โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ พอลิแล็กติกแอซิดที่เชื่อมขวางได้ด้วยแสง
Photo-Crosslinkable Poly(Lactic Acid)

ชื่อนิสิต นางสาวสิตานันท์ แซ่อึ้ง เลขประจำตัว 6033098723

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พอลิแล็กติกแอซิดที่เชื่อมขวางได้ด้วยแสง

Photo-Crosslinkable Poly(Lactic Acid)

โดย

นางสาวสิตานันท์ แซ่อึ้ง

รายงานนี้เป็นสวนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

โครงการ พอลิแล็กติกแอซิดที่เชื่อมขวางได้ด้วยแสง

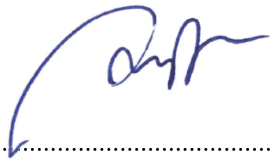
โดย นางสาวสิตานันท์ แซ่อึ้ง

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

1. รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข ประธานกรรมการ
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ลักษณา ดูบาส กรรมการ
3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล อาจารย์ที่ปรึกษา

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล)
อาจารย์ที่ปรึกษา

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. วรวีร์ โฮเว่น)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 30 เดือน เมษายน พ.ศ. 2564

ชื่อโครงการ พอลิแล็กติกแอซิดที่เชื่อมขวางได้ด้วยแสง
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวสิตานันท์ แซ่อึ้ง เลขประจำตัว 6033098723
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันพลาสติกชีวภาพที่สามารถย่อยสลายตามธรรมชาติได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เช่น แก้วน้ำหลอดดูดน้ำ และ ถุงพลาสติกที่ย่อยสลายได้ โดยมี poly(lactic acid) หรือ PLA เป็นองค์ประกอบหลัก PLA ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ lactic acid ซึ่งเป็นชีววัสดุที่ได้จากการหมักแป้งและน้ำตาล แต่การใช้ PLA ทำเป็นผลิตภัณฑ์มีข้อจำกัด คือ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างเปราะและเสียรูปที่อุณหภูมิสูง งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์ที่จะพัฒนาข้อด้อยของ PLA เหล่านั้นด้วยการผสม PLA เข้ากับ poly(ethylene glycol) หรือ PEG แล้วเชื่อมขวางพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยสาร 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) จากการทดลองพบว่า ฟิล์ม PLA-PEG ที่อัตราส่วน 7:3 แล้วเชื่อมขวางด้วย DAZ ในปริมาณ 50% (โดยน้ำหนักเทียบกับ PLA) มีลักษณะเป็นแผ่นและเปราะน้อยกว่าฟิล์ม PLA เดิม แต่ในงานนี้ไม่สามารถวิเคราะห์ผลการทดสอบการทนต่อความร้อนด้วยการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (TGA) ได้ เนื่องจากมีตัวทำละลายและสารประกอบต่าง ๆ เจือปนในสารตัวอย่างซึ่งส่งผลรบกวนการวิเคราะห์ ผู้วิจัยจึงขอเสนอให้มีการทดสอบการทนต่อความร้อนของฟิล์มด้วยเทคนิคอื่นเพิ่มเติมในภายภาคหน้า

คำสำคัญ: พอลิแล็กติกแอซิด, พอลิเอทิลีนไกลคอล, 1,3-diazidopropa-2-ol (DAZ), การเชื่อมขวาง

Project Title Photo-Crosslinkable Poly(Lactic Acid)
Student Name Miss Sitanan Sae-ung Student ID 6033098723
Advisor Name Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020

Abstract

At the present there is a widely use of bioplastic products, such as biodegradable cup, straws and plastic bags. The major polymer used in these products is poly(lactic acid) or PLA, a biodegradable polymer obtained from polymerization of lactic acid, a bioresource from fermentation of starch. One of limitation of using PLA products is that PLA is inherently brittle and can deform at high temperatures. The aim of this research was to reduce these limitations by blending PLA with poly(ethylene glycol) or PEG and then cross-linking the polymer blend with 1,3-diazido-2-propanol (DAZ). From the experiment, PLA-PEG films with the weight ratio of 7:3 plus the DAZ content of 50% (by weight of PLA) were crosslinked to provide solvent-cast films that were less brittle than the original PLA films. Temperature resistance test by thermal gravimetric analysis (TGA) could not, however, indicate thermal stability, probably due to the remaining solvents in the tested samples. Therefore, additional temperature testing is expected.

Keywords: Poly(lactic acid), Poly(ethylene glycol), 1,3-diazidopropa-2-ol (DAZ), cross-linking

กิตติกรรมประกาศ

การทำโครงการวิจัยครั้งนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา ถ่ายทอดประสบการณ์ต่าง ๆ รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์สถานที่ห้องปฏิบัติการพร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วง

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.วรวีร์ โฮเว่น ผู้อนุเคราะห์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ในการทดลอง รวมถึงสารเคมีต่าง ๆ ตลอดจนของใช้ส่วนกลางสำหรับการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ลักษณา ดูบาส ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นกรรมการสอบโครงการวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนกรุณาให้คำแนะนำ และตรวจสอบการแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ของฝ่ายวิชาการจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ ภาควิชาเคมี ที่ได้ให้การสนับสนุนและทุนอุดหนุนในโครงการวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณความช่วยเหลือจากพี่ ๆ นิสิตปริญญาโท และ ปริญญาเอกในกลุ่มวิจัยข้างเคียงที่ได้ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ รวมไปถึงให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย และ ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ภาควิชาเคมีทุกคน ที่คอยเป็นกำลังใจตลอดระยะเวลาจนกระทั่งงานวิจัยสำเร็จลุล่วง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ซ
สารบัญรูป	ฌ
สารบัญตัวย่อ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	2
1.3 แผนการทำวิจัย	2
1.4 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.4.1 พอลิแล็คติกแอซิด	2
1.4.2 พอลิแล็กติกแอซิดที่ผสมพอลิเอทิลีนไกลคอล	3
1.4.3 การเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิด	4
1.4.4 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 การทดลอง	7
2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์	7
2.2 รายการสารเคมี	7
2.3 วิธีการทดลอง	8
2.3.1 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)	8
2.3.2 การเตรียมสารละลายพอลิเมอร์	8
2.3.3 การเชื่อมขวางพอลิเมอร์ด้วยแสงอัลตราไวโอเลต	8
2.3.4 การทดสอบความเปราะเบื้องต้นของฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยแสง	8
2.3.5 การทดสอบสมบัติการละลายของฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยแสง	9
2.3.6 การหามวลโมเลกุลของฟิล์มที่ได้	9
2.3.7 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยแสง	9
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	10
3.1 การสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)	10
3.2 การพิสูจน์ทราบโครงสร้าง 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)	11

3.3 ลักษณะของฟิล์มที่ได้ 13
3.4 ผลทดสอบการละลายของฟิล์ม 15
3.5 การวิเคราะห์มวลโมเลกุลของฟิล์มพอลิเมอร์ 16
3.6 ผลการทดสอบการทนต่ออุณหภูมิ 18
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง 19
เอกสารอ้างอิง 20
ประวัติผู้วิจัย 21

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารในการสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 10
ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงอัตราส่วนของการเชื่อมขวาง PLA 14
ตารางที่ 3.3 ตารางแสดงอัตราส่วนของการผสมพอลิแล็กติกแอซิดเข้ากับพอลิเอทิลีนไกลคอล 14
ตารางที่ 3.4 ตารางแสดงร้อยละการละลายของฟิล์มแบบต่างๆในคลอโรฟอร์ม 15
ตารางที่ 3.5 ตารางแสดงมวลโมเลกุลของฟิล์มพอลิเมอร์ 16

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 โครงสร้าง Poly(lactic acid) หรือ PLA 1
รูปที่ 1.2 โครงสร้าง poly(ethylene glycol) หรือ PEG 2
รูปที่ 1.3 โครงสร้าง 1,3-diazido-2-propanol หรือ DAZ 2
รูปที่ 1.4 กระบวนการสังเคราะห์ Poly(lactic acid) 3
รูปที่ 1.5 กราฟแสดงค่า ความเค้น-ความเครียด ของ PLA ที่ผสม PEG ในอัตราส่วนต่างๆ 4
รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง PLA ด้วย triallyl isocyanurate, TAIC 4
รูปที่ 1.7 กราฟการทนต่อแรงดึงของ PLA และ PLA/PEG-POSS ภายใต้การฉายรังสีในปริมาณที่แตกต่างกัน 5
รูปที่ 1.8 การเปลี่ยนหมู่ azide เป็น nitrene ของ DAZ 5
รูปที่ 1.9 การเชื่อมขวาง PLA ด้วย DAZ 6
รูปที่ 1.10 การเชื่อมขวาง PEG ด้วย DAZ 6
รูปที่ 1.11 การเชื่อมขวาง PLA/PEG ด้วย DAZ 6
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาเคมีแสดงการสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) จาก epichlorohydrin และ sodium azide 8
รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) 10
รูปที่ 3.2 IR spectrum ของ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) เทียบกับสารตั้งต้น epichlorohydrin 11
รูปที่ 3.3 1H NMR ของ epichlorohydrin และ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) 12
รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายของฟิล์ม PLA ที่ผสมกับ DAZ ด้วยอัตราส่วนต่าง ๆ และผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 15 นาที 13
รูปที่ 3.5 ลักษณะของฟิล์ม PLA ที่ผสมกับ PEG ในอัตราส่วนต่างๆ 14
รูปที่ 3.6 ฟิล์ม PLA ที่ผสมกับ PEG อัตราส่วน 7:3 และเชื่อมขวางด้วย DAZ อัตราส่วน PLA:DAZ 1:0.5 ด้วยแสง UV 15 นาที 15
รูปที่ 3.7 chromatogram แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของฟิล์มพอลิเมอร์ที่ได้ 17
รูปที่ 3.8 กราฟแสดงผลการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของฟิล์มพอลิเมอร์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิด้วยเครื่อง TGA 18

สารบัญตัวย่อ

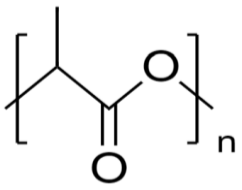
PLA	poly(lactic acid)
PEG	poly(ethylene glycol)
DAZ	1,3-diazido-2-propanol
TBAB	tetrabutylammonium bromide
TAIC	triallyl isocyanurate
PEG-POSS	poly(ethylene glycol)-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

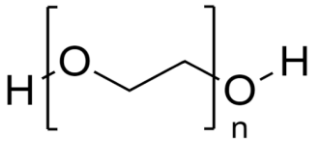
ในปัจจุบันมนุษย์มีการใช้ผลิตภัณฑ์พลาสติกกันอย่างแพร่หลาย ประเภทของพลาสติกจะถูกผลิตตามวัตถุประสงค์ของการใช้งานซึ่งโดยส่วนใหญ่มักเป็นพลาสติกปิโตรเคมีที่มีคุณสมบัติคงทนต่อการใช้งานและถูกแต่งเติมให้มีสีสันที่สวยงาม แต่สมบัติที่คงทนนั้นทำให้เกิดการย่อยสลายได้ยาก [1] เป็นปัจจัยที่ก่อให้เกิดขยะพลาสติกปริมาณมหาศาลซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง เช่น ปัญหาขยะมลพิษซึ่งส่งผลกระทบที่อันตรายต่อสิ่งมีชีวิตทั้งบนบกและในน้ำ [2] ทำให้มีการเปลี่ยนมาใช้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายในธรรมชาติได้มากขึ้น แต่เนื่องจากพลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยส่วนใหญ่จะมีสมบัติบางประการที่เป็นข้อจำกัดต่อการใช้งาน เช่น มีความเปราะ มีความเหนียวต่ำ ไม่คงทนต่อความร้อน จึงทำให้ต้องมีการคิดค้นและพัฒนาผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้และมีสมบัติที่คงทนและเหมาะสมต่อการนำมาใช้ในชีวิตประจำวันมากยิ่งขึ้น [3]

Poly(lactic acid) หรือ PLA (รูปที่ 1.1) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ (biopolymer) ที่เริ่มจากการถูกนำไปพัฒนาเป็นไหมเย็บแผลที่สามารถสลายตัวได้เองหรือที่เรียกว่าไหมละลาย จนในปัจจุบันมีการพัฒนาทำเป็นบรรจุภัณฑ์อาหารมากยิ่งขึ้น โดย PLA สังเคราะห์มาจากแหล่งชีวภาพ (bioresource) ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ lactic acid ที่ได้มาจากการหมักของแป้งหรือน้ำตาลในธรรมชาติ รวมทั้งมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าพอลิเมอร์พอลิเอสเตอร์ชนิดอื่น ๆ [4,5] แต่ PLA กลับมีความเปราะและไม่คงทนต่อความร้อนจึงเป็นข้อจำกัดของการใช้งาน [6]

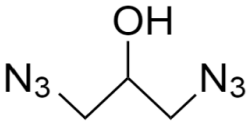


รูปที่ 1.1 โครงสร้าง Poly(lactic acid) หรือ PLA

ในงานวิจัยนี้มีความต้องการที่จะแก้ไขปัญหาที่เป็นข้อจำกัดของการใช้งาน PLA ด้วยวิธีการผสม PLA เข้ากับ poly(ethylene glycol) หรือ PEG (รูปที่ 1.2) ซึ่งเป็นพอลิอีเทอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง เนื่องจากพันธะอีเทอร์เป็นพันธะที่มี rotational torsion energy ต่ำ แล้วทำการเชื่อมขวางพอลิเมอร์ผสมนี้โดยใช้สาร 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) (รูปที่ 1.3) ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นสารเชื่อมขวาง (crosslinker) นำไปเชื่อมขวางพอลิเมอร์ทั้งสอง ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต เพื่อลดความเปราะและเพิ่มสมบัติการทนต่อความร้อนของ PLA



รูปที่ 1.2 โครงสร้าง poly(ethylene glycol) หรือ PEG



รูปที่ 1.3 โครงสร้าง 1,3-diazido-2-propanol หรือ DAZ

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงความร้อนและลดความเปราะให้กับพอลิเมอร์พอลิแล็กติกแอซิด โดยการเชื่อมขวางด้วย 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) ภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต

1.3 แผนการทำวิจัย

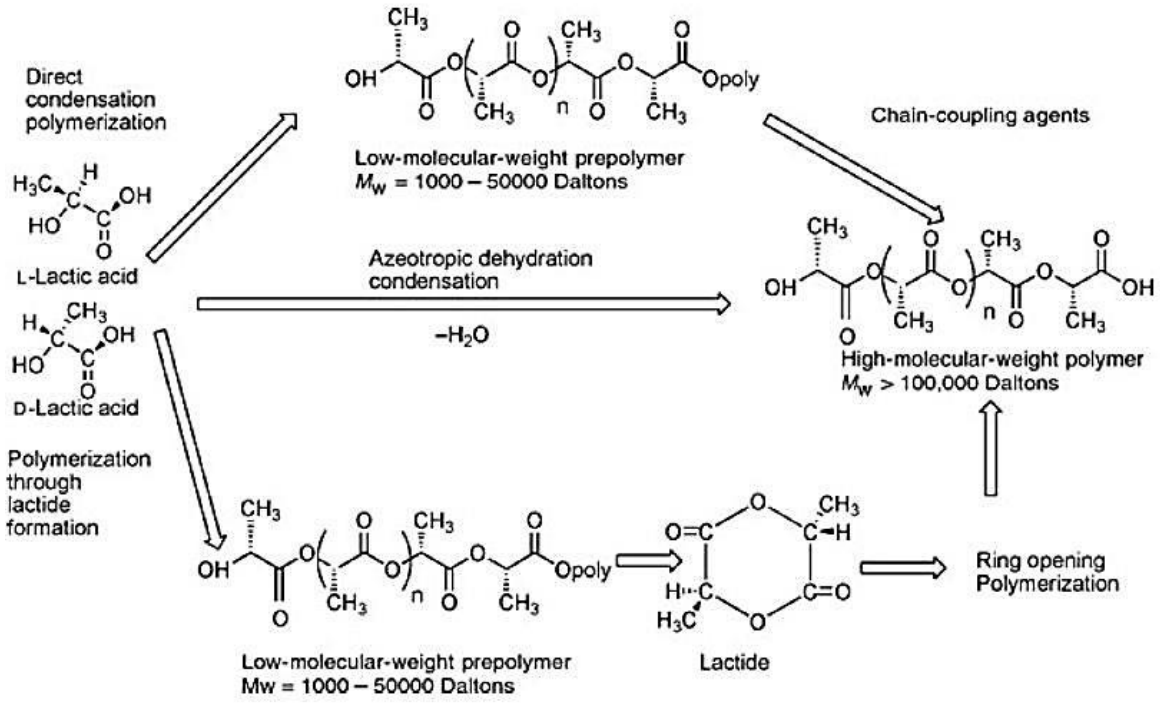
1.3.1 ค้นคว้า สืบค้นข้อมูลสารสนเทศงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
1.3.2 สังเคราะห์และพิสูจน์ทราบโครงสร้างของตัว 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)
1.3.3 ผสม DAZ เข้ากับ PLA เพื่อทดสอบและประเมินการเชื่อมขวางของฟิล์ม
1.3.4 เพิ่มความทนของฟิล์ม PLA ด้วยการผสม PEG กับ PLA แล้วทำการเชื่อมขวาง
1.3.5 ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนและความเปราะของพอลิเมอร์พอลิเมอร์ที่ได้
1.3.6 เขียนรูปเล่มรายงาน

1.4 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 พอลิแล็คติกแอซิด

Poly(lactic acid), PLA เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะสามารถย่อยสลายได้ด้วยน้ำและเข้ากันได้กับสิ่งมีชีวิต กระบวนการผลิตง่าย มีแหล่งที่มาจากทรัพยากรหมุนเวียนในธรรมชาติ เช่น ข้าว, ข้าวโพด หรือ มันฝรั่ง เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดอื่น ๆ สามารถนำมาใช้งานทดแทนพอลิเมอร์สังเคราะห์บางชนิดได้จึงเป็นที่นิยมในการนำมาผลิต อุปกรณ์ทางการแพทย์, บรรจุภัณฑ์อาหารรวมถึงสิ่งทอต่าง ๆ แต่ข้อจำกัดในการใช้งานคือ PLA เป็นวัสดุที่มีความเปราะไม่คงทนต่อความร้อน คือ มีการเปลี่ยนรูปเมื่อได้ความร้อนที่อุณภูมิประมาณ 60°C ทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปหรือใช้งานในสภาวะที่มีแรงเค้นและอุณภูมิสูงได้ [6,7]

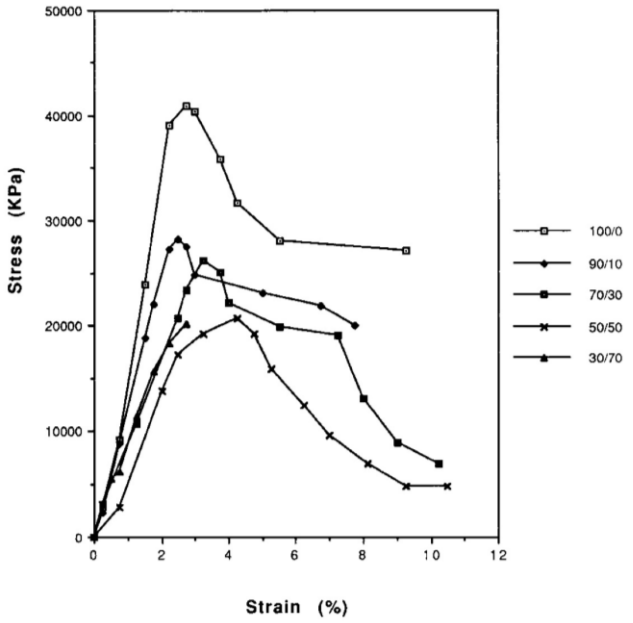
โดยกระบวนการเกิด PLA นั้นสามารถเกิดผ่านปฏิกิริยา condensation polymerization จาก lactic acid และ ปฏิกิริยา Ring opening polymerization จาก lactide [8] (รูปที่ 1.4)



รูปที่ 1.4 กระบวนการสังเคราะห์ Poly(lactic acid) [8]

1.4.2 พอลิแล็กติกแอซิดที่ผสมพอลิเอทิลีนไกลคอล

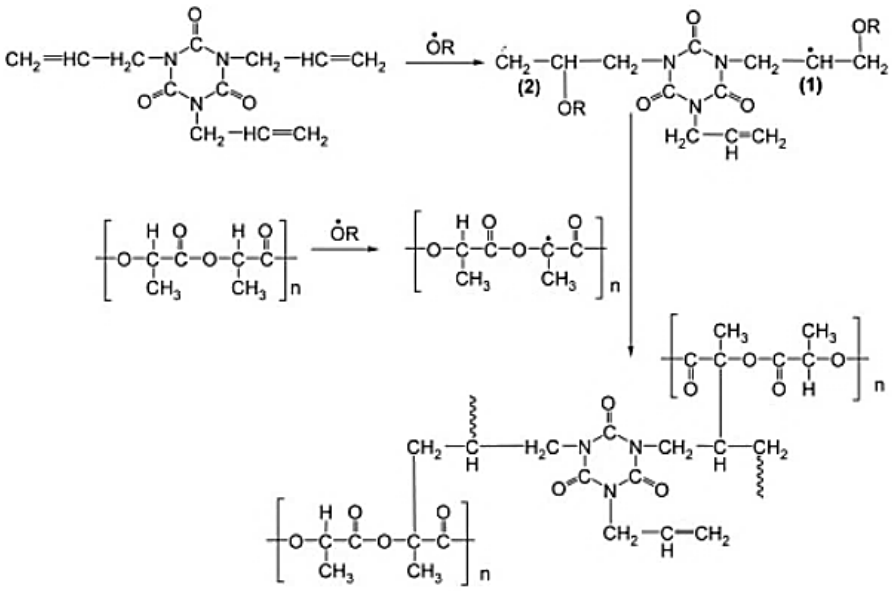
เนื่องจาก Poly(ethylene glycol), PEG มีสมบัติที่เหมาะสมในการเป็น plasticizer ที่จะเข้าไปทำให้พอลิเมอร์เกิดความอ่อนนุ่มและยืดหยุ่นมากขึ้น เพราะ PEG มีพันธะอีเทอร์ในโครงสร้างซึ่งเป็นพันธะที่มีค่า rotation energy ต่ำ ทำให้เกิดการบิดหมุนของโครงสร้างได้เพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของโครงสร้างลดลง จากงานวิจัยก่อนหน้าจึงมีการนำ PLA มาผสมกับ PEG เพื่อลดความเปราะ (brittle) ของ PLA ลง โดยมีการผสมในหลายอัตราส่วน พบว่าอัตราส่วนของการผสมของ PLA เข้ากับ PEG และน้ำหนักโมเลกุลของ PEG จะส่งผลต่อการลดความเปราะของพอลิเมอร์ลง [9] อีกงานวิจัยหนึ่งได้มีการศึกษาถึงการผสม PLA:PEG ในอัตราส่วน 100:0, 90:10, 70:30, 50:50 และ 30:70 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อมีปริมาณ PEG ต่ำกว่า 50% จะให้ค่าการยืดตัวที่สูงขึ้นและค่าโมดูลัสที่ต่ำ เมื่อมีปริมาณ PEG สูงกว่า 50% จะทำให้มีความเป็นผลึกและค่าโมดูลัสที่สูงขึ้น [10]



รูปที่ 1.5 กราฟแสดงค่า ความเค้น-ความเครียด ของ PLA ที่ผสม PEG ในอัตราส่วนต่างๆ [10]

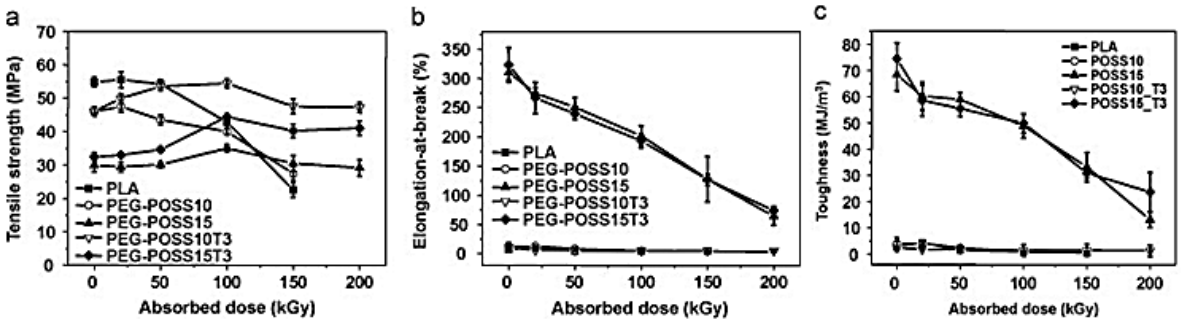
1.4.3 การเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิด

การเชื่อมขวาง หรือ Crosslink โดยใช้สารเคมีและรังสีเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการแก้ไขข้อด้อยของพอลิเมอร์ โดยการเชื่อมขวางด้วยรังสีจะทำให้เกิดการเชื่อมกันระหว่างสายพอลิเมอร์ [6] จากงานวิจัยก่อนหน้าที่มีการศึกษาถึงการเชื่อมขวาง PLA ด้วย triallyl isocyanurate, TAIC ซึ่งพบว่าทำให้สมบัติการทนความร้อนของ PLA สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA ที่ยังไม่ผ่านการเชื่อมขวาง (รูปที่ 1.6) [11]



รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง PLA ด้วย triallyl isocyanurate, TAIC [11]

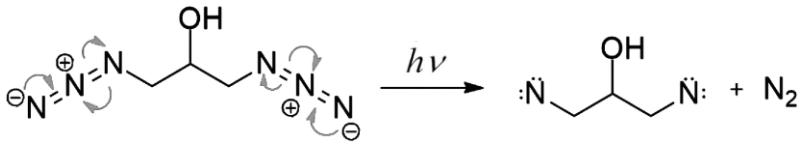
นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับการผสม PLA เข้ากับ poly(ethylene glycol)-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEG-POSS) แล้วเชื่อมขวางด้วย TAIC ภายใต้ลำแสงอิเล็กตรอน ที่ส่งผลทำให้มีความยืดหยุ่นเพิ่มและให้ค่าการคงทนต่ออุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA ปกติ [12]



รูปที่ 1.7 กราฟการทนต่อแรงดึงของ PLA และ PLA/PEG-POSS ภายใต้การฉายรังสีในปริมาณที่แตกต่างกัน [12]

1.4.4 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

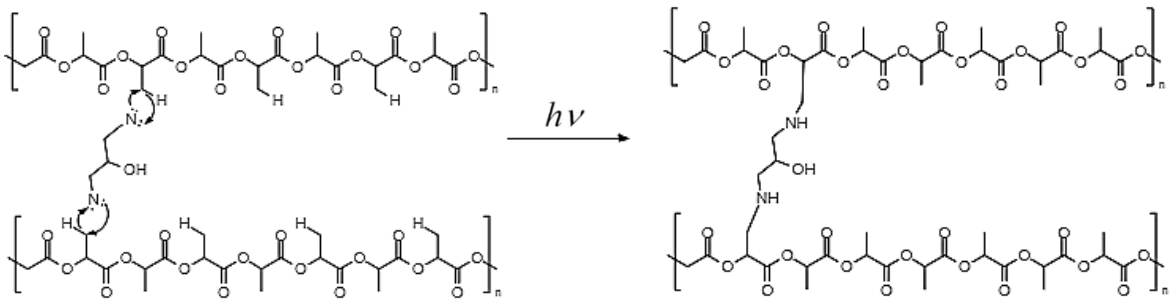
จากงานวิจัยก่อนหน้านี้มีการสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) จาก epichlorohydrin กับ sodium azide โดยมี tetrabutylammonium bromide (TBAB) เป็นตัวเร่ง เพื่อใช้ในการเชื่อมขวางไคโตซานภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต เมื่อ DAZ โดนแสงอัลตราไวโอเลตจึงทำให้ปลายของสาย DAZ กลายเป็นหมู่ nitrene และมีแก๊สไนโตรเจนออกมา (รูปที่ 1.8) หมู่ nitrene ที่มีความไม่เสถียรจึงสามารถเข้าไปเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายพอลิเมอร์ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างคงทนมากขึ้น [13]



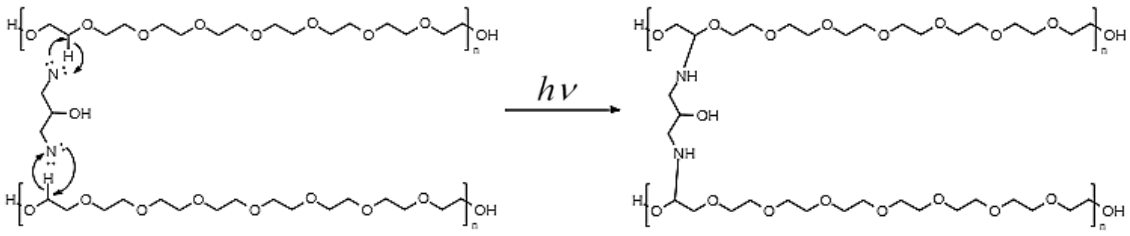
1,3-diazido-2-propanol di-nitrene product

รูปที่ 1.8 การเปลี่ยนหมู่ azide เป็น nitrene ของ DAZ

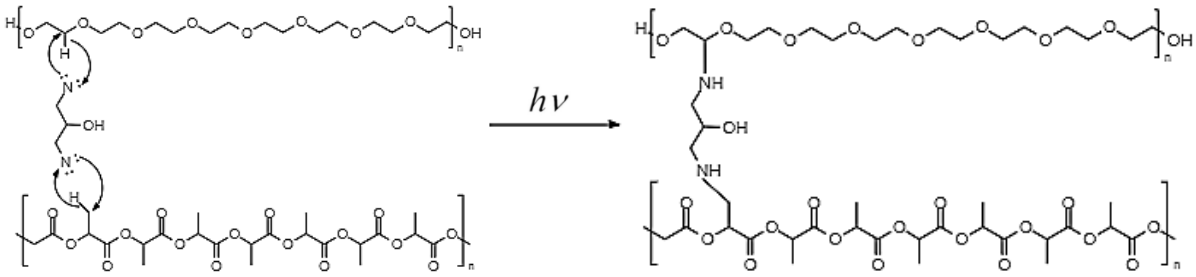
จากข้อมูลที่ได้ศึกษามาข้างต้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการผสม PLA เข้ากับ PEG แล้วทำการเชื่อมขวางด้วย DAZ ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลตเพื่อลดความเปราะและเพิ่มสมบัติเชิงความร้อนของ PLA โดยคาดว่าจะเกิดการเชื่อมขวางของสายพอลิเมอร์เป็นสามลักษณะดังนี้ (รูปที่ 1.9, 1.10, 1.11)



รูปที่ 1.9 การเชื่อมขวาง PLA ด้วย DAZ



รูปที่ 1.10 การเชื่อมขวาง PEG ด้วย DAZ



รูปที่ 1.11 การเชื่อมขวาง PLA/PEG ด้วย DAZ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถลดความเปราะและเพิ่มสมบัติเชิงความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิด

บทที่ 2
การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์

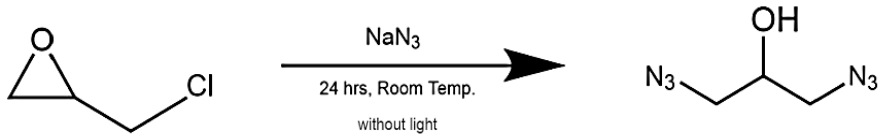
- gel permeation chromatography (Agilent Technologies)
- infrared spectrometer (Bruker ALPHA II interferometer machine)
- rotary evaporator (BÜCHI Rotavapor R-200 Rotary evaporator machine)
- nuclear magnetic resonance spectrometer (500-megahertz H-NMR machine)
- thermogravimatic analyser (Pyris^{TM} 1 TGA PerkinElmer)
- ultraviolet ray machine (365 nanometer and 36-watt UV machine)
- vacuum (Labconco vacuum)

2.2 รายการสารเคมี

- poly(lactic acid) หรือ PLA
- poly(ethylene glycol) หรือ PEG
- chloroform (RCI Lacscan, Ireland)
- chloroform-d_1 (Euroisotop, France)
- diethyl ether (Sigma Aldrich, Germany)
- epichlorohydrin (TCI, Japan)
- phosphate buffer pH7 (Sigma Aldrich, Germany)
- sodium azide (Carlo Erba, France)
- sodium sulphate anhydrous (Merck, Germany)
- tetrabutylammonium bromide (TCI, Japan)

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-โพรพา-2-ออล (DAZ)



epichlorohydrin 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)

รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาเคมีแสดงการสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) จาก epichlorohydrin และ sodium azide

ในการสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) จะต้องทำปฏิกิริยาโดยไร้แสงด้วยการห่อภาชนะทุกชิ้นด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ โดยสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ sodium azide 2 mol : tetrabutylammonium bromide (TBAB) 1 mol : epichlorohydrin 1 mol ในการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นจากการผสม sodium azide เข้ากับ TBAB ในบีกเกอร์ เติมน้ำ 20 mL ละลายให้เข้ากัน แล้วจึงเติม epichlorohydrin คนภายใต้อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา (รูปที่ 2.1) ละลายผลิตภัณฑ์ด้วย diethyl ether (20mL x 3 ครั้ง) แล้วล้างสารสกัดที่ได้ด้วย phosphate buffer pH7 (25mL x 5 ครั้ง) กำจัดความชื้นของสารด้วย anhydrous Na_2SO_4 ระเหยตัวทำละลายที่เหลือด้วย rotary evaporator จึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค ^{1}H NMR และ IR

2.3.2 การเตรียมสารละลายพอลิเมอร์

ละลาย PLA ใน chloroform โดยให้มีความเข้มข้นอยู่ที่ 20% w/w และ ผสม PLA เข้ากับ PEG อัตราส่วน PLA:PEG ด้วย 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 และ 9:1 ละลายใน chloroform ให้มีความเข้มข้นอยู่ที่ 20% w/w

2.3.3 การเชื่อมขวางพอลิเมอร์ด้วยแสงอัลตราไวโอเลต

เทสารละลายพอลิเมอร์ลงใน petri dish ปริมาตร 10 mL ผสม DAZ ลงไปในสารละลายพอลิเมอร์ในข้อ 2.3.2.1 และ 2.3.2.2 ด้วยอัตราส่วน พอลิเมอร์:DAZ ด้วย 1:0.1, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4, 1:0.5, 1:0.6 และ 1:1 โดยน้ำหนัก จากนั้นคนให้เข้ากัน แล้วนำไปฉายแสงอัลตราไวโอเลตช่วง 330-390 nm เป็นเวลา15 นาที จากนั้นปิดฝา รอให้แห้ง แล้วนำไปทำให้แห้งต่อในสุญญากาศเป็นเวลา 1 วัน จึงนำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบสมบัติ

2.3.4 การทดสอบความเปราะเบื้องต้นของฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยแสง

ทดสอบความเปราะของฟิล์มที่ได้ เบื้องต้นด้วยการพับงอด้วยมือ

2.3.5 การทดสอบสมบัติการละลายของฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยแสง

ชั่งน้ำหนักฟิล์ม 20 mg เติม chloroform 1 mL ใส่ ในหลอดทดลอง สังเกตลักษณะการละลายของพอลิเมอร์พร้อมกับจับเวลาจนกระทั่งฟิล์มละลายหมด

2.3.6 การหามวลโมเลกุลของฟิล์มที่ได้

นำแผ่นฟิล์มทั้งก่อนและหลังการเชื่อมขวางที่ได้มาวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เพื่อเปรียบเทียบค่าทั้งก่อนและหลังการเชื่อมขวาง โดยจะต้องเตรียมฟิล์มน้ำหนักประมาณ 4 mg. ละลายใน THF 2 mL จากนั้นกรองด้วยกระดาษกรองขนาด 0.45 μm จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) และใช้ pump flow เท่ากับ 1 mL/min และมี detector เป็น refractive index (RI) detector

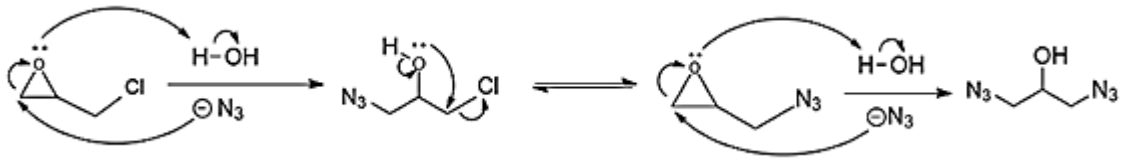
2.3.7 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของฟิล์มที่เชื่อมขวางด้วยแสง

นำแผ่นฟิล์มไปทดสอบความเสถียรต่อความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อหา %weight ที่อุณหภูมิสูง เพื่อดูการทนต่ออุณหภูมิของแผ่นฟิล์มแต่ละสัดส่วนที่ได้ โดยตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50°C และมีอัตราเร็วการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 20°C/นาที ภายใต้ไนโตรเจนแก๊สอัตราเร็ว 20 mL/นาที

บทที่ 3
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)

ในการสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) เมื่อผสม epicholorohydrin เข้ากับ sodium azide แล้ว azide ion (N_3^-) จะเป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าชนที่คาร์บอนของวง epoxide ของ epicholorohydrin ทำให้วง epoxide เปิดออก จากนั้น azide ion ที่เหลือในสารละลายจะเข้าชนคาร์บอนที่ต่ออยู่กับคลอไรด์ ทำให้เกิดเป็น 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูป 3.1



รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารในการสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

Epichlorohydrin (g)	Sodium azide (g)	Tetrabutylammonium bromide (g)	1,3-diazido-2-propanol (g)	%yield
1.001	1.407	3.485	0.941	61.21
1.089	1.349	3.495	1.068	63.84
1.434	2.021	5.012	1.466	66.57
5.055	6.701	17.435	5.010	64.52
4.992	6.849	17.601	4.947	64.51
5.020	6.780	17.570	4.842	62.79
5.325	6.791	17.431	5.509	67.34

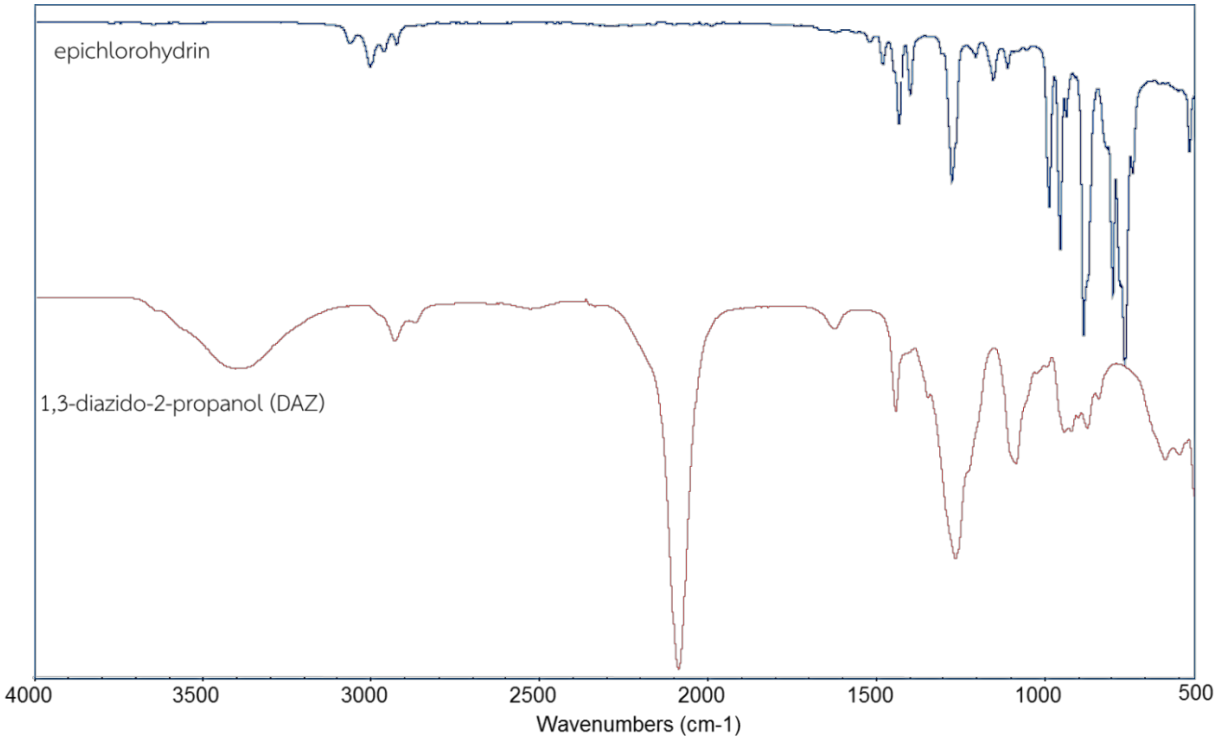
การคำนวณการหาร้อยละของผลได้1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) ที่สังเคราะห์ขึ้น

$$\%\text{yield} = \frac{\text{mole of DAZ}}{\text{mole of epichlorohydrin}} \times 100\%$$

$$= \frac{(5.509\text{ g DAZ})/(142.12\text{ g/mol DAZ})}{(5.325\text{ g epichlorohydrin})/(92.52\text{ g epichlorohydrin})} \times 100\%$$

$$= 67.34\ \%$$

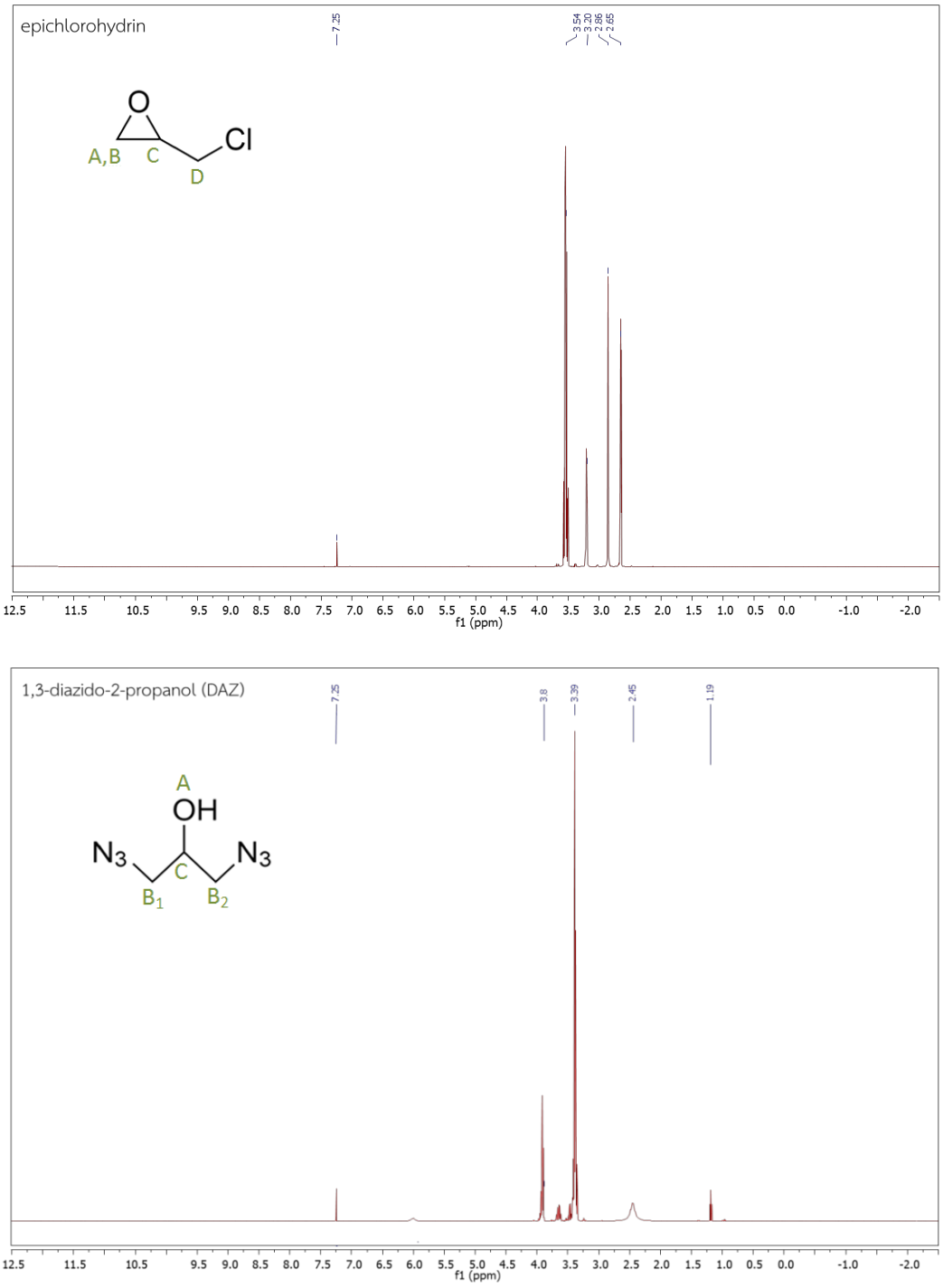
3.2 การพิสูจน์ทราบโครงสร้าง 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)



รูปที่ 3.2 IR spectrum ของ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) เทียบกับสารตั้งต้น epichlorohydrin

เมื่อวิเคราะห์สารด้วยเทคนิค IR spectrum ของสารตั้งต้น epichlorohydrin กับผลิตภัณฑ์ DAZ จะเห็นได้ว่ามีลักษณะที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน สัญญาณของสารตั้งต้นที่พบในบริเวณ 2950 cm^{-1} เป็นสัญญาณของ CH_2 และที่บริเวณ 1500 cm^{-1} จะเห็นลักษะสัญญาณเป็น overtone ซึ่งเป็นลักษณะของการเป็นวงปิดของโมเลกุล ซึ่งตรงกับลักษณะของ epichlorohydrin

เมื่อพิจารณาวิเคราะห์สัญญาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้สังเคราะห์ขึ้น พบสัญญาณที่ 2100 cm^{-1} มีลักษณะเป็น strong peak ซึ่งเป็นของหมู่ฟังก์ชันเอไซด์และพบสัญญาณที่ 3400 cm^{-1} มีลักษณะ broad peak ซึ่งเป็นลักษณะของหมู่ฟังก์ชันแอลกอฮอล์ ส่วนสัญญาณที่ประมาณ 2800-3100 cm^{-1} ลักษณะ broad peak และมีลักษณะเตี้ยเป็นของ CH_2 ซึ่งทำให้ทราบได้ว่าลักษณะสัญญาณเหล่านี้ตรงกับสาร 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)



รูปที่ 3.3 ^{1}H NMR ของ epichlorohydrin และ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)

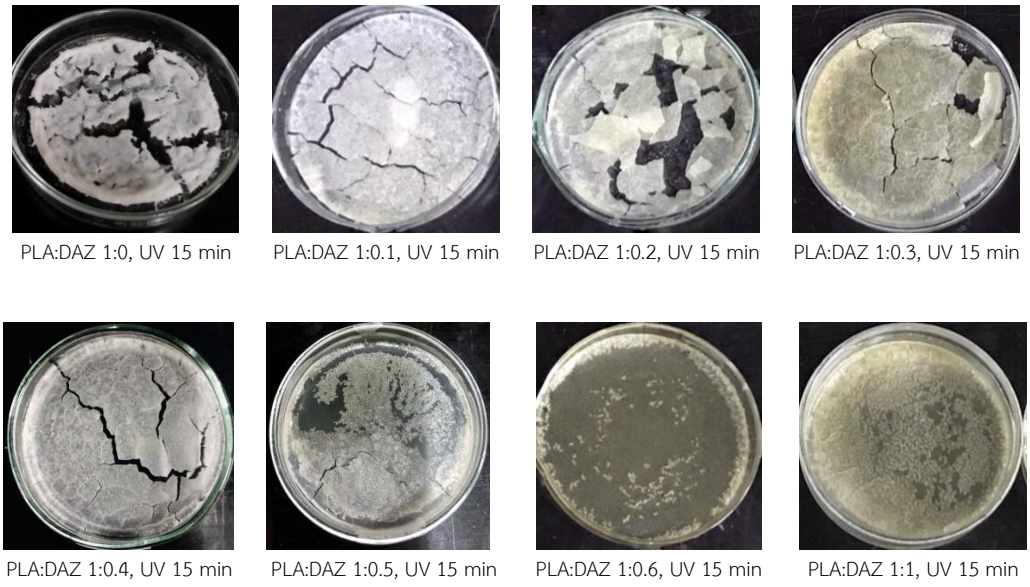
ในการวิเคราะห์สารตั้งต้น epichlorohydrin ด้วยเทคนิค 1H NMR พบสัญญาณของ H=1 ที่ chemical shift 2.65 ppm เป็นของ CH (A) ส่วนสัญญาณของ H=1 ที่ chemical shift 2.86 ppm เป็นของ CH (B), พบสัญญาณของ H=1 ที่ chemical shift 3.20 ppm เป็นของ CH (C), พบสัญญาณของ H=2 ที่ chemical shift 3.54 ppm เป็นของ CH2 (D) ส่วนสัญญาณบริเวณ chemical shift 7.25 ppm เป็นของ chloroform-d_1

ในการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) พบสัญญาณของ H=1 มีลักษณะ broad peak ที่ chemical shift 2.45 ppm ซึ่งเป็นของหมู่ OH group (A), พบสัญญาณของ H=4 มีลักษณะ strong peak ที่ chemical shift 3.39 ppm เป็นของ CH2 (B1,B2) และพบสัญญาณของ H=1 มีลักษณะเป็น medium peak ที่ chemical shift 3.80 ppm เป็นของ CH (C) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณรบกวนของ diethyl ether ที่บริเวณ chemical shift 1.19 ppm และ สัญญาณบริเวณ chemical shift 7.25 ppm ซึ่งเป็นของ chloroform-d_1

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค 1H NMR และ IR เมื่อเปรียบเทียบและวิเคราะห์ลักษณะของสัญญาณทำให้สามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ 1,3-diazido-2-propanol (DAZ)

3.3 ลักษณะของฟิล์มที่ได้

การเชื่อมขวาง PLA ที่ผสม DAZ ที่มีอัตราส่วน PLA:DAZ เพิ่มขึ้นจาก 1:0.1, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4, 1:0.5, 1:0.6 ถึง 1:1 โดยน้ำหนัก ที่ผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 15 นาทีเท่ากันในทุกตัวอย่าง



รูปที่ 3.4 ภาพถ่ายของฟิล์ม PLA ที่ผสมกับ DAZ ด้วยอัตราส่วนต่าง ๆ และผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 15 นาที

จากการทดลอง เมื่อมีสัดส่วนของตัวเชื่อมขวางที่เหมาะสมจะทำให้ได้ฟิล์ม PLA ที่อยู่ตัวเป็นแผ่น ไม่แตกหัก หากมีปริมาณตัวเชื่อมขวางน้อยก็จะเกิดการเชื่อมขวางได้น้อยส่งผลให้ฟิล์มยังมีลักษณะที่แตกหักและเปราะง่าย แต่ถ้ามีปริมาณตัวเชื่อมขวางที่มากเกินไปก็จะอาจทำให้เกิดช่องว่างระหว่างสายพอลิเมอร์มากขึ้นและได้โครงสร้างที่มีการบิดงอยากมากขึ้น ส่งผลทำให้ฟิล์มแข็งและเปราะได้เช่นกัน ผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนของตัวเชื่อมขวาง PLA:DAZ ที่เหมาะสมเท่ากับ 1:0.5 ซึ่งทำได้ฟิล์มมีลักษณะที่เปราะน้อยที่สุด

ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงอัตราส่วนของการเชื่อมขวาง PLA

อัตราส่วน PLA:DAZ	ความทนต่อการหักงอด้วยมือ			ลักษณะทางกายภาพ
	มาก	ปานกลาง	น้อย	
1:0			✓	แผ่นของแข็งสีขาว เปราะมาก
1:0.1			✓	แผ่นของแข็งสีขาว เปราะมาก
1:0.2			✓	แผ่นของแข็งสีเหลืองอ่อน เปราะมาก
1:0.3		✓		แผ่นของแข็งสีเหลืองอ่อน เปราะมาก
1:0.4		✓		แผ่นของแข็งสีเหลืองอ่อน เปราะ
1:0.5	✓			แผ่นของแข็งสีเหลืองอ่อน เปราะเล็กน้อย
1:0.6		✓		ของแข็งสีเหลืองอ่อน ไม่เป็นแผ่น
1:1			✓	ของแข็งสีเหลืองอ่อน ไม่เป็นแผ่น

จากนั้นจึงทำการหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของการผสม PLA เข้ากับ PEG เนื่องจากการใส่ PEG ลงไปจะทำให้ฟิล์มมีความยืดหยุ่นมากขึ้นเพราะ PEG จะเข้าไปทำหน้าที่เป็น plasticizer ช่วยลดความแข็งและเปราะของฟิล์ม PLA ลง โดยอัตราส่วนการผสม PLA:PEG คือ 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 และ 9:1

PLA:PEG 5:5 PLA:PEG 6:4 PLA:PEG 7:3 PLA:PEG 8:2 PLA:PEG 9:1

รูปที่ 3.5 ลักษณะของฟิล์ม PLA ที่ผสมกับ PEG ในอัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 3.3 ตารางแสดงอัตราส่วนของการผสมพอลิแล็กติกแอซิดเข้ากับพอลิเอทิลีนไกลคอล

อัตราส่วน PLA:PEG	ความทนต่อการหักงอด้วยมือ			ลักษณะทางกายภาพ
	มาก	ปานกลาง	น้อย	
5:5			✓	แผ่นของแข็งสีขาว เปราะมาก
6:4			✓	แผ่นของแข็งสีขาว เปราะมาก
7:3	✓			แผ่นของแข็งสีขาว ไม่เปราะ
8:2		✓		แผ่นของแข็งสีขาว เปราะเล็กน้อย
9:1			✓	แผ่นของแข็งสีขาว เปราะ

ถึงแม้ว่าการผสม PEG ลงไปจะช่วยเพิ่มความอ่อนนุ่มและยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ แต่หากปริมาณของ PEG มากเกิน ความอ่อนนุ่มนั้นจะส่งผลทำให้พอลิเมอร์ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ โดยอัตราส่วนที่ในการผสมที่ดีที่สุดคือ PLA:PEG ที่ 7:3 จากนั้นจึงนำพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนนี้ไปเชื่อมขวางด้วยสาร DAZ ในอัตราส่วน PLA:DAZ เป็น 1:0.5 ทำให้ได้ฟิล์มที่มีความแข็งและเปราะน้อยที่สุด (รูปที่ 3.6) จากนั้นนำฟิล์มผสมที่อัตราส่วนนี้ไปทดสอบสมบัติอื่นต่อไป

รูปที่ 3.6 ฟิล์ม PLA ที่ผสมกับ PEG อัตราส่วน 7:3 และเชื่อมขวางด้วย DAZ อัตราส่วน PLA:DAZ 1:0.5 ด้วยแสง UV 15 นาที

3.4 ผลทดสอบการละลายของฟิล์ม

ในการทดสอบความสามารถการละลายของฟิล์ม จะนำฟิล์มที่ได้กลับไปละลายในสารละลายเดิม คือ คลอโรฟอร์ม เพื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณการเชื่อมขวางทางอ้อม

ตารางที่ 3.4 ตารางแสดงร้อยละการละลายของฟิล์มแบบต่างๆในคลอโรฟอร์ม

ฟิล์ม	%PLA	%PEG	%DAZ	น้ำหนัก (mg)	เวลาที่ใช้ละลาย (s)	เวลาเฉลี่ย (s)
PLA	100	-	-	21.2	60	61.3
				22.0	63	
				21.8	61	
PLA:DAZ	100	-	50	22.4	93	91.7
				21.5	92	
				19.4	90	
PLA:PEG	70	30	-	20.5	118	120.0
				21.4	120	
				22.3	122	
PLA:PEG:DAZ	70	30	35	21.7	178	177.3
				19.7	177	
				20.1	177	

จากผลการทดลอง ฟิล์ม PLA-PEG ที่ผ่านการเชื่อมขวางจะใช้เวลานานมากที่สุดในการละลายได้หมด เมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA ปกติ เนื่องจากฟิล์มที่มีการเชื่อมขวางมากจะละลายได้ในตัวทำละลายเดิมน้อยลง นั่นคือถ้ามีการเชื่อมขวาง PLA ด้วย DAZ ภายใต้แสงอัลตราไวโอเลตแล้ว จะทำให้ความสามารถในการละลายลดลงเนื่องจากสายโซ่ของพอลิเมอร์ถูกเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ทำให้โมเลกุลมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นมาก จนกระทั่งตัวทำละลายไม่สามารถแทรกซึมเพื่อล้อมสายโซ่ของพอลิเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพดังเดิม

3.5 การวิเคราะห์มวลโมเลกุลของฟิล์มพอลิเมอร์

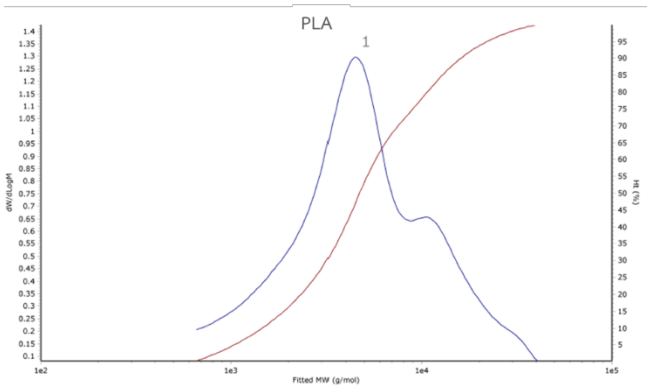
ในการศึกษานี้ได้ทำการเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC เพื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางด้วยสาร DAZ เมื่อ $\overline{M}_n$ คือ number-averaged molecular weight และ $\overline{M}_w$ คือ weight-averaged molecular weight ในหน่วยกรัมต่อโมล

ตารางที่ 3.5 ตารางแสดงมวลโมเลกุลของฟิล์มพอลิเมอร์

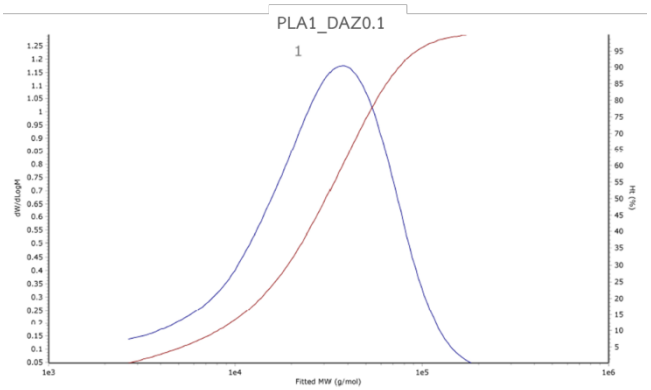
ฟิล์ม	%PLA	%PEG	%DAZ	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)
PLA	100	-	-	3,319	7,102
PLA:DAZ	100	-	10	18,227	37,365
	100	-	50	22,044	36,160
	100	-	100	23,671	40,395
PLA:PEG:DAZ	70	30	35	39,391 5,984	51,475 8,253

ผลการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของฟิล์มแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเชื่อมขวางจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีการเชื่อมต่อกันระหว่างสายพอลิเมอร์ทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อพิจารณาฟิล์มของ PLA:DAZ ที่อัตราส่วน 1:0.1, 1:0.5 และ 1:1 จะเห็นได้ว่าเมื่อจำนวนตัวเชื่อมขวางเพิ่มค่า $\overline{M}_n$ และ $\overline{M}_w$ ก็จะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน จากกราฟในรูปที่ 3.7 แกน Y เป็นค่า dW/dLogM และแกน X เป็นค่า MW (g/mol) ซึ่งเส้นสีน้ำเงินเป็นพีคที่แสดงถึงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในหน่วย g/mol โดยมีเส้นสีแดงเป็นเส้นของการอินทิเกรตของพีคเพื่อคำนวณเป็นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ในส่วนของการผสม PLA เข้ากับ PEG แล้วทำการเชื่อมขวางจะเห็นว่าได้ค่า $\overline{M}_n$ และ $\overline{M}_w$ มีค่าที่เพิ่มสูงขึ้นมาก เนื่องจากใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 20,000 กรัมต่อโมล จึงคาดว่าค่า $\overline{M}_n$ = 39,391 g/mol และ $\overline{M}_w$= 51,475 g/mol นั้นมาจาก

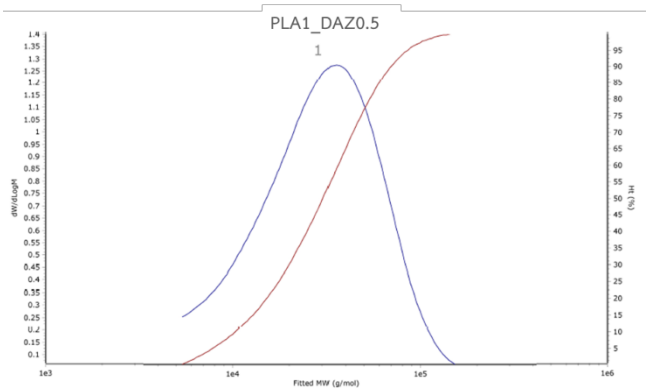
โมเลกุลที่เกิดการเชื่อมขวางระหว่าง PLA กับ PEG ส่วนค่า $\bar{M}_n$ = 5,984 g/mol และ $\bar{M}_w$= 8,253 g/mol น่าจะมาจาก PLA บางส่วนที่ไม่เกิดการเชื่อมขวาง



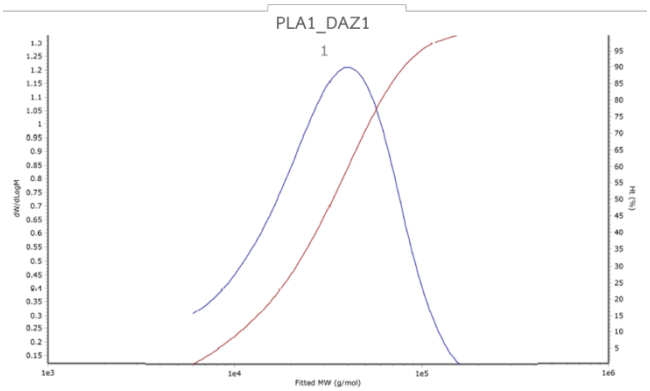
PLA



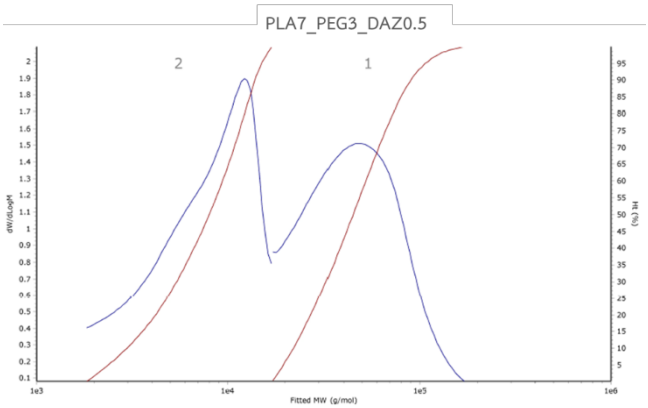
PLA:DAZ 1:0.1, UV 15 min



PLA:DAZ 1:0.5, UV 15 min



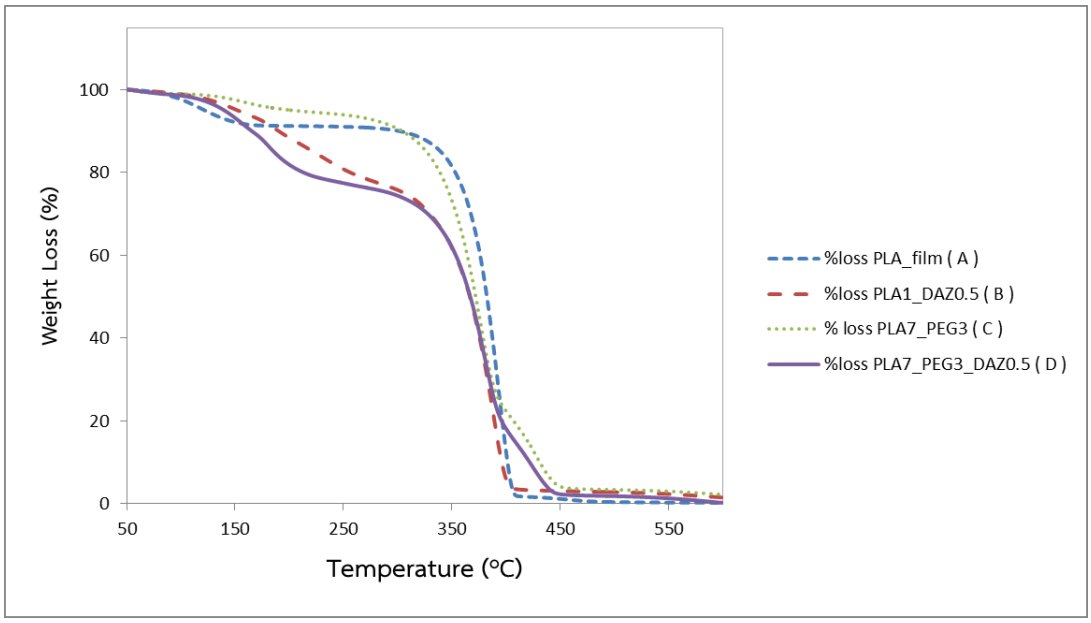
PLA:DAZ 1:1, UV 15 min



PLA:PEG 7:3 ที่เชื่อมขวางด้วย DAZ 50% (โดยน้ำหนัก PLA), UV 15 min

รูปที่ 3.7 chromatogram แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของฟิล์มพอลิเมอร์ที่ได้

3.6 ผลการทดสอบการทนต่ออุณหภูมิ



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงผลการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของฟิล์มพอลิเมอร์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิด้วยเครื่อง TGA

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าช่วงก่อนอุณหภูมิ 350°C มีการหายไปอันเนื่องมาจากความชื้นและตัวทำละลาย (diethyl ether) , DAZ และผลิตภัณฑ์ร่วมขนาดเล็กหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเลต ที่เจือปนอยู่แต่กราฟ B และ D ที่มีการเชื่อมขวางด้วย DAZ มีการสลายตัวที่มากกว่านั้นน่าจะเกิดจากการที่มีตัวทำละลายเจือปนอยู่ในฟิล์มมากกว่า ส่วนในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 350°C มีการเริ่มสลายตัวอย่างรวดในลักษณะเดียวกัน เนื่องจากการสลายตัวของสารประกอบต่าง ๆ รวมทั้งสายโซ่พอลิเมอร์เอง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าไม่สามารถใช้ thermogravimetric analysis (TGA) ในการพิสูจน์การทนต่อความร้อนได้เพราะคาดว่ามีตัวทำละลายและสารประกอบต่าง ๆ เจือปนที่รบกวนต่อการวิเคราะห์ผลการทดลองนี้

บทที่ 4
สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาทดลองเพื่อลดความเปราะและเพิ่มสมบัติการทนต่อความร้อนของ PLA ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์สาร 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) เพื่อทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางที่ถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงอัลตราไวโอเลต ผ่านการเกิด nitrene intermediate และหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเชื่อมขวาง PLA โดยพบว่า เมื่อนำชิ้นงานที่เป็นฟิล์มที่ได้จากการละลายในคลอโรฟอร์มไปฉายแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 15 นาที โดยมีอัตราส่วน PLA:DAZ ที่เหมาะสมสำหรับการเชื่อมขวางคือ 1:0.5 ทำให้ได้ฟิล์มที่มีลักษณะอยู่ตัวเป็นแผ่นไม่แตกหักเมื่อแห้ง

ในส่วนต่อมา ได้เติมพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งคือ PEG เพื่อช่วยลดความเปราะของฟิล์ม และพบว่าอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA-PEG เท่ากับ 7:3 โดยน้ำหนัก และผสมสารเชื่อมขวาง DAZ 50% โดยน้ำหนักเทียบกับ PLA ส่องด้วยแสงอัลตราไวโอเลต 15 นาที ทำให้ได้ฟิล์มที่มีความเปราะน้อยที่สุด และเมื่อนำไปทดสอบการละลายในคลอโรฟอร์มพบว่า ฟิล์ม PLA-PEG ที่ผ่านการเชื่อมขวางจะใช้เวลานานมากที่สุดในการละลายได้หมดเพราะสายโซ่ของพอลิเมอร์ถูกเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ทำให้โมเลกุลมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ตัวทำละลายจึงไม่สามารถล้อมพอลิเมอร์ได้เท่าเดิมประสิทธิภาพการละลายจึงลดลง จากนั้นทำการหาน้ำหนักโมเลกุลเพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักพอลิเมอร์หลังทำการเชื่อมขวาง พบว่าเมื่อเกิดการเชื่อมขวางจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ DAZ ที่เติม แต่ในการพิสูจน์การทนต่อความร้อนด้วยเทคนิค TGA ไม่สามารถวิเคราะห์ผลการทดลองได้อย่างถูกต้อง เนื่องจากมีตัวทำละลายเจือปนส่งผลรบกวนต่อผลการวิเคราะห์ ผู้วิจัยจึงคาดว่าจะต้องมีการศึกษาการทนต่อความร้อนด้วยเทคนิควิเคราะห์อื่น ๆ เพิ่มเติมในงานต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. S. Chanprateep, Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates, *J. Biosci. Bioeng.*, 2010, 110, 621– 632.
2. E. Kosior, I. Crescenzi, Solutions to the plastic waste problem on land and in the oceans, *Plastic Waste and Recycling*, 2020, pp. 415 446.
3. S. Kumar, P. Maiti, Controlled biodegradation of polymers using nanoparticles and its application, *RSC Advance*, 2016, 6, 67449-67480
4. X Qi, Y Ren, X Wang, New advances in the biodegradation of Poly(lactic acid), *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 117, 215-223.
5. V. Nagarajan, A K. Mohanty, M. Misra, Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications : Focus on Toughness and Heat Resistance, *ACS Sustainable Chem. Eng*, 2016, 4, 2899-2916
6. M. Rahmat, I Ghasemi, M. Karrabi, H. Azizi, M. Zandi, M. Riahinezhad, Silane crosslinking of poly(lactic acid) : The effect of simultaneous hydrolytic degradation, *Express Polym. Lett*, 2015, 9(12), 1133-1141
7. R M. Rasal, A V. Janorkarc, D E. Hirt, Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*, 2010, 35, 338–356
8. R. Auras, Poly(lactic acid), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2010
9. A K. Mohapatra, S. Mohanty, S.K. Nayak, Effect of PEG on PLA/PEG Blend and its nanocomposites: Astudy of Thermo-mechanical and Morphological characterization, *Polymer composites*, 2014, 35, 283-293
10. M. Sheth, R. A. Kumar, V. Dave, R A. Gross, P S. Maccarthy, Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol), *Applied polymer science*, 1997, 66(8), 1495-1505
11. S. Yang, Z. WuWei, Y. Yang, Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA), *Polymer Testing*, 2008, 27, 957-963
12. C. Jung, I. Hwang, C. Jung, J. Choi, Preparation of flexible PLA/PEG-POSS nanocomposites by melt blending and radiation crosslinking, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 102, 23-28
13. T. Wangtaveesab, Photocrosslinkable chitosan as a scaffold for tissue engineering, Petrochemistry and Polymer Science, Master of Science Thesis, Chulalongkorn University, Bangkok, 2004

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวสิตานันท์ แซ่อึ้ง เกิดเมื่อวันที่ 8 เดือน กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2540 ที่จังหวัดระยอง สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนบ้านฉางกาญจนกุลวิทยา จังหวัดระยอง เมื่อปีการศึกษา 2557 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2560 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 77/113 หมู่ 4 ต.บ้านฉาง อ.บ้านฉาง จ.ระยอง รหัสไปรษณีย์ 21130 อีเมล sitanann.s@gmail.com