]

องค์ประกอบในสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี การใช้เรซิน สารเจือจางที่ว่องไวและสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง อาจจะไม่เพียงพอเพื่อให้ได้สมบัติตามต้องการ อาจจะต้องมีการใส่สารเติมแต่งลงไป สารเติมแต่งที่ใช้ในสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีจะเหมือนกับสารเติมแต่งอื่นๆ

ที่ใช้กับสูตรสารเคลือบที่ใช้ตัวทำละลายแต่จะมีการดัดแปลงเพื่อการใช้งานโดยเฉพาะ เช่น สารลดฟองอากาศจะมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นพอลิอะคริเลตที่ไม่มีซิลิโคน สามารถเข้ากันได้กับสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี สารเปียกผิว (substrate wetting additive) ใช้เพื่อลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่จะเป็นซิลิโคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ สารควบคุมพื้นผิว (surface control additive) เพื่อเพิ่มการไหลให้อยู่ในระดับเดียวกันและป้องกันการขีดข่วนจะใช้ซิลิโคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สารเพิ่มความเสถียรทำหน้าที่จับตัวอนุภาคลิโธส ป้องกันการเกิดพอลิเมอร์ก่อนเวลา และอาจจะมีการใส่สารเติมเต็ม (filler) เช่น เคลย์ แคลเซียมคาร์บอเนต ซิลิกาอนุภาคขนาดนาโนลงไปเพื่อเพิ่มการทนต่อแรงขีดขูด สารเติมแต่งจะอยู่ในสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนัก

2.1.2.2 กลไกการเกิดการโครงสร้างร่างแห

กลไกทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการเหนี่ยวนำของแสงเพื่อให้เกิดโครงสร้างร่างแหสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นริเริ่มโซ่ (initiation) ขั้นการแผ่โซ่ (propagation) และขั้นสิ้นสุดโซ่ (termination)[1] แม้ว่าพลังงานที่ได้จากแสงยูวีในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์โดยแสงจะทำให้พันธะระหว่าง C-C และ C-H แตกออก แต่มอนอเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไปดูดกลืนแสงได้น้อยทำให้ประสิทธิภาพของการแตกของพันธะต่ำ ดังนั้นจะต้องใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงที่สามารถถูกกระตุ้นได้ในช่วงความยาวคลื่นของรังสียูวีและเกิดเป็นอนุมูลอิสระที่สามารถทำให้เกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระได้ ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์จะเหมือนกับการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระทั่วไป แต่ต่างกันที่ขั้นริเริ่มโซ่ ซึ่งใช้แสงแทนการใช้ความร้อน กระบวนการบ่มด้วยรังสียูวี แสดงในรูปที่ 2.8



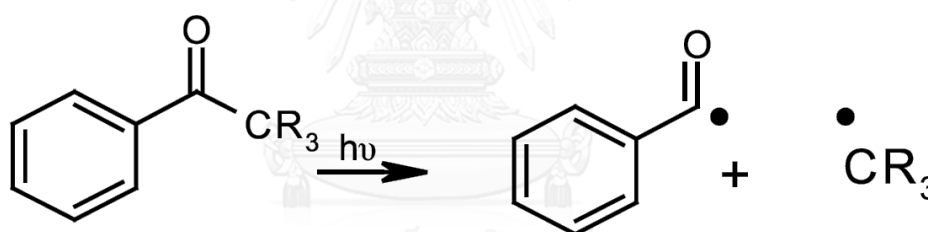
รูปที่ 2.8 กระบวนการบ่มด้วยรังสียูวี

- ขั้นริเริ่มโซ่ (initiation)

กระบวนการดูดกลืนแสงเริ่มจากสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงดูดกลืนโฟตอน และถูกกระตุ้นไปยังสถานะซิงเกิลท์ (singlet state) มีการเปลี่ยนและปลดปล่อยพลังงานที่อยู่ในรูปของความร้อนไปยังสถานะพื้น หรือปล่อยฟลูออเรสเซนซ์ออกมา หลังจากนั้นผ่าน intersystem crossing (ISC) ลงมายังสถานะทริปเล็ต (triplet state) กระบวนการทางเคมีโดยแสงนี้จะทำให้เกิดอนุมูลอิสระ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของมอนอเมอร์

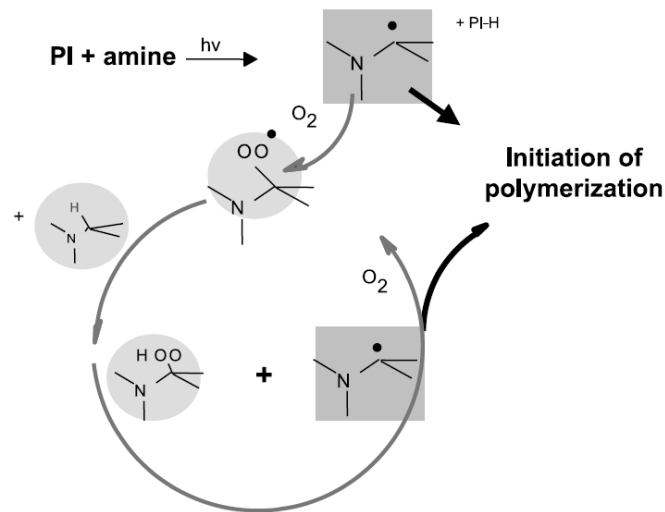
การเกิดอนุมูลอิสระ สามารถแบ่งออกตามชนิดสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง ได้ 2 ประเภท คือ

1. α -cleavable (Norrish type I) เกิดการแตกออกของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอน (α -c) เกิดเป็นอนุมูลอิสระ 2 ส่วน ซึ่งจัดเป็นการแตกออกของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงแบบ Norrish type I ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การแตกออกของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงแบบ Norrish type I

2. non-cleavable (Norrish type II) เป็นการแตกออกของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงโดยมีการใส่ ซินเนอร์จิสต์ (synergist) ที่ประกอบด้วย หมู่เอมีนลงไปทำงานร่วมกับสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง โดย synergist จะไปรับพลังงานจากสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer) และ hydrogen abstraction เกิดเป็นอนุมูลอิสระ 2 ส่วน แต่ส่วนที่สามารถเหนี่ยวนำขึ้นการแผ่โซ่ได้จะเป็นอนุมูลอิสระที่มีโครงสร้างของ synergist อยู่ กลไกการเกิดอนุมูลอิสระเมื่อใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงแบบ Norrish type II แสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดอนุมูลอิสระเมื่อใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงแบบ Norrish type II

- ขั้นการแผ่ไซ้ (propagation)

ขั้นการแผ่ไซ้เป็นขั้นตอนหลักในการบ่ม โดยการเติมมอนอเมอร์อย่างน้อย 1000 หน่วย เข้าไปที่ปลายสายโซ่ที่มีอนุมูลอิสระ ทำให้เกิดพอลิเมอร์อย่างรวดเร็ว ขั้นตอนนี้คล้ายกับการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเดียว ซึ่งใช้มากกับการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน พอลิสไตรีน เป็นต้น แต่ข้อแตกต่างที่สำคัญในระบบการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี คือ มอนอเมอร์หรือโอลิโกเมอร์ที่มีหลายหมู่ฟังก์ชัน ทำให้สามารถเกิดโครงสร้างแบบร่างแห ปฏิกิริยาการถ่ายโอนในขั้นการแผ่ไซ้นั้นมีบทบาทสำคัญ ซึ่งไม่เพียงเป็นปฏิกิริยาการเติมมอนอเมอร์เข้าไปที่สายโซ่ที่กำลังเติบโตเท่านั้น แต่ยังไปดึงไฮโดรเจนจากหมู่ R-H ที่อยู่ข้างเคียง โดยอนุมูลอิสระที่เหลืออยู่จะเติบโตเป็นสายโซ่อีกได้ ดังนั้นจึงทำให้การเติบโตของสายโซ่บางส่วนสิ้นสุดลงแต่ยังไม่สิ้นสุดปฏิกิริยา ปกติแล้วในขั้นตอนนี้จะเกิดภายใต้สภาวะก๊าซเฉื่อย ออกซิเจนจึงไม่มีบทบาทต่อการเกิดพอลิเมอร์ แต่สำหรับการบ่มสารเคลือบนั้นจะต้องบ่มภายใต้สภาวะของบรรยากาศ ออกซิเจนจึงมีผลต่อขั้นการแผ่ไซ้

- ขั้นสิ้นสุดไซ้ (termination)

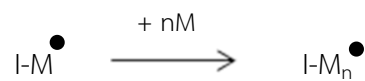
ขั้นสิ้นสุดไซ้ของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ ความว่องไวของสายโซ่พอลิเมอร์สิ้นสุดลง เกิดจากรวมตัวของอนุมูลอิสระและเกิดจากการรวมกันของปลายสายโซ่ที่ว่องไว

กลไกทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการเหนี่ยวนำของแสงเพื่อให้เกิดโครงสร้างร่างแหทั้ง 3 ขั้นตอน แสดงในรูปที่ 2.11

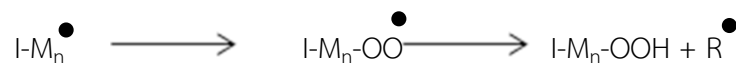
Initiation



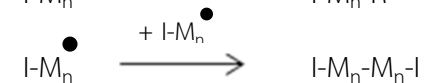
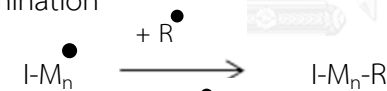
Propagation



... and Transfer



Termination



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดขั้นริเริ่มโซ่ ขั้นการแผ่โซ่และขั้นสิ้นสุดโซ่

2.1.3 ข้อดีและข้อเสียของการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

ข้อดีและข้อเสียของการเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีสามารถแบ่งออกได้เป็นหัวข้อหลัก

ดังนี้[1]

2.1.3.1 ข้อดีทางด้านเศรษฐศาสตร์ (economical advantages)

- ประหยัดพลังงาน เพราะสามารถบ่มได้ที่อุณหภูมิห้อง
- การผลิตสูง
- ใช้พื้นที่น้อย

2.1.3.2 ข้อดีทางด้านสิ่งแวดล้อม (ecological advantages)

- สูตรโดยทั่วไปไม่มีตัวทำละลาย ทำให้ลดสารอินทรีย์ระเหยง่าย
- โอกาสที่จะนำมารีไซเคิลได้ง่าย ลดปริมาณขยะ
- ประหยัดพลังงาน

2.1.3.3 ข้อดีทางด้านประสิทธิภาพ (performance advantages)

- ผลิตภัณฑ์มีความทนทานสูง
- นำมาใช้งานได้หลากหลาย
- ทนต่อการขีดข่วนและทนต่อสารเคมี
- ทนต่อการขีดถูและทนต่อตัวทำละลายได้ดีเยี่ยม

2.1.3.3 ข้อเสีย

- วัตถุดิบที่ใช้มีราคาสูง
- ยากต่อการพัฒนาให้อุปกรณ์ให้บ่มได้ใน 3 มิติ
- ต้องใช้ตัวบัพยั้งออกซิเจนที่พื้นผิว ในระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุโมลอิสระ
- ไวต่อความชื้น ในระบบการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออน
- มีข้อจำกัดในการใช้งานภายนอกอาคารที่โดนแสงยูวี เนื่องจากไม่สามารถใส่สารเพิ่มความเสถียรในสูตรสารเคลือบได้

2.2 พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

เมื่อพอลิเมอร์สังเคราะห์กลายมาเป็นวัสดุที่มีความโดดเด่นและเป็นส่วนหนึ่งของชีวิตประจำวันของเรามากขึ้น จึงทำให้เกิดคำถามว่าจะมีวิธีการจัดการกับขยะพลาสติกซึ่งกำลังกลายเป็นปัญหาใหญ่อย่างไร และกำลังมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาการแก้ไขปัญหานี้ แม้ในขณะนี้การรีไซเคิลวัสดุในปัจจุบันเป็นแนวทางหนึ่ง แต่ก็มี ความพยายามที่จะมุ่งเน้นสร้างวัสดุเพื่อการพัฒนาที่ยั่งยืนหรือที่เรียกว่า พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics) ในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมาปรากฏงานวิจัยที่สนใจเกี่ยวกับการศึกษาพอลิเมอร์ชีวภาพมากขึ้น ผู้คนในสังคมเริ่มเข้าใจถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและโลกจากวิถีชีวิตและความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีของเรา โดยมีความต้องการการใช้วัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและวัสดุเพื่อความยั่งยืนเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งคำ

ว่า ”ความยั่งยืน” ใช้เป็นครั้งแรกโดย Brundtland Commission และถูกนิยามไว้ว่า “สังคมและเศรษฐกิจที่รับรองว่ามนุษย์จะมีสุขอนามัยและคุณภาพชีวิตที่ดี โดยไม่ทำให้คนรุ่นถัดไปต้องประนีประนอมลดความต้องการของเขา” ซึ่งในตอนนี้นำพลาสติกได้เข้ามาเป็นส่วนหนึ่งของชีวิตของเรา มาหลายทศวรรษ วงจรชีวิตของพลาสติกและผลิตภัณฑ์จากพลาสติกจึงกลายเป็นเรื่องที่ต้องศึกษาอย่างจริงจัง[2]

2.2.1. นิยามของพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics)

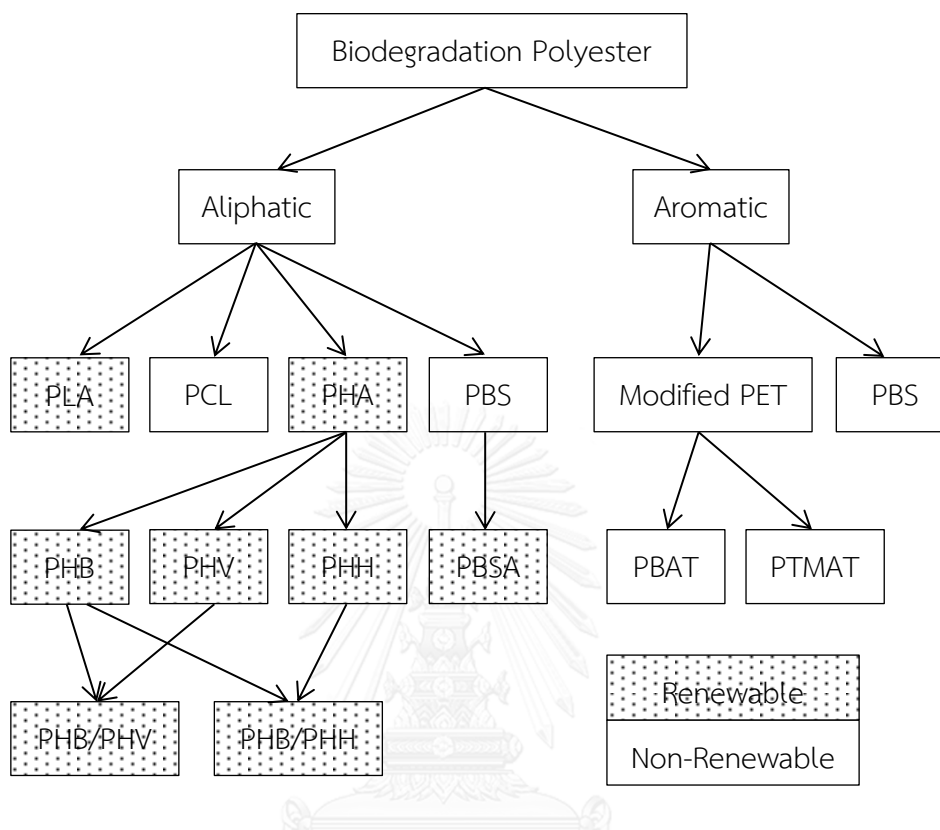
พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ถูกนิยามในบริบทของงานวิจัยหนึ่งคือ การไฮโดรไลซ์ที่อุณหภูมิสูงถึง 50 องศาเซลเซียส และที่สำคัญคือการย่อยสลายผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ต้องไม่มีการปลดปล่อยสารพิษ ซึ่งพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจะสามารถได้มาจากแหล่งวัตถุดิบที่ทดแทนได้ และสอดคล้องกับคำกล่าวของการพัฒนาที่ยั่งยืน[3]

2.2.2. ชนิดของพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพมีอยู่หลายชนิด ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ กลุ่มแรกมาจากธรรมชาติหรือแหล่งวัสดุที่ทดแทนได้ปฐมภูมิ (แบ่งทั่วไป) วัสดุเหล่านี้มีองค์ประกอบของพอลิแซ็กคาไรด์ (แป้ง เซลลูโลส และอื่นๆ) โปรตีน (เจลาติน ขนสัตว์ ไหม และอื่นๆ) ลิพิดไขมัน (ไขมันและน้ำมัน) พอลิเอสเทอร์ที่ผลิตจากพืชหรือจุลินทรีย์ (พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต) พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากมอนอเมอร์ที่มาจากชีวภาพ (พอลิแล็กติกแอซิด) และพอลิเมอร์อื่นๆ เช่น ยางธรรมชาติและวัสดุผสม อีกกลุ่มหนึ่งคือพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพแต่ไม่ได้มาจากแหล่งที่ทดแทนได้หรือมาจากแหล่งสังเคราะห์ เช่น แหล่งปิโตรเลียม ได้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(butylene succinate), PBS) และพอลิคาโพรแลคโตน (poly(ϵ -caprolactone), PCL) ส่วนพอลิเมอร์อื่นๆ ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพแต่ไม่ได้จัดอยู่ในทั้งสองกลุ่มคือ พอลิแอนไฮไดรด์ (polyanhydrides) และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol), PVA)

บางทีการศึกษาพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพส่วนใหญ่ ซึ่งมีสัญญาณว่าอาจจะทดแทนเทอร์โมพลาสติกที่มาจากแหล่งปิโตรเลียมก็คือพอลิเอสเทอร์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ ซึ่งพันธะเอสเทอร์อาจจะไฮโดรไลซ์ภายใต้สภาวะหนึ่งๆ จึงทำให้สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ พอลิเอสเทอร์แบ่งเป็นสองกลุ่มหลักคือ อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์และอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ โดยปกติแล้วอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์จะแสดงความสามารถในการย่อยสลายได้เหนือกว่าอะโรมาติกเนื่องจากวงอะโรมาติกมีความเสถียรสูงกว่า อย่างไรก็ตาม โคพอลิเมอร์ระหว่างอะลิฟาติกและอะโรมาติกสามารถแสดงการย่อยสลายได้แบบสมบูรณ์ โดยเฉพาะ

พอลิเอสเตอร์และโคพอลิเอสเตอร์ของ α -, β -, and ω -hydroxy acids ซึ่งถูกใช้อย่างกว้างขวางใน ยี่สิบปีที่ผ่านมา[2-4]



AAC – Aliphatic-Aromatic Copolyester

PBAT – Poly(Butylene Adipate/Terephthalate)

PET – Poly(Ethylene Terephthalate)

PBS – Poly(Butylene Succinate)

PBSA – Poly(Butylene Succinate/Adipate)

PCL – PolyCaproLactone

PLA – Poly(Lactic Acid)

PHB – Poly(Hydroxy Butyrate)

PHH – Poly(Hydroxy Hexanoate)

PHV – Poly(Hydroxy Valerate)

PTMAT – Poly(TetraMethylene Adipate/Terephthalate)

รูปที่ 2.12 พอลิเอสเตอร์ที่สามารถย่อยสลายได้

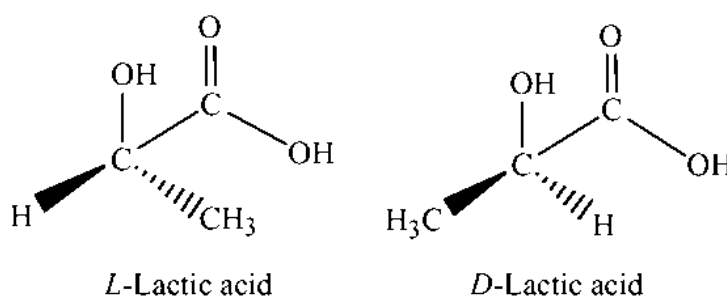
จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพส่วนใหญ่ตามที่อธิบายไว้ข้างต้นเป็นของกลุ่มของพอลิเอสเทอร์ แสดงในรูปที่ 2.12 ทั้งนี้เนื่องจากพันธะโคเวเลนต์ของเอสเทอร์มีขั้วที่มีความว่องไว ทำให้เกิดการแตกของพันธะได้ง่ายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มของอะลิฟาติกและกลุ่มของอะโรมาติก โดยในแต่ละกลุ่มจะถูกแบ่งว่ามาจากแหล่งที่ทดแทนได้และแหล่งที่ไม่สามารถทดแทนได้ PLA และ PHA ต่างเป็นอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ที่มาจากแหล่งธรรมชาติที่ทดแทนได้ทางการเกษตร ในขณะที่ PCL และ PBS/PBSA เป็นอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ที่ผลิตมาจากแหล่งที่ทดแทนไม่ได้ โดย PCL ในตลาดส่วนใหญ่ถูกใช้ในงานชีวการแพทย์ ส่วน PBS/PBSA ภายใต้ชื่อทางการค้า Bionolle ที่ถูกจัดให้กับโครงการของรัฐบาลท้องถิ่นญี่ปุ่นสำหรับบรรจุขยะมูลฝอยในประเทศก่อนจัดเก็บ โดยทั่วไปแล้วอะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ทั้งหมดถูกผลิตจากแหล่งปิโตรเลียม บางคนคิดว่าพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มาจากปิโตรเลียมจะสามารถทำงานได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มาจากแหล่งชีวภาพเสียอีก

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับพอลิแล็กติกแอซิด (PLA)

พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพและย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีขอบเขตการใช้งานอย่างกว้างขวาง ซึ่งพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพคือสารโมเลกุลใหญ่ที่ประกอบขึ้นจากหน่วยย่อยที่เรียกว่าโมโนเมอร์ ที่สามารถแตกสลายโดยจุลชีพ ซึ่ง PLA ดึงดูดความสนใจมาจากผู้สนับสนุนการพัฒนาที่ยั่งยืนและเคมีสีเขียว และผลิตได้จากแหล่งที่ทดแทนได้ ปลอดภัยแก่สสารบอนไดออกไซด์จำนวนน้อยและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีสมบัติที่สามารถแข่งขันได้กับพอลิเมอร์ที่ไม่ได้มาจากชีวภาพเช่น พลาสติกที่มาจากแหล่งปิโตรเลียมในทางการค้าได้[5]

2.3.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ PLA

แอล-แล็กติกแอซิด (l-lactic acid) และดี-แล็กติกแอซิด (d-lactic acid) เป็นสองไอโซเมอร์ของแล็กติกแอซิด แสดงในรูปที่ 2.13 จะเป็น l-lactic acid หรือ d-lactic acid อย่างเดียวหรือทั้งสองไอโซเมอร์ผสมกัน เป็นองค์ประกอบที่จะเป็นในการสังเคราะห์ PLA[6]



รูปที่ 2.13 สเตอริโอไอโซเมอร์ของแล็กติกแอซิด

โพลิเมอร์ของแล็กติกแอซิดมีลักษณะเป็นผงสีขาวที่อุณหภูมิห้องที่มีค่า T_g และ T_m ประมาณ 55 องศาเซลเซียส และ 175 องศาเซลเซียส ตามลำดับ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีลักษณะใสไม่มีสี มีความเงา เป็นเทอร์มอพลาสติกที่มีความแข็งแรง มีสมบัติคล้ายกับพอลิสไตรีน การที่มีสองไอโซเมอร์สามารถทำให้เกิด PLA ที่แตกต่างกัน 4 ชนิด คือ poly(d-lactic acid) (PDLA) เป็นโครงสร้างสายโซ่ปกติที่มีผลึก poly(l-lactic acid) (PLLA) เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกและโครงสร้างสายโซ่ปกติ poly(d,l-lactic acid) (PDLLA) เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน และสุดท้ายคือ meso-PLA ได้จากการเกิดพอลิเมอร์ของ meso-lactide ที่มี PDLA, PLLA และ PDLLA ต่างสามารถละลายได้ในตัวทำละลายทั่วไป ได้แก่ เบนซีน คลอโรฟอร์ม ไดออกเซน เป็นต้น และย่อยสลายได้โดยการไฮโดรไลซิสอย่างง่ายของพันธะเอสเทอร์ PLA นั้นมีครึ่งชีวิตของการย่อยสลายในสภาวะแวดล้อมอยู่ในช่วง 6 เดือนถึง 2 ปี ขึ้นอยู่กับขนาด รูปร่าง อัตราส่วนของไอโซเมอร์และอุณหภูมิ สมบัติด้านการดึงยึดของ PLA อยู่ในช่วงกว้างขึ้นอยู่กับว่าผ่านการอบอ่อน การจัดเรียงตัว ปริมาณผลึกหรือไม่ สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ PLA ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.1[7]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ PLA

สมบัติ	PDLA	PLLA	PDLLA
Solubility	ละลายใน benzene, chloroform, acetonitrile, tetrahydrofuran (THF) แต่ไม่ละลายใน ethanol methanol และ aliphatic hydrocarbon		
Crystalline structure	crystalline	hemicrystalline	amorphous
Melting temperature (T_m)/°C	~180	~180	ไม่แน่นอน
Glass transition temperature (T_g)/°C	50-60	55-60	ไม่แน่นอน
Decomposition temperature /°C	~200	~200	185-200
Elongation at break /%	20-30	20-30	ไม่แน่นอน
Breaking strength / g/d	4.0-5.0	5.0-6.0	ไม่แน่นอน
Half-life in 37°C normal saline	4-6 เดือน	4-6 เดือน	2-3 เดือน

สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลขึ้นอยู่กับสัดส่วนของไอโซเมอร์ เช่นเดียวกับอัตราการสลายตัว นอกจากนี้การปรับปรุงสัดส่วนของไอโซเมอร์ของพอลิเมอร์จะทำให้ได้สมบัติออกมาที่แตกต่างกัน ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลจะเป็นตัวกำหนด

สมบัติของพอลิเมอร์เสียส่วนใหญ่ สมบัติของ DL-PLA ที่เทียบกับพอลิสไตรีน (polystyrene, PS) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) แสดงในตารางที่ 2.2[3]

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ

สมบัติ	หน่วย (unit)	PLA	PS	PET
Tensile strength	MPa	68	45	57
Elongation at break	%	4	3	300
Flexural strength	MPa	98	76	88
Flexural modulus	MPa	3700	3000	2700
Impact izod	J m ⁻³	29	21	59
Vicat softening point	°C	58	98	79
Density	g cm ⁻³	1.26	1.05	1.4

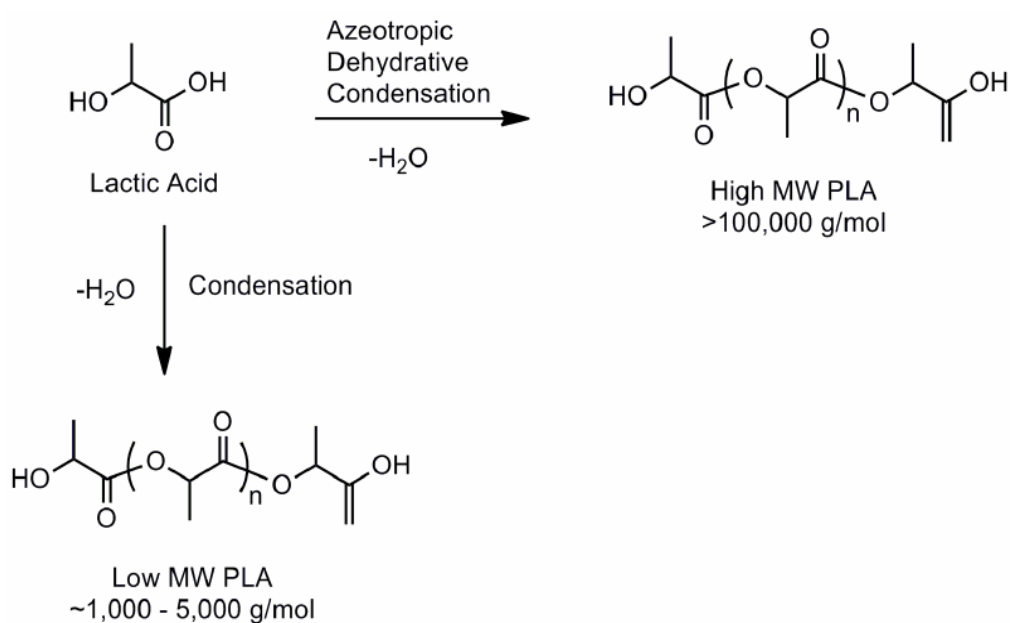
2.3.2 การเกิดพอลิเมอร์

ปัจจุบันการเกิดพอลิแล็กติกแอซิดทำได้หลายวิธีการ เช่น การเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นของกรดแล็กติก การเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวงและการเกิดพอลิเมอร์ในสถานะของแข็ง เป็นต้น[3]

2.3.2.1 การเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation polymerization) ของกรดแล็กติก

โครงสร้างของกรดแล็กติก ซึ่งประกอบไปด้วยหมู่แอลกอฮอล์และหมู่คาร์บอกซิลิกแอซิด ทำให้สามารถเกิดการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นได้ อย่างไรก็ตามการเกิดพอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ ทำได้ยาก เว้นแต่จะใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ช่วยในการกลั่นแบบอะซิโโทรปิก นอกจากนี้การดำเนินของปฏิกิริยาไม่เป็นไปตามอุดมคติเพราะการเกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะต้องใช้เวลานาน ปฏิกิริยาภายใต้ความดันสูงถูกใช้เพื่อช่วยเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลได้ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดก็สามารถเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลได้เล็กน้อยแต่ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นและอาจเกิดปฏิกิริยารองได้ การเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นของกรดแล็กติกจะให้น้ำหนักโมเลกุลสูงสุด (number average, M_n) ประมาณ 3,000 กรัมต่อโมล และอาจสูงถึง 6,500 กรัมต่อโมล ในการสังเคราะห์ PLA นั้นจะต้องใช้มอนอเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก เนื่องจากมอนอเมอร์ที่ไม่บริสุทธิ์อาจจะไปรบกวนปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่งคือน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาหลัก นอกจากนี้มอนอเมอร์ต้อง

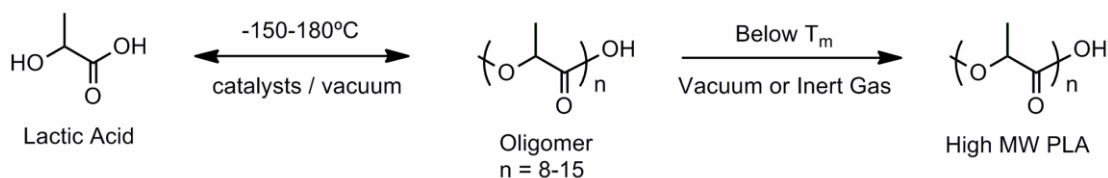
ปราศจากสารปนเปื้อนใดๆ ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เนื่องจากส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์มักจะเป็นส่วนริเริ่มปฏิกิริยาสังเคราะห์ PLA หมู่ไฮดรอกซิลที่ไม่บริสุทธิ์เป็นสาเหตุให้เกิดการถ่ายโอนโซ่ (chain transfer) และเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (transesterification) ซึ่งจะทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลต่ำและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง กลไกการเกิดปฏิกิริยาควบนั่นของกรดแล็กติกแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบควบนั่นของกรดแล็กติก

2.3.2.2 การเกิดพอลิเมอร์ในสถานะของแข็ง (solid state polymerization)

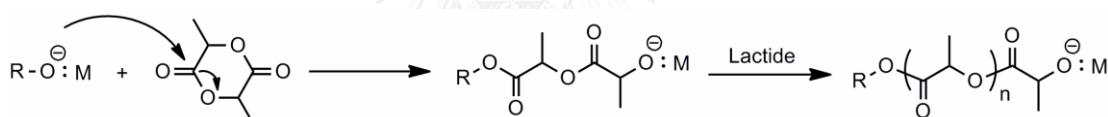
การเกิดพอลิเมอร์ในสถานะของแข็งเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้สังเคราะห์ PLA ในวิธีการนี้จะให้ความร้อนกับพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำแบบกึ่งผลึก โดยให้อุณหภูมิอยู่เหนือ T_g แต่ต่ำกว่า T_m ลักษณะนี้ปลายสายโซ่จะยังคงเคลื่อนที่ได้ และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์มักจะเกิดที่บริเวณของอสัณฐาน วิธีการนี้เป็นวิธีการที่ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาควบนั่นต่ำที่สุดในแต่ละวิธี เนื่องจากปฏิกิริยาทำให้อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีการอื่นๆ ปฏิกิริยาข้างเคียงจึงเกิดได้น้อย กลไกการเกิดปฏิกิริยาของวิธีการนี้แสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 กลไกการเกิดพอลิเมอร์ในสถานะของแข็ง

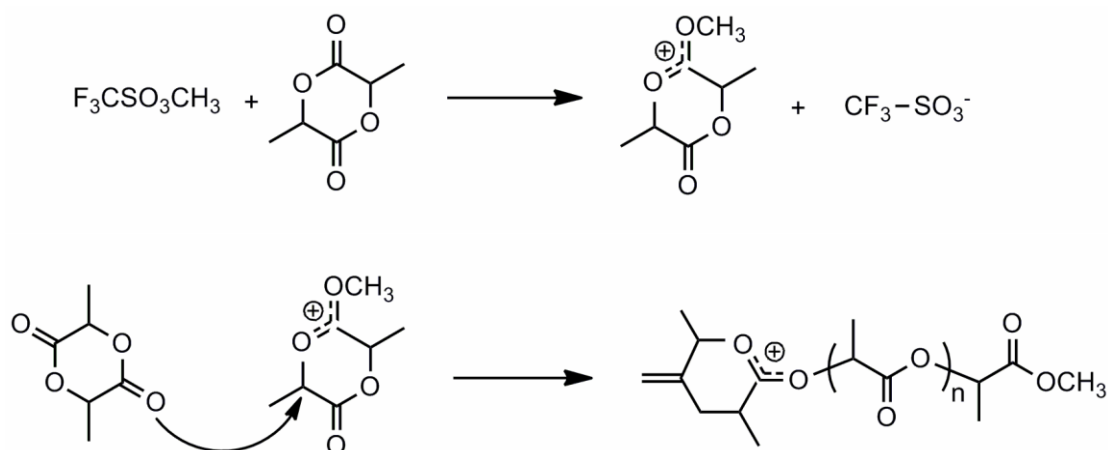
2.3.2.3 การเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวง (ring opening polymerization)

วิธีการนี้สามารถทำได้โดยผ่านสามวิธีการต่อไปนี้คือ แอนไอออนิก แคตไอออนิก และกลไกแบบ coordination-insertion สำหรับการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนิกจะเริ่มต้นเมื่อนิวคลีโอฟิลิกแอนไอออนของตัวริเริ่มเข้าทำที่หมู่คาร์บอนิลของแล็กไทด์ บริเวณพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน และออกซิเจนนี้จะกลายเป็นแอนไอออนตัวใหม่ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาดำเนินไปต่อเนื่อง เนื่องจากมีการใช้ตัวเร่งที่มีความว่องไวสูงที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้เกิดราเซมิเซชัน (racemization) และปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ซึ่งกลไกแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนิก

การเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิกเกิดขึ้นเมื่อออกซิเจนในแล็กไทด์คาร์บอนิลถูกโปรโตเนตโดยตัวริเริ่ม ซึ่งทำให้พันธะ O-CH มีความเป็นประจุบวก นิวคลีโอฟิลิกจะเข้าทำโดยมอนอเมอร์ตัวที่สองทำให้พันธะแตกออกและเกิดเป็นอิเล็กโตรฟิลิกคาร์เบเนียมไอออนอีกตัวหนึ่งและปฏิกิริยาก็จะดำเนินไปเมื่อมีการเติมมอนอเมอร์ให้เข้าทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิกแสดงในรูปที่ 2.17



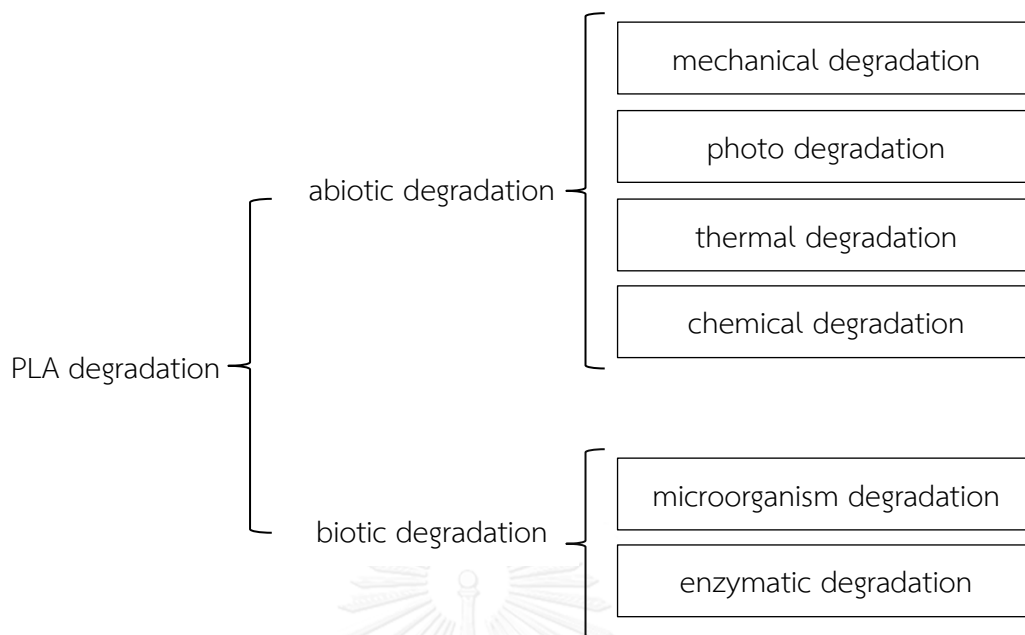
รูปที่ 2.17 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิก

2.3.3 การประยุกต์ใช้ของ PLA

PLA ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่นในสายชีวการแพทย์ โดยใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์และวัสดุทางเนื้อเยื่อวิศวกรรมที่มีรูปร่างเป็นแท่ง แผ่น สกรู เส้นใย ฟองน้ำ เม็ดปืท และกระดูก นอกจากนี้ยังถูกนำไปใช้เป็นแผ่นฟิล์มรักษาบาดแผล งานวิจัยที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับ PLA คือ การนำไปใช้ในการส่งผ่านยาในลักษณะคล้ายกับการค่อยๆ ปลดปล่อยปุ๋ยในการเกษตร PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงอาจจะถูกใช้ในงานที่ต้องการความแข็งแรงสูง อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลสามารถปรับเปลี่ยนความแข็งแรงเชิงกลและอัตราการย่อยสลายได้ ตัวอย่างเช่น ในกรณีที่ใช้เป็นสารส่งผ่านยา ไม่จำเป็นต้องมีความแข็งแรงเชิงกลสูง แต่ต้องมีอัตราการย่อยสลายสูง ดังนั้นต้องใช้ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

2.3.4 การย่อยสลายของ PLA (PLA degradation)

PLA นั้นเป็นวัสดุพอลิเมอร์แข็งที่ไม่ละลายในน้ำ การย่อยสลายของ PLA จะเกิดผ่านการตัดสายโซ่ในสายโซ่หลักหรือสายโซ่กิ่งของ PLA กลไกการย่อยสลายที่แตกต่างกันไม่ว่าทั้งทางเคมีและทางชีวภาพสามารถมีส่วนร่วมกันในการย่อยสลายของ PLA ความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA นั้น ขึ้นอยู่กับโครงสร้าง สัณฐานวิทยา ความเป็นผลึก น้ำหนักโมเลกุลและสภาพแวดล้อม[8] แผนผังการย่อยสลายของ PLA แสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 แผนผังการย่อยสลายของ PLA

มีหลายๆ งานวิจัยที่รายงานว่าส่วนที่เป็นผลึกใน PLA จะมีความต้านทานต่อการย่อยสลายสูงกว่าส่วนของอสัณฐาน และอัตราของการย่อยสลายจะต่ำลงเมื่อปริมาณของผลึกมีมากขึ้น พฤติกรรมการย่อยสลายของพอลิเมอร์มักจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล[9, 10] ซึ่ง PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีอัตราการย่อยสลายต่ำกว่าการที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า อุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอสเทอร์ก็มีผลอย่างมากต่อการย่อยสลายแบบใช้เอนไซม์ โดยทั่วไปแล้วการที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูง จะมีแนวโน้มของความสามารถในการย่อยสลายต่ำลง

2.3.4.1 การย่อยสลายด้วยสิ่งไม่มีชีวิต (abiotic degradation)

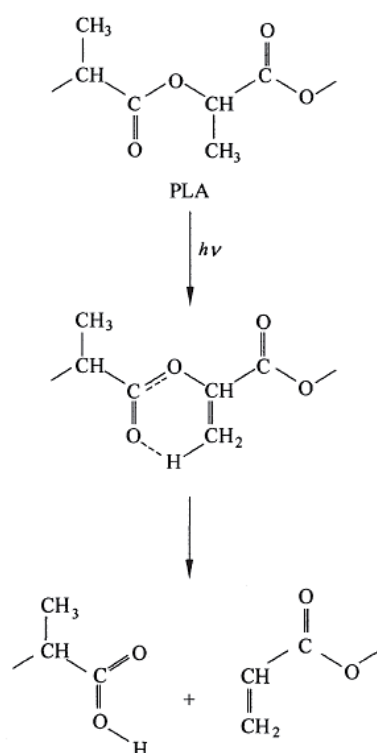
2.3.4.1.1 การย่อยสลายทางกายภาพ (mechanical degradation)[8]

การบวกรบนี้เกี่ยวข้องกับการให้แรงกดอัด แรงดึง และแรงเฉือนเพื่อให้พลาสติกแตกออกเป็นส่วนเล็กๆ ซึ่งเป็นวิธีการลดขนาด การย่อยทางกายภาพนี้ไม่ส่งผลต่อกระบวนการของการย่อยสลายทางชีวภาพ แต่การย่อยกายภาพจะช่วยเร่งให้เกิดการย่อยสลายเร็วขึ้น

2.3.4.1.2 การย่อยสลายด้วยแสง (photo degradation)[8]

พลังงานจากโฟตอนสามารถสร้างความไม่เสถียรให้กับหลายๆ โมเลกุลได้ บางครั้งการเติมสารเติมแต่งที่ไวต่อแสงลงในพอลิเมอร์ เมื่อสารเหล่านี้ได้รับรังสีจากดวงอาทิตย์ จะปลดปล่อยอนุมูลอิสระ ซึ่งจะทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะในพอลิเมอร์แบบสุ่มและนำไปสู่การ

เกิดออกซิเดชันได้ พอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่มีความอ่อนไหวต่อการย่อยสลายโดยแสงยูวีและแสงที่มองเห็น ปกติแล้วช่วงแสงใกล้ช่วงยูวี (290–400 นาโนเมตร) ในแสงแดดจะกำหนดอายุการใช้งานของวัสดุพอลิเมอร์สำหรับการใช้งานกลางแจ้ง ปฏิกิริยาการย่อยสลายโดยแสงของพอลิเมอร์โดยการตัดสายโซ่แสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 การย่อยสลายด้วยแสง

2.3.4.1.3 การย่อยสลายด้วยความร้อน (thermal degradation)[8, 11]

พลังงานความร้อนจะช่วยให้เกิดการออกซิเดชันของคาร์บอนในสายโซ่หลักของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ประกอบขึ้นเป็นพลาสติก โดยทั่วไปแล้วการย่อยสลายด้วยความร้อนของ PLA จะเกิดขึ้นที่ 159 -178 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณผลึก เมื่อให้ความร้อนสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวจะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันภายในและระหว่างโมเลกุลทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง

2.3.4.1.4 การย่อยสลายทางเคมี (chemical degradation)[8, 12]

การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการย่อยสลายด้วยสิ่งไม่มีชีวิตภายใต้บรรยากาศ สารเคมีอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิเมอร์ ในบรรยากาศ สารเคมีที่กระตุ้นการย่อยสลายของวัสดุ พบว่าออกซิเจนมีศักยภาพมากที่สุด รูปแบบของออกซิเจนในบรรยากาศ (O_2 และ O_3) จะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะโควาเลนต์ทำให้เกิดเรดิคัลอิสระ การย่อยสลายโดยการเกิดออกซิเดชันจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของพอลิเมอร์ การเกิดออกซิเดชันนี้สามารถเกิดไปพร้อมๆ กับการย่อยสลายด้วยแสงที่จะผลิตเรดิคัลอิสระได้เช่นเดียวกับสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาของ Norrish เพอร์ออกซิลเรดิคัลที่เกิดจากการย่อยสลายโดยออกซิเดชันนำไปสู่ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางหรือปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ได้

ไฮโดรไลซิส เป็นการย่อยสลายทางเคมีของพอลิเมอร์อีกอย่างหนึ่ง ซึ่งไฮโดรไลซิสจะขึ้นอยู่กับตัวแปรที่เกี่ยวกับน้ำ เช่น อุณหภูมิ ค่า pH และเวลา

การสลายตัวของ PLA ในกรณีที่มีน้ำอยู่จะเกิดการกระตุ้นให้เกิดไฮโดรไลซิสที่พันธะเอสเทอร์ ในสภาวะความเป็นด่าง การเข้าทำของอิเล็กโตรฟิลิกที่มีเบสเป็นตัวเร่งของไฮดรอกซิลของหมู่คาร์บอนนำไปสู่การเกิดเป็นวงขึ้น สายโซ่พอลิเมอร์จะสั้นลงโดยการย่อยสลายของแล็กไทด์ที่เกิดขึ้น ในขั้นที่สองแล็กไทด์อิสระจะเกิดไฮโดรไลซิสไปเป็น LA สองโมเลกุล การย่อยสลายภายในโมเลกุลเกิดจากการเข้าทำของเบสแบบสุ่มบนคาร์บอนของหมู่เอสเทอร์ ตามด้วยการไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ ดังนั้นจะเกิดโมเลกุลใหม่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง สำหรับในสภาวะกรดนั้นไฮดรอกซิลจะถูกโปรตอนเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล การไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์จะปลดปล่อยกรดแล็กติกทำให้ PLA มีระดับชั้นการเกิดพอลิเมอร์ที่ลดลง คาร์บอนของหมู่เอสเทอร์ในโมเลกุลจะถูกโปรตอนแบบสุ่มเหนี่ยวนำให้เกิดไฮโดรไลซิสของพันธะเอสเทอร์ การไฮโดรไลซิสนี้ทำให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง

2.3.4.2 การย่อยสลายด้วยสิ่งมีชีวิต (biotic degradation)

2.3.4.2.1 การย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ (microbial degradation)[8, 13]

การย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็ก เช่น แบคทีเรีย เชื้อรา และสาหร่าย เป็นต้น พอลิเมอร์จะถูกย่อยสลายในดินซึ่งมีองค์ประกอบของจุลินทรีย์หลายชนิด การตรวจนับจุลินทรีย์และเคลียร์โซนเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการหาขนาดของจำนวนจุลินทรีย์ที่ย่อยสลายพอลิเมอร์ในสิ่งแวดล้อม สำหรับการใช่วิธีเคลียร์โซนสามารถยืนยันได้ว่าจำนวนของจุลินทรีย์ที่ย่อยสลายที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และ 50 องศาเซลเซียส ลดลงตามลำดับของ PHB = PCL > PBS > PLA สำหรับการทดสอบการฝัง PLA

เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์อื่นๆ เช่น PHB PCL และ PBS พบว่าระยะเวลาการฝัง 20 เดือน PLA ไม่เกิดการย่อยสลายอย่างรวดเร็ว ส่วนการฝังพอลิเอสเทอร์ก็ทำในลักษณะเดียวกับข้างต้น จากผลการทดสอบพบว่าเชื้อจุลินทรีย์ที่ย่อยสลาย PLA ได้มีน้อยชนิดในสภาพแวดล้อมธรรมชาติ ดังนั้น PLA ถึงถูกย่อยโดยจุลินทรีย์ในธรรมชาติได้น้อย จากเหตุผลข้างต้น จึงมีความสำคัญมากที่จะศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA และปรับปรุงกระบวนการสำหรับพลาสติกที่เป็น PLA การย่อยสลายทางชีวภาพเป็นการย่อยทางเคมีโดยธรรมชาติแต่แหล่งที่ให้สารเคมีในการย่อยคือจุลินทรีย์ สารเคมีเหล่านี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยธรรมชาติ เช่น เอนไซม์ ความว่องไวต่อการย่อยของจุลินทรีย์ของ PLA โดยทั่วไปจะขึ้นอยู่กับชนิดของเอนไซม์

กลุ่มและชนิดของจุลินทรีย์จะถูกกำหนดด้วยสภาพแวดล้อมนั้นๆ ถ้าสภาพแวดล้อมมีออกซิเจน จุลินทรีย์ที่ย่อยสลายโดยใช้ออกซิเจนส่วนใหญ่เป็นตัวย่อยสลายวัสดุ เกิดเป็นมวลชีวภาพ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ในทางกลับกันในสภาพแวดล้อมที่ขาดออกซิเจน ก็จะเป็นหน้าที่ของของจุลินทรีย์ที่ย่อยโดยไม่ใช้ออกซิเจน ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมีเทน

2.3.4.2.2 การย่อยสลายด้วยเอนไซม์ (enzymatic degradation)[8, 14]

เอนไซม์คือตัวเร่งปฏิกิริยาในธรรมชาติ โดยจะไปลดพลังงานกระตุ้นและเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในสภาพที่ไม่เอื้ออำนวยในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เอนไซม์มีบทบาทสำคัญในการย่อยสลายของพอลิเมอร์ ซึ่งการย่อยสลายโดยเอนไซม์ของอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์โดยเกิดไฮโดรไลซิสมีสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการดูดซับเอนไซม์ที่ผิวของวัสดุ ขั้นตอนที่สองจะเกิดไฮโดรไลซิสของพันธะเอสเทอร์

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xi และคณะ[15] ได้ศึกษาการหลุดออกของสายโซ่พอลิเมอร์ของขวดพลาสติกที่ทำจากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เพื่อให้เป็น bis(2-hydroxyethyl terephthalate) หรือ BHET ใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ หรือสารเสริมสภาพพลาสติกในพลาสติกชนิดพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวและพอลิยูรีเทน โดยกระบวนการไกลโคไลซิสโดยใช้ซิงค์อะซิเตต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาผลของสภาวะต่างๆ ในการไกลโคไลซิส พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมากขึ้น จะทำให้ได้ BHET ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น สภาวะที่ดีที่สุดในการไกลโคไลซิสใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนเอทิลีนไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเท่ากับ 5 และอัตราส่วนโดยน้ำหนักซิงค์อะซิเตตต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะได้ BHET ร้อยละ 85.6 โดยน้ำหนัก และพิสูจน์เอกลักษณ์ของ BHET และโพลิโกลิเมอร์ที่ได้ด้วย IR DTA

$^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C NMR}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Joshi[16] พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตมากขึ้น จะทำให้ได้ BHET ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น

Suh และคณะ[17] ได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตด้วยโพรพิลีนไกลคอล (PG) และไดเอทิลีนไกลคอล (DEG) ที่สัดส่วนต่างๆ โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไกลโคไลซิสทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ จาก GPC และ $^{13}\text{C NMR}$ พบว่าการหลุดออกของสายโซ่พอลิเมอร์จะมีค่าลดลง เมื่อปริมาณไดเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น เมื่อทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่า tensile modulus และเวลาการเกิดเจลลดลงเมื่อไดเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น แต่ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) และความเหนียว (toughness) เพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีไดเอทิลีนไกลคอลอยู่มากจะมีพันธะอีเทอร์ (ether linkage) เป็นองค์ประกอบมาก ซึ่งจะทำให้สายโซ่มีความยืดหยุ่นมากกว่า

Helminen และคณะ[18] ศึกษาการปรับเปลี่ยนโครงสร้างและการเชื่อมขวางของโพลิโกลิเมอร์พอลิแลคไทด์เมทาคริเลต โดยการเตรียม telechelic polylactide oligomer หรือโพลิโกลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุล ที่มีจำนวนแขนและความยาวแตกต่างกัน ได้จากการสังเคราะห์โพลิโกลิเมอร์พอลิแลคไทด์ด้วย 1,4-บิวตะไดออล (1,4-butanediol, BD) เพนตะอิริทริทอล (pentaerythritol, PERYT) และพอลิกลีเซอริน (polyglycerine, PGL) เพื่อให้มีโครงสร้างเป็นโซ่ตรง โซ่กิ่งรูปดาว และโซ่กิ่งจำนวนมาก ตามลำดับ แล้วทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (methacrylic anhydride, MAAH) และเชื่อมขวางโดยใช้ความร้อนและแสง พบว่าโพลิโกลิเมอร์ที่มีแขนมากจะมีความหนาแน่นเชื่อมขวางสูงและมีความแข็งแรงเชิงกลดี พอลิเมอร์ที่ได้จากการเชื่อมขวางโดยใช้ความร้อนหรือแสงจะมีความแข็งแรงเชิงกลดี การใส่ไดเมทาคริเลตบิวตะไดออล (dimethacrylated butanediol, BD-Me₂) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ว่องไวจะช่วยลดอุณหภูมิในการเชื่อมขวาง และการเชื่อมขวางที่มี BD-Me₂ จะมีความแข็งแรงที่จุดคราก (yield strength) และมอดุลัส (modulus) สูงกว่าการเชื่อมขวางที่ใส่โพลิโกลิเมอร์พอลิแลคไทด์เมทาคริเลตเพียงอย่างเดียว

Tounthai และคณะ[19] ศึกษาการเตรียมพอลิเอสเตอร์ตั้งต้นที่สามารถบ่มได้ด้วยความร้อนได้จากพอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอล โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลต่อ PLA ที่ 1:1 และ 2:1 และอุณหภูมิในการไกลโคไลซิส 195 องศาเซลเซียส และ 168 องศาเซลเซียส จะได้ PLA ที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นไฮดรอกซิล (-OH) หลังจากนั้นทำปฏิกิริยากับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (methacrylic anhydride, MAAH) เพื่อให้มีหมู่ปลายที่ประกอบด้วยพันธะคู่ พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PLA และ MAAH ได้เร็ว เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่ผ่านการไกลโคไลซิสมีค่าน้อย จาก DSC และ FTIR พบว่าการบ่มด้วยความร้อนจะ

สมบูรณ์ภายในเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และมีสัดส่วนของเจลในช่วง 0.07 ถึง 0.92

Kunwong และคณะ[20] ศึกษาการเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีจากโอลิโกเมอร์ยูรีเทนอะคริเลตและใช้มอนอเมอร์ที่ว่องไวต่างชนิดกัน ได้แก่ 1,6-เฮกเซนไดออลไดอะคริเลต (1,6-hexanediol diacrylate, HDDA) และไตรเมทิลอลโพรเพนไตรอะคริเลต (trimethylol propane triacrylate, TMPTA) ชั้นแรกสังเคราะห์ยูรีเทนจากพอลิโพรพิลีนไกลคอล (poly(propylene glycol), PPG) และ 2,4-โทลูอินไดไอโซไซยานาต (2,4-toluene diisocyanate, TDI) โดยใช้ไดบิวทิลทินไดลาูเรต (dibutyltin dilaurate, DBTDL) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำปฏิกิริยากับ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต (hydroxyethyl methacrylate, HEMA) ได้เป็นโอลิโกเมอร์ยูรีเทนอะคริเลต จาก FTIR พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบ่มนานขึ้น พีคที่เลขคลื่น 1635 cm^{-1} และ 810 cm^{-1} มีความเข้มลดลง เนื่องจากมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน (C=C) เกิดการเชื่อมขวาง จะเห็นได้ทั้งในสูตรที่ใช้ HDDA และ TMPTA อัตราการเกิดปฏิกิริยาและการเกิดการบ่มขึ้นอยู่กับจำนวนหมู่ฟังก์ชันของมอนอเมอร์ที่ว่องไว ถ้ามอนอเมอร์มีจำนวนหมู่ฟังก์ชันมากจะมีตำแหน่งที่สามารถเกิดปฏิกิริยามากส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงและความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น

Miller และคณะ[21] ศึกษาการเกิดพอลิเมอร์โดยแสงของฟิล์มที่ทำจากพอลิเล็กติกแอซิดสังเคราะห์โอลิโกเมอร์พอลิเล็กติกแอซิดอะคริลิกจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของพอลิเล็กติกแอซิดด้วยเอทิลีนไกลคอลไดอะคริเลต (ethylene glycol diacrylate, EDA) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้สารเจือจางที่ว่องไวต่างชนิดกันและใช้ Irgacure 2959 เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงในปริมาณร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ในแต่ละสูตรของฟิล์มจะแปรเปลี่ยนชนิดและปริมาณการใช้สารเจือจางที่ว่องไว 2 ชนิด ได้แก่ 1,4-บิวตะไดออลไดเมทาคริเลต (1,4-butanediol dimethacrylate, BDDM) และไตรเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA) และมีการแปรเปลี่ยนปริมาณการใช้ PLA จากร้อยละ 0 ถึง 70 โดยน้ำหนัก เมื่อเกิดพอลิเมอร์โดยแสงพบว่าฟิล์มที่มีปริมาณ PLA มาก จะมีความยืดหยุ่นดีและมีความชอบน้ำมาก เนื่องจากฟิล์มมีความหนาแน่นเชื่อมขวางน้อย ส่วนฟิล์มที่มี TEGDMA จะมีความยืดหยุ่นดีและมีความชอบน้ำมากกว่าฟิล์มที่มี BDDM เนื่องจาก TEGDMA สามารถละลายได้ดีในพอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene glycol), PEG) และระยะห่างระหว่างอะตอมของออกซิเจนใน PEG มีค่าใกล้เคียงกับน้ำ ส่งผลให้ TEGDMA เกิดโครงข่ายพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้

Sedlarik และคณะ[22] ศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มในกระบวนการหมักในดิน (composting) ฟิล์มเตรียมจากการผสมพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และโคพอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติโดยการเป่าขึ้นรูป ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการย่อยสลายของฟิล์มเป็นระยะเวลา 6 สัปดาห์ โดยการชั่งน้ำหนักของฟิล์มที่หายไป ทดสอบสมบัติเชิงกล หาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และสังเกตลักษณะพื้นผิวของฟิล์มในทุกๆ สัปดาห์หลังผ่านกระบวนการหมักในดิน จากการศึกษาพบว่าฟิล์มสามารถสลายตัวได้ดีในสภาวะการหมักในดิน สมบัติเชิงกลของฟิล์มลดลงอย่างชัดเจนเมื่อฟิล์มผ่านกระบวนการหมักเป็นเวลา 2 สัปดาห์ ฟิล์มร้อยละ 30 โดยน้ำหนักหายไปเมื่อผ่านกระบวนการหมักครบ 6 สัปดาห์ และค่า T_g ของฟิล์มลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อผ่านกระบวนการหมักบ่มในดิน นอกจากนี้ยังศึกษาโครงสร้างของฟิล์มที่ผ่านกระบวนการหมักบ่มด้วยเทคนิค FTIR-ATR พบว่ามีพีคใหม่เกิดขึ้นที่เลขคลื่น 809 cm^{-1} แสดงการมีอยู่ของ C=C stretching เนื่องจากมีการแตกออกของสายโซ่พอลิเมอร์ แสดงว่าฟิล์มเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพในกระบวนการหมักในดิน



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 เม็ดพอลิแล็กติกแอซิด ชื่อทางการค้า Ingeo เกรด 4042D จากบริษัท NatureWorks LLC

3.1.2 เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (methacrylic anhydride; MAAH) จากบริษัท Aldrich

3.1.3 ไกลซิديلเมทาคริเลต (glycidyl methacrylate; GMA) จากบริษัท Aldrich

3.1.4 กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid; MAA) จากบริษัท Aldrich

3.1.5 ไตรเมทิลอลโพรเพนไตรอะคริเลต (trimethylolpropane triacrylate; TMPTA) จากบริษัท Cytec

3.1.6 ไตรโพรพิลีนไกลคอลไดอะคริเลต (tripropylene glycol diacrylate; TPGDA) จากบริษัท Cytec

3.1.7 1,6-เฮกเซนไดออลไดอะคริเลต (1,6-hexanediol diacrylate; HDDA) จากบริษัท Cytec

3.1.8 เมทานอล (methanol) เกรด AR จากบริษัท RCI Labscan

3.1.9 เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เกรด AR จากบริษัท คิวเร็ค เคมีคอล จำกัด

3.1.10 คลอโรฟอร์ม (chloroform) เกรด AR จากบริษัท RCI Labscan

3.1.11 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (Darocur® 1173) จากบริษัท BASF

3.1.12 ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinate (IHT-PI TPO-L) จากบริษัทอินโนวาเคม จำกัด

3.1.13 BYK-333 จากบริษัท BYK-chemie

3.1.14 Triton x-100

3.1.15 Nuospere FA 182

3.1.16 TEGO Wet 590

3.1.17 ผลิตภัณฑ์ซักผ้าชนิดน้ำ สูตรเข้มข้น ยี่ห้อโอโม

3.1.18 กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid; HCl) เกรด AR จากบริษัท คิวเร็ค เคมีคอล จำกัด

3.1.19 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH) จากบริษัท เคมีภัณฑ์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด

3.1.20 โซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride) จากบริษัท เคมีภัณฑ์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด

3.1.21 น้ำมันหล่อลื่นอเนกประสงค์ ยี่ห้อซิงเกอร์

3.1.22 ดินร่วน ยี่ห้ออาหลิ

3.1.23 น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.1.24 ดิวเทอเรตเตดคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform; CDCl₃)

3.1.25 โพแทสเซียมโบรไมด์ (potassium bromide; KBr)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 เครื่องชั่งเชิงวิเคราะห์ รุ่น AB204-S/FACT บริษัท เมทเลอร์-โทเลโด (ประเทศไทย) จำกัด

3.2.2 เครื่องกวนผสมและให้ความร้อน (magnetic stirrer with heating) รุ่น C-MAG HS 7 ยี่ห้อ IKA

3.2.3 เครื่องบ่มด้วยรังสียูวี รุ่น UVTEC12 บริษัท คอมพรีนซ์ (ประเทศไทย) จำกัด

3.2.4 เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ (thermogravimetric analysis, TGA) รุ่น TGA7 ยี่ห้อ Perkin Elmer

3.2.5 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) รุ่น DSC 1 STAR^c ยี่ห้อ Mettler Toledo

3.2.6 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy; ¹H-NMR) รุ่น 400 MHz Varian Mercury

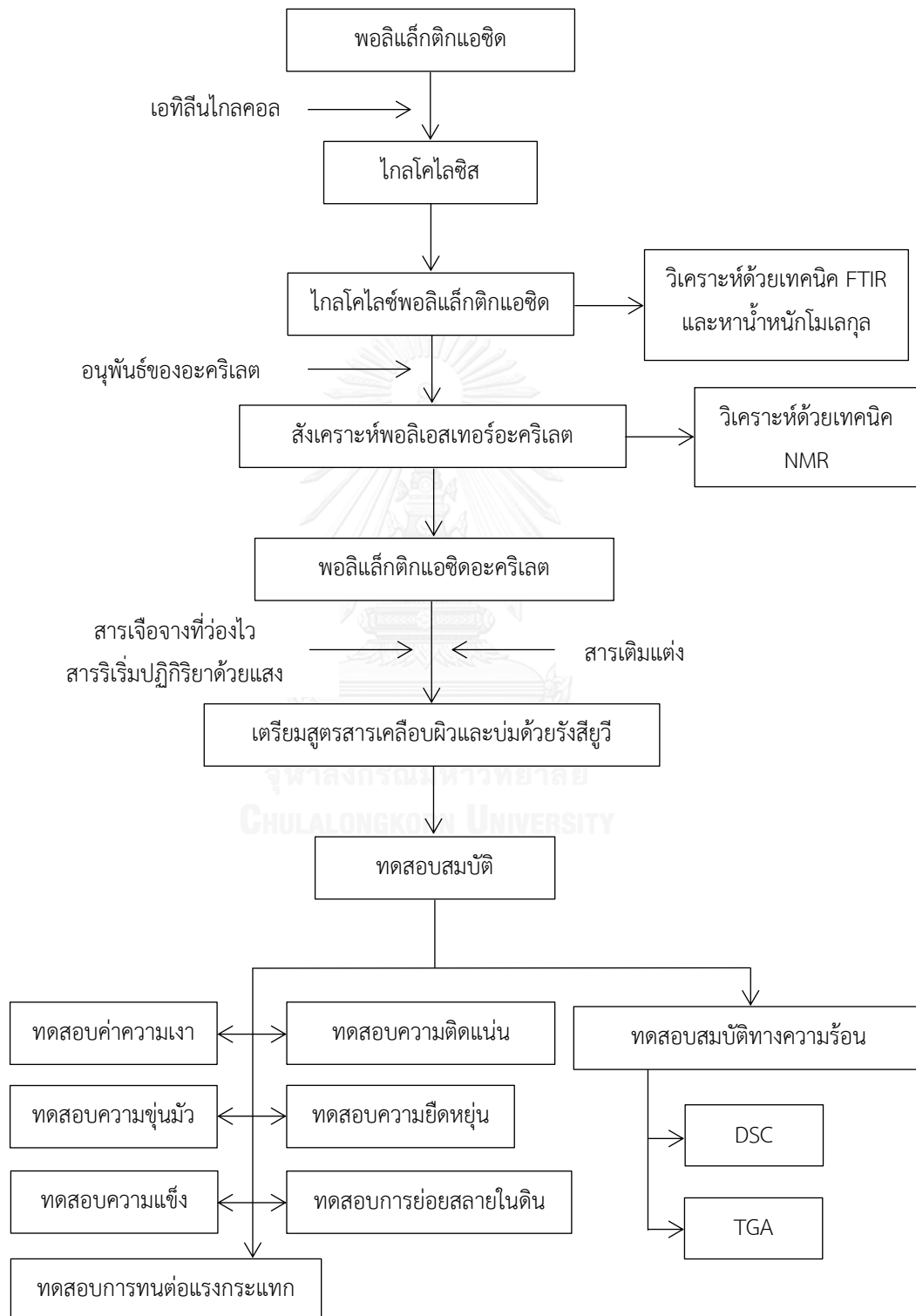
3.2.7 เครื่องวัดความเงา (gloss meter) รุ่น micro-gloss 60 degree ยี่ห้อ BYK Gardner

3.2.8 เครื่องวัดสี (spectrophotometer) รุ่น Color-Eye® 7000 ยี่ห้อ Macbeth

- 3.2.9 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (optical microscope) รุ่น CX31 ยี่ห้อ olympus
- 3.2.10 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (fourier transform infrared spectrophotometer; FTIR) รุ่น nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo Scientific บริษัท Thermo Electron
- 3.2.11 เครื่องวัดความหนืดแบบแคพิลลารี (capillary viscometer) แบบ ubbelohde ขนาดที่ 1 ยี่ห้อ Cannon
- 3.2.12 เครื่องวัดความแข็งของผิวแบบดินสอ (pencil hardness tester) รุ่น 720N จาก บริษัท เอช.เจ.อุงเคิล (ไทย) จำกัด
- 3.2.13 เครื่องทดสอบการขูดขีด (scrape adhesion tester)
- 3.2.14 เครื่องทดสอบการตัดโค้ง (conical mandrel tester)
- 3.2.15 เครื่องทดสอบแรงกระแทก (tubular Impact tester)
- 3.2.16 เครื่องวัดความเข้มของรังสียูวี (UV-integrator) รุ่น UV Disc จากบริษัท uv-technik meyer gmbh
- 3.2.17 แผ่นสังกะสี หนา 0.8 มิลลิเมตร ขนาด 4x6 นิ้ว
- 3.2.18 แผ่นดีบุก หนา 0.8 มิลลิเมตร ขนาด 4x6 นิ้ว
- 3.2.19 แผ่นอะลูมิเนียม หนา 0.8 มิลลิเมตร ขนาด 4x6 นิ้ว
- 3.2.20 แผ่นอะคริลิก หนา 4 มิลลิเมตร ขนาด 4x6 นิ้ว
- 3.2.21 แผ่นกระจก หนา 3 มิลลิเมตร ขนาด 4x6 นิ้ว
- 3.2.22 นาฬิกาจับเวลา
- 3.2.23 แท่งปาดฟิล์ม 4 ด้าน (4-sided applicator)
- 3.2.24 เครื่องวัดมุมสัมผัส (contact angle meter) รุ่น CAM-Plus ยี่ห้อ Tantec

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

แผนภูมิลำดับขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภูมิลำดับขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 ไกลโคไลซิสพอลิแล็กติกแอซิด

3.3.1.1 นำ PLA มาอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้น

3.3.1.2 ชั่งน้ำหนัก PLA แล้วบรรจุลงในขวดก้นกลม

3.3.1.3 เติมเอทิลีนไกลคอลลงไปโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA ต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 1:2

3.3.1.4 ต่อขวดก้นกลมเข้ากับชุดควบคุมให้ความร้อนและปั่นกวนที่ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจน รอกวนกระทั่ง PLA หลอมเหลวหมด

3.3.1.5 เมื่อ PLA หลอมเหลวหมด เพิ่มอุณหภูมิไปที่ 170 องศาเซลเซียส โดยมีการแปรเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 30 และ 90 นาที

3.3.1.6 เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง รอกวนกระทั่งอุณหภูมิลดลงมาที่ 50 องศาเซลเซียส เติมคลอโรฟอร์มลงไป รอกวนกระทั่งของแข็งที่ก้นขวดก้นกลมละลายหมด

3.3.1.7 นำสารละลายทั้งหมดไปใส่กรวยแยก รอกวนกระทั่งสารละลายแยกชั้น นำสารละลายที่อยู่ชั้นล่างไปตกตะกอนในเมทานอลและกรองด้วยระบบกรองสุญญากาศ อบทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.1.8 นำตะกอนที่ได้ คือ ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด (GPLA) ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีและหาน้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดโดยใช้วิธีการวัดความหนืดต่อไป

3.3.2 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์อะคริเลต

3.3.2.1 ชั่งน้ำหนักไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด แล้วบรรจุลงในขวดก้นกลม

3.3.2.2 ต่อขวดก้นกลมเข้ากับชุดควบคุมให้ความร้อนและปั่นกวนที่ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจน รอกวนกระทั่งไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดหลอมเหลวหมด

3.3.2.3 ค่อยๆ หยดสารอนุพันธ์ของอะคริเลตลงไปโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดต่ออนุพันธ์ของอะคริเลตเท่ากับ 1:2 ซึ่งอนุพันธ์ของอะคริเลตที่ใช้ คือ เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (methacrylic anhydride; MAAH) และไกลซิديلเมทาคริเลต (glycidyl methacrylate; GMA)

3.3.2.3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต

3.3.2.4 นำพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี

3.1.3 การเตรียมสูตรสารเคลือบผิวที่ป่มด้วยรังสียูวี

เตรียมสูตรสารเคลือบผิวโดยมีส่วนประกอบของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต สารเจือจางที่ว่องไวและสารริเริ่มปฏิกิริยาดำยแสง สารเติมแต่ง โดยมีการแปรเปลี่ยนทั้งชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในสูตร โดยชื่อย่อของแต่ละสูตรแสดงในตารางที่ 3.1 และองค์ประกอบต่างๆ ที่ใช้ในแต่ละสูตรแสดงในตารางที่ 3.2 และ 3.3

ตารางที่ 3.1 ชื่อย่อของแต่ละสูตร

สูตรที่	สัญลักษณ์
1	GPLA-MAAH/HDDA 1%PI
2	GPLA-MAAH/HDDA 2%PI
3	GPLA-MAAH/HDDA 4%PI
4	GPLA-MAAH/TMPTA 2%PI
5	GPLA-MAAH/TPGDA 2%PI
6	GPLA-MAAH/HDDA/TMPTA (50:25:25) 2%PI
7	GPLA-MAAH/HDDA/TPGDA (50:25:25) 2%PI
8	GPLA-MAAH/TMPTA/TPGDA (50:25:25) 2%PI
9	GPLA-MAAH/HDDA (75:25) 2%PI
10	GPLA-GMA/HDDA 1%PI
11	GPLA-GMA/HDDA 2%PI
12	GPLA-GMA/HDDA 4%PI

ตารางที่ 3.2 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้พอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจากเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์

สูตรที่	HDDA (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	TMPTA (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	TPGDA (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	พอลิแล็กติก แอซิดอะคริเลต (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	สารริเริ่ม ปฏิกิริยาดำยแสง (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	สารเปียกผิว (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	น้ำหนักรวม (ร้อยละโดย น้ำหนัก)
1	49.25	-	-	49.25	1.00	0.50	100.00
2	48.75	-	-	48.75	2.00	0.50	100.00
3	47.75	-	-	47.75	4.00	0.50	100.00
4	-	48.75	-	48.75	2.00	0.50	100.00
5	-	-	48.75	48.75	2.00	0.50	100.00
6	24.38	24.38	-	48.75	2.00	0.50	100.00
7	24.38	-	24.38	48.75	2.00	0.50	100.00
8	-	24.38	24.38	48.75	2.00	0.50	100.00
9	24.38	-	-	73.13	2.00	0.50	100.00

ตารางที่ 3.3 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้พอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจากโกลจิติลเมทาคริเลต

สูตรที่	HDDA (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	TMPTA (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	TPGDA (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	พอลิแล็กติก แอซิดอะคริเลต (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	สารริเริ่ม ปฏิกิริยาด้วยแสง (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	สารเปียกผิว (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	น้ำหนักรวม (ร้อยละโดย น้ำหนัก)
10	49.25	-	-	49.25	1.00	0.50	100.00
11	48.75	-	-	48.75	2.00	0.50	100.00
12	47.75	-	-	47.75	4.00	0.50	100.00

3.4 การขึ้นรูปสารเคลือบผิว

ในการขึ้นรูปสารเคลือบผิว จะใช้พื้นผิวที่มีขนาด 4x6 นิ้ว ต่างชนิดกันได้แก่ แผ่นสังกะสี แผ่นดีบุก แผ่นอะลูมิเนียม แผ่นอะคริลิกและแผ่นกระจก ปาดฟิล์มด้วยความหนา 5 มิล (125 ไมครอน) โดยใช้แท่งปาดฟิล์ม แสดงในรูปที่ 3.2 หลังจากนั้นนำไปผ่านเครื่องบ่มด้วยรังสียูวีที่มีแหล่งกำเนิดแสงยูวีทำจากไอปรอท ภายใต้ความดันปานกลาง 200 วัตต์ แสดงในรูปที่ 3.3 ที่ความเร็วรอบของสายพานแตกต่างกัน วัตต์พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของแต่ละสูตรด้วยเครื่องวัดความเข้มของรังสียูวี แสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.2 แท่งปาดฟิล์ม 4 ด้าน



รูปที่ 3.3 เครื่องบ่มด้วยรังสียูวี



รูปที่ 3.4 เครื่องวัดความเข้มของรังสียูวี

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์

3.5.1 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง FTIR รุ่น nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo Scientific บริษัท Thermo Electron แสดงในรูปที่ 3.5 ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด โดยเครื่องมีความละเอียดเท่ากับ 0.09 cm^{-1} สแกน 64 ครั้ง



รูปที่ 3.5 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

3.5.2 ทหาน้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดโดยใช้วิธีการวัดความหนืด

การวัดความหนืด เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาสมบัติของสารพอลิเมอร์ได้ โดยการวัดความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์เจือจางสามารถนำมาใช้คำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารพอลิเมอร์ได้ [23] อุปกรณ์ที่ใช้วัดความหนืดของของไหลเรียกว่า เครื่องวัดความหนืด

(viscometer) ซึ่งมีอยู่หลายแบบด้วยกัน ในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้เครื่องวัดความหนืดแบบแคพิลลารีแบบ ubbelohde ตามมาตรฐาน ASTM D445 และ D446 วัดความหนืดของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดในคลอโรฟอร์มที่มีความเข้มข้นร้อยละ 0.19 0.38 0.75 1.5 2.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความขึ้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 โดยจับเวลาการไหลของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดเจือจางจากจุดที่กำหนดด้านบนถึงด้านล่าง เพื่อเปรียบเทียบกับเวลาการไหลของคลอโรฟอร์มบริสุทธิ์ จากนั้นนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่าความหนืด ตามสมการนี้

- ความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity; η_{rel})

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} = \frac{t}{t_s}$$

เมื่อ	t	คือ	เวลาของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดที่ใช้ในการไหลผ่านระยะทางที่กำหนด
	t_s	คือ	เวลาของตัวทำละลายบริสุทธิ์ที่ใช้ในการไหลผ่านระยะทางที่กำหนด
	η	คือ	ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์
	η_s	คือ	ความหนืดของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิด

- ค่าความหนืดจำเพาะ (specific viscosity; η_{sp})

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \frac{t - t_s}{t_s}$$

- ความหนืดลด (reduced viscosity; η_{red})

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

เมื่อ	C	คือ	ความเข้มข้น มีหน่วยเป็นกรัมของพอลิเมอร์ต่อ 100 มิลลิลิตร ของตัวทำละลาย
-------	---	-----	--

- ความหนืดตกทอด (inherent viscosity; η_{inh})

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

สมการแสดงความสัมพันธ์ ระหว่าง η_{sp}/C กับ C ได้แก่สมการของ Huggins

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2c$$

และสมการของ Kraemer

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + k''[\eta]^2c$$

เมื่อ k' คือ สัมประสิทธิ์ของ Huggins

k'' คือ สัมประสิทธิ์ของ Kraemer

และ $k' + k'' = 0.5$

ค่า intrinsic viscosity, $[\eta]$ สามารถหาได้จาก การเขียนกราฟระหว่าง η_{sp}/C และ $\ln(\eta_{rel})/C$ กับ C โดยใช้สารละลายพอลิเมอร์ที่มีหลายความเข้มข้น จะได้จุดตัดแกนตั้งเป็น $[\eta]$

- ความหนืดในตัว (intrinsic viscosity; $[\eta]$)

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C=0} = \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{C} \right)_{C=0}$$

ค่า $[\eta]$ สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืด (M_v) ดังสมการของ Mark-Houwink

$$[\eta] = K(M_v)^a$$

เมื่อ K คือ ฟังก์ชันของแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย

a คือ ตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของโมเลกุลของพอลิเมอร์ในสารละลาย

ทั้งค่า K และ a เป็นค่าคงที่เฉพาะของพอลิเมอร์และตัวทำละลายหนึ่งๆ ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ซึ่งสมการ Mark-Houwink สำหรับพอลิเล็กติกแอซิด ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส[24] คือ

$$[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} (M_v)^{0.73}$$

3.5.3 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, $^1\text{H-NMR}$)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง NMR รุ่น 400 MHz Varian Mercury วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลต ที่ความถี่ 400 MHz กำลังของเครื่อง NMR ที่ใช้วิเคราะห์เท่ากับ 6 โดยใช้ตัวเทอเรตเตดคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl_3) เป็นตัวทำละลาย

3.6 ทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางความร้อนของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

3.6.1 การทดสอบความเงา (gloss)

ทดสอบสมบัติด้านความเงาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีตามมาตรฐาน ASTM D2457 โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลา 7 วัน ก่อนทดสอบด้วยเครื่องวัดความเงา (gloss meter) แสดงในรูปที่ 3.6 ที่อุณหภูมิห้อง ทำการทดสอบที่บริเวณสารเคลือบผิวที่ตำแหน่งต่างกัน 5 ตำแหน่ง



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความเงา

3.6.2 การทดสอบความขุ่นมัว (haze)

ทดสอบสมบัติด้านความขุ่นมัวของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีตามมาตรฐาน ASTM D1003 ด้วยเครื่องวัดสี (spectrophotometer) แสดงในรูปที่ 3.7 โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลา 7 วัน ก่อนทดสอบด้วยเครื่องวัดสีที่อุณหภูมิห้อง ทำการทดสอบที่บริเวณสารเคลือบผิวที่ตำแหน่งต่างกัน 3 ตำแหน่ง



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดสี

3.6.3 การทดสอบความแข็ง (hardness)

ทดสอบสมบัติด้านความแข็งของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีตามมาตรฐาน ASTM D3363 ด้วยชุดวัดความแข็งของผิวแบบดินสอ แสดงในรูปที่ 3.8 โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลา 7 วัน หลังจากนั้นลากดินสอที่ทราบความแข็งของดินสอด้วยแรงกดสม่ำเสมอผ่านพื้นผิวเคลือบ เป็นระยะ 7 มิลลิเมตร สังเกตการเปลี่ยนแปลง หากไม่มีรอยเกิดขึ้นเพิ่มระดับความแข็งของดินสอขึ้นไปเรื่อยๆ จนกระทั่งเกิดรอยบนพื้นผิว หรือหากมีรอยเกิดขึ้นให้ลดความแข็งของดินสอลงไปเรื่อยๆ จนกระทั่งไม่เกิดรอยบนพื้นผิว



รูปที่ 3.8 ชุดวัดความแข็งของผิวแบบดินสอ

3.6.4 การทดสอบความติดแน่น (adhesion)

ทดสอบสมบัติด้านความติดแน่นของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีตามมาตรฐาน ASTM D2197 ด้วยเครื่องทดสอบการขูดขีด (scrape adhesion tester) หัวครูปตัวยู (U shaped stylus) แสดงในรูปที่ 3.9 โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลาอย่างน้อย 48 ชั่วโมง ก่อนทดสอบด้วยเครื่องทดสอบการขูดขีด โดยขั้นแรกปรับแขนของเครื่องทดสอบให้อยู่ในสภาวะสมดุล หลังจากนั้นใส่ตุ้มน้ำหนักลงไป เลื่อนฐานสไลด์เข้าหาตัวเครื่องช้าๆ ด้วยอัตราเร็ว 1 นิวตันวินาที เป็นระยะทางอย่างน้อย 75 มิลลิเมตร ถ้าสารเคลือบไม่หลุดออกให้เพิ่มตุ้มน้ำหนักลงไป หากสารเคลือบหลุดออกให้ลดตุ้มน้ำหนักจนกระทั่งสารเคลือบไม่หลุดออก ทำซ้ำอย่างน้อย 5 ครั้ง ในแต่ละตุ้มน้ำหนัก



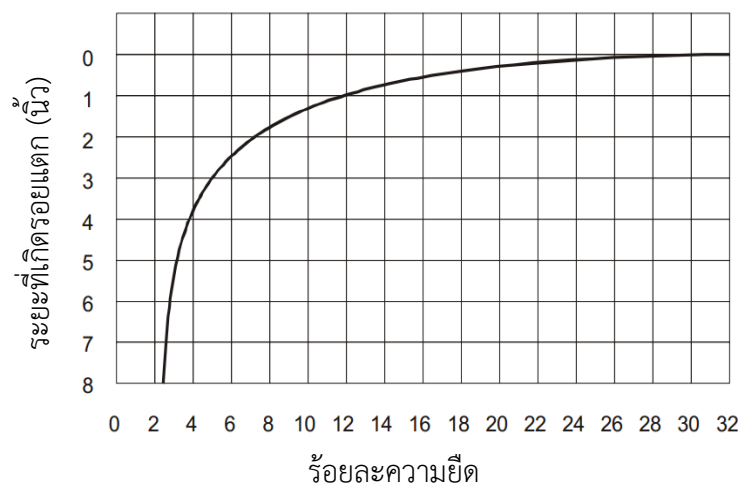
รูปที่ 3.9 เครื่องทดสอบการขูดขีดและดื่มน้ำหนัก

3.6.5 การทดสอบความยืดหยุ่น (flexibility)

ทดสอบสมบัติด้านความยืดหยุ่นของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีตามมาตรฐาน ASTM D522 ด้วยเครื่องทดสอบการตัดโค้ง แสดงในรูปที่ 3.10 โดยเก็บแผ่นโลหะที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก่อนทดสอบความยืดหยุ่น โดยใส่ชิ้นงานในช่องว่างระหว่างคานกับแกนรูปกรวย ปรับคันโยกไป 180 องศา เป็นเวลา 15 นาที แล้วปรับคันโยกกลับ ทาระยะที่ทำให้เกิดรอยแตก นำไปคำนวณหาร้อยละของระยะยืด (%elongation) แสดงในรูปที่ 3.11 ทำซ้ำอย่างน้อย 5 ครั้ง

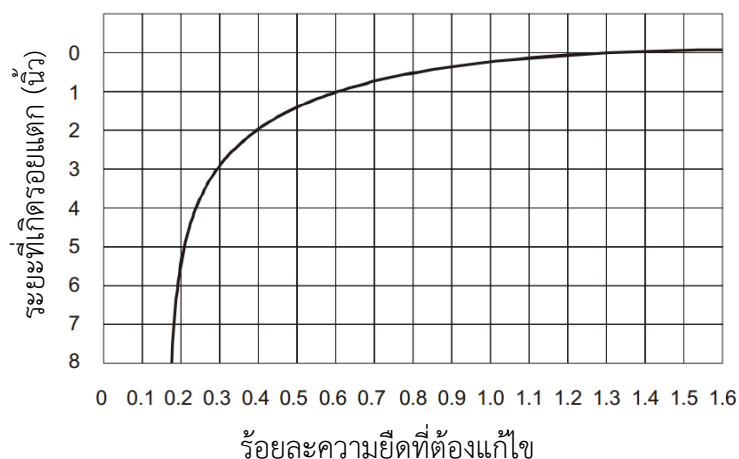


รูปที่ 3.10 เครื่องทดสอบการตัดโค้ง



รูปที่ 3.11 กราฟระหว่างความยาวรอยแตกต่อร้อยละความยืดของสารเคลือบ

ในกรณีที่มีการเคลือบหนากว่า 1 มิล จะต้องคำนวณหาร้อยละความยืดที่ต้องแก้ไข (%elongation correction) เพื่อให้ได้ร้อยละความยืดที่ใกล้เคียงค่าจริงที่สุด หาได้จากรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 กราฟระหว่างความยาวรอยแตกต่อร้อยละความยืดที่ต้องแก้ไข

3.6.6 การทดสอบการทนต่อแรงกระแทก (impact resistance)

ทดสอบสมบัติด้านการทนต่อแรงกระแทกของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีตามมาตรฐาน ASTM D2794 ด้วยเครื่องทดสอบแรงกระแทก แสดงในรูปที่ 3.13 โดยเก็บแผ่นโลหะที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก่อนทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงกระแทก โดยใช้ชิ้นงานไว้ด้านล่างของเครื่องทดสอบแรงกระแทก ปรับตุ้มน้ำหนักไปที่ระดับความสูงหนึ่งแล้วปล่อยให้ตุ้มน้ำหนักตกลงมาอย่างอิสระ สังเกตรอยบุบ หากไม่มีรอยแตกให้เพิ่มความสูงจนกว่าจะพบรอยแตก หรือหากเกิดรอยแตกให้ลดระดับ

ความสูงลงมาและหาความสูงที่ต่ำที่สุดที่ทำให้เกิดรอยแตก ทำซ้ำอย่างน้อย 5 ครั้ง คำนวณหาค่าพลังงานการกระแทก (impact energy) ในหน่วยของกิโลกรัม-เมตร หรือปอนด์-นิ้ว



รูปที่ 3.13 เครื่องทดสอบแรงกระแทก (tubular Impact tester)

3.6.7 การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (differential scanning calorimetry, DSC)

วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ แสดงในรูปที่ 3.14 เพื่อหาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของสารเคลือบผิว โดยใส่สารเคลือบผิวประมาณ 3-10 มิลลิกรัม ในถาดอะลูมิเนียมแล้วปิดผนึกด้วยฝาอะลูมิเนียมที่เจาะรู แล้วทำการทดสอบภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 0–200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 3.14 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

3.6.8 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ (thermogravimetric analysis, TGA)

วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ โดยใช้สภาวะการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยเทอร์โมแกรมที่ได้แสดงน้ำหนักที่สูญเสียไป (weight loss) ของสารเคลือบผิวที่ได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ รวมทั้งปริมาณเถ้า (char) ที่เหลือ

3.6.9 การทดสอบการทนต่อสารเคมี (chemical resistance)

ทดสอบสมบัติด้านการทนต่อสารเคมีของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีตามมาตรฐาน ASTM D1308 โดยทำการทดสอบแบบหยดในระบบปิดที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 โดยมีสารเคมีชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบดังนี้

1. สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
3. สารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
4. สารละลายผลิตภัณฑ์ซักผ้าชนิดน้ำความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
5. น้ำมันหล่อลื่นอเนกประสงค์
6. น้ำปราศจากไอออน

ทำการหยดสารเคมีชนิดต่างๆ ปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร จำนวนอย่างน้อย 5 จุด ลงบนชิ้นงานที่เคลือบด้วยสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี นำชิ้นงานไปเก็บที่ภาชนะปิดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำความสะอาดชิ้นงาน และตรวจพินิจลักษณะของสารเคลือบที่เปลี่ยนแปลงไปหลังจากสัมผัสกับสารเคมีชนิดต่างๆ

3.6.10 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน (soil burial test)

ศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี ตามมาตรฐาน ASTM D5988 ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 โดยนำชิ้นงานไปฝังดินที่ความลึก 15 เซนติเมตร ทำการเก็บชิ้นงานหลังฝังดินทุกๆ 7 วัน เพื่อชั่งน้ำหนักและตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์และวัดมุมสัมผัสของน้ำบนผิวสารเคลือบหลังผ่านการฝังดิน

- ร้อยละน้ำหนักที่คงอยู่ หาได้จากสมการ[25]

$$\text{ร้อยละน้ำหนักที่คงอยู่} = \left(100 - \left(\frac{W_o - W_i}{W_o} \right) \right) \times 100$$

เมื่อ W_o คือ น้ำหนักของสารเคลือบผิวเริ่มต้นก่อนฝังดิน

และ W_i คือ น้ำหนักของสารเคลือบผิวหลังจากฝังดิน

3.6.11 การทดสอบมุมสัมผัสของน้ำ (water contact angle)

ศึกษามุมสัมผัสของน้ำของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีก่อนและหลังการทดสอบการย่อยสลายในดิน ตามมาตรฐาน ASTM D5946 โดยนำสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายในดินไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนทำการวัดค่ามุมสัมผัสของน้ำด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัสรุ่น CAM-Plus ยี่ห้อ Tantec แสดงในรูปที่ 3.15 วัดค่ามุมสัมผัสของน้ำที่อุณหภูมิห้องและความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 โดยปรับระดับให้หัวเข็มห่างจากผิวสารเคลือบเป็นระยะ 3.2 มิลลิเมตร หยดน้ำปริมาตร 10 ไมโครลิตร ลงบนผิวสารเคลือบ รอจนกระทั่งเวลาผ่านไป 60 วินาที จึงอ่านและบันทึกค่ามุมสัมผัสน้ำ



รูปที่ 3.15 เครื่องวัดมุมสัมผัสรุ่น CAM-Plus

3.6.12 การทดสอบสัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

ศึกษาสัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีก่อนและหลังการทดสอบการย่อยสลายในดินด้วยกล้องจุลทรรศน์ แสดงในรูปที่ 3.16 ผ่านโปรแกรม pinnacle และวิเคราะห์ภาพด้วยโปรแกรม image-pro express รุ่น 6.0



รูปที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด

จากการไกลโคไลซิสพอลิแล็กติกแอซิดด้วยเอทิลีนไกลคอลโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA ต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 1:2 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส โดยมีการแปรเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 30 และ 90 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไกลโคไลซิส คือ ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวขุ่น

4.1.1 หมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด

4.1.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดด้วยเทคนิค FTIR

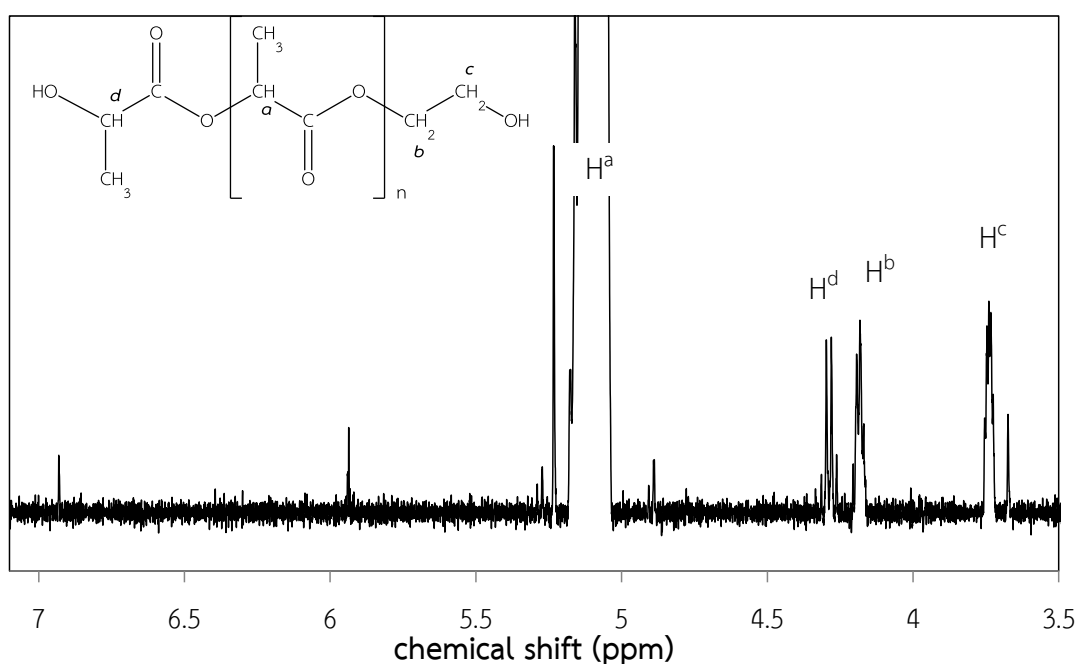
การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FTIR แสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1 โดยปรากฏพีกที่เป็นเอกลักษณ์ คือ C-H stretching ที่เลขคลื่น 2947 และ 2996.2 cm^{-1} พีก C=O stretching ที่เลขคลื่น 1747.2 cm^{-1} และพีกของ C-O stretching ที่เลขคลื่น 1079.8 cm^{-1} [26] ในขณะที่ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดจะพบพีกที่เลขคลื่นในช่วง 3505.7 ถึง 3442.4 cm^{-1} ที่บ่งบอกถึงหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งพีกที่เกิดขึ้นดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดมีหมู่ไฮดรอกซิลเกิดขึ้นที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งของพีกที่พบในสเปกตรัมของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
3550 - 3200	หมู่ไฮดรอกซิล
3000 - 2850	C-H
1820 - 1670	C=O
1150 - 1050	C-O ในเอสเทอร์

4.1.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ที่ความถี่ 400 MHz โดยใช้ตัวเทอเรตเตดคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl_3) เป็นตัวทำละลายและกำลังของเครื่อง NMR ที่ใช้วิเคราะห์เท่ากับ 6 จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ GPLA

CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากสเปกตรัมพบว่าค่า chemical shift (δ) สามารถบ่งบอกโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้ สำหรับสเปกตรัมของ PLA จะพบพีค 2 ตำแหน่ง คือค่า chemical shift ที่ 5.15 ppm เป็นพีคของโปรตอนในสายโซ่หลักและค่า chemical shift ที่ 1.52 ppm เป็นพีคของโปรตอนในหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ซึ่งเป็นหมู่แทนที่ในสายโซ่หลักของพอลิแล็กติกแอซิด[27] ซึ่งทั้งสองตำแหน่งเป็นการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 สำหรับสเปกตรัมของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด ปรากฏพีคที่มีความเข้มของสัญญาณต่ำที่ค่า chemical shift ที่ 4.35 เป็นพีคของโปรตอนในหมู่เมไธน ($-\text{CH}$) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 ในสายโซ่หลักที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล และค่า chemical shift ที่ 4.23 และ 3.78 ppm เป็นพีคของโปรตอนในหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2$) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 ในสายโซ่ของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติก ค่า chemical shift ที่สอดคล้องกับตำแหน่งต่างๆ ของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งสัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ GPLA

สัญลักษณ์โปรตอน	chemical shift (δ)
a	5.15
d	4.35
b	4.23
c	3.78

4.1.2 น้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด

การหาน้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่สังเคราะห์ได้ ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการวัดความหนืดของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดในคลอโรฟอร์มที่มีความเข้มข้นร้อยละ 0.19 0.38 0.75 1.5 2.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 โดยจับเวลาการไหลของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดเจือจางจากจุดที่กำหนดด้านบนถึงด้านล่าง เพื่อเปรียบเทียบกับเวลาการไหลของคลอโรฟอร์มบริสุทธิ์ คำนวณและนำค่าความหนืดลด (reduced viscosity) และค่าความหนืดตกทอด (inherent viscosity) ที่ความเข้มข้นต่างๆ มาพล็อตกราฟหาจุดตัดแกน Y เดียวกัน ซึ่งมีค่าเท่ากับความหนืดในตัว (intrinsic viscosity, $[\eta]$)

ค่า $[\eta]$ สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืด (M_v) ดังสมการของ Mark-Houwink

$$[\eta] = K(M_v)^a$$

เมื่อ K คือ ฟังก์ชันของแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย

a คือ ตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของโมเลกุลของพอลิเมอร์ในสารละลาย

ทั้งค่า K และ a เป็นค่าคงที่เฉพาะของพอลิเมอร์และตัวทำละลายหนึ่งๆ ซึ่งเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ ซึ่งสมการ Mark-Houwink สำหรับพอลิแล็กติกแอซิด ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส[24] คือ

$$[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} (M_v)^{0.73}$$

จากการหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืดของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด
สรุปค่าความหนืดในตัวและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืด แสดงในตารางที่ 4.3

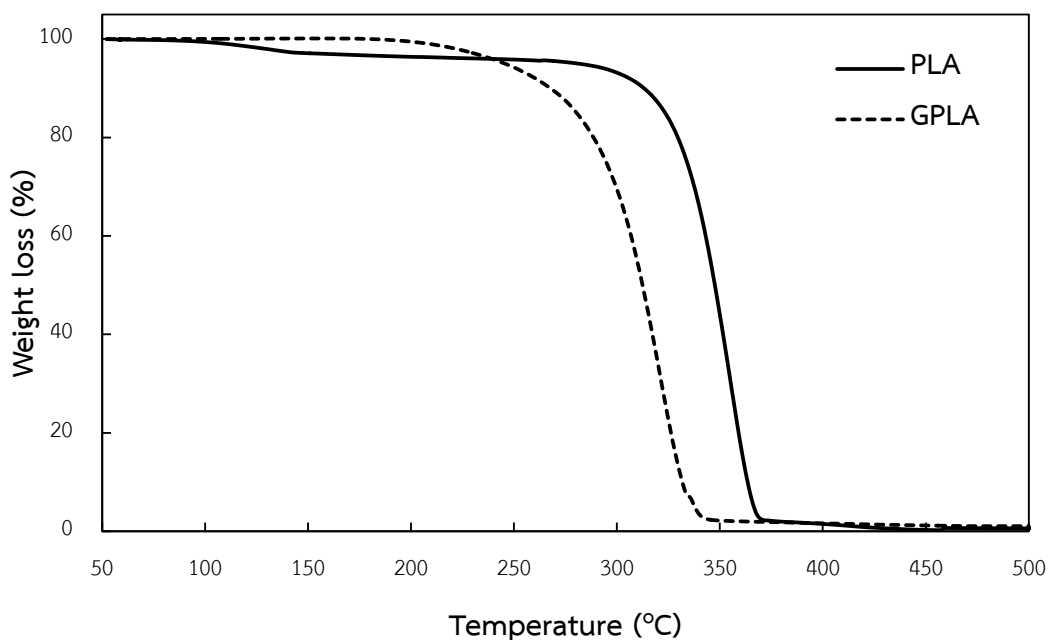
ตารางที่ 4.3 ความหนืดในตัวและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืดของ GPLA

ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด	ความหนืดในตัว (dl g ⁻¹)	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิง ความหนืด, M _v (g mol ⁻¹)
ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 30 นาที	0.330	6,473
ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 90 นาที	0.245	4,304

จากตารางที่ 4.3 พบว่าไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่ได้จากการทำไกลโคไลซิสที่เวลา
ต่างกัน ให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืดต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เวลาในการไกลโคไล
ซิสเป็นเวลา 90 นาที เพื่อให้ได้ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 300-
5000 กรัมต่อโมล ซึ่งเหมาะแก่การนำไปใช้เป็นเรซินในสูตรสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี[1]

4.1.3 การสลายตัวทางความร้อนของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด

การวิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อนของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดด้วย
เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ (TGA) โดยใช้สภาวะการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ
50-550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศ
ของแก๊สไนโตรเจน โดยเทอร์โมแกรมที่ได้แสดงน้ำหนักที่สูญเสียไป (weight loss) ของไกลโคไลซ์
พอลิแล็กติกแอซิด (GPLA) เทียบกับพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) ที่ได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ
แสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 TGA เทอร์โมแกรมของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด

จากเทอร์โมแกรมพบว่าทั้งไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดและพอลิแล็กติกแอซิดสลายตัวทางความร้อน 1 ชั้น แต่ GPLA มีการลดลงของอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_{onset}) จาก 332.1 องศาเซลเซียส เป็น 292.3 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักของสารเหลือร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ($T_{50\%}$) จาก 354.8 องศาเซลเซียส เป็น 321.2 องศาเซลเซียส เนื่องจาก GPLA ที่ได้จากการไกลโคไลซ์มีความยาวของสายโซ่ที่สั้นลง ทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวลดลงด้วย และเมื่อสิ้นสุดการสลายตัวทางความร้อนไม่พบแก้วของ GPLA และ PLA แสดงว่าเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์

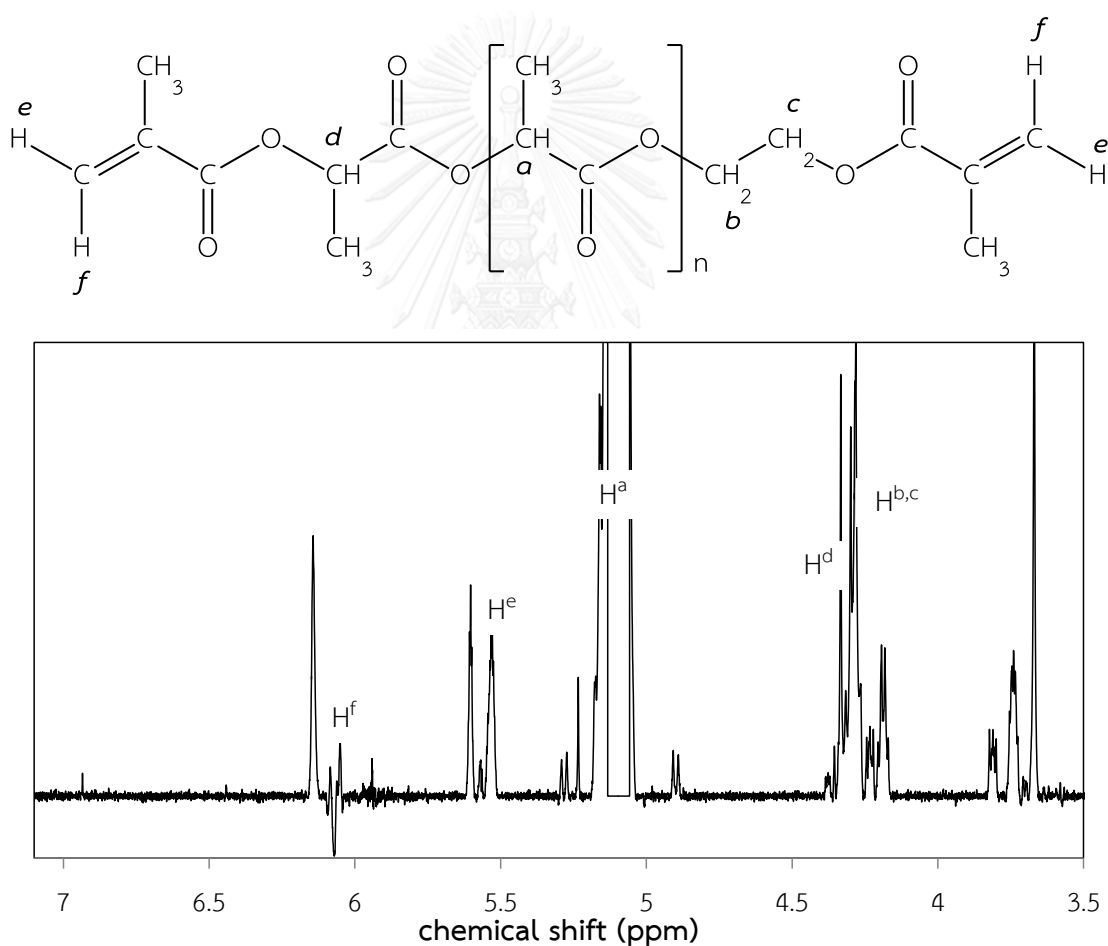
4.2 การเตรียมพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตจากไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่เตรียมได้

จากการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดกับอนุพันธ์ของอะคริเลต โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดต่ออนุพันธ์ของอะคริเลตเท่ากับ 1:2 ซึ่งอนุพันธ์ของอะคริเลตที่ใช้ คือ เมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (MAAH) และไกลซิديلเมทาคริเลต (GMA) และนำพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

4.2.1 หมู่ฟังก์ชันของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลต

4.2.1.1 พอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตจากเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดกับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (GPLA-MAAH) ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ที่ความถี่ 400 MHz โดยใช้ตัวทำละลายเตตระคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl_3) เป็นตัวทำละลายและกำลังของเครื่อง NMR ที่ใช้วิเคราะห์เท่ากับ 6 จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 โครงสร้างทางเคมีและ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ GPLA-MAAH

จากสเปกตรัมพบว่าค่า chemical shift (δ) สามารถบอกโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้และสามารถระบุพีคหลักได้ดังนี้ ค่า chemical shift ที่ 5.15 ppm เป็นพีคของโปรตอนในสายโซ่หลักและค่า chemical shift ที่ 1.52 ppm เป็นพีคของโปรตอนในหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ซึ่งเป็น

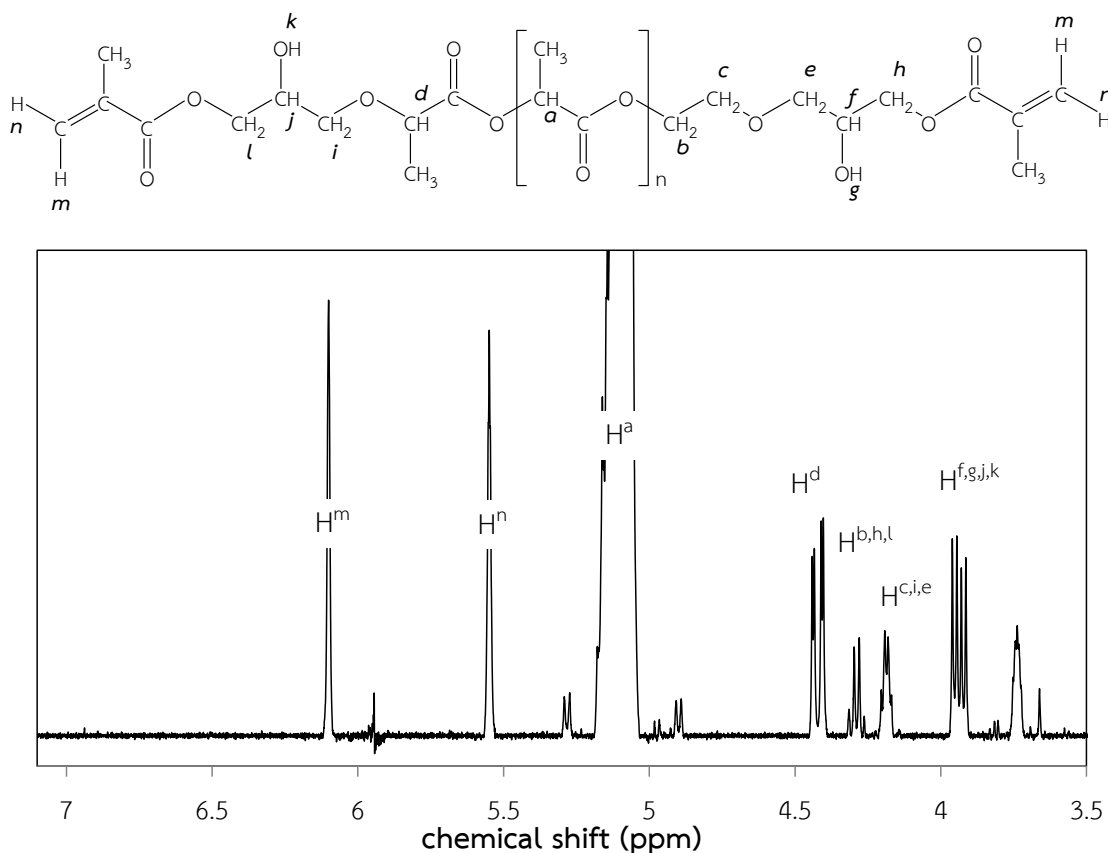
หมู่แทนที่ในสายโซ่หลักของพอลิแล็กติกแอซิด[27] ทั้งสองตำแหน่งเป็นการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 และจะปรากฏพีคที่มีความเข้มของสัญญาณต่ำที่ค่า chemical shift ที่ 4.35 เป็นพีคของโปรตอนในหมู่เมไธน (-CH) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 ค่า chemical shift ที่ 4.24 เป็นพีคของโปรตอนในหมู่เมทิลีน (-CH₂) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 และพีคที่เกิดขึ้นจากส่วนที่เป็นโครงสร้างของเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ ที่ค่า chemical shift ที่ 5.58 และ 6.10 ppm แสดงพีคของโปรตอนของพันธะการคู่ควบเจอร์มินัล (geminal coupling) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^2 ที่ปลายสายโซ่ทั้งสองของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต[18] เนื่องจากพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดกับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์จะมีการดเมทาคริลิกซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์รองเกิดขึ้นและไม่ได้กำจัดออกจากพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตทำให้มีค่า chemical shift เกิดขึ้นที่ 5.65 และ 6.19 ppm ตามลำดับ ค่า chemical shift ที่สอดคล้องกับตำแหน่งต่างๆ ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจากเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ตำแหน่งสัญญาณ ¹H-NMR สเปกตรัมของ GPLA-MAAH

สัญลักษณ์โปรตอน	chemical shift (δ)
<i>f</i>	6.10
<i>e</i>	5.58
<i>a</i>	5.15
<i>d</i>	4.35
<i>b, c</i>	4.24

4.2.1.2 พอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตจากไกลซิดิลเมทาคริเลต

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดกับไกลซิดิลเมทาคริเลต (GPLA-GMA) ด้วยเทคนิค ¹H-NMR ที่ความถี่ 400 MHz โดยใช้ตัวเทอเรตเตดคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl₃) เป็นตัวทำละลายและกำลังของเครื่อง NMR ที่ใช้วิเคราะห์เท่ากับ 6 จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตด้วยเทคนิค ¹H-NMR แสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 โครงสร้างทางเคมีและ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ GPLA-GMA

จากสเปกตรัมสามารถระบุพิกัดหลักได้ดังนี้ ค่า chemical shift ที่ 5.15 ppm เป็นพิกัดของโปรตอนในสายโซ่หลักและค่า chemical shift ที่ 1.52 ppm เป็นพิกัดของโปรตอนในหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) ซึ่งเป็นหมู่แทนที่ในสายโซ่หลักของพอลิแล็กติกแอซิด[27] ทั้งสองตำแหน่งเป็นการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 และจะปรากฏพิกัดที่มีความเข้มของสัญญาณต่ำที่ค่า chemical shift ที่ 4.29 เป็นพิกัดของโปรตอนในหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2$) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 และพิกัดที่เกิดขึ้นจากส่วนที่เป็นโครงสร้างของไกลซิดิลเมทาคริเลต ที่ค่า chemical shift ที่ 3.9-4.0 ppm เป็นพิกัดที่มีการซ้อนทับของโปรตอนในหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) และหมู่เมไธน ($-\text{CH}$) ที่ค่า chemical shift ที่ 4.19-4.5 ppm เป็นพิกัดที่มีการซ้อนทับของโปรตอนในหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2$) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^3 [28] และที่ค่า chemical shift ที่ 5.58 และ 6.10 ppm แสดงพิกัดของโปรตอนของพันธะการคู่ควบเจอร์มินัล (geminal coupling) มีการสั่น C-H stretching แบบ sp^2 ที่ปลายสายโซ่ทั้งสองของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตค่า[29] chemical shift ที่สอดคล้องกับตำแหน่งต่างๆ ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจากไกลซิดิลเมทาคริเลต แสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งสัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ GPLA-GMA

สัญลักษณ์โปรตอน	chemical shift (δ)
<i>m</i>	6.10
<i>n</i>	5.58
<i>a</i>	5.15
<i>d</i>	4.42
<i>b, h, l</i>	4.29
<i>c, i, e</i>	4.19
<i>f, g, j, k</i>	3.9

จากสเปกตรัม ที่ค่า chemical shift ที่ 5.58 และ 6.10 ppm เป็นพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของ หมู่อะคริเลต จากพีคดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าเกิดหมู่อะคริเลตที่ปลายสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต

นอกจากนี้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ยังสามารถใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตได้ โดยสามารถใช้หาค่าระดับขั้นการแทนที่ (degree of substitution, DS)[19] โดยคำนวณได้จากสมการ

$$DS = \frac{\text{integrated peak area at 5.58}}{\text{integrated peak area at 5.15}} \times n$$

โดยที่ n คือ ระดับขั้นการเกิดพอลิเมอร์ (degree of polymerization)

ค่าระดับขั้นการแทนที่ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่สังเคราะห์ได้จากเมทาคริลิก แอนไฮไดรด์ (MAAH) และไกลซิดีลเมทาคริเลต (GMA) แสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่า DS ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่สังเคราะห์ได้

พอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต	DS	%DS
GPLA-MAAH	1.74	87
GPLA-GMA	1.09	55

4.3 สารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี

สารเคลือบผิวที่สามารถบ่มได้ด้วยรังสียูวีจะมีกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุมูลอิสระ (free radical polymerization) แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นริเริ่มโซ่ (initiation) ขั้นการแผ่โซ่ (propagation) และขั้นสิ้นสุดโซ่ (termination) การเกิดพอลิเมอร์จะเริ่มจากการเกิดอนุมูลอิสระเมื่อตัวริเริ่มปฏิกิริยาทางแสงได้รับแสงและเกิดการสลายตัว อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อไปกับมอนอเมอร์และโอลิโกเมอร์ที่อยู่ในระบบเกิดเป็นพอลิเมอร์ ทำให้สารเคลือบผิวเปลี่ยนสภาพจากของเหลวเป็นของแข็ง

ในงานวิจัยได้ทำการศึกษาผลของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง สารเจือจางที่ว่องไว สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ในสูตรต่อการบ่มด้วยรังสียูวี ใช้แท่งปาดฟิล์มปาดสารเคลือบที่เตรียมได้ด้วยความหนา 5 มิล (125 ไมครอน) ลงบนแผ่นสังกะสี แผ่นดีบุก แผ่นอะลูมิเนียม แผ่นอะคริลิกและแผ่นกระจก จากนั้นนำไปผ่านเครื่องบ่มด้วยรังสียูวีที่มีแหล่งกำเนิดแสงยูวีทำจากไอปรอท ภายใต้ความดันปานกลาง 200 วัตต์ มีการแปรเปลี่ยนพลังงานที่ใช้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการบ่มด้วยรังสียูวี และทดสอบการแห้งตัวสารเคลือบผิวที่ผ่านการบ่มด้วยรังสียูวีโดยใช้นิ้วมือแตะผิว (dry-to-touch)[30]

4.3.1 ลักษณะของสารเคลือบหลังบ่มด้วยรังสียูวี

4.3.1.1 ผลของสารเปียกผิวต่อการบ่มด้วยรังสียูวี

จากการเตรียมสูตรสารเคลือบผิว โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA ต่อ HDDA เท่ากับ 1:1 และใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงชนิด Darocur[®] 1173 ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก บนพื้นผิวชนิดต่างๆ กันได้แก่ แผ่นสังกะสี แผ่นดีบุก แผ่นอะลูมิเนียม แผ่นอะคริลิกและแผ่นกระจก พบว่าสารเคลือบผิวสามารถบ่มได้ด้วยรังสียูวี แต่ไม่สามารถเปียกผิวบนพื้นผิวชนิดต่างๆ ได้ แสดงว่าสารเคลือบผิวมีแรงตึงผิวสูงเกินไป เนื่องจากแรงยึดติดระหว่างโมเลกุลของสารเคลือบผิวด้วยกันมีค่ามากกว่าแรงเชื่อมแน่นระหว่างโมเลกุลของสารเคลือบผิวกับพื้นผิว ด้วยเหตุนี้จึงมีการปรับเปลี่ยนสูตรสารเคลือบผิวโดยการเติมสารลดแรงตึงผิวหรือสารเปียกผิว (wetting agent) ลงไปแล้วศึกษาผลของสารเปียกผิวต่อการบ่มด้วยรังสียูวี ทั้งนี้ได้ทำการแปรเปลี่ยนชนิดของสารเปียกผิวต่างๆ กันทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ BYK-333, Triton x-100, Nuospense FA 182 และ TEGO Wet 590 และมีการแปรเปลี่ยนปริมาณสารเปียกผิวที่ใช้ในสูตรจากร้อยละ 0.1 0.5 และ 1 โดยน้ำหนัก เมื่อใส่สารเปียกผิวลงไปร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก สารเปียกผิว 3 ชนิด ได้แก่ Triton x-100, Nuospense FA 182 และ TEGO Wet ทำให้สารเคลือบผิวสามารถเปียกพื้นผิวชนิดต่างๆ ได้ดี แต่ไม่สามารถบ่มด้วยรังสียูวีได้อย่างสมบูรณ์ และเมื่อใช้สารเปียกผิวชนิด BYK-333 ในปริมาณเท่ากันพบว่าสารเคลือบผิวสามารถ

บ่มได้ด้วยรังสียูวี แต่ไม่สามารถเปียกผิวบนพื้นผิวได้ในทุกๆ พื้นผิว จึงเพิ่มปริมาณการใช้ BYK-333 เป็นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก พบว่าสารเคลือบผิวสามารถเปียกผิวได้ในทุกๆ พื้นผิว แต่สามารถบ่มได้ด้วยรังสียูวีได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งบนพื้นผิวที่เป็นกระจก อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณของสารเปียกผิว BYK-333 เป็นร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก สารเคลือบผิวไม่สามารถบ่มให้แห้งด้วยรังสียูวีได้ แสดงว่าปริมาณและชนิดของสารเปียกผิวที่เหมาะสมที่ควรใช้ในสูตรสารเคลือบคือ BYK-333 ปริมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก

นอกจากนี้ยังมีการเปลี่ยนชนิดของสารเจือจางที่ว่องไวอีก 2 ชนิด คือ TMPTA และ TPGDA ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับการใช้ HDDA และมีการเพิ่มปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงจากร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก พบว่าให้ผลเช่นเดียวกัน

4.3.1.2 ผลของชนิดของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงต่อการบ่มด้วยรังสียูวี

จากการเตรียมสูตรสารเคลือบผิว โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA ต่อ HDDA เท่ากับ 1:1 ใช้ BYK-333 เป็นสารเปียกผิวและแปรเปลี่ยนชนิดของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง 2 ชนิด คือ Darocur®1173 และ IHT-PI TPO-L ในปริมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เคลือบบนพื้นผิวกระจก พบว่าสูตรสารเคลือบที่ใช้ IHT-PI TPO-L เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง สารเคลือบผิวที่ได้ไม่สามารถบ่มได้ด้วยรังสียูวี และเมื่อเพิ่มปริมาณ IHT-PI TPO-L จากร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก สารเคลือบผิวที่ได้ก็ยังไม่สามารถบ่มได้ด้วยรังสียูวี

จากการศึกษาผลของสารเปียกผิวและชนิดของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงต่อการบ่มด้วยรังสียูวี ในการเตรียมสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีจึงเลือกใช้ BYK-333 เป็นสารเปียกผิว ใช้ Darocur® 1173 เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง และใช้กระจกเป็นพื้นผิวในการเคลือบ เนื่องจากสารเคลือบผิวไม่สามารถบ่มได้บนพื้นผิวที่เป็นโลหะจึงทำให้ไม่สามารถเตรียมตัวอย่างสารเคลือบผิวบนแผ่นโลหะเพื่อทดสอบการทนต่อแรงกระแทกและทดสอบความยืดหยุ่นของสารเคลือบได้

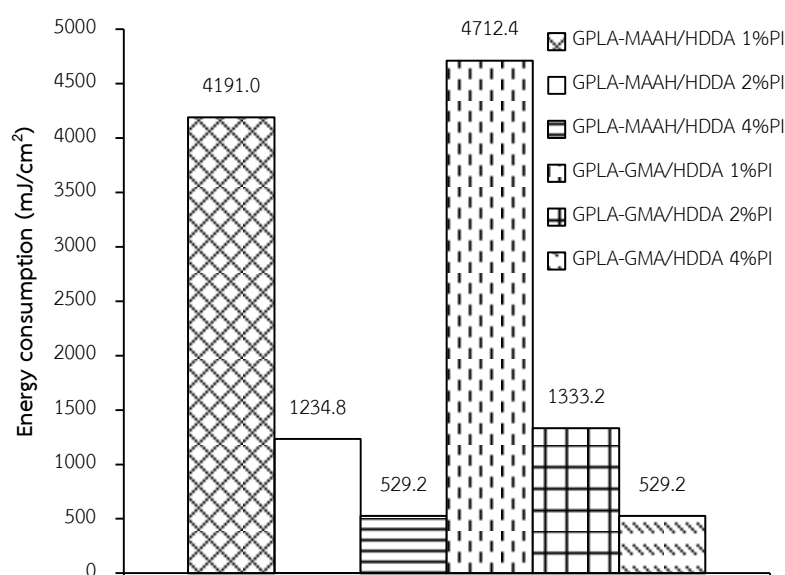
4.3.2 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี

ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการบ่มสารเคลือบผิวแต่ละสูตรด้วยรังสียูวี โดยใช้แท่งปาดฟิล์มปาดสารเคลือบที่เตรียมได้ด้วยความหนา 5 มิล (125 ไมครอน) ลงบนแผ่นกระจก จากนั้นนำไปผ่านเครื่องบ่มด้วยรังสียูวีที่มีแหล่งกำเนิดแสงยูวีทำจากไอปรอท ภายใต้ความดันปานกลาง 200 วัตต์ มีการแปรเปลี่ยนพลังงานที่ใช้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการบ่มด้วยรังสียูวี และวัดพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยเครื่องวัดความเข้มของรังสียูวี

4.3.2.1 ผลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาดำแสงที่ต่างกันต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี

ศึกษาผลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาดำแสงที่แตกต่างกันในสูตรสารเคลือบต่อการแห้งตัวของสารเคลือบผิว โดยใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาดำแสงที่ปริมาณร้อยละ 1.0 2.0 และ 4.0 โดยน้ำหนักและใช้ HDDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไว จากรูปที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาดำแสงในสูตรมากขึ้น พลังงานที่ใช้ในการบ่มน้อยลง เนื่องจากสารริเริ่มปฏิกิริยาดำแสงสามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้มาก อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นมีโอกาที่จะทำปฏิกิริยากับหมู่อะคริเลตของสารเจือจางที่ว่องไวและพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตได้มากขึ้น ส่งผลให้ใช้พลังงานในการบ่มน้อยกว่าและให้ผลเช่นเดียวกันทั้งพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจาก MAAH และ GMA

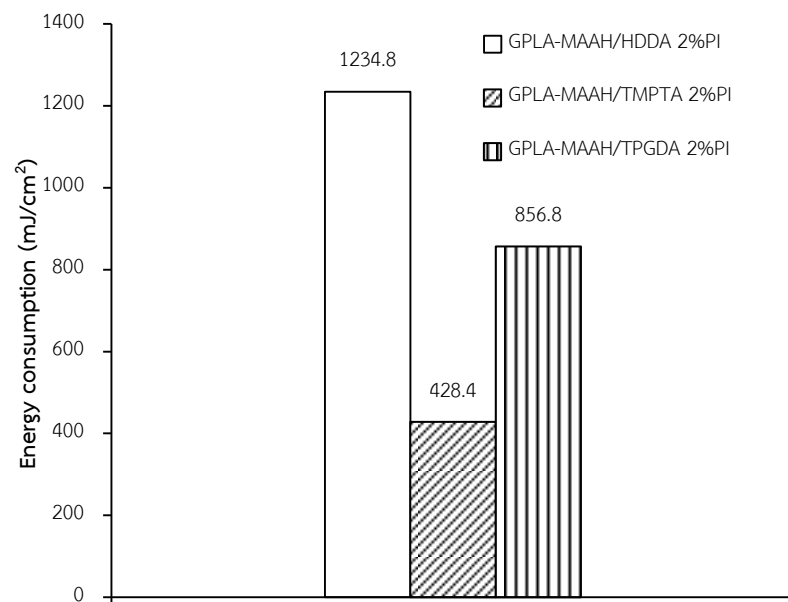
นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการใช้พอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน เมื่อสารริเริ่มปฏิกิริยาดำแสงในสูตรสารเคลือบมีปริมาณน้อย สูตรที่ใช้พอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจาก MAAH จะใช้พลังงานในการบ่มน้อยกว่า เนื่องจากมาจากโครงสร้างของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจาก MAAH มีความยาวของสายโซ่สั้นกว่า สามารถเกิดการเคลื่อนไหวของสายโซ่ได้มาก มีโอกาสเกิดการเชื่อมขวางได้เร็วยิ่งขึ้น ส่งผลให้ใช้พลังงานในการบ่มน้อยกว่าสูตรที่ใช้พอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมจาก GMA



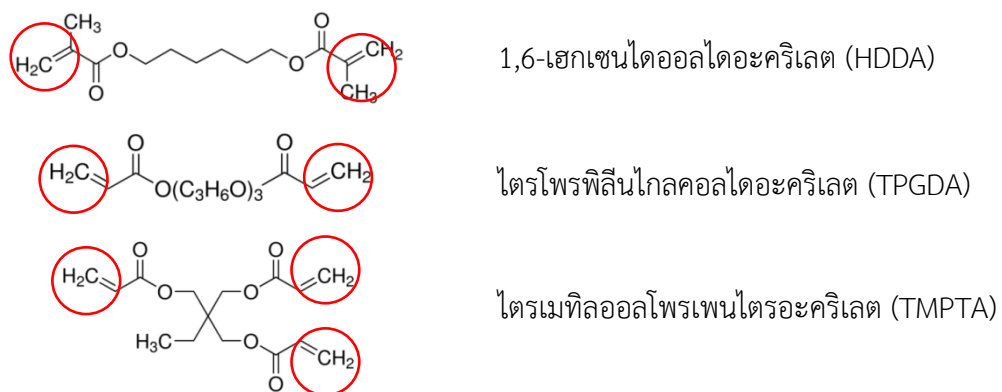
รูปที่ 4.7 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาดำแสงต่างกัน

4.3.2.2 ผลของชนิดสารเจือจางที่ว่องไวต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี

ศึกษาผลของชนิดสารเจือจางที่ว่องไวต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี โดยการเตรียมสูตรสารเคลือบที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ HDDA, TMPTA และ TPGDA และใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงคงที่ที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ผลของชนิดสารเจือจางที่ว่องไวต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีแสดงในรูปที่ 4.8 สูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ TMPTA เป็นสารเจือจางที่ว่องไว ใช้พลังงานในการบ่มน้อยกว่าสูตรที่ใช้ HDDA และ TPGDA เนื่องจาก TMPTA มีจำนวนหมู่เอคริเลต 3 หมู่ ในขณะที่ HDDA และ TPGDA มีจำนวนหมู่เอคริเลต 2 หมู่ แสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งจำนวนหมู่เอคริเลตมากจะมีโอกาสเกิดพันธะเชื่อมขวางได้อย่างว่องไว ส่งผลให้ใช้พลังงานในการบ่มน้อยกว่า

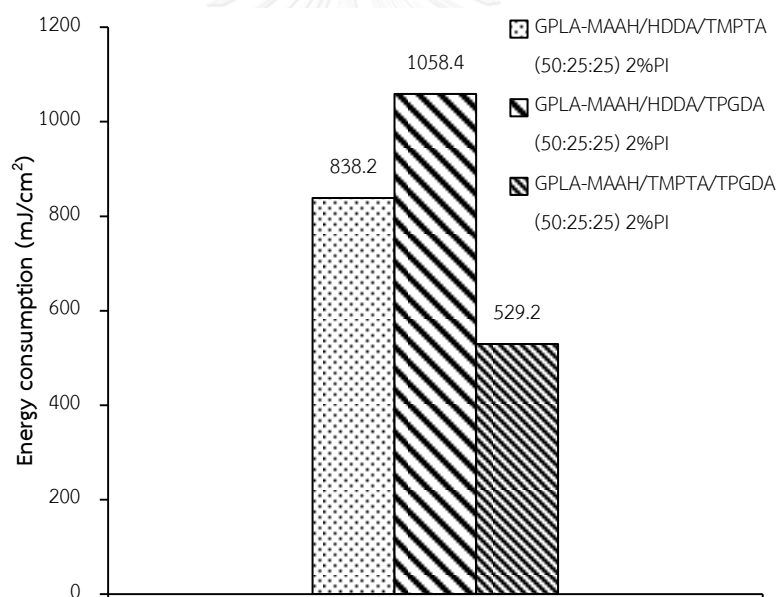


รูปที่ 4.8 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวต่างชนิดกัน



รูปที่ 4.9 หมู่เอคริเลตที่อยู่ในสารเจือจางที่ว่องไวชนิดต่างๆ

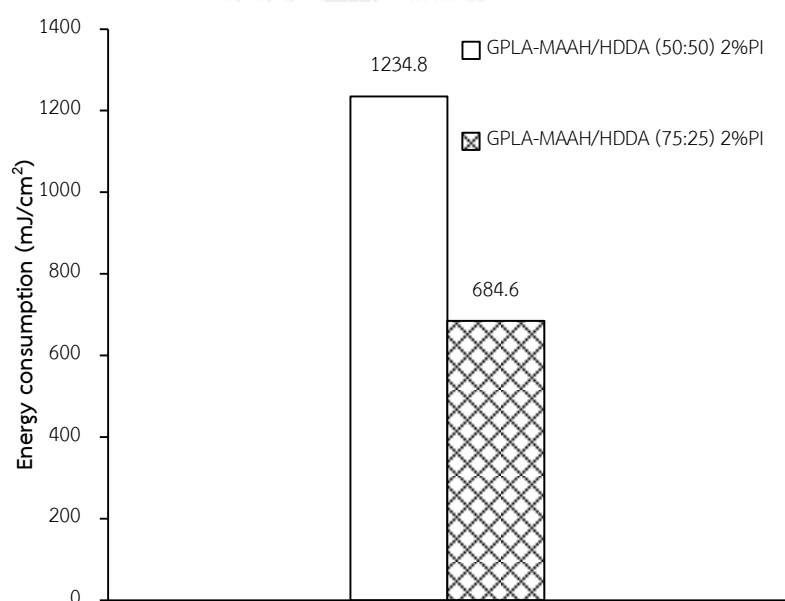
นอกจากนี้ยังศึกษาผลของสัดส่วนสารเจือจางที่ว่องไวต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี โดยการเตรียมสูตรสารเคลือบที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ HDDA, TMPTA และ TPGDA โดยที่แต่ละสูตรสารเคลือบจะใช้สารเจือจางที่ว่องไวร่วมกัน 2 ชนิดในสัดส่วนที่เท่ากันและใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงคงที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ผลของสัดส่วนสารเจือจางที่ว่องไวต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวผสม 2 ชนิด จะใช้พลังงานในการบ่มด้วยรังสียูวีในช่วงระหว่างพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสารเคลือบที่มีสารเจือจางที่ว่องไวชนิดเดียวซึ่งแสดงในรูปที่ 4.8 กล่าวคือ สูตรสารเคลือบที่ใช้ HDDA และ TMPTA ร่วมกันจะใช้พลังงานในการบ่มเท่ากับ 838.2 mJ/cm^2 ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่อยู่ในช่วงระหว่างพลังงานที่ใช้ในการบ่มสูตรสารเคลือบที่ใช้ HDDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวชนิดเดียวที่ 1234.8 mJ/cm^2 และพลังงานที่ใช้ในการบ่มสูตรสารเคลือบที่ใช้ TMPTA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวชนิดเดียวที่ 428.4 mJ/cm^2



รูปที่ 4.10 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้สัดส่วนสารเจือจางที่ว่องไวต่างกัน

4.3.2.3 ผลของปริมาณพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตต่างกันต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี

ศึกษาผลปริมาณพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตต่างกันต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี โดยการเตรียมสูตรสารเคลือบที่ใช้พอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดกับเมทาคริลิกแอนไฮไดรด์ (GPLA-MAAH) ในปริมาณแตกต่างกัน โดยมี HDDA เป็นสารเจือจางที่อ่อนไหวและใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงคงที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ผลของปริมาณพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตต่างกันต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีแสดงในรูปที่ 4.11 เมื่อเพิ่มปริมาณ GPLA-MAAH ลงไปมากขึ้น จะใช้พลังงานในการบ่มด้วยรังสียูวีน้อยลง เนื่องจากการที่มี GPLA-MAAH ในปริมาณมากจะมีการเกี่ยวพันกัน (entanglement) ของสายโซ่ GPLA-MAAH ในสูตรมาก ทำให้สูตรสารเคลือบมีความหนืดมากขึ้น เมื่อผ่านกระบวนการบ่มด้วยรังสียูวี สูตรสารเคลือบที่มีปริมาณ GPLA-MAAH มากจะเกิดการเชื่อมขวางได้เร็วกว่า ส่งผลให้ใช้พลังงานในการบ่มด้วยรังสียูวีน้อยกว่า



รูปที่ 4.11 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีของสูตรสารเคลือบที่ใช้ปริมาณพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตต่างกัน

4.3.3 สมบัติทางกายภาพและทางความร้อนของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

4.3.3.1 ความเงาและความขุ่นมัว

การวัดความเงา (gloss) ของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี ทำได้โดยเคลือบสารเคลือบลงบนกระจกให้มีความหนาเท่ากับที่ 125 ไมโครเมตรและบ่มด้วยรังสียูวี โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลา 7 วัน ก่อนทดสอบด้วยเครื่องวัดความเงา (gloss meter) ที่มีมุม 60° ระดับความเงาของวัสดุจะมีหน่วยวัดเป็นกู (gu) ผลการวัดความเงาของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีแสดงในตารางที่ 4.7 ผลการศึกษาพบว่าความเร็วของการบ่มด้วยรังสียูวีส่งผลต่อลักษณะผิวของสารเคลือบ สูตรสารเคลือบผิวที่ใช้พลังงานในการบ่มน้อย แสดงว่าสูตรสารเคลือบผิวนั้นสามารถบ่มด้วยรังสียูวีได้เร็ว ทำให้พื้นผิวที่ได้มีความเรียบสม่ำเสมอ ส่งผลให้ค่าความเงาที่วัดได้มีค่าสูงแสดงว่าสารเคลือบมีความเงามาก ส่วนสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้พลังงานในการบ่มด้วยรังสียูวีสูง สารเคลือบผิวจะต้องผ่านเครื่องบ่มรังสียูวีหลายครั้งเพื่อให้สารเคลือบบ่มด้วยรังสียูวีได้อย่างสมบูรณ์ อาจจะทำให้พื้นผิวของสารเคลือบผิวไม่เรียบเสมอกัน ซึ่งส่งผลต่อค่าความเงา ทำให้ค่าความเงาที่วัดได้มีค่าน้อยแสดงว่าสารเคลือบมีความเงาน้อย ซึ่งค่าความเงาที่วัดได้ของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีทุกสูตรอยู่ในช่วง 10 – 70 gu ซึ่งเป็นค่าระดับความเงาปานกลาง (medium gloss)

ความขุ่นมัว (haze) ของวัสดุสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อมีการเคลือบลงบนพื้นผิวที่เป็นกระจก ซึ่งการวัดความขุ่นมัวเป็นการวัดลักษณะการกระจัดกระจาย (diffuse) ของแสงผ่านสารเคลือบผิวบนพื้นผิวที่เป็นกระจก ทำได้โดยเคลือบสารเคลือบลงบนกระจกให้มีความหนาเท่ากับที่ 125 ไมโครเมตรและบ่มด้วยรังสียูวี โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน ก่อนทดสอบด้วยเครื่องวัดสี (spectrophotometer) ระดับความขุ่นมัวของวัสดุที่ได้จากเครื่องวัดสีจะแสดงออกมาเป็นค่าตัวเลข ถ้าค่าตัวเลขที่ได้มีค่าน้อยแสดงว่าวัสดุมีความขุ่นมัวน้อย ซึ่งค่าระดับความขุ่นมัวของกระจกใสอยู่ที่ 6.16 ผลการวัดความขุ่นมัวของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีแสดงในตารางที่ 4.7 ผลการศึกษาพบว่าค่าความขุ่นมัวของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีสอดคล้องกับพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีเช่นเดียวกับค่าความเงา กล่าวคือ สูตรสารเคลือบผิวที่ใช้พลังงานในการบ่มน้อย จะสามารถเกิดโครงร่างตาข่ายได้เร็ว ส่งผลให้ลักษณะของสารเคลือบผิวที่ได้มีความใสกว่าสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีได้ช้ากว่า

ในสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้พอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตในสัดส่วนที่มากกว่าสูตรอื่น แม้ว่าจะใช้พลังงานในการบ่มน้อย แต่มีค่าความเงาต่ำและค่าความขุ่นมัวมีค่ามาก เนื่องจากอาจมี

บางส่วนของสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบทำให้เกิดผลึก
 สารเคลือบจึงมีสีขุ่นมากขึ้น ส่งผลให้ค่าความขุ่นมีค่ามากและค่าความเงามีค่าน้อย

ตารางที่ 4.7 ค่าความเงาและความขุ่นมัวของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

สูตรที่	ความเงา (gloss, gu)	ความขุ่นมัว (haze)
1	13.9	90.29
2	15.4	82.93
3	23.9	62.12
4	38.5	49.06
5	21.5	64.24
6	23.6	61.72
7	16.8	72.22
8	20.9	73.76
9	7.9	103.98
10	10.8	93.80
11	13.8	87.70
12	17.7	66.45

4.3.3.2 ความแข็งและความติดแน่น

ทดสอบสมบัติด้านความแข็ง (hardness) ของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี ทำได้โดยเคลือบสารเคลือบลงบนกระจกให้มีความหนาเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตรและบ่มด้วยรังสียูวี โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลา 7 วัน ก่อนทดสอบด้วยชุดวัดความแข็งของผิวแบบดินสอ ลากดินสอที่ทราบความแข็งของดินสอด้วยแรงกดสม่ำเสมอผ่านผิวเคลือบ เป็นระยะ 7 มิลลิเมตร สังเกตการเปลี่ยนแปลง หากไม่มีรอยเกิดขึ้นเพิ่มระดับความแข็งของดินสอขึ้นไปเรื่อยๆ จนกระทั่งเกิดรอยบนพื้นผิว หรือหากมีรอยเกิดขึ้นให้ลดความแข็งของดินสอลงไปเรื่อยๆ จนกระทั่งไม่เกิดรอยบนพื้นผิว ผลการทดสอบหาค่าความแข็งของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี แสดงในตารางที่ 4.8 จากการทดสอบพบว่าค่าความแข็งของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่เตรียมได้มีค่าความแข็งค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีทั่วไป [31] ค่าความแข็งของสารเคลือบผิวในสูตรสารเคลือบที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ HDDA TMPTA และ TPGDA และใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงคงที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าสูตรสารเคลือบที่มีสารเจือจางที่ว่องไวที่มีจำนวนหมู่อะคริเลตมาก จะเกิดการเชื่อมขวางได้ดี ส่งผลให้สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีพื้นผิวที่แข็ง นอกจากค่าความแข็งของสารเคลือบขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการเชื่อมขวางแล้ว โครงสร้างทางเคมีของสารเจือจางที่ว่องไวในสูตรสารเคลือบก็ส่งผลต่อค่าความแข็งเช่นเดียวกัน สูตรสารเคลือบที่มีการใช้ HDDA และ TPGDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวต่างก็มีจำนวนหมู่อะคริเลตเท่ากัน 2 หมู่ แต่สารเคลือบที่มี HDDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวจะให้ค่าความแข็งมากกว่า เนื่องจากโครงสร้างของ TPGDA มีพันธะอีเทอร์ (ether linkage) อยู่ในโครงสร้าง ส่งผลให้สายโซ่มีความยืดหยุ่น ทำให้สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีค่าความแข็งลดลง และเมื่อมีการแปรเปลี่ยนปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่าสูตรสารเคลือบที่มีสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมาก สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ดี แต่ค่าความแข็งดินสอที่วัดได้ลดลงเมื่อเทียบกับสารเคลือบที่ใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงน้อยกว่า เนื่องจากการที่เกิดการเชื่อมขวางมากเกินไป อาจจะทำให้สารเคลือบที่ได้มีความเปราะ ส่งผลให้ค่าความแข็งลดลงได้

ค่าความติดแน่น (adhesion) ของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีบนพื้นผิวกระจก โดยเก็บชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 48 ชั่วโมง ก่อนทดสอบด้วยเครื่องทดสอบการขูดขีด (scrape adhesion tester) หัวกดรูปตัวยู (U shaped stylus) ที่อุณหภูมิห้อง หนาน้ำหนักที่น้อยที่สุดที่ทำให้สารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีหลุดออก ผลการทดสอบหาค่าความติดแน่นของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีบนพื้นผิวกระจก แสดงในตารางที่ 4.8 จากการทดสอบพบว่าสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่ใช้ TMPTA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวสามารถยึดเกาะบนผิวได้ดีกว่าสูตรสารเคลือบใช้ HDDA และ TPGDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไว แม้ว่าสูตรสารเคลือบที่

บ่มด้วยรังสียูวีที่ใช้ TPGDA จะมีค่าความแข็งน้อยกว่าสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่ใช้ HDDA แต่สูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่ใช้ TPGDA สามารถยึดเกาะบนพื้นผิวของกระจกได้ดีกว่าและจากการทดสอบความต้านทานของสารเคลือบที่มีการแปรเปลี่ยนปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงในสูตรสารเคลือบ พบว่าสูตรสารเคลือบที่มีสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมากจะทำให้สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวียึดเกาะผิวของกระจกได้ไม่ดี ส่วนสารเคลือบที่มีการแปรเปลี่ยนสัดส่วนของสารเจือจางที่ว่องไวในสูตร โดยใช้สารเจือจางที่ว่องไว 2 ชนิดผสมกันที่สัดส่วนเท่าๆ กัน พบว่าให้ค่าความต้านทานอยู่ระหว่างค่าความต้านทานของสารเคลือบที่มีสารเจือจางที่ว่องไวชนิดเดียว

ตารางที่ 4.8 ค่าความแข็งและความต้านทาน

สูตรที่	ความแข็ง (scratch hardness)	ความต้านทาน (adhesion strength), กรัม
1	5H	>1000
2	4H	320
3	2H	320
4	>9H	>1000
5	F	820
6	6H	>1000
7	2H	530
8	5H	840
9	HB	350
10	6H	900
11	5H	350
12	4H	220

4.3.3.3 การทนต่อสารเคมี

ทดสอบสมบัติด้านการทนต่อสารเคมีของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี โดยทำการทดสอบแบบหยดในระบบปิดที่อุณหภูมิห้อง โดยมีสารเคมีชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่ สารละลายกรดไฮโดรคลอริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลายโซเดียมคลอไรด์ สารละลายผลิตภัณฑ์ซักผ้าชนิดน้ำ น้ำมันหล่อลื่นอเนกประสงค์และน้ำปราศจากไอออน ทำการหยดสารเคมีชนิดต่างๆ ปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร ลงบนชิ้นงานที่มีสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี นำชิ้นงานไปเก็บในภาชนะปิดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลจากการนำสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีไปทดสอบการทนต่อสารเคมีชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 การทนต่อสารเคมีของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

สูตรที่	สารเคมี					
	สารละลายกรด	สารละลายเบส	น้ำเกลือ	ผลิตภัณฑ์ซักผ้าชนิดน้ำ	น้ำปราศจากไอออน	น้ำมันหล่อลื่น
1	1	3	2	2	1	2
2	1	3	1	2	1	2
3	1	3	1	2	1	1
4	1	2	1	1	1	1
5	1	3	1	2	1	1
6	1	3	1	2	1	1
7	1	3	1	2	1	2
8	1	3	1	2	1	1
9	1	4	2	3	1	2
10	1	3	1	2	1	2
11	1	3	1	2	1	2
12	1	3	1	2	1	1

1 = สารเคลือบไม่เปลี่ยนแปลง 2 = สารเคลือบเปลี่ยนสีเล็กน้อย

3 = สารเคลือบพองตัว 4 = สารเคลือบหลุดออก

จากการทดสอบพบว่าสารเคลือบผิวทุกสูตรสามารถทนต่อกรดและน้ำปราศจากไอออนได้ดี ทนต่อน้ำมันหล่อลื่นและน้ำเกลือได้ปานกลาง แต่ไม่ทนต่อสารละลายเบส และผลิตภัณฑ์ซักผ้าชนิดน้ำ สารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการเกิดโครงร่างตาข่ายมาก เช่น สูตรที่มีปริมาณสารที่ริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมาก หรือสูตรที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวที่มีหมู่อะคริเลตมากจะสามารถทนต่อสารเคมีต่างๆ ได้ดี เนื่องจากการมีโครงร่างตาข่ายมาก จะมีปริมาตรอิสระ (free volume) น้อยส่งผลให้สารเคมีสามารถซึมผ่านไปทำลายชั้นเคลือบผิวได้ยาก จึงทนต่อสารเคมีได้ดี

4.3.3.4 สมบัติทางความร้อน

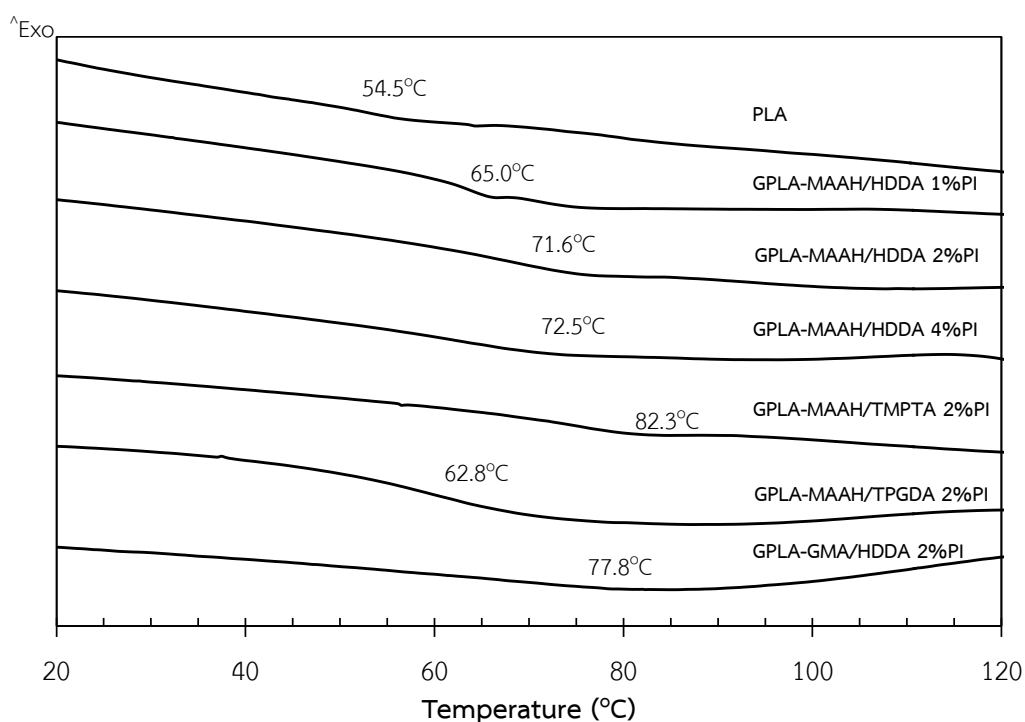
4.3.3.4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องดีพีเพอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง ชนิดของสารเจือจางที่ว่องไว และชนิดของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตที่ใช้ ด้วยเครื่องดีพีเพอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ เพื่อหาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass temperature, T_g) และอุณหภูมิหลอม (melting temperature, T_m) ทำการทดสอบภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 0–200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.12 จะเห็นว่าค่า T_g ของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีทุกสูตรมีค่าสูงกว่า PLA เนื่องจากสารเคลือบผิวมีการมีเชื่อมขวางเกิดขึ้นในโมเลกุล ทำให้โครงสร้างมีความซับซ้อนมากขึ้นจะต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการทำให้โมเลกุลในสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนไหว สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่เกิดการเชื่อมขวางมากจะส่งผลให้ค่า T_g สูงขึ้น ผลการแปรเปลี่ยนปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง แสดงในเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.12 เมื่อใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมากขึ้นจากร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเป็นร้อยละ 2 และ 4 โดยน้ำหนักส่งผลให้ T_g ของสารเคลือบผิวสูงขึ้นจาก 65.0 องศาเซลเซียส เป็น 71.6 และ 72.5 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงว่าสูตรสารเคลือบที่มีการใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมากจะทำให้เกิดการแตกตัวให้อนุมูลได้มากส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางได้มาก ค่า T_g จึงสูงขึ้น

สมบัติทางความร้อนของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนชนิดของสารเจือจางที่ว่องไวแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ HDDA TMPTA และ TPGDA ใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงคงที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักและใช้ GPLA-MAAH เป็นพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลต แสดงในเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.12 สูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารเจือจางที่ว่องไวที่มีจำนวนหมู่อะคริเลตมากจะเกิดการเชื่อมขวางมาก ส่งผลให้ T_g สูงขึ้น กล่าวคือ สูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ TMPTA

เป็นสารเจือจางที่ว่องไวจะมีจำนวนหมู่เอคริเลตมากกว่าสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ HDDA และ TPGDA ทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์มาก ส่งผลให้ T_g มีค่าสูงถึง 82.3 องศาเซลเซียส ในขณะที่สูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ HDDA และ TPGDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวมี T_g ที่ 71.6 และ 62.8 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

สมบัติทางความร้อนของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนชนิดของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต โดยใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงคงที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักและใช้ HDDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไว แสดงในเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.12 สูตรสารเคลือบที่ใช้ GPLA-GMA เป็นพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต จะมี T_g สูงกว่าสูตรสารเคลือบที่ใช้ GPLA-MAAH เนื่องจากโครงสร้างของ GPLA-GMA มีความกะทัดรัดกว่า GPLA-MAAH จะต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการทำให้โมเลกุลในสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนไหว ส่งผลให้ T_g สูงกว่า จากเทอร์โมแกรมจะสังเกตเห็น T_m ของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีน้อยมาก แสดงว่าสารเคลือบผิวสามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ดี ทำให้ขัดขวางการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์อย่างเป็นระเบียบ

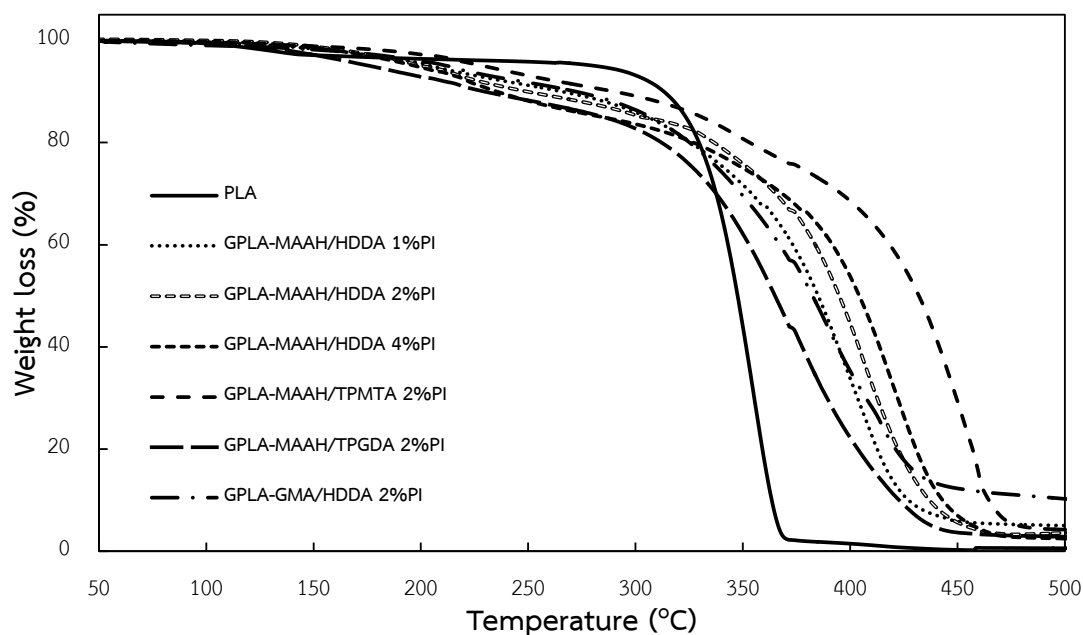


รูปที่ 4.12 DSC เทอร์โมแกรมของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

4.3.3.4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส

ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง ชนิดของสารเจือจางที่ว่องไว และชนิดของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลตเทียบกับ PLA ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส โดยใช้สภาวะการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จากเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.13 สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีการสลายตัวทางความร้อน 2 ชั้น ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 220 องศาเซลเซียสและมากกว่า 350 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีค่าสูงกว่า PLA เนื่องจากสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น และความเสถียรทางความร้อนของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีขึ้นอยู่กับปริมาณของการเชื่อมขวาง ผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมากจะส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวสูงขึ้น เนื่องจากสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใส่เข้าไปมากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดการเชื่อมขวางมากขึ้น ดังนั้นความเสถียรทางความร้อนจึงสูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลที่ได้จาก DSC เทอร์โมแกรม

การสลายตัวทางความร้อนของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนชนิดของสารเจือจางที่ว่องไวแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ HDDA TMPTA และ TPGDA ใช้ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงคงที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักและใช้ GPLA-MAAH เป็นพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลต แสดงในเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.13 สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่ใช้ TMPTA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวมีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนสูงกว่าสารเคลือบผิวที่ใช้ HDDA และ TPGDA เนื่องจาก TMPTA สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า ส่งผลให้สารเคลือบมีความเสถียรทางความร้อนได้ดีกว่า ซึ่งปริมาณการเชื่อมขวางที่มากขึ้นนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จาก DSC เทอร์โมแกรมและส่งผลต่อพลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวี จากเทอร์โมแกรมพบว่าเมื่อสิ้นสุดการสลายตัวแล้วจะพบเถ้า (char) เหลืออยู่ ค่าที่ได้จากเทอร์โมแกรมแสดงข้อมูลอุณหภูมิที่เริ่มทำให้น้ำหนักหายไป (T_{onset}) อุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักของสารเหลือร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ($T_{50\%}$) และอุณหภูมิสิ้นสุดการสลายตัว (T_{endset}) ในตารางที่ 4.10



รูปที่ 4.13 TGA เทอร์โมแกรมของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี

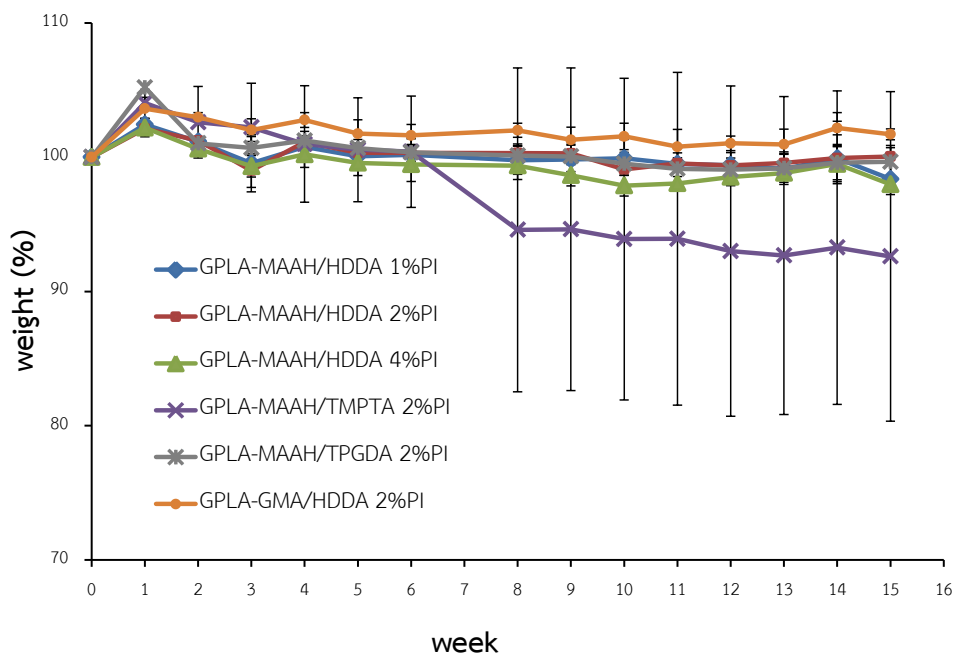
ตารางที่ 4.10 อุณหภูมิการสลายตัวของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี ที่ได้จาก TGA เทอร์โมแกรม

สูตร	T _{onset} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{endset} (°C)
PLA	332.1	347.4	365.3
GPLA-MAAH/HDDA 1%PI	356.9	385.1	424.6
GPLA-MAAH/HDDA 2%PI	367.1	394.8	436.0
GPLA-MAAH/HDDA 4%PI	385.6	431.9	443.9
GPLA-MAAH/TPMTA 2%PI	416.2	450.3	465.4
GPLA-MAAH/TPGDA 2%PI	332.0	364.9	414.7
GPLA-GMA/HDDA 2%PI	348.1	382.5	428.4

จากสมบัติทางความร้อนของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี สามารถเปรียบเทียบปริมาณการเกิดการเชื่อมขวางของสารเคลือบได้ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางด้านการทนต่อสารเคมี ความแข็งและความติดแน่น

4.3.5 การย่อยสลายทางชีวภาพ

เนื่องจากสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่เตรียมได้มีองค์ประกอบหลักจากพอลิแล็กติกแอซิดที่ซึ่งเป็นอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ จึงศึกษาแนวโน้มของการย่อยสลายทางชีวภาพของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวี โดยนำสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง ชนิดของสารเจือจางที่ว่องไวและชนิดของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต รวมทั้งหมด 6 สูตร ไปฝังดินที่ความลึก 15 เซนติเมตร เป็นเวลา 15 สัปดาห์ และเก็บชิ้นงานมาชั่งน้ำหนัก ผลของน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงเมื่อนำไปฝังดินที่สัปดาห์ต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.14 สารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่มีการแปรเปลี่ยนปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง แปรเปลี่ยนชนิดของสารเจือจางที่ว่องไวและแปรเปลี่ยนชนิดของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตมีน้ำหนักเปลี่ยนไปจากเดิมเล็กน้อย เนื่องจากสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีมีโครงร่างตาข่ายจึงยากต่อการซึมผ่านของน้ำและ PLA ไม่สามารถย่อยสลายได้ทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และสถานะในการฝังอาจจะไม่เหมาะในการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA เนื่องจาก PLA สามารถย่อยสลายได้ดีในกระบวนการหมัก (composting) และสามารถย่อยสลายได้อย่างรวดเร็วในเวลา 1-3 เดือน



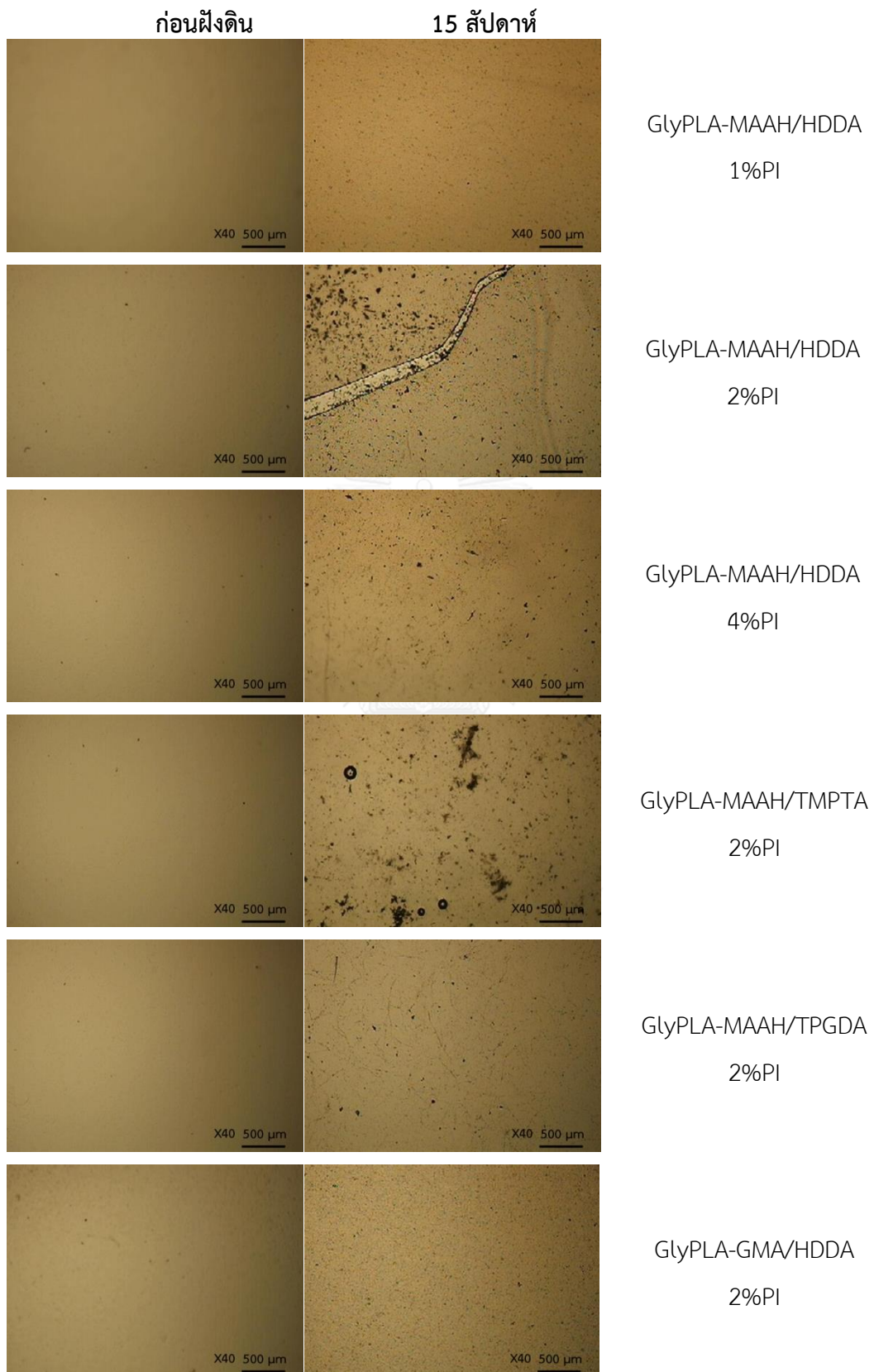
รูปที่ 4.14 ร้อยละน้ำหนักของสารเคลือบผิวที่เหลือเมื่อนำไปฝังดินที่เวลาต่างๆ

แม้ว่าน้ำหนักของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีเปลี่ยนแปลงน้อยมาก แต่ค่ามุมสัมผัสของน้ำและสัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง จากรูปที่ 4.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีก่อนฝังดินและหลังฝังดิน 15 สัปดาห์ จากกล้องจุลทรรศน์กำลังขยาย 40 เท่าและวิเคราะห์ภาพด้วยโปรแกรม image-pro express พบว่าสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวีที่ผ่านการฝังดินทุกสูตรที่ศึกษาจะมีพื้นผิวที่ไม่เรียบ มีรอยขรุขระบริเวณผิวหน้าของสารเคลือบและมีรอยแตกขนาดเล็กเกิดขึ้น รอยแตกเริ่มเกิดขึ้นสัปดาห์ที่ 8 หลังจากฝังในดินและมีแนวโน้มขยายใหญ่ขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสูตรสารเคลือบที่สามารถเกิดโครงร่างตาข่ายได้มาก จะมีแนวโน้มในการการเกิดรอยแตกได้มาก เนื่องจากสารเคลือบมีความแข็งยืดหยุ่นต่ำ ส่งผลให้เปราะ แตกออกง่ายเมื่อสัมผัสกับเศษหินที่อยู่ในดิน

ค่ามุมสัมผัสของน้ำของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีก่อนฝังดินและหลังฝังดินเป็นเวลา 4 8 12 และ 15 สัปดาห์แสดงในตารางที่ 4.11 พบว่ามุมสัมผัสระหว่างน้ำและผิวของสารเคลือบในสูตรสารเคลือบผิวมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับมุมสัมผัสของน้ำก่อนฝังดิน แสดงว่าสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีความชอบน้ำ (hydrophilic) มากขึ้น

ตารางที่ 4.11 มุมสัมผัสของน้ำของสารเคลือบบ่มด้วยรังสียูวี

สูตรที่	มุมสัมผัสของน้ำ (องศา)				
	ก่อนฝังดิน	สัปดาห์ที่	สัปดาห์ที่	สัปดาห์ที่	สัปดาห์ที่
		4	8	12	15
GPLA-MAAH/HDDA 1%PI	66.9	58.1	57.9	50.5	38.0
GPLA-MAAH/HDDA 2%PI	69.5	64.4	62.0	51.8	43.0
GPLA-MAAH/HDDA 4%PI	68.0	67.8	68.0	61.9	41.3
GPLA-MAAH/TMPTA 2%PI	83.8	75.5	72.2	58.2	51.2
GPLA-MAAH/TPGDA 2%PI	58.9	56.0	53.8	46.3	34.1
GPLA-GMA/HDDA 2%PI	80.0	76.0	65.9	52.1	33.0



รูปที่ 4.15 สัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่ปมด้วยรังสียูวี ก่อนและหลังฝังดินเป็นเวลา 15 สัปดาห์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีจากพอลิแล็กติกแอซิดโดยการดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถบ่มด้วยรังสียูวีได้และศึกษาสมบัติทางกายภาพและความร้อนของสารเคลือบที่ได้ จากผลการวิจัยพบว่าไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่ได้จากการไกลโคไลซ์ด้วยเอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที จะได้ไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,304 กรัมต่อโมล และเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาต่อกับอนุพันธ์ของอะคริเลต 2 ชนิด คือ MAAH และ GMA เพื่อให้ได้เป็นพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต พบว่าปลายสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดสามารถแทนที่ด้วยหมู่อะคริเลตที่มีค่าระดับขั้นการแทนที่ร้อยละ 87 และ 55 ตามลำดับ

เมื่อนำพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลตที่ได้ไปใช้ในสูตรสารเคลือบผิวที่บ่มด้วยรังสียูวี โดยมีการแปรเปลี่ยนองค์ประกอบในสูตรและศึกษาสมบัติต่างๆ พบว่า

- ในการเตรียมสูตรสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีใช้ BYK-333 เป็นสารเปียกผิวในปริมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักและใช้ Darocur[®] 1173 เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสง เคลือบสูตรสารเคลือบผิวที่เตรียมได้บนพื้นผิวที่เป็นกระจก
- พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีขึ้นอยู่กับปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้และชนิดของสารเจือจางที่ว่องไว สูตรสารเคลือบที่มีปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงมากหรือสูตรสารเคลือบที่ใช้ TMPTA เป็นสารเจือจางที่ว่องไว จะใช้พลังงานในการบ่มด้วยรังสียูวีน้อยที่สุด รองลงมาคือ สูตรสารเคลือบที่ใช้ TPGDA และ HDDA เป็นสารเจือจางที่ว่องไว ตามลำดับ
- สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีที่ใช้ TMPTA เป็นสารเจือจางที่ว่องไวและใช้ที่ใส่สารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยแสงปริมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักในสูตรสารเคลือบ จะมีความเงาสีสูง ความขุ่นมัวต่ำ ค่าความแข็งสูง ค่าความติดแน่นสูง ทนต่อสารเคมีได้ดีและมีความเสถียรทางความร้อนสูงเหมาะแก่นำไปใช้เคลือบบรรจุภัณฑ์ต่างๆ
- สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีสามารถย่อยสลายทางชีวภาพในดินได้อย่างช้าๆ ในช่วงเวลา 15 สัปดาห์

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรปรับปรุงสูตรสารเคลือบให้สามารถบ่มได้ด้วยรังสียูวีบนพื้นผิวที่เป็นโลหะ
- มีการผสมสารเติมแต่งชนิดอื่น เพื่อให้สารเคลือบมีฟังก์ชันการใช้งานที่หลากหลายมากขึ้น เช่น ผงสี เป็นต้น
- ศึกษาการผสมเรซินชนิดอื่นลงไปในสูตรเพื่อให้ได้สมบัติที่หลากหลายมาก เช่น ใส่เรซินที่เป็นยูรีแทนอะคริเลตลงไปเพื่อให้สารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีมีความยืดหยุ่นมากขึ้น



รายการอ้างอิง

1. Schwalm, R. UV coatings, Amsterdam: Elsevier, 2007.
2. Sun, X. S. Overview of plant polymers: Resources, demands, and sustainability. in S. Ebnesajjad (Ed.), Handbook of biopolymers and biodegradable plastics, pp.1-10. Boston: William Andrew Publishing, 2013.
3. Bentz, K. C. Synthesis and characterization of linear and branched polylactic acid for use in food packaging applications. Master's Thesis, Department of Chemistry and Biochemistry, San Luis Obispo University, 2011.
4. Sin, L. T.; Rahmat, Abdul R., and Rahman, Wan A. W. A. Overview of poly(lactic acid). in S. Ebnesajjad (Ed.), Handbook of biopolymers and biodegradable plastics, pp.11-54. Boston: William Andrew Publishing, 2013.
5. Lertworasirikul, A. Poly(lactic acid): Polyester from renewable resources. Kasetsart engineering journal 24 (2554): 99-110.
6. David, E. H.; Patrick, G.; Jim, L., and Jed, R. Polylactic acid technology. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, CRC Press, 2005.
7. Xiao, L.; Wang, B.; Yang, G., and Gauthier, M. Poly(lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. in D. N. Ghista (Ed.), Biomedical Science, Engineering and Technology, pp.247-282. InTech, 2012.
8. Ren, J. Standard and test methods. Biodegradable poly(lactic Acid): Synthesis, modification, processing and applications, pp.273-296. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
9. MacDonald, R. T.; McCarthy, S. P., and Gross, R. A. Enzymatic degradability of poly(lactide): Effects of chain stereochemistry and material crystallinity. Macromolecules 29 (1996): 7356-7361.
10. Iwata, T. and Doi, Y. Morphology and enzymatic degradation of poly(l-lactic acid) single crystals. Macromolecules 31 (1998): 2461-2467.
11. Nishida, H. Thermal degradation. Poly(lactic acid), pp.401-412. John Wiley & Sons, 2010.

12. Tsuji, H. Hydrolytic degradation. Poly(lactic acid), pp.343-381. John Wiley & Sons, 2010.
13. Calabia, B. P.; Tokiwa, Y.; Ugwu, C. U., and Aiba, S. Biodegradation. Poly(lactic acid), pp.423-430. John Wiley & Sons, 2010.
14. Iwata, T.; Abe, H., and Kikkawa, Y. Enzymatic degradation. Poly(lactic acid), pp.383-399. John Wiley & Sons, 2010.
15. 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.
16. Joshi, S. Study on depolymerization of waste PET scrap (polyethylene terephthalate) into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). Proceedings of 2nd Nirma University International Conference on Engineering (NUICONF-2011), India: Institute of Technology, Nirma University, 2011.
17. Suh, D. J.; Park, O. O., and Yoonb, K. H. The properties of unsaturated polyester based on the glycolized poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions. Polymer 41 (2000): 461-466.
18. Helminen, A. O.; Korhonen, H., and Seppälä, J. V. Structure modification and crosslinking of methacrylated polylactide oligomers. Journal of Applied Polymer Science 86 (2002): 3616-3624.
19. Tounthai, J.; Petchsuk, A.; Opaprakasit, P., and Opaprakasit, M. Curable polyester precursors from polylactic acid glycolized products. Polymer Bulletin 70 (2013): 2223-2238.
20. Kunwong, D.; Sumanochitraporn, N., and Kaewpirom, S. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. Songklanakarin Journal of Science and Technology 33 (2011): 201-207.
21. Miller, K. R. and Soucek, M. D. Photopolymerization of biocompatible films containing poly(lactic acid). European Polymer Journal 48 (2012): 2107-2116.

22. Sedlarik, V.; Saha, N.; Sedlarikova, J., and Saha, P. Biodegradation of blown films based on poly(lactic acid) under natural conditions. Macromolecular Symposia 272 (2008): 100-103.
23. Al-Itry, R.; Lamnawar, K., and Maazouz, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. Polymer Degradation and Stability 97 (2012): 1898-1914.
24. Benicewicz, B. C. and Hopper, P. K. Review : Polymers for absorbable surgical sutures--part II. Journal of Bioactive and Compatible Polymers 6 (1991): 64-94.
25. Azahari, N. A.; Othman, N., and Ismail, H. Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media. Journal of Physical Science 22 (2011): 15-31.
26. Yang, S. L.; Wu, Z. H.; Yang, W., and Yang, M. B. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). Polymer Testing 27 (2008): 957-963.
27. Espartero, J. L.; Rashkov, I.; Li, S. M.; Manolova, N., and Vert, M. NMR analysis of low molecular weight poly(lactic acid)s. Macromolecules 29 (1996): 3535-3539.
28. Espinosa, M. H.; del Toro, P. J. O., and Silva, D. Z. Microstructural analysis of poly(glycidyl methacrylate) by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Polymer 42 (2001): 3393-3397.
29. Yoshida, E. Selective controlled/living photoradical polymerization of glycidyl methacrylate, using a nitroxide mediator in the presence of a photosensitive triarylsulfonium salt. Polymers 4 (2012): 1580-1589.
30. Koleske, J. V. Paint and coating testing manual: Fifteenth edition of the gardner-sward handbook, ASTM International, 2012.
31. Dai, J.; Ma, S.; Liu, X.; Han, L.; Wu, Y.; Dai, X., and Zhu, J. Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings. Progress in Organic Coatings 78 (2015): 49-54.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

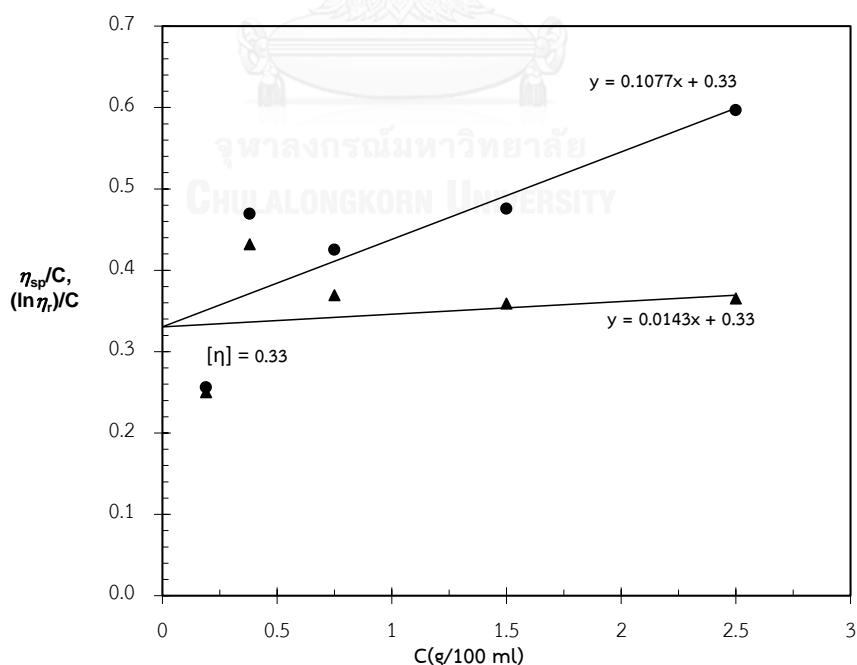
ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิด

จากการวัดเวลาการไหลของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่ความเข้มข้นต่างๆ และตัวทำละลายบริสุทธิ์ มาคำนวณค่าความหนืดในเทอมต่างๆ แสดงในตารางที่ ก-1 และ ก-2

ตารางที่ ก-1 ค่าความหนืดในเทอมต่างๆ ของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 30 นาที ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

ความเข้มข้นของ สารละลาย(g/100ml)	เวลาในการไหล (วินาที)	η_{rel}	η_{sp}	$\ln(\eta_{rel})/C$	η_{sp}/C
คลอโรฟอร์ม	37.00	-	-	-	-
0.19	38.80	1.05	0.05	0.25	0.26
0.38	43.60	1.18	0.18	0.43	0.47
0.75	48.80	1.32	0.32	0.37	0.43
1.50	63.40	1.71	0.71	0.36	0.48
2.50	92.20	2.49	1.49	0.37	0.60



รูปที่ ก-1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\eta_{rel})/C$ และ η_{sp}/C กับความเข้มข้นของไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 30 นาที ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม

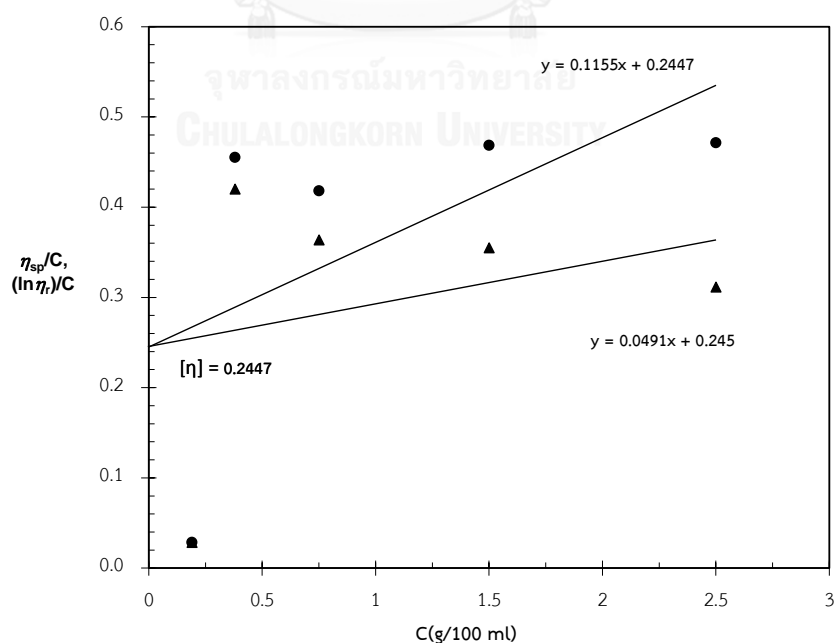
จากรูปที่ ก-1 ค่าความหนืดในตัว (intrinsic viscosity; $[\eta]$) ของไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 30 นาที มีค่าเท่ากับ 0.33 กรัมต่อตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นำไปแทนในสมการ Mark-Houwink สำหรับพอลิเล็กติกแอซิด ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส[24]

$$[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} (M_v)^{0.73}$$

ค่า M_v ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 6,473.211 กรัมต่อโมล

ตารางที่ ก-2 ค่าความหนืดในเทอมต่างๆ ของสารละลายไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 90 นาที ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

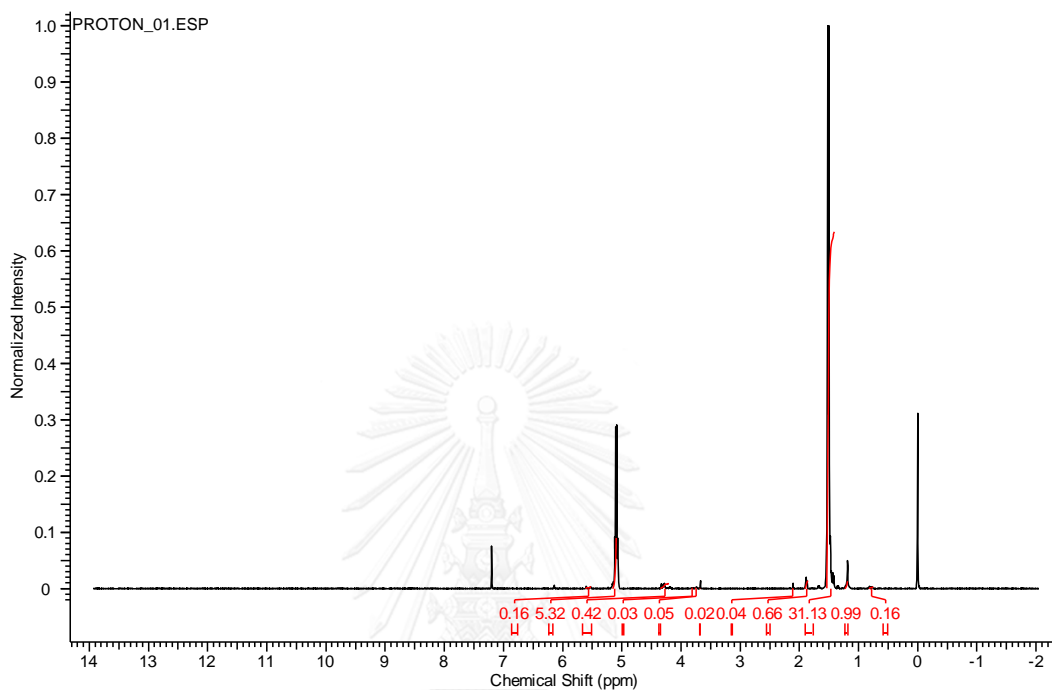
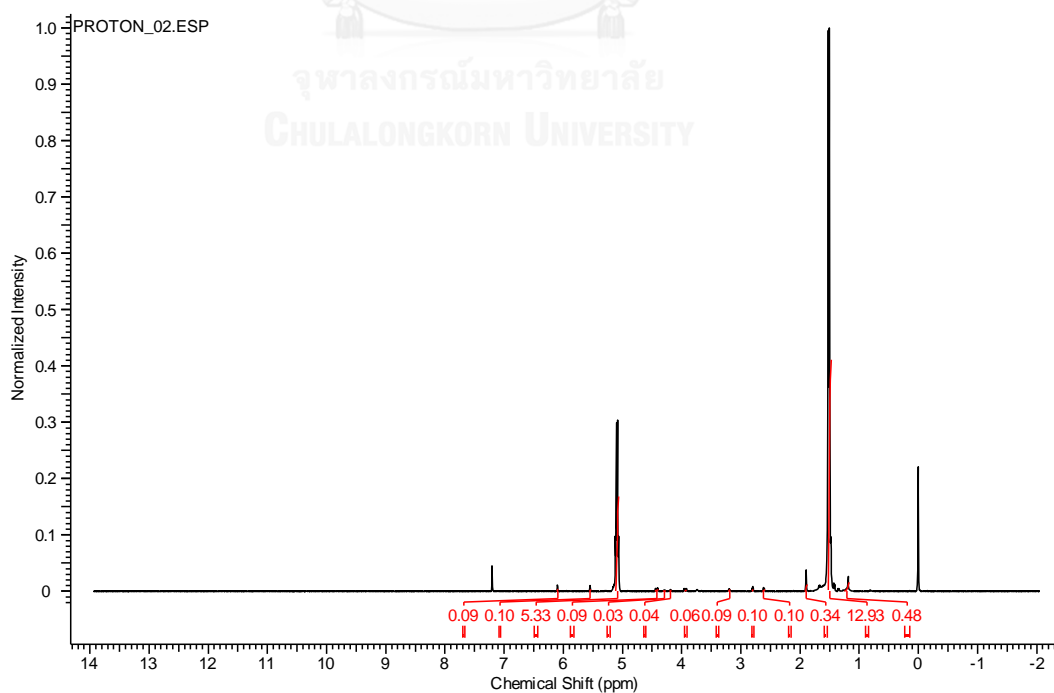
ความเข้มข้นของ สารละลาย(g/100ml)	เวลาในการไหล (วินาที)	η_{rel}	η_{sp}	$\ln(\eta_{rel})/C$	η_{sp}/C
คลอโรฟอร์ม	37.00	-	-	-	-
0.19	37.20	1.01	0.01	0.03	0.03
0.38	43.40	1.17	0.17	0.42	0.46
0.75	48.60	1.31	0.31	0.36	0.42
1.50	63.00	1.70	0.70	0.35	0.47
2.50	80.60	2.18	1.18	0.31	0.47



รูปที่ ก-1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\eta_{rel})/C$ และ η_{sp}/C กับความเข้มข้นของไกลโคไลซ์พอลิเล็กติกแอซิดที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 90 นาที ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์หาค่าระดับชั้นการแทนที่ของพอลิเล็กติกแอซิดอะคริเลต

รูปที่ ข-1 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ GPLA-MAAHรูปที่ ข-2 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ GPLA-GMA

จากสเปกตรัม ที่ค่า chemical shift ที่ 5.58 และ 6.10 ppm เป็นพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของ หมู่อะคริเลต จากพีคดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าเกิดหมู่อะคริเลตที่ปลายสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดอะคริเลต นอกจากวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพแล้ว $^1\text{H-NMR}$ ยังสามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อีกด้วย โดยสามารถใช้หาค่าระดับขั้นการแทนที่ (degree of substitution, DS) โดยคำนวณได้จากสมการ

$$DS = \frac{\text{integrated peak area at 5.58}}{\text{integrated peak area at 5.15}} \times n$$

โดยที่ n คือ ระดับขั้นการเกิดพอลิเมอร์ (degree of polymerization)

ระดับขั้นการเกิดพอลิเมอร์ (n) คำนวณได้จากสมการ

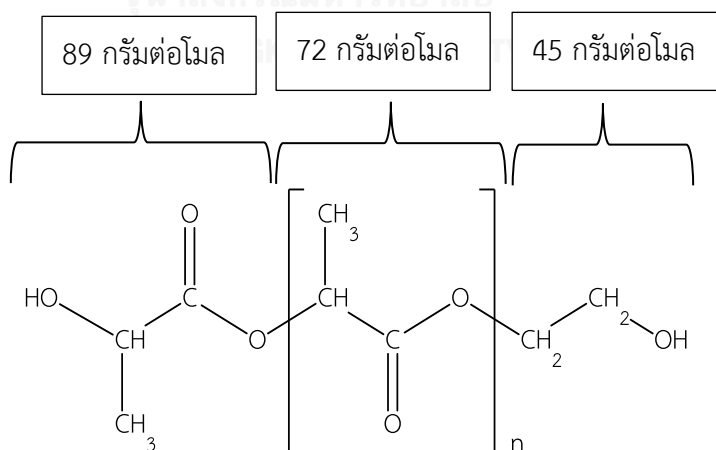
$$MW = (\text{MW of repeating unit} \times n) + \text{MW of chain end}$$

เมื่อ MW คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ทั้งหมด

MW of repeating unit คือ น้ำหนักโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยซ้ำ

MW of chain end คือ น้ำหนักโมเลกุลที่ปลายสายโซ่

MW ของโกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 90 นาที มีค่าเท่ากับ 4,304 กรัมต่อโมล มี MW of repeating unit เท่ากับ และ MW of chain end เท่ากับ ไปแทนค่าในสมการได้ระดับขั้นการเกิดพอลิเมอร์ (n) เท่ากับ 58



รูปที่ ข-3 โครงสร้างของ GPLA

นำค่า n ที่ได้ไปหาค่าระดับขั้นการแทนที่ของ GPLA-MAAH ได้เท่ากับ 1.74

ภาคผนวก ค

ผลการทดสอบสมบัติของสารเคลือบที่ป่นด้วยรังสียูวี

ตารางที่ ค-1 ค่าความขุ่นมัวที่ได้จากเครื่องวัดสี

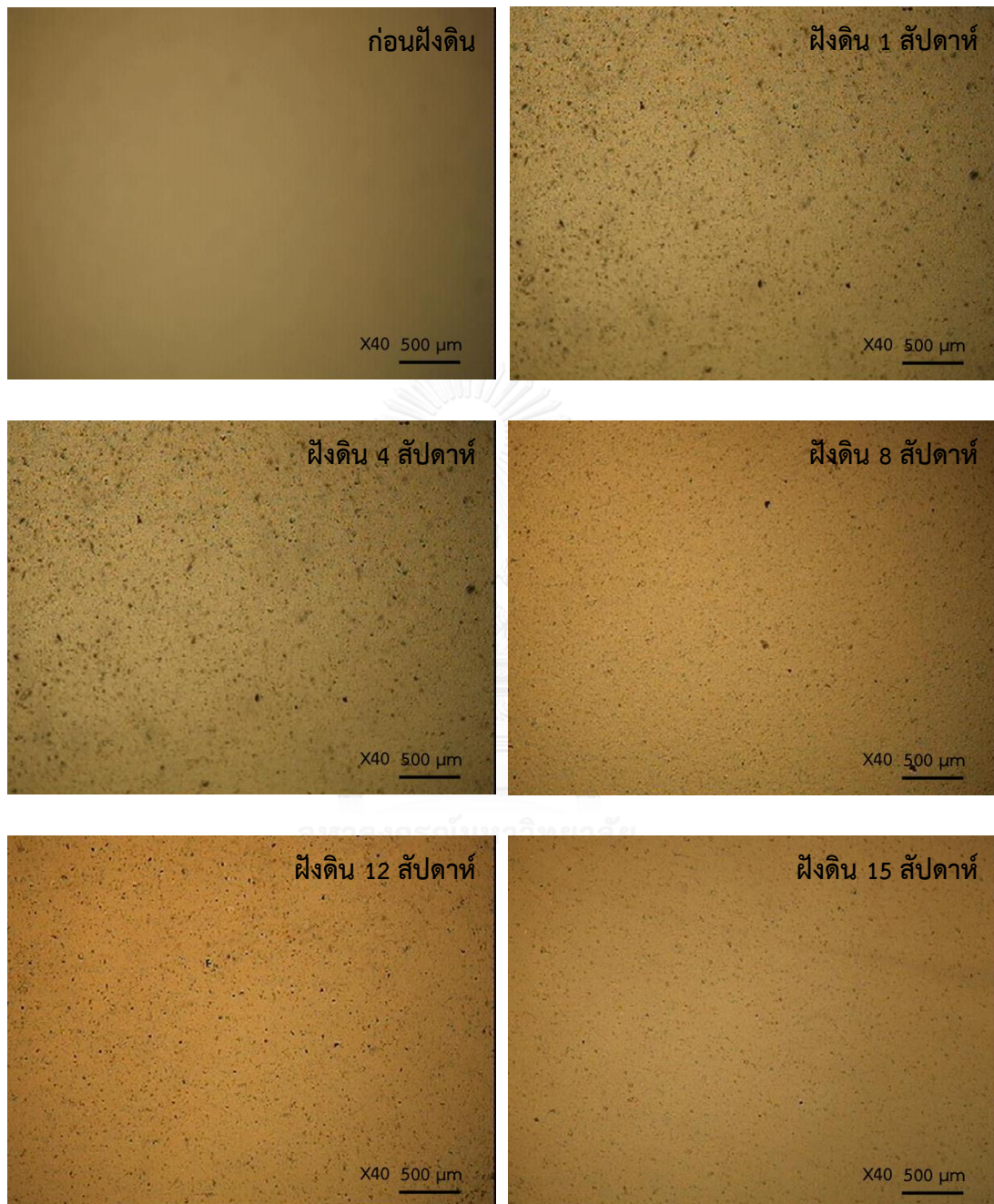
สูตรที่	L*	a*	b*	C*	Haze
1	97.49	-0.46	-0.60	0.76	90.29
2	97.33	-0.46	-0.60	0.76	82.93
3	96.40	-0.41	-0.44	0.60	62.12
4	96.01	-0.39	0.03	0.39	49.06
5	96.60	-0.46	-0.40	0.61	64.24
6	96.12	-0.44	-0.30	0.53	61.72
7	96.86	-0.45	-0.52	0.69	72.22
8	96.49	-0.42	-0.36	0.55	73.76
9	68.77	0.28	3.40	3.41	103.98
10	97.27	-0.45	-0.91	1.12	93.80
11	95.51	-0.36	0.19	0.44	87.70
12	96.85	-0.49	-0.34	0.60	66.45

ตารางที่ ค-2 พลังงานที่ใช้ในการบ่มด้วยรังสียูวีที่ความเร็วสายพานแตกต่างกัน

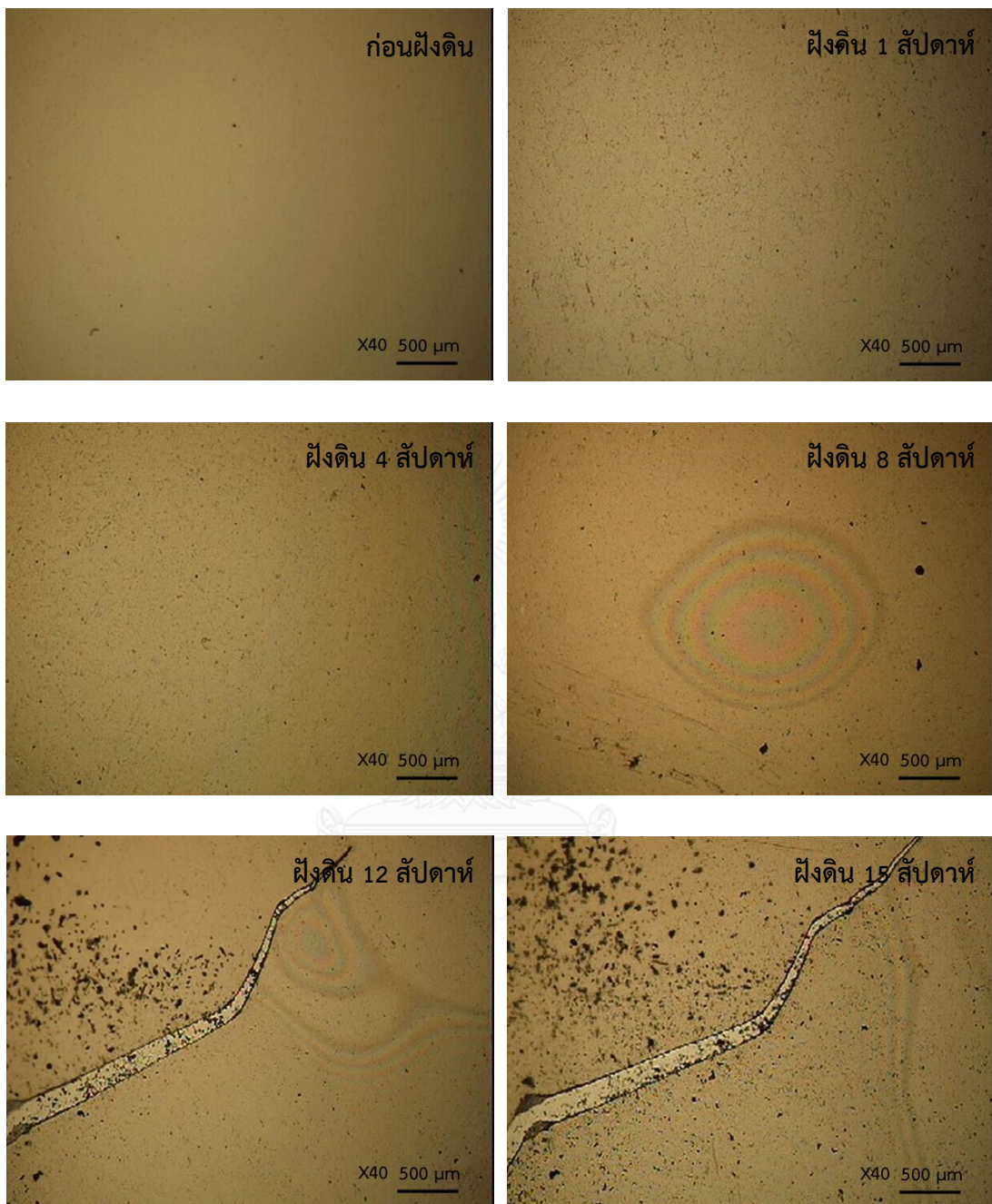
สูตรที่	พลังงานที่ใช้ (mJ/cm ²)	ความเร็ว สายพาน ระดับที่ 1	ความเร็ว สายพาน ระดับที่ 2	ความเร็ว สายพาน ระดับที่ 3	ความเร็ว สายพาน ระดับที่ 4	ความเร็ว สายพาน ระดับที่ 5
1	จำนวนรอบ	7	10	15	20	25
	พลังงานที่ใช้	4792.2	4444.0	4191.0	4284.0	4410.0
2	จำนวนรอบ	2	3	5	6	7
	พลังงานที่ใช้	1369.2	1333.2	1397.0	1285.2	1234.8
3	จำนวนรอบ	1	2	2	3	3
	พลังงานที่ใช้	684.6	888.8	558.8	642.6	529.2
4	จำนวนรอบ	1	1	2	2	3
	พลังงานที่ใช้	684.6	444.4	558.8	428.4	529.2
5	จำนวนรอบ	2	3	4	4	5
	พลังงานที่ใช้	1369.2	1333.2	1117.6	856.8	882.0
6	จำนวนรอบ	2	2	3	4	5
	พลังงานที่ใช้	1369.2	888.8	838.2	856.8	882.0
7	จำนวนรอบ	2	3	4	5	6
	พลังงานที่ใช้	1369.2	1333.2	1117.6	1071.0	1058.4
8	จำนวนรอบ	1	2	2	2	3
	พลังงานที่ใช้	684.6	888.8	558.8	428.4	529.2
9	จำนวนรอบ	1	2	3	4	4
	พลังงานที่ใช้	684.6	888.8	838.2	856.8	705.6
10	จำนวนรอบ	7	11	17	22	27
	พลังงานที่ใช้	4792.2	4888.4	4749.8	4712.4	4762.8
11	จำนวนรอบ	2	3	5	7	8
	พลังงานที่ใช้	1369.2	1333.2	1397.0	1499.4	1411.2
12	จำนวนรอบ	1	2	3	7	3
	พลังงานที่ใช้	684.6	888.8	838.2	642.6	529.2

ภาคผนวก ง

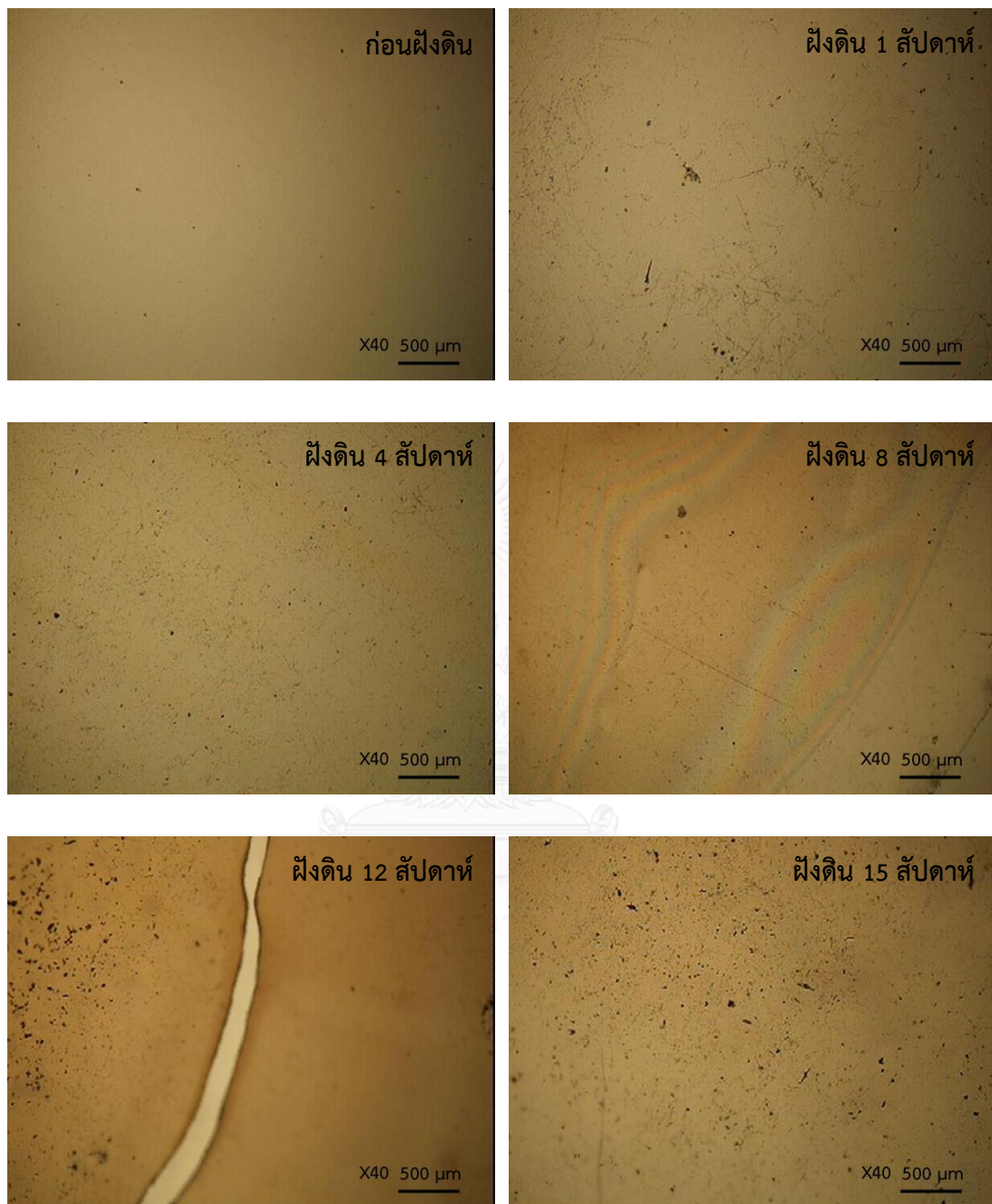
สัณฐานวิทยาของการย่อยสลายทางชีวภาพ



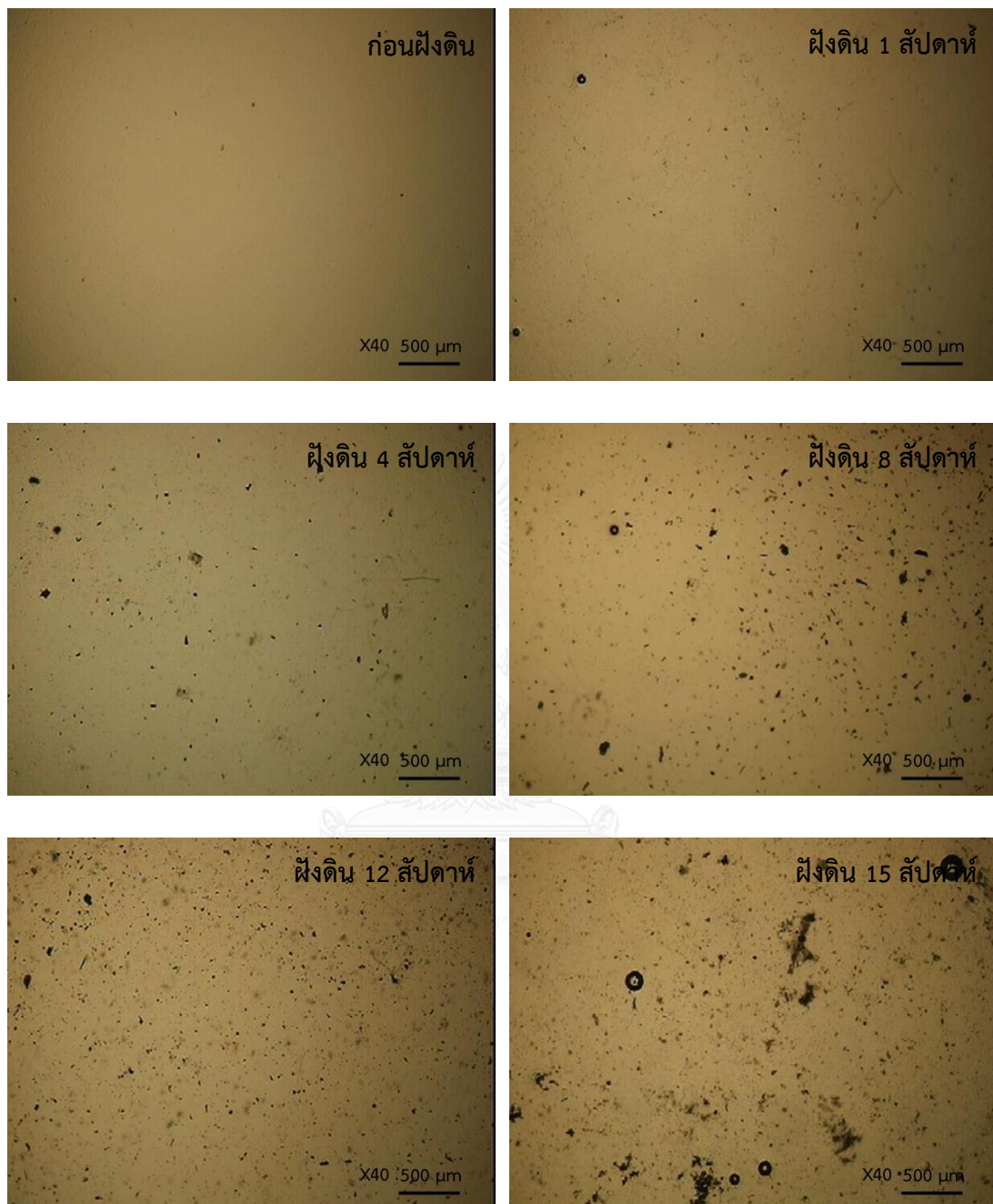
รูปที่ ง-1 สัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่ป่นด้วยรังสียูวีสูตร GPLA-MAAH/HDDA 1%PI ก่อนและหลังฝังดิน



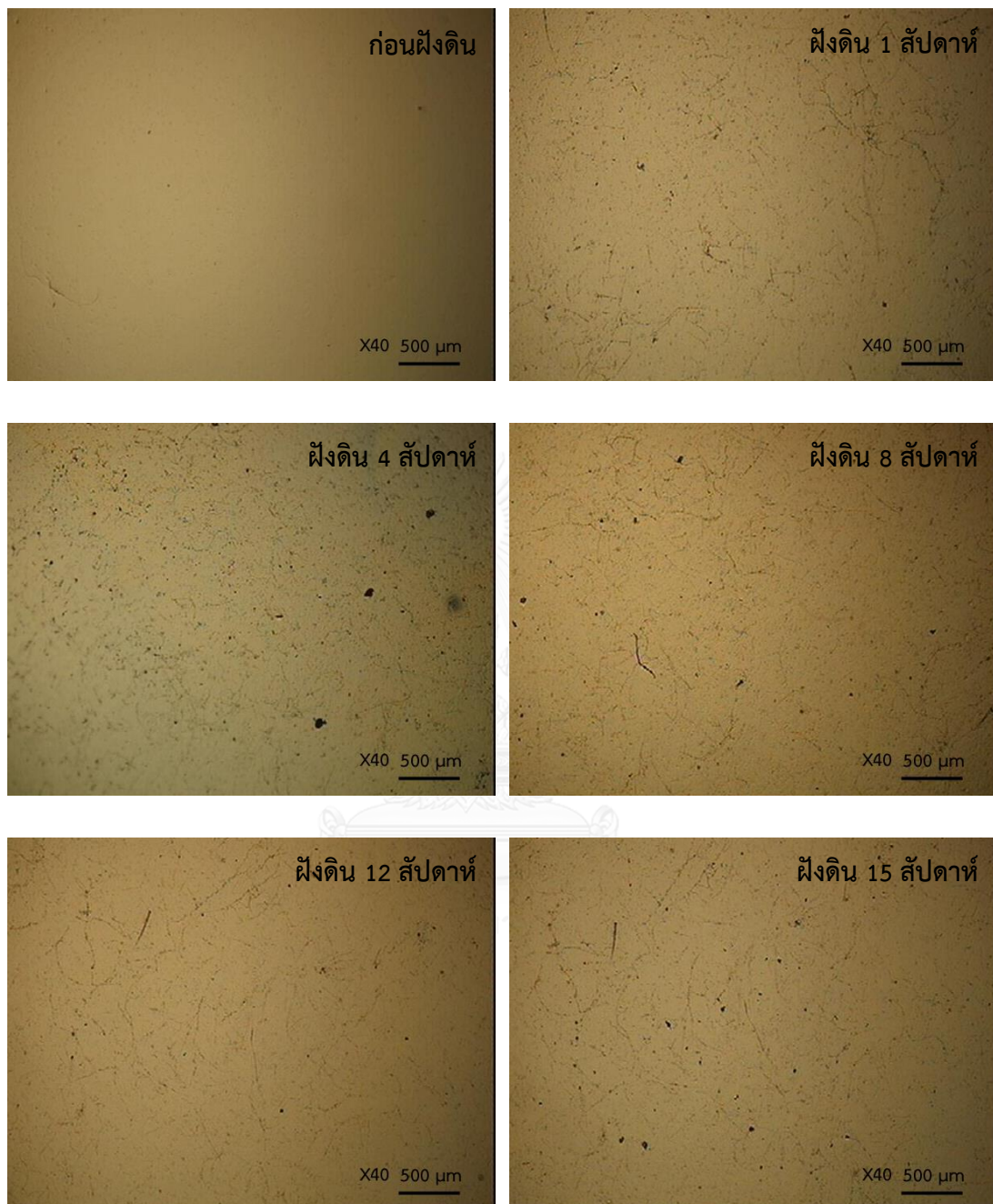
รูปที่ ง-2 สัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่ป่นด้วยรังสียูวีสูตร GPLA-MAAH/HDDA 2%PI ก่อนและหลังฝังดิน



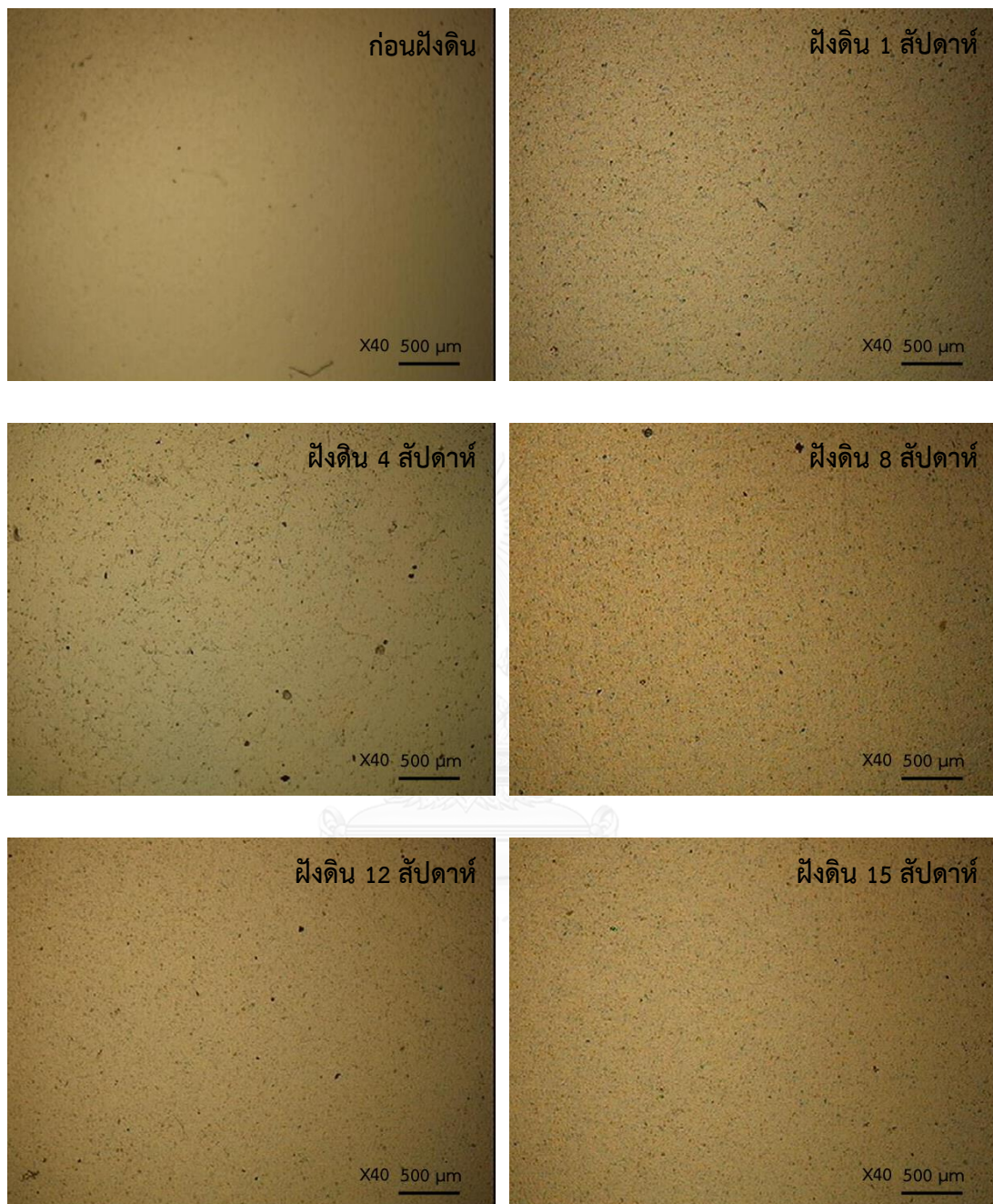
รูปที่ ง-3 สัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่ป่นด้วยรังสียูวีสูตร GPLA-MAAH/HDAA 4%PI ก่อนและหลังฝังดิน



รูปที่ ง-4 สันฐานวิทยาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีสูตร GPLA-MAAH/TMPTA 2%PI ก่อนและหลังฝังดิน



รูปที่ ง-5 สันฐานวิทยาของสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีสูตร GPLA-MAAH/TPGDA 2%PI ก่อนและหลังฝังดิน



รูปที่ ง-6 สัณฐานวิทยาของสารเคลือบที่ป่นด้วยรังสียูวีสูตร GPLA-GMA/HDDA 2%PI ก่อนและหลังฝังดิน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอภิญญา มุสิแดง เกิดวันที่ 4 ตุลาคม 2532 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2555 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2555 ได้เข้าร่วมการประชุมและนำเสนอผลงานทางวิชาการในงานต่างๆ ดังนี้

1. งานการประชุมนานาชาติวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ ครั้งที่ 8 (8th National Conference on Materials Science and Technology, MSAT-8) ระหว่างวันที่ 15-16 ธันวาคม 2557 ณ Swissotel Le Concorde กรุงเทพฯ

2. งาน Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015) ระหว่างวันที่ 9-13 มีนาคม 2558 ณ เมือง Sitges ประเทศสเปน

3. งานการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 7 (The 7th Science Research Conference) ระหว่างวันที่ 30-31 มีนาคม 2558 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร