



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ศึกษาสมบัติและการย่อยสลายตามธรรมชาติของไบโอพอลิ

เอสเทอร์ของ 1,3-propanediol แบบร่างแห

ผศ.ดร.ทรายวรรณ นวเลิศปัญญา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

งานวิจัยนี้ได้รับการอุดหนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ทุนศักยภาพในการทำงานของนักวิจัยรุ่นใหม่ 2554)

สัญญาเลขที่ MRG 5480182

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากการได้รับการสนับสนุนจากหลายฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย ขอขอบคุณ รศ.ดร.อนวัช สังข์เพชร และ รศ.ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบ และเสนอแนะแนวทางในการวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณ ดร.จรรยา เจตนาเสน ที่กรุณามาเป็นประธานในการสอบวิทยานิพนธ์ ลำดับต่อมาขอขอบคุณ อ.ละเอียด เพ็งโสภา สำหรับการดูแล และควบคุมการใช้ห้องทดลอง ต่อมาคือ คุณรุ่งนภา คำคล่อง และคุณปณิชา ชูติชัยจรัส สำหรับการดูแล และให้คำปรึกษาในด้านเทคนิคการทำการทดลอง และการอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ ในการทดลองให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณกลุ่มวิจัยวัสดุพอลิเมอร์เพื่อการประยุกต์ด้านพลังงาน สิ่งแวดล้อม และเทคโนโลยี (PENTEC) ที่มีความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง Hot vacuum oven เครื่อง Universal testing machine และเครื่อง FT-IR และสุดท้าย คุณพัชรินทร์ ภูชัยวัฒนานนท์ เจ้าหน้าที่ดูแลเครื่อง NMR และคุณอรปวีณ์ สีอุบ เจ้าหน้าที่ดูแลเครื่อง DSC ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์ มหาวิทยาลัยมหิดล

ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล ที่สามารถย่อยสลายได้ ด้วยวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกแบบควบแน่นระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล และไดแอซิด ชนิดต่างๆคือ กรดซัคซินิก กรดกลูตามิก และกรดเซบาซิก ซึ่งมอนอเมอร์เหล่านี้สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางธรรมชาติ โดยใช้กรดซัคซินิกเป็นสารเชื่อมขวางเพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงกล และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเตอร์ โดยทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้คือ ระยะเวลาในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ชนิดของกรดที่ใช้สังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ โดยทำการทดสอบสมบัติทางเคมีด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เครื่องเอ็นเอ็มอาร์สเปกโตรมิเตอร์ และเจลเพอร์มิเอชัน-โครมาโตกราฟี ทดสอบสมบัติทางกายภาพด้วยวิธี ทดสอบแรงดึง ทดสอบสมบัติทางความร้อน และทำการทดสอบสมบัติในการย่อยสลายด้วยวิธีไฮโดรไลซิส

จากการศึกษาพบว่าพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายยาง และเมื่อสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ได้พรีพอลิเมอร์ที่มีความหนืดมากกว่าพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ ที่เวลา 12 ชั่วโมง จากการศึกษามผลการทดสอบแรงดึง พบว่าโคพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก (PSu-PGlu) มีค่าความแข็งแรงจำนวน และ ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวสูงกว่าโคพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก (PSu-PSeb) ในขณะที่โคพอลิเอสเตอร์ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก (PSu-PGlu) มีความยืดหยุ่นมากกว่า และทนแรงดึงมากกว่า PSu-PSeb ซึ่งสอดคล้องกับผลของการทดสอบสมบัติทางความร้อน คือค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเอสเตอร์ PSu-PGlu มีค่าอยู่ในช่วง -9.57 ถึง 2.04 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิเอสเตอร์ PSu-PSeb มีค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วอยู่ในช่วง -26.35 ถึง -17.15 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย

คำสำคัญ : 1,3-โพรเพนไดออล / กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่น / ไตคาร์บอกซิลิก-แอซิด / พลาสติกย่อยสลายได้

Abstract

This research focuses on a series of degradable crosslinked polyester and copolyester synthesized from polycondensation between 1,3-propanediol and various diacids such as succinic acid, glutamic acid and sebacic acid. These monomers became recently interested because of the potential production from renewable resources. The crosslinking agent such as citric acid was employed in curing process in order to improve mechanical properties and molecular weight of the final polyester. The studied factors include the synthesis time, type of monomers and polymerization temperature. Chemical properties of the polymer were then analyzed by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR), Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC). Mechanical and thermal properties of the polymers were tested by tensile testing and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. Biodegradability of the polymer was studied by hydrolysis. The results show that almost all synthetic polymers are rubber-like when prepolymer synthesis time was 18 hours. The obtained prepolymer is more viscous than that obtained from 12 hour of synthesis time. The results from tensile testing show that the crosslinked copolymers from 1,3-propanediol-succinic acid with 1,3-propanediol-glutamic acid (PSu-PGlu) have higher yield strength and higher percentage of elongation than copolymers from 1,3-propanediol-succinic acid with 1,3-propanediol-Sebacic acid (PSu-PSeb). PSu-PGlu is additionally more flexible and more resistant to applied force, which is in accordance with the result from DSC. The glass transition temperature of the PSu-PGlu polymer is in the range of -9.57 to 2.04 °C and the glass transition temperature of PSu-PSeb polymer is in the range of -26.35 to -17.15 °C which give the conclusion that the molecular weight increase with increasing synthesis temperature.

Keywords : 1,3-propanediol / Biodegradable / Dicarboxylic acid / Polycondensation

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 พอลิเมอร์	5
2.1.1 นิยาม	5
2.1.2 โครงสร้างทั่วไป	5
2.1.3 การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน	9
2.1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization)	11
2.1.5 จลนศาสตร์ของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น	13
2.1.6 การกระจายของกลุ่มโมเลกุล (Distribution of molecular species)	19
2.1.7 การควบคุมน้ำหนักโมเลกุล	20
2.1.8 เทคนิคกระบวนการปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน	20
2.1.9 การใช้ประโยชน์ของพอลิเมอร์	22
2.2 พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastic)	23
2.2.1 ประโยชน์ของพลาสติกที่ย่อยสลายได้	24
2.2.2 กลไกการย่อยสลายของพลาสติก	25

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
2.3 พอลิเอสเทอร์ (Polyester)	27
2.3.1 โครงสร้างทั่วไปของพอลิเอสเทอร์	27
2.3.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ของพอลิเอสเทอร์	28
2.3.3 ประเภทของพอลิเอสเทอร์	28
2.3.4 พอลิเอสเทอร์จาก Diacids monomer	30
2.3.5 พอลิเอสเทอร์จาก Diols	30

2.3.6 การย่อยสลายของพอลิเอสเตอร์ (Degradation of polyester)	31
2.4 การทดสอบคุณสมบัติของพอลิเมอร์	32
2.4.1 การทดสอบสมบัติทางความร้อน	32
2.4.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี	32
2.4.3 การทดสอบสมบัติทางกล	33
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	37
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	37
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	37
3.3 วิธีการสังเคราะห์ไบโอพอลิเอสเตอร์ จาก 1,3-โพรเพนไดออล (PDO)	38
3.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อน ทางเคมี และการย่อยสลายได้โดยวิธีไฮโดรไลซิสของพอลิเอสเตอร์	59
3.5 การศึกษาสมบัติทางกลของพอลิเอสเตอร์	60
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	63
4.1 ผลการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์จาก 1,3-propanediol โดยวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น	63
4.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค FT-IR	65
4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค ^1H NMR	67
4.4 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค GPC	75
4.5 ผลการเติม Crosslinking agent ลงในพรีพอลิเมอร์	77
4.6 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเตอร์โดยเทคนิค DSC	80
4.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกลของพอลิเอสเตอร์ด้วยเครื่อง Universal testing machine	82
4.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติในการย่อยสลายของพอลิเอสเตอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส	84
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	104
เอกสารอ้างอิง	105
ภาคผนวก	108

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันโลกประสบปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมนุษย์มีการใช้พอลิเมอร์โดยเฉพาะพลาสติกอย่างก้าวกระโดด จึงก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา คือ ปัญหาขยะพลาสติกและการกำจัด เนื่องจากสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์มีความคงทนต่อสภาวะแวดล้อมต่างๆ เมื่ออัตราการผลิตเพิ่มขึ้น การกำจัดขยะจึงทำได้ยาก หากจะทิ้งให้ย่อยสลายต้องใช้เวลาหลายสิบปี และบางชนิดอาจไม่ย่อยสลาย นอกจากนี้เมื่อนำพอลิเมอร์มาเผายังทำให้เกิดก๊าซพิษ ส่งผลต่อปัญหามลภาวะเพิ่มขึ้นอีก แล้วถ้ามองในส่วนของวัตถุดิบที่ใช้ผลิตพลาสติก นั่นก็คือ ปิโตรเคมีที่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล พบว่ามีปริมาณลดลงอย่างมาก เพราะอัตราการเกิดขึ้นทดแทนเกิดได้ช้า ใช้เวลาหลายร้อยปี และในอนาคตข้างหน้าเชื้อเพลิงชนิดนี้ก็จะหมดไป จึงทำให้ราคาของเชื้อเพลิงฟอสซิลตลอดจนปิโตรเคมีเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากในปัจจุบัน ส่งผลให้ราคาของพอลิเมอร์สูงขึ้นด้วย ทำให้นักวิจัยได้พยายามศึกษาและคิดค้นการใช้พลังงานและวัสดุอื่น ที่มีความยั่งยืนกว่า และมีต้นทุนที่ต่ำกว่า อีกทั้งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อนำมาทดแทนการใช้งานจากแหล่งปิโตรเลียม [1]

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา นักวิจัยได้ทำการศึกษาและค้นคว้าเกี่ยวกับการผลิตพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ (Biodegradable polymer) หรือไบโอพอลิเมอร์ โดยงานวิจัยจำนวนมากกล่าวถึงการสังเคราะห์และนำไปประยุกต์ใช้ของ พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยเฉพาะ อะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์ จาก 1,3-โพรเพนไดออล ซึ่งบริษัท ดูปองต์ ได้เป็นผู้เริ่มผลิต ซึ่งผลิตจากวัตถุดิบธรรมชาติที่สามารถเกิดทดแทนได้ โดยอาศัยแบ่งจากทรัพยากรธรรมชาติที่เกิดขึ้นใหม่ได้ เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง พอลิเอสเตอร์จากไดออล ชนิดนี้มีพันธะเอสเตอร์ ซึ่งสามารถถูกไฮโดรไลซิสได้ และง่ายต่อการย่อยสลายโดยเอนไซม์หรือจุลินทรีย์ เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเอสเตอร์กลุ่มอะโรมาติก ซึ่งย่อยสลายได้ยากกว่า และ 1,4-บิวเทนไดออล ก็เป็นมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่นักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจอย่างมาก โดย 1,4-บิวเทนไดออล ถูกใช้ในการสังเคราะห์ พอลิ(บิวทิลีน ซัคซิเนต) (PBS) โดยเน้นพัฒนาสมบัติทางกลของพอลิเมอร์โดยไม่สูญเสียสมบัติการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเอสเตอร์จาก 1,4-บิวเทนไดออล กับพอลิเอสเตอร์อีกชนิดที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล นั้น พอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้จาก 1,3-โพรเพนไดออล มีสมบัติที่น่าสนใจมากกว่าโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อพิจารณาสมบัติการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เนื่องจากพอลิเอสเตอร์ชนิดนี้สายโซ่หลักประกอบไปด้วยหน่วยของเมทิลีน ซึ่งมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคี่ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ Odd-even effects ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์สามารถย่อยสลายได้ง่ายยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามอะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ออกมานั้นมักมีความแข็งแรงน้อยลงเช่นกัน เนื่องจากความแข็งแรงที่ได้จาก Aromatic ring interaction ระหว่างสายโซ่หายไป ทำให้มีสมบัติไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้งานได้จริง จึงมีวิธีการทางเคมีอีกวิธีหนึ่งซึ่งสามารถเพิ่มสมบัติทางกลของพอลิเอสเตอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ การเพิ่มพันธะแบบ

ร่างแห (Crosslink) เข้าไปในโครงสร้างของพอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าอุณหภูมิ T_g , T_m และสมบัติการเป็นโครงสร้างแบบผลึก ซึ่งสมบัติทางกายภาพเหล่านี้มีผลอย่างมากต่อความสามารถในการย่อยสลายโดยธรรมชาติ แต่ทำให้ค่าการทนแรงดึง ค่าการทนแรงกระแทก และโมดูลัสของสภาพยืดหยุ่นของพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้น ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพให้ไบโอพอลิเมอร์มีสมบัติเพียงพอต่อการนำไปประยุกต์ใช้จริง [2]

งานวิจัยชิ้นนี้จะทำการศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล กับ อะลิฟาติก ไดคาร์บอกซิลิก ชนิด กรดซัคซินิก กรดเซบาซิก และกรดกลูตามิก ซึ่งมอนอเมอร์ทั้งหมดที่ทำการศึกษาคือมอนอเมอร์ที่สามารถผลิตได้จากแหล่งที่เกิดขึ้นใหม่ได้ทั้งสิ้น โดยแมโครมอนอเมอร์จะถูกเตรียมขึ้นโดยกระบวนการควบแน่น และทำปฏิกิริยาต่อกับสารเชื่อมขวาง เช่นกรดซิตริกหรือกลีเซอรอล เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและเพิ่มโครงสร้างแบบโครงตาข่าย โดยพอลิเมอร์จะถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นโคพอลิเมอร์และจะถูกนำไปวิเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี สมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และความสามารถในการย่อยสลายได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์พอลิเอสเตอร์โคพอลิเมอร์ที่มีสมบัติย่อยสลายได้จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ ไดคาร์บอกซิลิกแอซิด ชนิด กรดซัคซินิก กรดกลูตามิก และ กรดเซบาซิก โคพอลิเมอร์
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ทางกลและการย่อยสลายได้โดยวิธีไฮโดรไลซิสของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล กับ ไดคาร์บอกซิลิกแอซิด แบบโคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกแบบควบแน่น
2. เพิ่มประสิทธิภาพคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยการเติมสารเชื่อมขวาง และศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ทางกลและสมบัติการย่อยสลายได้ ของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล กับ ไดคาร์บอกซิลิกแอซิด และมีโครงสร้างแบบร่างแหด้วยวิธีการเติมสารเชื่อมขวาง
2. สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ที่มีสมบัติการย่อยสลายได้โดยวิธีไฮโดรไลซิส
3. สามารถนำพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปขึ้นรูปเพื่อนำไปใช้งานต่อไป

1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lei และคณะ [3] ได้ทำการสังเคราะห์ไบโออีลาสโตเมอร์ (Bioelastomer) จาก 1,2-โพรเพนไดออล และ กรดเซบาซิก โดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกแบบควบแน่น แบบสองขั้นตอนโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นสารเชื่อมขวาง พบว่า พอลิ((1,2-โพรเพนไดออล-เซบาเคต)-ซิคตรด) มีสมบัติเป็นอีลาสโตเมอร์ซึ่งมีอุณหภูมิ T_g ที่ 37 องศาเซลเซียส มีความแข็งแรงต่ำ แต่มี เปอร์เซ็นต์การยืดตัวสูง และสามารถย่อยสลายได้ดีในสารละลาย ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ โดยสูญเสียมวลมากที่สุดถึง 90 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงเวลา 12 วัน โดยน้ำหนักที่สูญเสียไป และช่วงเวลาในการย่อยสลายแปรผันกับอัตราส่วนของมอนอเมอร์และระยะเวลาในการ ซึ่งสามารถพบผลการทดลองแบบเดียวกันนี้ในกรณีของสมบัติทางกลของไบโออีลาสโตเมอร์ที่ได้

Chrissafis และคณะ [4] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ที่ย่อยสลายได้ จาก 1,3-โพรเพนไดออลและ ไดคาร์บอกซิลิกแอซิด ชนิด กรดเซบาซิก และ กรดอะดิพิก โดยกระบวนการ สังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกลไกแบบควบแน่น แบบสองขั้น เมื่อนำพอลิเอสเตอร์สองชนิดที่สังเคราะห์ได้มาเปรียบเทียบกับ ปรากฏว่า พอลิ(โพรพิลีน เซบาเคต) มีน้ำหนักโมเลกุล 26000 Da ซึ่งมากกว่าน้ำหนักโมเลกุลของ พอลิ(โพรพิลีน อะซิเลต) คือ 25000 Da มีอุณหภูมิ T_g ที่ -53.1 องศาเซลเซียส มากกว่า พอลิ(โพรพิลีน อะซิเลต) ที่มีอุณหภูมิ T_g ที่ -56.6 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิ T_c ของ พอลิ(โพรพิลีน เซบาเคต) และ พอลิ(โพรพิลีน อะซิเลต) คือ 2.12 และ 18.3 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พอลิ(โพรพิลีน เซบาเคต)มีค่าสูญเสียมวลมากกว่า พอลิ(โพรพิลีน อะซิเลต)

Tsai และคณะ [5] ได้สังเคราะห์โคพอลิเอสเตอร์และโฮโมพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออลและ เอทิลีนไกลคอล กับ กรดซัคซินิก โดย Melt transesterification แบบสองขั้นตอนจากการวิเคราะห์โดย wide angle x-ray diffractometer (WAXD) พบว่า Trimethylene succinate unit ครอบคลุมต่อการเรียงตัวแบบผลึกของ Polyethylene succinate (PES) ยิ่งไปกว่านั้นยังส่งผลให้ค่า Storage modulus ของ PES ลดลงอีกด้วย ในส่วนของสมบัติการย่อยสลายตามธรรมชาตินั้นทางคณะไม่ได้ศึกษาไว้

Umare และคณะ [6] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติจาก 1,3-propanediol และ Dicarboxylic acid ชนิดต่างๆ เช่น Succinic acid, Adipic acid และ Sebacic acid ด้วยกระบวนการ Melt polycondensation และ Transesterification ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงต่อมาลดความดันลง (<1 Torr) และใช้อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งคณะผู้วิจัยมีจุดประสงค์ในการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Tetra-n-butyl titanate ($Ti(OBu)_4$) โดยทำการเปรียบเทียบกับพอลิเอสเตอร์ในงานวิจัยก่อนหน้าของคณะผู้วิจัยซึ่งทำการสังเคราะห์โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีอุณหภูมิ T_m ต่ำ สำหรับในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยพบว่าโฮโมพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติทางกลและทางความร้อนดีขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งอุณหภูมิ T_m และความเสถียรของพอลิเมอร์ต่อความร้อนเมื่อเปรียบเทียบกับโคพอลิเมอร์ แต่เมื่อศึกษาสมบัติการย่อยสลายโดยธรรมชาติโดยเอนไซม์ *Rhizopus delemar* lipase พบว่าโฮโมพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ไม่ดิ่งเมื่อเปรียบเทียบกับโคพ

ลิเมอร์ อย่างไรก็ตามทั้งไฮโมและโคพอลิเอสเตอร์ย่อยสลายบนพื้นผิวโดยเชื้อจุลินทรีย์ได้ดีมากเมื่อทำการศึกษาโดยการฝังในดิน และในกระบวนการย่อยสลายด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสที่สารละลาย ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.2 และ 11.5 โดยพบว่าอัตราการย่อยสลายของไฮโมพอลิเอสเตอร์มีอัตราการย่อยสลายที่สูงกว่าในโคพอลิเอสเตอร์ โดยมีน้ำหนักหายไป 60% ในขณะที่โคพอลิเอสเตอร์อยู่ที่ 35% ในระยะเวลา 50 วัน และพบว่า ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ที่ค่า pH 11.5 ให้การย่อยสลายทั้งไฮโม และโคพอลิเอสเตอร์ได้ดีกว่า ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ที่ค่า pH 7.2

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอร์

คำว่า “พอลิเมอร์” (Polymer) ตามคำศัพท์แปลว่า หลายส่วน (Many parts) คำว่า Poly แปลว่า มากหรือหลายอย่าง และคำว่า mer แปลว่า หน่วยหรือส่วน จึงสรุปความหมายได้ว่า พอลิเมอร์ คือ โมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยหน่วยซ้ำๆ กัน ซึ่งเกิดจากมอนอเมอร์มารวมตัวกันจนเกิดเป็น แมโครมอนอเมอร์ คือ โมเลกุลที่มีหน่วยซ้ำๆ กันจำนวนมากมาต่อกัน รวมตัวกันเป็นพอลิเมอร์ [7]

2.1.1 นิยาม [7,8]

พอลิเมอร์ คือ สารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ประกอบด้วยหน่วยซ้ำๆ กันมาเรียงต่อกัน เรียกว่า มอนอเมอร์ (monomer) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ สามารถเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ หรือจากการสังเคราะห์ โดยมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น จะเกิดจากการสังเคราะห์ เรียกว่า พอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization)

2.1.2 โครงสร้างทั่วไป

พอลิเมอร์สามารถแบ่งได้ตามลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. แบบเส้นตรง (linear polymers)

พอลิเมอร์ชนิดนี้จะมีลักษณะเป็นเส้นยาวๆ ไม่มีกิ่ง หรือสาขาแยกออกไป มีลักษณะดังนี้

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิ



เมอร์แบบเส้นตรง

2. แบบกิ่งหรือสาขา (branched polymers)

พอลิเมอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยสายโซ่หลักเป็นเส้นตรง แล้วมีกิ่งซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนโซ่หลักมาต่อกันทำให้เกิดพอลิเมอร์โซ่กิ่ง ส่วนที่เป็นกิ่งจะมีขนาดสั้นหรือยาวก็ได้



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิเมอร์แบบกิ่ง

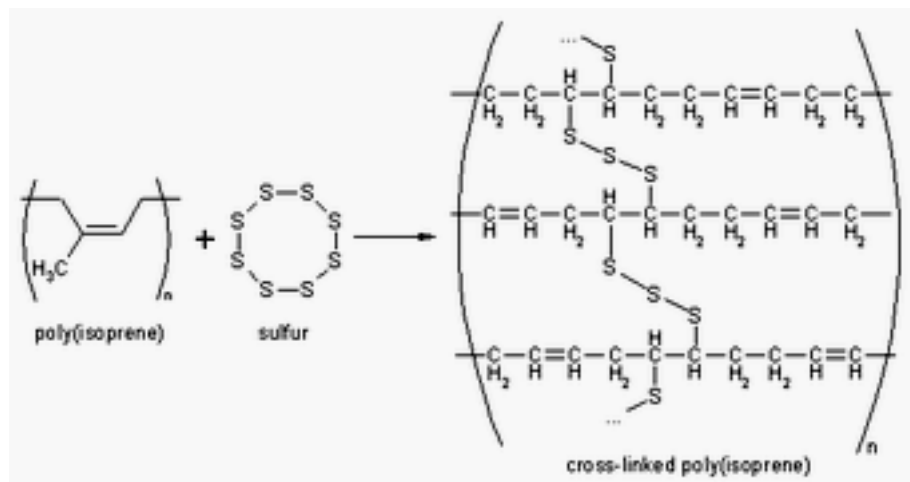
3. แบบร่างแห (network polymers)

พอลิเมอร์ชนิดนี้เกิดจากการสร้างพันธะเป็นจำนวนมากข้ามระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ หรือส่วนของโมเลกุลพอลิเมอร์ ทำให้เกิดโครงสร้างแบบร่างแห อาจเรียกอีกชื่อว่า พอลิเมอร์แบบเชื่อมขวาง (Crosslinked polymer) มีโครงสร้างทั่วไปดังรูป



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพอลิเมอร์แบบร่างแห

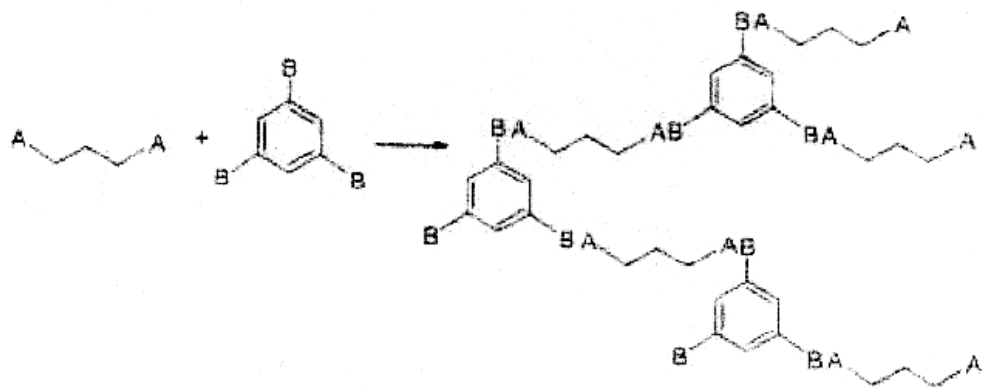
การเกิดพอลิเมอร์แบบร่างแห เกิดได้ 2 กรณี คือ กรณีแรกเกิดขึ้นกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีการเติมสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง เช่น ยางสุกที่บ่มด้วยกำมะถัน มีการเชื่อมขวางระหว่างโซ่พอลิเมอร์ด้วยหมู่อะตอมของกำมะถัน ดังรูปที่ 2.4 นอกจากนี้ความร้อน ความดัน และรังสี สามารถทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้



รูปที่ 2.4 การเชื่อมขวางระหว่างโซ่พอลิเมอร์ของยางสุกด้วยหมู่อะตอมของกำมะถัน

กรณีที่ 2 ในระบบที่เกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่ 2 หมู่ขึ้นไป หรือมีพันธะไม่อิ่มตัวตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไป ดังรูปที่ 2.5

รูปที่ 2.5 การเชื่อมขวางในระบบที่เกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่



2 หมู่ขึ้นไป

พอลิเมอร์สามารถแบ่งตามการเกิดได้ 2 แบบ คือ

1. พอลิเมอร์ธรรมชาติ (Natural polymers)

เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น โปรตีน แป้งเซลลูโลส ยางธรรมชาติ เป็นต้น

2. พอลิเมอร์สังเคราะห์ (Synthetic polymers)

เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาเคมี ส่วนใหญ่มีโมเลกุล 10,000-1,000,000 สำหรับพอลิเมอร์สังเคราะห์รวมทั้ง อีลาสโตเมอร์ (Elastomers) ที่มีสมบัติคล้ายยาง ไฟเบอร์ (Fibers) ที่มีสมบัติเป็นเส้นใย และพลาสติก (Plastics)

การเตรียมพอลิเมอร์สังเคราะห์ เตรียมโดยใช้สารเริ่มต้น หรือมอนอเมอร์ที่ส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว เช่นพอลิเอทิลีน (PE) มีมอนอเมอร์ คือ เอทิลีน หรือพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) มีมอนอเมอร์ คือ ไวนิลคลอไรด์ ซึ่งพอลิเมอร์เหล่านี้เรียกว่า เม็ดพลาสติก ซึ่งจะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่อเนื่อง เรียกว่า ปีโตรเคมี เพื่อใช้ในการผลิตวัสดุต่างๆ เช่นพลาสติก ไนลอน (Nylon) ดาครอน (Dacron) และลูซิไตต์ (Lucite) วัสดุต่างๆที่เป็นพลาสติกในปัจจุบันได้จากการกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นจำนวนมาก เช่น พลาสติกต่างๆ ภาชนะใส่อาหาร ท่อสายยาง फिल्मถ่ายรูปแบบของเด็ก เป็นต้น

พอลิเมอร์สามารถแบ่งตามการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนได้ 2 แบบ คือ

1. เทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์ (Thermoplastic polymer)

เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถหลอมตัวได้ด้วยความร้อน แล้วแข็งตัวเมื่อทำให้เย็นตัวลง การหลอมและการเย็นตัวทำได้หลายครั้ง โดยไม่มีผลเสียกับสมบัติทางกายภาพ และทางเคมี เช่น พอลิสไตรีน พอลิไวนิลคลอไรด์ และเส้นใยสังเคราะห์สังทอ

2. เทอร์โมเซตติงพอลิเมอร์ (Thermosetting polymer)

เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถหลอมตัวได้เฉพาะครั้งแรกเท่านั้น ตามด้วยการเชื่อมต่อกัน ดังนั้นพอลิเมอร์จะมีความแข็งแรงขึ้นเรื่อยๆ เมื่อโดนความร้อน แต่เมื่อถึงจุดๆหนึ่งจะสลายตัวเนื่องจากความร้อนจะทำลายพันธะยึดเหนี่ยวของตัวเชื่อมต่อ เช่น เมลามีนฟอรัลดีไฮด์ (Melamine formaldehyde resin) และเบกาไลต์ (Bekelite) เป็นต้น

พอลิเมอร์สามารถแบ่งได้ตามชนิดของมอนอเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบได้ 2 แบบ คือ

1. โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymers)

คือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเล็กๆของมอนอเมอร์ชนิดเดียวกัน เช่น แป้ง เป็นพอลิเมอร์ที่มีกลูโคสเป็นมอนอเมอร์ พอลิสไตรีน เป็นพอลิเมอร์ที่มีสไตรีนเป็นมอนอเมอร์

2. โคพอลิเมอร์ (Copolymers)

คือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเล็กๆของมอนอเมอร์ต่างชนิดกันอย่างน้อย 2 ชนิด เช่น พอลิเอสเทอร์ และพอลิเอไมด์ โคพอลิเมอร์จำแนกได้ 4 แบบ ดังนี้

2.1 แบบสุ่ม (Random copolymers)

ตัวอย่างเช่น -A-A-B-B-A-A-B-A-A-B-B-A-B-A-A-B-B-A-

2.2 แบบสลับ (Alternating copolymers)

ตัวอย่างเช่น -A-B-A-B-A-B-A-B- หรือ $-(A-B)_n-$

2.3 แบบบล็อก (Block copolymers)

ตัวอย่างเช่น -A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-

2.4 แบบโซ่ (Graft copolymer)

ตัวอย่างเช่น -A-A-A-A-A-AB-B-B-B-B-B-

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ เรียกว่า ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) คือ กระบวนการเกิดสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (พอลิเมอร์) จากสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก (มอนอเมอร์) การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดภายใต้สภาวะต่างๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน เป็นต้น ทำให้เกิดพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ขึ้นมากมาย ทั้งที่เป็นพอลิเมอร์ในธรรมชาติ หรือพอลิเมอร์สังเคราะห์

2.1.3 การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน [7,9]

พอลิเมอร์นั้นมีลักษณะคุณสมบัติพื้นฐานปะปนอยู่กับผลึก ซึ่งลักษณะทั้งสองที่แตกต่างทำให้พอลิเมอร์มีจุดเปลี่ยนแปลงสถานะ 2 จุด เมื่อได้รับความร้อน หรือทำให้เย็นตัวลง โดยจุดเปลี่ยนแปลงดังกล่าว คือ อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (Glass transition temperature: T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature: T_m) โดยมีรายละเอียดดังนี้

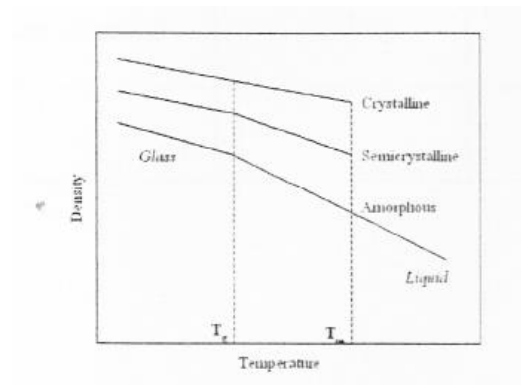
1. อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (Glass transition temperature: T_g)

พอลิเมอร์ที่แสดงค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันเป็นพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลแบบไม่เป็นระเบียบ หรือพอลิเมอร์อสัณฐาน ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g พอลิเมอร์จะมีลักษณะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (Glass like) แข็งและเปราะ เมื่อถูกทำให้มีอุณหภูมิต่ำกว่า T_g มากๆ สมบัติบางอย่างของพอลิเมอร์จะเปลี่ยนไป เช่น ความหนาแน่น ค่าโมดูลัสของความยืดหยุ่น ดังรูปที่ 2.6

2. อุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature: T_m)

พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกจะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งผลึกเป็นของเหลวที่อุณหภูมิหลอมเหลว ณ อุณหภูมินี้ พันธะระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์จะอ่อนลง เมื่อพอลิเมอร์ได้รับแรงโมเลกุลจะเลื่อนผ่านกัน และไหลได้ ความแข็งแรงและโมดูลัสของความยืดหยุ่นมีค่าใกล้ศูนย์ ณ สภาวะนี้เหมาะสำหรับการขึ้นรูปพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น การหล่อ การฉีดขึ้นรูป เป็นต้น จุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์หลายชนิด แสดงดังตารางที่ 2.1 พอลิเมอร์ทั่วไปที่มี

ลักษณะกึ่งผลึก (semi crystalline) หรือมีทั้งส่วนที่เป็นผลึกและส่วนอสัณฐานปนกันอยู่ จะแสดงการเปลี่ยนแปลงสถานะทั้งอุณหภูมิหลอมเหลว และอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน



รูปที่ 2.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างหนาแน่นที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิของพอลิเมอร์

โดย T_g ของพอลิเมอร์ทั่วไปมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5-0.75 เท่าของ T_m พอลิเมอร์ โครงสร้างของพอลิเมอร์ก็มีผลต่อ T_g ด้วย เช่น พอลิเอทิลีนมี T_g ต่ำ (ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง) เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิสไตรีน ซึ่งมีหมู่แทนที่ต่อกับคาร์บอนในสายโซ่หลักจะมี T_g สูงกว่า (85-125 °C)

ตารางที่ 2.1 อุณหภูมิ T_g และ T_m ของพอลิเมอร์บางชนิด

polymer	T_m (°C)	T_g (°C)
Addition Polymers		
Low-density (LD) polyethylene	115	-120
High-density (HD) polyethylene	137	-120
Polyvinyl chloride	175-212	87
Polypropylene	168-176	-16
Polystyrene	240	85-125
Polyacrylonitrile	320	107
Polytetrafluoroethylene (Teflon)	327	
Polychlorotrifluoroethylene	220	
Polymethyl methacrylate (Acrylic)		90-105
ABS		88-125
Condensation polymers		
Polyamide (Nylon 6,6)	265	50
Acetal	181	-85
Polycarbonate	230	145
Polyester	255	75
Elastomers		

Silicone		-123
Polybutadiene	120	-90
Polychloroprene	80	-50
Polyisoprene	30	-73

3. อุณหภูมิสลายตัว (Degradation temperature: T_d)

ที่อุณหภูมิสูงมากๆ พันธะโคเวเลนต์ระหว่างอะตอมในสายโซ่พอลิเมอร์สามารถถูกทำลาย และทำให้พอลิเมอร์ไหม้ อุณหภูมิดังกล่าวนี้นี้ คือ อุณหภูมิสลายตัวของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ ก๊าซออกซิเจน รังสีอัลตราไวโอเลต และแบคทีเรีย ก็สามารถทำให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวได้แม้อยู่ในอุณหภูมิต่ำ

2.1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมไรเซชัน (Polymerization) [7,10]

การสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นคือ การนำมอนอเมอร์มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวโดยให้เกิดการทำปฏิกิริยากัน ซึ่งมอนอเมอร์ที่นำมาใช้นั้นจะต้องมีฟังก์ชันแนลิตีขั้นต่ำตั้งแต่สองขึ้นไป ซึ่งเกิดขึ้นได้จากพันธะคู่ หนึ่งพันธะ หรือมีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ขึ้นไป โดยในการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นมีปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 2 กระบวนการคือ พอลิเมไรเซชันแบบรวมตัว หรือแบบลูกโซ่ (Addition หรือ Chain polymerization) และพอลิเมไรเซชันแบบควบแน่น หรือแบบขั้น (Condensation หรือ Step polymerization)

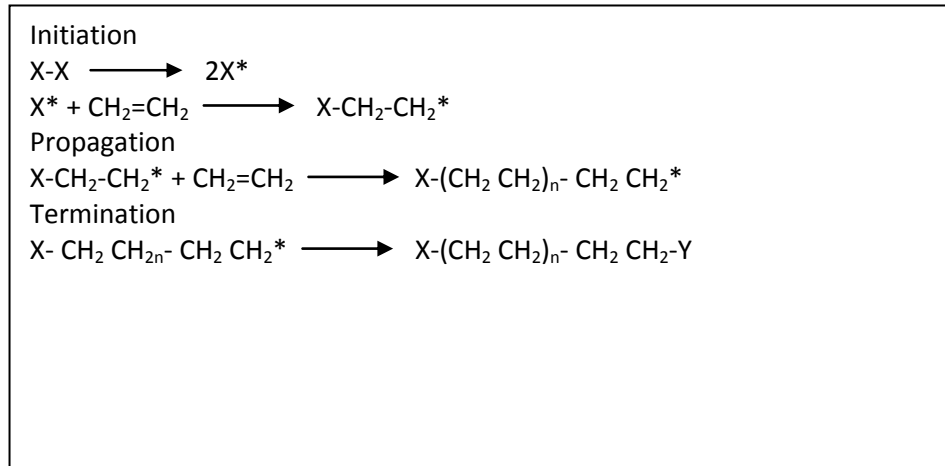
1. พอลิเมไรเซชันแบบรวมตัว หรือแบบลูกโซ่ (Addition หรือ Chain polymerization)

เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยการเติมมอนอเมอร์เข้าไปในสายโซ่พอลิเมอร์เข้าไปที่ละมอนอเมอร์ โดยไม่มีการหลุดของอะตอมต่างๆ มีกลไกการเกิด 3 ขั้นตอน คือ

1.1 ขั้นเริ่มต้น (Initiator) จะมีตัวเริ่ม (Initiator) ทำหน้าที่ในการเกิดฟรีแรดิคัล หรือแอนไอออน ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

1.2 ขั้นเกิดปฏิกิริยา (Propagation) สายพอลิเมอร์ที่เกิดจากฟรีแรดิคัลที่ได้จากขั้นเริ่มต้น รวมตัวกับมอนอ

1.3 ขั้นหยุดปฏิกิริยา (Termination) สายโซ่พอลิเมอร์แรดิคัลจะถูกทำให้ไม่ว่องไวในปฏิกิริยาแรดิคัลจะหายไปกลายเป็นสายโซ่พอลิเมอร์

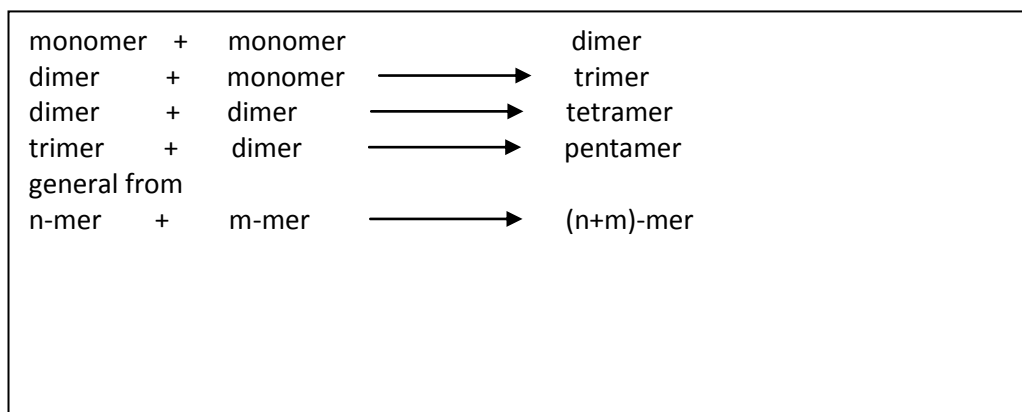


2. พอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น หรือแบบขั้น (Condensation หรือ Step polymerization)

เป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยมีการเชื่อมมอนอเมอร์อย่างน้อย 2 ชนิด เข้าด้วยกัน ซึ่งมอนอเมอร์แต่ละตัวจะประกอบด้วยฟังก์ชันแนลิตีมากกว่าสองขึ้นไปในการเข้าทำปฏิกิริยา โดยเมื่อทำปฏิกิริยารั้งหนึ่งจะยังคงเหลือหมู่ฟังก์ชันของปฏิกิริยาไว้ที่ปลายโซ่โมเลกุล เพื่อที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อีก โดยในระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาอะตอมจะเกิดการหลุดออกมาจากสายโซ่ซึ่งทำให้เกิดสารซึ่งโดยปกติคือ น้ำ พอลิเมอร์ที่ได้นั้นจะมีจำนวนอะตอมน้อยกว่ามอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

ลักษณะที่สำคัญของปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ มอนอเมอร์ที่มาทำปฏิกิริยานั้นจะทำปฏิกิริยาหมดตั้งแต่ปฏิกิริยาเริ่มใหม่ๆ ดังนั้นจึงไม่พบมอนอเมอร์ในสารที่สังเคราะห์เลย หรือมีเพียงเล็กน้อย

ขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยานั้นจะเกิดเป็นขั้น โดยจะมีขั้นตอนต่างๆมากมาย ซึ่งจะเป็นการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลหลายๆขนาด ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น

นอกจากนี้ในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนจะมีอัตราเร็วช้าที่แตกต่างกัน ซึ่งการแยกการศึกษาในแต่ละชั้นย่อยๆทำไม่ได้จึงจำเป็นต้องตั้งสมมติฐานดังต่อไปนี้

2.1 ให้ถือว่าหมู่ฟังก์ชันทั้งสองที่ปลายโมเลกุลทั้งสองข้างของมอนอเมอร์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่ากัน

2.2 ให้ถือว่าหมู่ฟังก์ชันทั้งสองหมู่ที่ปลายโมเลกุลทั้งสองข้างของตัวที่จะทำปฏิกิริยามีความว่องไวคงที่เสมอ ไม่ว่าหมู่หนึ่งที่ปลายปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยาไปแล้วก็ตามอีกหมู่หนึ่งที่เหลือจะมีความว่องไวคงที่

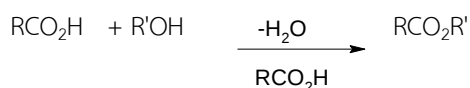
2.3 ไม่ว่าโมเลกุลจะยาวเท่าไรก็ตาม ให้ถือว่าความว่องไวของหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุลไม่เปลี่ยนไปคือไม่ขึ้นกับขนาดของโมเลกุล

2.1.5 จลนศาสตร์ของพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น [7]

จลนศาสตร์ของพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น คือ อัตราของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนั่นเอง ซึ่งพิจารณาได้เป็น 2 กรณี คือ กรณีที่มอนอเมอร์เป็นตัวเร่งด้วยตัวเอง และกรณีที่ตัวอื่นเป็นตัวเร่ง

1. พอลิเมอไรเซชันแบบเร่งด้วยตัวเอง (Self-Catalyzed Polymerization)

ในการทำปฏิกิริยาในบางกรณีไม่จำเป็นต้องใส่กรดลงไปเพื่อให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากคาร์บอกซิลิกในมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเองซึ่งสามารถเขียนปฏิกิริยาเคมีได้ ดังนี้



และจะได้สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (2.1)$$

จากสมการที่ 2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ อัตราการหายไปของความเข้มข้นของกรดคาร์บอกซิลิกเทียบกับเวลา ถ้ากำหนดให้ความเข้มข้นของหมู่คาร์บอกซิลิก เท่ากับความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิล เท่ากับ C สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (2.2)$$

จากสมการ 2.2 นำไปอินทิเกรต จะได้

$$2kt = \frac{1}{c^2} - \text{constant} \quad (2.3)$$

ถ้ากำหนด p คือ เศษส่วนของหมู่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาไปแล้วที่เวลา t ต่อหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด หรือ การดำเนินไปของปฏิกิริยา (Extent of reaction) ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ คือ

$$c = c_0(1 - p) \quad (2.4)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น

$(1-p)$ คือ เศษส่วนของหมู่ฟังก์ชันที่เหลือที่เวลา $t = \frac{c}{c_0}$

สมการ (2.3) จะเขียนใหม่ได้เป็น

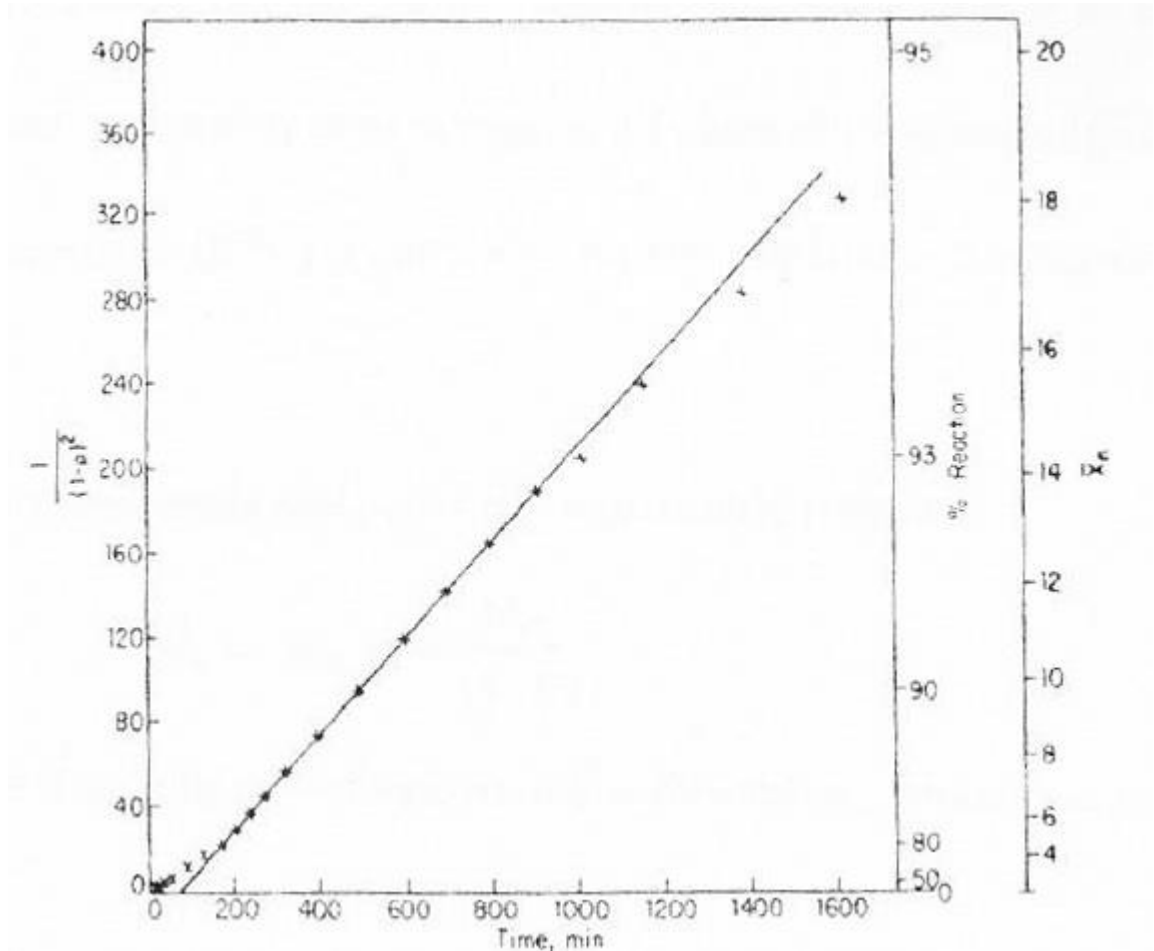
$$2c_0^2kt = \frac{1}{(1-p)^2} - \text{constant} \quad (2.5)$$

จากสมการ (2.5) สามารถจัดรูปใหม่ได้

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2c_0^2kt + \text{constant} \quad (2.6)$$

จากสมการ สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{(1-p)^2}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ความชัน คือ

$2c_0^2kt$ ดังรูป



รูปที่ 2.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{(1-p)^2}$ กับ t ของปฏิกิริยาระหว่างไดเอทอลีนไกลคอล

(Ethylene glycol) กับกรดอะไดปิก (Adipic acid) ที่อุณหภูมิ 166°C [11]

ถ้าให้สารตั้งต้นประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่และไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) จำนวนหมู่คาร์บอกซิลที่ไม่ทำปฏิกิริยา ที่ปลายโซ่โมเลกุลที่พบจะต้องเท่ากับจำนวนสายโซ่ทั้งหมดในระบบเท่ากับ N ถ้าให้หมู่กรด หรือหมู่ไกลคอลแยกกันไม่เป็นคู่ และกำหนดว่าเป็นหน่วยโครงสร้าง ดังนั้น จำนวนหมู่คาร์บอกซิลในตอนเริ่มต้นเท่ากับจำนวนหน่วยโครงสร้างที่ปรากฏทั้งหมดในสายโซ่โมเลกุลเท่ากับ N_a ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{N_a}{N} = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1-p} = \bar{x}_n = \overline{DP} \quad (2.7)$$

จากความสัมพันธ์ดังกล่าว $\bar{x}_n$ คือ การกระจายขนาดของโมเลกุล (Degree of polymerization) หรือสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาวของสายโซ่ และจำนวนของสายโซ่ไม่เท่ากัน อันเกิดจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ หรือ Degree of polymerization $\overline{DP}$ สมการที่ 2.7 คือ สมการแคโรเธอร์ (Carother's equation)

การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ($\overline{M}_n$) สามารถหาได้จากสมการ

$$\overline{M}_n = M_0 \bar{X}_0 = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (2.8)$$

เมื่อ M_0 คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของหน่วยซ้ำๆกันหารด้วย 2 (เพราะแต่ละหน่วยที่ซ้ำกันมีหมู่คาร์บอนิล 2 หมู่)

2. พอลิเมอไรเซชันแบบเร่งด้วยกรดจากภายนอก (External Catalysis of Polymerization)

การที่ใส่กรดเข้าไปช่วยเร่งปฏิกิริยา เช่น HCl เขียนอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{HCl}][\text{COOH}][\text{OH}] \quad (2.9)$$

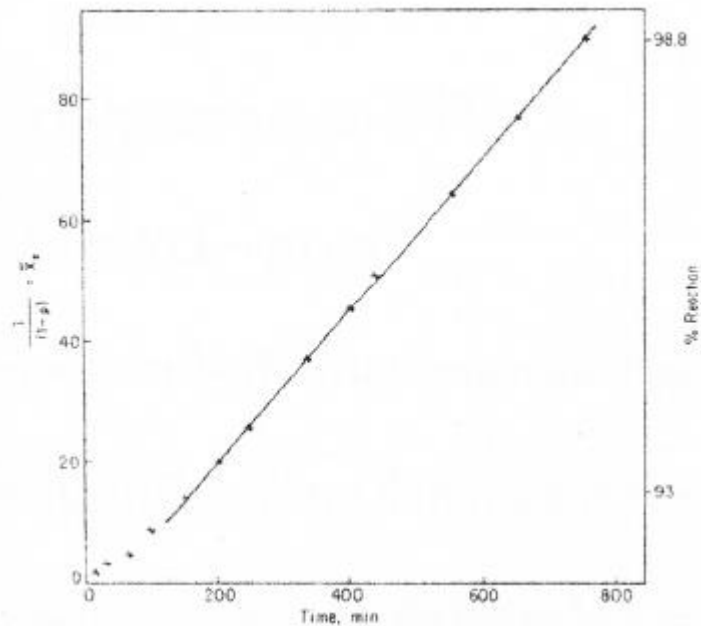
ให้ความเข้มข้นของ HCl คงที่ เพราะฉะนั้นจาก $k[\text{HCl}] = k'$ และ $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = c$ สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$-\frac{dc}{dt} = k'c^2 \quad (2.10)$$

อินทิเกรตจะได้

$$\frac{1}{1-p} = c_0 k' t + \text{constant} \quad (2.11)$$

จากสมการ สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{1-p}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ความชัน คือ $c_0 k'$ ดังรูป



รูปที่ 2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{1-p}$ กับ t ของปฏิกิริยาระหว่างไดเอทิลีนไกลคอล

(Ethylene glycol) กับกรดอะไดปิก (Adipic) ที่อุณหภูมิ 109°C โดยมีกรดพาราโทลูอิน
ซัลโฟนิก (p-toluenesulfonic acid) ความเข้มข้น 0.4 mol% [11]

2.1.6 การกระจายของกลุ่มโมเลกุล (Distribution of molecular species) [7]

ในการสังเคราะห์แบบพอลิเมอไรเซชันแบบขั้นนั้น การศึกษาการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเพื่อที่จะดูว่าการดำเนิน
ไปที่เวลาต่างๆ จะได้กลุ่มโมเลกุลมีลักษณะอย่างไร ใช้เวลานานเท่าใดจึงได้กลุ่มโมเลกุลที่มีน้ำหนักสูงสุด จะได้เศษส่วน
ของโมเลกุลที่ยาว (i mers) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$N_i = N(1 - p)p^{i-1} \quad (2.12)$$

เมื่อ N_i คือ จำนวนโมเลกุลที่มีหน่วยซ้ำๆ กัน i หน่วย

N คือ จำนวนโมเลกุลทั้งหมด

p คือ การดำเนินไปของปฏิกิริยา

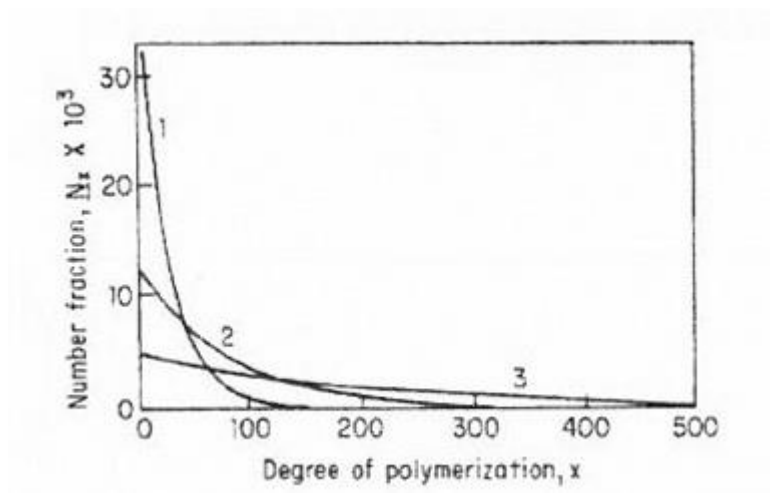
ถ้าให้ คือ จำนวนโครงสร้างที่ปรากฏจาก สมการ (2.7) จะได้

$$N = N_a(1 - p) \quad (2.13)$$

แทนค่า N จากสมการ (2.7) ลงในสมการ (2.12) จะได้

$$N_i = N(1 - p) \cdot p^{i-1} \quad (2.14)$$

จากสมการเป็นฟังก์ชันการกระจายโดยจำนวน (Number-distribution function) ของพอลิเมอร์เรซินแบบขั้น โดยแสดงถึงปฏิกิริยาที่ดำเนินไปเป็นเวลาต่างๆ คือค่าที่ p ต่างกัน จะได้พอลิเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุล คือ ว่ามีจำนวนมากเท่าใด โดยการเขียนกราฟระหว่าง N_i กับ $\overline{DP}$ จะได้กราฟลักษณะดังรูป



รูปที่ 2.11 แสดงการกระจายของอะลิเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลต่างๆกัน เมื่อดำเนินไปของปฏิกิริยา

ต่างกัน โดยจากกราฟ เส้น 1, $p = 0.9875$; เส้น 3, $p = 0.9990$; [11]

จากรูปที่ 2.11 จะพบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้ไม่มาก คือ p น้อย จะได้จำนวนโมเลกุลที่มี $\overline{DP}$ ต่ำเป็นจำนวนมาก แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมาก คือ p มาก เช่น $p = 0.9990$ พบว่ามีจำนวนที่มี $\overline{DP}$ มาก จำนวนโมเลกุลที่มี $\overline{DP}$ จะต่ำลง

จากสมการ ถ้าให้ $i = 1$ จะได้

$$\frac{N_1}{N_a} = (1 - p)^2 \quad (2.15)$$

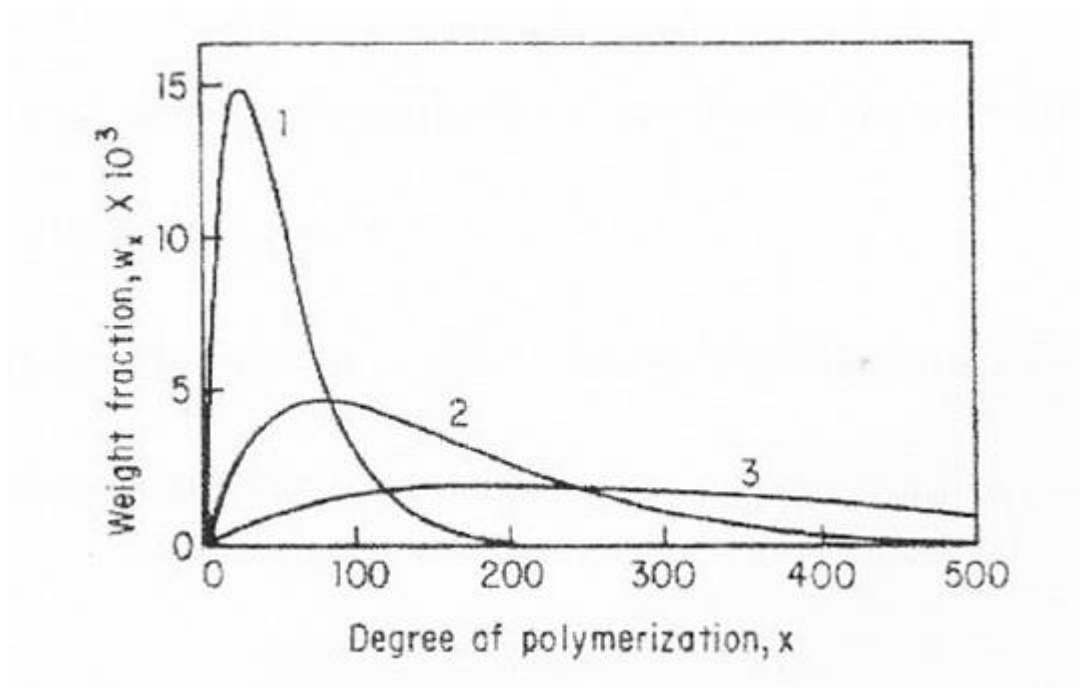
ถ้าไม่คิดน้ำหนักหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุล เศษส่วนน้ำหนัก W_i ของโมเลกุลที่ยาว i -mers คือ เศษส่วนน้ำหนักของโมเลกุลที่มีหน่วยโครงสร้าง i หน่วย จะได้ความสัมพันธ์

$$W_i = \frac{iN_i}{N_a} \quad (2.16)$$

แทนเข้าไปในสมการจะได้

$$w_i = i(1 - p) \cdot p^{i-1} \quad (2.17)$$

จากสมการจะเป็นฟังก์ชันการกระจายโดยน้ำหนัก (Weight-distribution function) ของพอลิเมอร์เชนแบบขั้น จะบ่งบอกถึงปฏิกิริยาที่ดำเนินไปในเวลาต่างๆ คือ ที่ค่า p ต่างกัน จะได้พอลิเมอร์คิดเป็นน้ำหนัก โดยเมื่อนำค่า w_i กับ $\overline{DP}$ จะได้กราฟดังรูป



รูปที่ 2.12 การกระจายของพอลิเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลต่างๆคิดเป็นน้ำหนักเมื่อการดำเนินไปของ

ปฏิกิริยาต่างกัน โดยกราฟ เส้น 1, $p = 0.9600$; เส้น 2, $p = 0.9875$; เส้น 3, $p = 0.9950$; [11]

จากรูปที่ 2.12 กราฟจะมีลักษณะเหมือนการกระจายแบบจำนวน คือ เมื่อ p ต่ำ จะได้ พอลิเมอร์ที่มี $\overline{DP}$ ต่ำ คิดเป็นน้ำหนักได้มาก แต่พอค่า p สูงขึ้น โมเลกุลที่มี $\overline{DP}$ ต่ำจะลดลง น้ำหนักลดลงแต่โมเลกุลที่มี $\overline{DP}$ สูงจะมากขึ้นเมื่อคิดเป็นน้ำหนัก

2.1.7 การควบคุมน้ำหนักโมเลกุล [7]

การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลให้ได้ตามต้องการ จะช่วยในการเตรียมพอลิเมอร์ให้ได้คุณสมบัติตามต้องการ โดยการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลมีด้วยกันหลายวิธีเช่น

1. การหยุดปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชนแบบขั้นนั้นน้ำหนักโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นตามเวลา ยิ่งเวลานานเท่าใดน้ำหนักโมเลกุลยิ่งมาก ดังนั้นอาจทำได้โดยการทำให้เย็น เพื่อให้ปฏิกิริยาหยุดจะได้น้ำหนักโมเลกุล

ตามต้องการ แต่วิธีแบบนี้อาจไม่เสถียรเนื่องจากหากมีความร้อนเกิดขึ้น หมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุลยังสามารถทำปฏิกิริยาได้อาจทำปฏิกิริยาต่ออีก จึงควบคุมปฏิกิริยายาก

2. การผสมสารที่มีหมู่ฟังก์ชัน 1 หมู่ลงไป โดยสารดังกล่าวเมื่อเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ปลายหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลพอลิเมอร์แล้ว สามารถหยุดการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากไปเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำปฏิกิริยาให้เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อได้

3. การปรับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ทั้ง 2 โดยการให้ตัวหนึ่งมีปริมาณมากเกินไป เมื่อทำปฏิกิริยาไปจนถึงจุดหนึ่งมอนอเมอร์ตัวที่มีน้อยจะหมด ปฏิกิริยาจะหยุดลงจะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ

2.1.8 เทคนิคกระบวนการปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน [7]

ในกลไกของการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถจำแนกเทคนิคในการพอลิเมอร์ไรเซชัน ได้เป็น 4 เทคนิคด้วยกันคือ

1. พอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerization)

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ หรืออาจเรียกแบบบล็อก (Block) หรือแบบแมส (Mass) ส่วนประกอบจะมีเพียงมอนอเมอร์และตัวเริ่มเท่านั้น จึงเป็นกระบวนการที่ง่ายที่สุด และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสิ่งเจือปนผสมอยู่น้อย แต่เกิดปัญหาในเรื่องของในกระบวนการสังเคราะห์มีการถ่ายเทความร้อนสูง ดังนั้นกระบวนการนี้จึงเป็นที่นิยมใช้ในพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น เพราะเป็นปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนไม่สูง

ข้อดีของเทคนิคนี้ก็คือ ค่าใช้จ่ายสำหรับวัตถุดิบในการผลิตค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นและไม่ต้องการกำจัดตัวทำละลายออกจากพอลิเมอร์ ภายหลังจากพอลิเมอร์ไรเซชันเสร็จแล้ว

โดยในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ทำได้ 2 วิธี คือ

วิธีที่ 1 แบบไม่กวน

ประโยชน์ของการใช้กระบวนการนี้เช่นการเกิดการเร่งโดยอัตโนมัติทำให้ได้พอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงจึงค่อนข้างเหนียว และมีจุดหลอมตัวสูง สิ่งที่ต้องระวังในกระบวนการนี้คือ

ก) ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาต้องมีการระบายความร้อนที่ดี เพราะจะส่งผลให้พอลิเมอร์เดือดและเกิดฟองในแผ่นพอลิเมอร์ หากไม่มีการควบคุมที่ดี

ข) มอนอเมอร์ต้องมีการเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ทั้งหมด

ค) การหดตัวที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ไรเซชัน

โดยปัญหาดังกล่าวนั้นสามารถแก้ปัญหาได้โดยการเติมพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำเพื่อช่วยลดการเกิดแก๊สเดิมลงไปประมาณ 10-30 %

วิธีที่ 2 แบบกวน

พอลิเมอร์ที่ได้นั้นจะมีลักษณะเป็นของเหลวเมื่อยังอยู่ในเตาปฏิกรณ์ และถ้ามีการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ไม่ถึง 70% มอนอเมอร์จะต้องถูกแยกออกมาเพื่อผ่านกลับเข้าไปใหม่ โดยในกระบวนการนี้จะต้องมีการปั่นกวนตลอดเวลาซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดสมบูรณ์จะอยู่ในรูปของเหลวโดยจะถูกดูดออกไปเพื่อทำการปั่นให้เป็นเส้นใยต่อไป และสำหรับปฏิกิริยาที่มีการควบแน่นจะต้องมีการแยกน้ำออกไปด้วย ซึ่งมักใช้วิธีนี้กับพอลิเมอร์เซชันแบบควบแน่น เพราะมีความหนืดไม่สูง สามารถกวนหรือปั่นได้ตลอดเวลา

2. พอลิเมอร์เซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization)

พอลิเมอร์เซชันแบบสารละลาย กระบวนการนี้แก้ปัญหาพอลิเมอร์เซชันแบบบัตช์ ในการระบายความร้อนออกโดยตัวทำละลาย ดังนั้นจึงมีการเพิ่มตัวทำละลายเข้าไป จะทำให้ระบบเป็นสารละลายและมีความหนืดลดลง ทำให้การกวนและการปั่นกระทำได้ดีสะดวกกว่าพอลิเมอร์เซชันแบบบัตช์ และควบคุมการถ่ายเทความร้อนได้ง่าย แต่ข้อเสียของเทคนิคนี้คืออุณหภูมิ ของปฏิกิริยาต้องถูกจำกัดให้ต่ำกว่าจุดเดือดของตัวทำละลาย ซึ่งการจำกัดอุณหภูมิอาจส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้การกำจัดตัวทำละลายให้หมดจากพอลิเมอร์ที่เตรียมได้นั้นก็เป็นเรื่องที่ยุ่งยาก ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการผลิตเพิ่มขึ้น และการเลือกตัวทำละลายให้ไม่มีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นทำได้ยาก

3. พอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

พอลิเมอร์เซชันแบบแขวนลอย กระบวนการนี้มอนอเมอร์กระจายเป็นเนื้อผสมกับน้ำซึ่งใช้เป็นตัวทำละลาย โดยจะแตกเป็นเม็ดๆ กระจายทั่วไป ซึ่งพอลิเมอร์เซชันที่เกิดจากมอนอเมอร์เม็ดเล็กๆ จะทำให้ได้พอลิเมอร์เม็ดเล็กๆ เช่นกัน โดยมีตัวนำความร้อนของปฏิกิริยาคือน้ำ ในกระบวนการนี้มีกลศาสตร์คล้ายกับพอลิเมอร์เซชันแบบบัตช์เนื่องจากมีเพียงมอนอเมอร์ และตัวเริ่มเช่นกัน แต่กระบวนการจะเกิดได้เร็วกว่าอันเนื่องมาจากขนาดของมอนอเมอร์ที่เล็กมีขนาด 0.01-0.5 cm และมีการกระจายตัวทั่วบริเวณ และการใช้อิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) เช่น สบู หรือ ผงซักฟอก อิมัลซิไฟเออร์ ทำหน้าที่ลดความตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดภาวะอิมัลชัน จะรวมตัวเป็นไมเซลล์ (micelle) โครงสร้างโมเลกุลของอิมัลซิไฟเออร์ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนไม่มีสภาพขั้ว (หาง) และส่วนที่เป็นหมู่คาร์บอกซิเลตซึ่งมีสภาพขั้ว (หัว) ดังนั้นเมื่ออยู่ในน้ำโมเลกุลจะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำข้างในไมเซลล์ และหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอก มอนอเมอร์ที่ใส่ลงไปจะเข้าไปอยู่ภายในไมเซลล์ และบางส่วนกระจายอยู่ในน้ำ ตัวเริ่มที่อยู่ในน้ำเมื่อได้รับความร้อนจะแตกตัวเกิดเป็นแรดิคัล เมื่อแรดิคัลเคลื่อนที่เข้าสู่ไมเซลล์ก็จะเกิดพอลิเมอร์เซชันขึ้นในไมเซลล์ ปฏิกิริยาจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ จนกว่าแรดิคัลตัวอื่นจะเคลื่อนเข้าไปในไมเซลล์และทำให้พอลิเมอร์เซชันหยุดลง

4. พอลิเมอร์เซชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerization)

พอลิเมอร์โรเซชันแบบอิมัลชันเป็นกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ที่เกิดโดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชันแบบลูกโซ่ แรดิคัล โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายซึ่งคล้ายกับในกระบวนการแบบแขวนลอย แต่กลไกในการทำปฏิกิริยานั้นมีความแตกต่างกัน โดยมีข้อแตกต่างดังนี้

ก) ในกระบวนการพอลิเมอร์โรเซชันแบบอิมัลชันอนุภาคของมอนอเมอร์มีขนาด 0.05-0.5 micron ในขณะที่แบบแขวนลอยมีขนาดอนุภาค 0.01-0.5 cm ซึ่งใหญ่กว่า

ข) ตัวเริ่มที่ใช้ในการบวกรพอลิเมอร์โรเซชันแบบอิมัลชันจะต้องละลายในน้ำ แต่ในแบบแขวนลอยตัวเริ่มจะละลายในมอนอเมอร์

ค) ผลผลิตของกระบวนการพอลิเมอร์โรเซชันแบบอิมัลชันจะอยู่ในลักษณะลาเท็กซ์มีลักษณะขุ่นขาว คล้ายน้ำนม เนื่องจากอนุภาคของสารแขวนลอยกระจายในลักษณะสารแขวนลอยที่เสถียรไม่สามารถแยกโดยการกรองได้ แต่ในแบบแขวนลอยสามารถแยกสารแขวนลอยด้วยการกรองได้เนื่องจากขนาดของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า

เทคนิคนี้ไม่เหมาะจะใช้กับพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเหนียวติดกันเป็นก้อนได้ง่าย (Tacky polymer) เช่น อลาสโตเมอร์ (Elastomer) และข้อดีของเทคนิคนี้คือสามารถควบคุมการถ่ายเทความร้อนได้ง่ายเนื่องจากมีการใช้ตัวกลางของปฏิกิริยาในการถ่ายเทความร้อน

2.1.9 การใช้ประโยชน์ของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่ได้มีการสังเคราะห์หรือเกิดขึ้นมาตามธรรมชาตินั้นมีการนำมาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมในหลากหลายประเภทโดยจะเหมาะสมกับประเภทการใช้งานของอุตสาหกรรมนั้นหรือไม่ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมี และทางกายภาพที่ของพอลิเมอร์นั้น โดยสามารถจำแนกประเภทของพอลิเมอร์ที่มีการนำไปใช้ประโยชน์เป็น 4 ประเภทดังนี้

1. พลาสติก [10]

พลาสติก คือ สารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่ ที่มีช่วงของอุณหภูมิที่กว้างในการหลอมเหลวโดในการหลอมเหลว สถานะของแข็งไปเป็นหลอมเหลวนั้นจะไม่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมี โดยพลาสติกแบ่งเป็นประเภทย่อยออกไปเป็น 2 ประเภท คือ

1.1 เทอร์โมเซตติงพลาสติก [12]

เป็นพลาสติกที่ไม่สามารถทำให้หลอมเหลวได้ด้วยความร้อน จะคงรูปร่างถาวรด้วยการบ่มด้วยปฏิกิริยา หรือความร้อน เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสลายตัว หรือไหม้ได้ วัสดุชนิดนี้จึงไม่สามารถนำมารีไซเคิลได้

1.2 เทอร์โมพลาสติก [12]

เป็นพลาสติกที่สามารถทำให้หลอมเหลวหรือเปลี่ยนรูปร่างได้ด้วยความร้อน และแข็งตัวเมื่อทำให้เย็น พลาสติกชนิดนี้จึงสามารถรีไซเคิลได้ โดยที่สมบัติทางเคมีไม่มีการเปลี่ยนแปลง

2. ยาง

ยาง หรืออีลาสโตเมอร์ เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถยืดหยุ่นได้สูง มีความทนต่อแรงดึง และมีคามอดูลัสต่ำ โดยปกติยางจะเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง

3. เรซิน

เรซิน มีความหมายที่กว้าง อาจหมายถึงพลาสติก เช่น พลาสติกเรซิน หรืออาจเรียกว่า เรซินอย่างเดียว ซึ่งอยู่ได้ทั้งสถานะของแข็ง (เม็ดพลาสติก) หรือสถานะของเหลว ซึ่งในบางกลุ่มคำว่าเรซินอาจใช้กับโพลิเมอร์ที่มีสถานะเป็นของเหลว เช่น พอลิเอสเทอร์ อะคริลิเรซิน เป็นต้น ซึ่งนำมาใช้ทำที่ทับกระดาษ หรือใช้ผสมกับใยแก้วทำกันชน เป็นต้น พลาสติกเหล่านี้จะมีความแข็งแรงสูง ทนต่อแรงกระแทกได้ดี เมื่อไม่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้อีกเมื่อแข็งตัวและฟอร์มเป็นรูปร่างแล้ว

4. ไฟเบอร์ [10]

ไฟเบอร์ คือ สารที่เกิดจากการสังเคราะห์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยโมเลกุลจะมีสัดส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง ขั้นต่ำที่สุด 100.1 โดยไฟเบอร์สามารถแบ่งย่อยได้เป็น 3 ชนิด คือ

4.1 ไฟเบอร์จากธรรมชาติ คือ ไฟเบอร์ที่ได้มาจากวัสดุธรรมชาติ

4.2 ไฟเบอร์กึ่งสังเคราะห์ คือ ไฟเบอร์ที่ผลิตมาจากการปรับปรุงวัสดุที่ได้จากธรรมชาติ

4.3 ไฟเบอร์ที่สังเคราะห์ คือ ไฟเบอร์ที่ผลิตมาจากการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ

2.2 พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastic) [13]

พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ พลาสติกที่ถูกออกแบบมาเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีภายใต้สภาวะแวดล้อมที่กำหนดไว้โดยเฉพาะ ก่อให้เกิดการสูญเสียสมบัติบางประการที่สามารถวัดได้โดยวิธีการทดสอบมาตรฐานที่เหมาะสมสำหรับพลาสติก และการใช้งานในช่วงเวลาหนึ่ง สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

1. พอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติไม่ว่าจะเป็นพืช หรือสัตว์ หรือจุลินทรีย์ รวมทั้งอนุพันธ์ของพอลิเมอร์ชีวภาพเหล่านี้ เช่น ยาง แป้ง เซลลูโลส ไคติน ไคโตซาน เคซีน และวุ้น โดยมากอยู่ในจำพวกโปรตีน และพอลิแซคคาไรด์ ซึ่งพอลิเมอร์ประเภทนี้ชอบความชื้น

2. พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชีวภาพ

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการสังเคราะห์มอนอเมอร์ชีวภาพ เช่น พอลิแลคติกแอซิด จากกรดแลคติกที่ได้จากแป้ง พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิคาโพรแลคโตน เป็นต้น พอลิเมอร์ดังกล่าวนี้มีสมบัติที่ดีกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ เช่น แป้ง และเมื่อนำไปผสมกับแป้งจะทำให้สมบัติทางกลที่ดี และมีความสามารถต้านทานความชื้นที่ดีขึ้น

3. พอลิเมอร์ที่สร้างจากจุลินทรีย์หรือแบคทีเรีย

พอลิเมอร์ที่ได้จากจุลินทรีย์หรือแบคทีเรียที่ผ่านการตัดแต่งพันธุกรรมเช่น เซลลูโลสจากแบคทีเรียและพอลิไฮดรอกซีบิวทิเรต ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานและแหล่งคาร์บอนของแบคทีเรีย

2.2.1. ประโยชน์ของพลาสติกที่ย่อยสลายได้ [2]

พลาสติกที่ย่อยสลายได้ถูกนำมาใช้งานในหลายๆ ด้านดังต่อไปนี้

1. การใช้งานทางการแพทย์ พลาสติกย่อยสลายได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการผลิตวัสดุทางการแพทย์ เช่น ผิวน้ำเทียม ยาที่ถูกออกแบบมาให้สามารถควบคุมการปลดปล่อยตัวยาอย่างช้าๆ ภายในร่างกายในช่วงระยะเวลาหนึ่ง หรือไหมละลาย อุปกรณ์ประเถศกรู และแผ่นตามกระดูกที่ได้รับการผ่าตัดและฝังอยู่ในร่างกายที่สามารถย่อยสลายได้เองภายหลังจากการทำหน้าที่ตามที่ได้รับการออกแบบไว้แล้วเสร็จสิ้น
2. สารเคลือบกระดาษ หรือโฟม มีการนำพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพมาใช้งานเป็นสารเคลือบกระดาษสำหรับห่อแอมเบอร์เกอร์ หรือถ้วยน้ำชนิดใช้แล้วทิ้ง
3. फिल्मคลุมดิน และวัสดุสำหรับการเกษตร फिल्मคลุมดินสำหรับการเกษตรเป็นอุปกรณ์ทางการเกษตรที่สำคัญในการเพาะปลูกพืชชนิด เช่น มะเขือเทศ ซึ่งแผ่นฟิล์มจะช่วยป้องกันการเติบโตของวัชพืช และรักษาความชื้นในดิน
4. ถังพลาสติกและฟิล์มพลาสติกสำหรับการใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ได้รับความนิยมในการใช้งานมาก ส่งผลให้มีสัดส่วนอยู่ในขยะในปริมาณสูงและยังไม่ได้ได้รับความนิยมนำกลับมารีไซเคิล เนื่องจากมีความยุ่งยากในขั้นตอนการคัดแยกและทำความสะอาด รวมถึงมีค่าใช้จ่ายในการขนส่งสูงทำให้ไม่คุ้มค่าทางเศรษฐกิจ พลาสติกย่อยสลายได้จึงเป็นพลาสติกที่มีศักยภาพในการนำมาใช้แทนพลาสติกทั่วไปเพื่อผลิตเป็นถังและฟิล์ม
5. ฟิล์ม และถังสำหรับใส่ขยะเศษอาหาร ฟิล์มและถังพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพสำหรับใส่ขยะเศษอาหาร เหมาะสำหรับสถานที่ที่มีระบบการกำจัดขยะอินทรีย์ด้วยวิธีการคอมโพสท์ เนื่องจากสามารถกำจัดโดยการนำมาทำคอมโพสท์พร้อมขยะอินทรีย์อื่นๆ ทำให้เกิดความสะอาดไม่ต้องแยกทิ้ง

6. บรรจุภัณฑ์เพื่อการบริโภค พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเพื่อใช้ในงานด้านบรรจุภัณฑ์ซึ่งใช้บรรจุภัณฑ์ซึ่งใช้บรรจุภัณฑ์อาหารที่ผลิตจากพลาสติกทั่วไปมักไม่ได้รับความนิยมมากนักเนื่องจากมีการปนเปื้อนสูง การนำพลาสติกย่อยสลายได้มาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร เช่น ถาดย่อยสลายได้สำหรับอาหารสำเร็จรูปและอาหารจานด่วน จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการลดปัญหาด้านการจัดการขยะบรรจุภัณฑ์ลงได้

7. โฟมเม็ดก้นกระแทก (Loose fill) โดยทั่วไปผลิตจากโพลิสไตรีน (PS) เพื่อใช้ประโยชน์ในด้านการขนส่งสินค้า มีข้อดีคือ มีความยืดหยุ่นสามารถป้องกันสินค้าจากแรงกระแทกระหว่างการเคลื่อนย้ายและขนส่งได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังมีน้ำหนักเบาทำให้การขนส่งสินค้าเป็นไปได้อย่างสะดวกและประหยัดเชื้อเพลิง แต่ปัญหาคือ โพลิสไตรีนเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ยากและใช้เนื้อที่ในการจัดเก็บเพื่อการกำจัดสูง การผลิตด้วยพลาสติกย่อยสลายได้ทำให้ง่ายต่อการใช้งานและสะดวกในการกำจัดเมื่อสิ้นสุดการใช้งานแล้ว

2.2.2. กลไกการย่อยสลายของพลาสติก

พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพมีกลไกในการย่อยสลายแบ่งได้เป็น 5 กลไกด้วยกันคือ

1. การย่อยสลายทางชีวภาพโดยแสง (photodegradable) [2]

การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพลาสติกหรือสังเคราะห์โพลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน หรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรงแตกหักง่ายภายใต้รังสียูวี (UV) เช่น หมู่คีโตน (ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นฟรีเรดิคัล (free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโพลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่

2. การย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative degradation) [2,8]

การย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาที่มีออกซิเจนในบรรยากาศเข้าร่วมโดยมีความร้อน แสงยูวี หรือแรงเชิงกล เป็นปัจจัยทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide, ROOH) โดยแสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวเป็นฟรีเรดิคัล คือ RO^* กับ *OH ที่ไม่เสถียร และเข้าทำปฏิกิริยาต่อพันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโพลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว

3. การย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากการทำงานของจุลินทรีย์ (Biodegradation) [2]

การย่อยสลายของโพลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายโพลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบใช้ endo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโพลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบและแบบ exo-enzyme หรือเอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะทีละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโพลิเมอร์ เมื่อโพลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์

เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือพลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (Mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass)

4. การย่อยสลายทางชีวภาพโดยทางกล (Mechanical Degradation) [8]

การย่อยสลายที่เกิดจากแรงภายนอกกระทำต่อชิ้นงาน ทำให้ชิ้นงานแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ อาจมีการแตกสลายจากสายโซ่พอลิเมอร์ และทำให้โครงสร้างทางเคมีเปลี่ยนแปลง

5. การย่อยสลายทางชีวภาพโดยการผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic Degradation) [14]

กระบวนการไฮโดรไลซิส หมายถึง ปฏิกิริยาระหว่างสาร (เกลือ) กับน้ำ ไฮโดรไลซิสของเกลือจึงหมายถึงปฏิกิริยาระหว่างเกลือกับน้ำ โดยที่เกลือเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ เมื่อเกลือละลายในน้ำเกลือจะแตกตัวออกเป็นไอออนบวกและไอออนลบทั้งหมด ดังนั้นสมบัติของสารละลายของเกลือจึงขึ้นอยู่กับไอออนบวกและไอออนลบในสารละลายนั้น ไอออนบวกบางตัวสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับน้ำและให้ H^+ หรือ OH^- ได้ ปฏิกิริยานี้จึงเรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ถ้าไอออนบวกของเกลือเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะทำให้สารละลายแสดงสมบัติความเป็นเบส และถ้าไอออนบวกของเกลือเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จะทำให้สารละลายแสดงสมบัติความเป็นกรด โดยในงานทดลองที่ใช้อ้างอิงในงานวิจัยนี้เป็นการใช้กระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเบส โดยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเบสนี้จะเกิดขึ้นได้จาก

1. เกลือที่เกิดจากการด่อนกับเบสแก่ เกลือประเภทนี้เมื่อละลายน้ำจะได้ไอออนลบที่มาจากกรดอ่อนที่มีสมบัติคู่เบสที่แรง ไอออนลบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำได้ OH^- ไอออนทำให้สารละลายแสดงความเป็นเบส ตัวอย่างเช่น $NaClO$ เมื่อละลายน้ำจะได้ Na^+ และ ClO^- ดังนี้



ClO^- จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยรับโปรตอนจากน้ำได้เป็น $HClO$ และ OH^- ตามสมการ



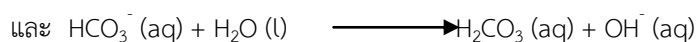
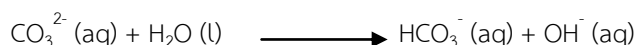
สำหรับ $Na^+ (aq)$ ไอออน ซึ่งมาจากเบสแก่ $NaOH$ ไม่เกิดการไฮโดรไลซิส ดังนั้นสารละลายที่เกิดจากการละลายของเกลือ $NaClO$ ในน้ำแล้วเกิดการไฮโดรไลซิสของ $ClO^- (aq)$ จะได้ OH^- ไอออน จึงแสดงสมบัติเป็นเบส pH ของสารละลายมีค่ามากกว่า 7

2. การไฮโดรไลซิสของไอออนลบของเกลือที่เกิดจากการดพอลิโปรติกไอออนลบของเกลือที่เกิดจากการดพอลิโปรติก เช่น CO_3^{2-} , PO_4^{3-} สามารถเกิดปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสได้หลายขั้น เนื่องจากสามารถรับ H^+ จาก H_2O ได้มากกว่า 1 โปรตอน เช่น ปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสของเกลือ $Na_2CO_3(s)$ เมื่อเกลือ $Na_2CO_3(s)$ ละลายน้ำจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้หมด คือ



Na^+ ไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเนื่องจากเบสแก่ NaOH

$\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$ เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ 2 ขั้นตอน ดังนี้



จะได้ OH^- ไอออน จึงแสดงสมบัติเป็นเบส pH ของสารละลายมีค่ามากกว่า 7

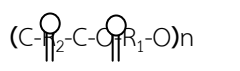
ในงานวิจัยนี้ได้สนใจกระบวนการย่อยสลายด้วยวิธีไฮโดรไลซิสซึ่งเป็นอีกหนึ่งกลไกของกระบวนการย่อยสลายเนื่องจากข้อจำกัดในด้านของระยะเวลาที่ใช้ในการทดลองซึ่งมีอยู่จำกัด จากการศึกษากระบวนการย่อยสลายพบว่ากลไกดังกล่าวใช้ระยะเวลาในการทดลองน้อยที่สุด โดยใช้ระยะเวลาเพียง 50 วัน ในการศึกษาการย่อยสลายด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสด้วยเบส ที่ค่า pH 7.2 และ 11.5 โดยจะใช้เกลือเบส Na_2HPO_4 เป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และ NaOH เป็นตัวสารละลายบัฟเฟอร์

2.3 พอลิเอสเทอร์ (Polyester) [4]

พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของเอสเทอร์ในสายโซ่หลักโครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์มีความหลากหลายทางเคมีสูง ทำให้พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิเมอร์ที่ครอบคลุมการใช้งานในทุกด้าน ทั้งด้านเภสัชกรรม เคมีการเกษตร กาวและสารเคลือบผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องสำอาง สารหล่อลื่น เส้นใย และวัสดุสำหรับเทคโนโลยีขั้นสูงต่างๆ พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิเมอร์กลุ่มแรกที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Condensation polymerization ซึ่งถูกศึกษาโดย Carother ในทศวรรษ 1930

โดยพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ ปฏิกิริยา Esterification เป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ (Reversible reaction) ด้วยเหตุนี้ตามทฤษฎีพอลิเอสเทอร์จึงสามารถถูกย่อยสลายโดยน้ำได้ เนื่องจากมีพันธะเอสเทอร์อยู่ในสายโซ่หลัก แต่ในทางปฏิบัติ Aromatic polyester ที่ใช้งานทั่วไป ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เนื่องจากวง Aromatic ในสายโซ่หลักมีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของน้ำไม่สามารถเข้าถึงพันธะเอสเทอร์ได้ อย่างไรก็ตามหากเป็น Aliphatic polyester ซึ่งส่วน Methylene units ระหว่างพันธะเอสเทอร์มีจำนวนคาร์บอนไม่สูงมากนัก และมีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) จึงสามารถย่อยสลายตามธรรมชาติได้

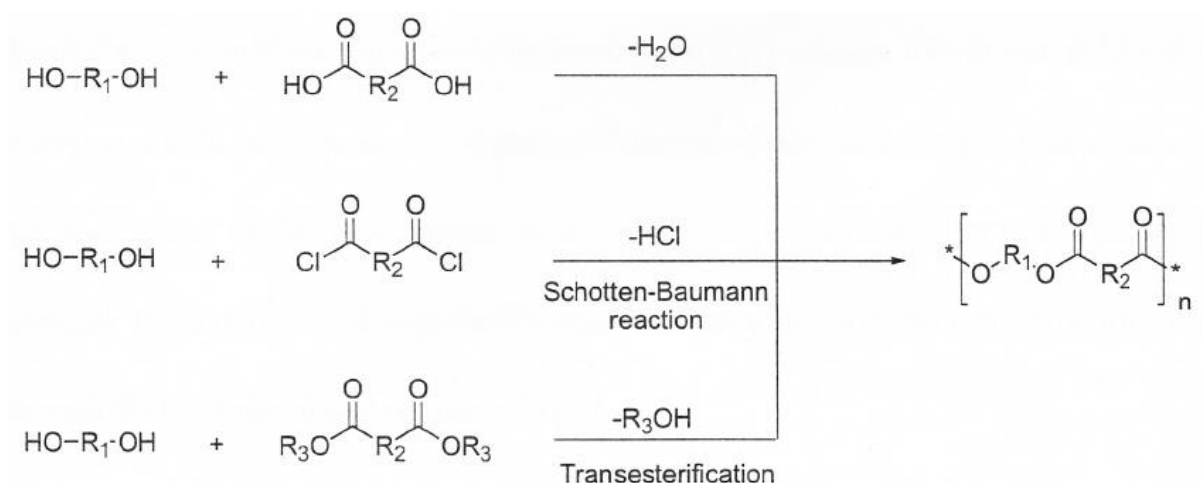
2.3.1. โครงสร้างทั่วไปของพอลิเอสเทอร์



ความแตกต่างของชนิดของพอลิเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของสายโซ่ว่าเป็น Aromatic หรือ Aliphatic ในตำแหน่ง R_2

2.3.2. ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ของพอลิเอสเทอร์ [4]

พอลิเอสเทอร์โดยทั่วไปแล้วถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี stepwise polymerization หรือ Condensation polymerization ของมอนอเมอร์ Difunction ชนิด AB เช่น Hydroxyl acid หรือ มอนอเมอร์ชนิด AA และ BB ปฏิกิริยา polymerization ดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาระหว่าง Diacids กับ Diols หรือ Diacid chlorides กับ Diols และ Diesters กับ Diols ซึ่งจะได้ Byproduct ซึ่งมีขนาดเล็กๆ เช่น น้ำ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือแอลกอฮอล์



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยกระบวนการ Stepwise polycondensation

Carothers ได้ศึกษากระบวนการ Polycondensation ของพอลิเอสเทอร์กับพอลิแอมไนด์อย่างละเอียด รวมทั้งได้เสนอสมการของ Carothers ซึ่งได้กล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่าง Degree of polymerization และ Conversion สมการที่ 2.7

จากสมการนี้พบว่าพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเกิดขึ้นเมื่อ Conversion ที่มีค่าสูงๆ เท่านั้น (>98-99%) ทำให้สารตั้งต้นทั้งสองในปฏิกิริยา Polycondensation ต้องมีความบริสุทธิ์สูงและมีปริมาณ Stoichiometric ที่ถูกต้องแม่นยำ ซึ่งเป็นไปได้ยากในทางปฏิบัติ ยิ่งไปกว่านั้นการกำจัด Byproduct ที่เกิดขึ้นเป็นเรื่องจำเป็นอย่างยิ่ง เพื่อให้ได้ค่า Conversion ที่มีค่าสูงที่สุด จึงต้องทำโดยใช้ความร้อนและเวลาในการทำปฏิกิริยาสูง

2.3.3 ประเภทของพอลิเอสเทอร์

โดยจำแนกตามส่วนประกอบ แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ Aromatic polyester และ Aliphatic polyester ดังนี้

1. Aromatic polyester เกิดจาก Aromatic diacids กับ Diol แล้วได้พอลิเอสเทอร์ที่มีวง Aromatic อยู่ภายในโครงสร้าง ซึ่ง Aromatic เป็นวงที่มีความเสถียรมาก เนื่องจากวง Aromatic นั้นมีลักษณะแบน จึงสามารถทับซ้อนกันได้ และจะก่อให้เกิดแรงแวนเดอร์วาลส์ยึดเหนี่ยวระหว่างวง Aromatic ที่ทับซ้อนกัน ทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงมากขึ้น และวง Aromatic ยังมีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) อีก ตัวอย่างเช่น Adipic acid กับ Ethylene glycol (ซึ่งได้มาจาก Ethylene oxide กับน้ำ) ซึ่งรู้จักกันดีในชื่อว่า PET หรือ Polyethylene terephthalate [15]ซึ่งมีคุณสมบัติหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 265 °C ทนความร้อน ความชื้นและสารเคมีได้ดี จึงนิยมนำมาทำขวดพลาสติก [16]

2. Aliphatic polyester เกิดจาก Aliphatic diacids กับ Diol แล้วได้พอลิเอสเทอร์ที่มีสายยาวซึ่งไม่ค่อยเสถียร เนื่องจากไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่เหมือน Aromatic polyester ตัวอย่างเช่น Poly(ethylene adipate) [17]จึงมีข้อดีคือ มีคุณสมบัติที่จุลินทรีย์จะย่อยได้ และที่ย่อยได้นั้นก็เพราะ หมู่เอสเทอร์เป็นหมู่ที่ไม่เสถียร และมีจำนวนคาร์บอนไม่สูงมากนัก เชื้อจุลินทรีย์จึงกินได้ก็จะเกิดเชื้อราขึ้นแล้วค่อยๆ แตกตัวออกไปที่สภาวะพอเหมาะ โดยนิยมนำไปฝังดิน แต่เนื่องจากจุลินทรีย์จะไม่สามารถกิน PET เนื่องจากเป็น Aromatic polyester จึงทำให้ PET จะย่อยสลายใช้เวลายาวนานตามธรรมชาติ และการจะให้สลายไปเป็น โมเลกุลนั้นแทบเป็นไปไม่ได้เลย เพราะฉะนั้นจะต้องใช้พอลิเอสเทอร์ชนิดที่จุลินทรีย์กินได้ นั่นก็คือชนิด Aliphatic polyester [18]

แหล่งที่มาของ Aliphatic polyester [18]

1. Petroleum resources เป็นสารที่ได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม สามารถทำ Aliphatic polyester เหล่านี้ด้วยการใช้ Diacids มาทำปฏิกิริยากับ Diols เมื่อทำปฏิกิริยากันจะได้โมเลกุลเป็นเอสเทอร์เกิดขึ้น เป็นโครงสร้างเส้นตรง เช่น PBS และ PBSA ที่เป็นชื่อเรียกทางการค้า

2. Bioresource (renewable resources) เป็นสิ่งที่มาจากธรรมชาติ อย่างแป้งของอ้อยมันสำปะหลัง โดยมีกระบวนการคือ

เริ่มจากแป้งหรือ Cellulose ย่อยให้ได้น้ำตาลและนำไปหมักต่อจนมีกลิ่นเปรี้ยวด้วยเชื้อ โดยน้ำตาลจะถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดนม (Lactic Acid) นำมาทำปฏิกิริยากับ Diol ก็จะได้ polylactic acid (PLA) ที่เป็น Aliphatic polyester ซึ่งในปัจจุบันสามารถทำได้ในระดับอุตสาหกรรม

การประสบความสำเร็จในการเปลี่ยน Lactic acid ให้ได้ Polylactic acid เป็นจุดเริ่มต้นของการทำ Aliphatic polyester ที่เกิดการย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ เมื่อนำไปฝังในดิน โดยวิธีนี้จะไม่ทำให้เกิดมลภาวะและการทับถมของขยะพลาสติก

เมื่อปี ค.ศ. 2004 กลุ่มวิจัยจาก National Renewable Energy Laboratory (NREL) ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้ทำการศึกษาศักยภาพของสารเคมี ที่ได้มาจากชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส จำนวน 300 รายการ

และกลั่นกรองคัดเลือกออกมาเป็นสารเคมี 12 รายการ ที่ถือได้ว่าเป็น Building Blocks ที่สามารถนำไปต่อยอดเพื่อพัฒนาเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่ม และเป็นวัสดุได้ต่อไป [19]

3. Industrial biotechnology เป็นสิ่งที่ได้มาจากเชื้อบางอย่างที่เมื่อผ่าเชื้อออกมาดูจะพบว่ามีแกนของพลาสติกอยู่ในตัวของมัน นั่นคือ PHA จากเดิมที่เคยหมักน้ำตาลเป็นกรดนม แต่คราวนี้จากน้ำตาลเป็น PHA (Polyhydroxy alkanate) ด้วยกระบวนการที่เรียกว่า Biotechnolog ซึ่งในปัจจุบันที่สามารถทำได้ในระดับ Industrial biotechnology ซึ่ง PHA เหล่านี้ก็เป็น Diphatic polyester เช่นเดียวกัน

2.3.4 พอลิเอสเทอร์จาก Diacids monomer [4]

พอลิเอสเทอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Polycondensation ระหว่าง Diacids กับ Diols ซึ่งมีหลากหลายชนิด ส่งผลให้สมบัติของพอลิเอสเทอร์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามต้องการขึ้นอยู่กับชนิดและสมบัติของสารตั้งต้นทั้งสอง [20] โดย Diacids ชนิดต่างๆ ซึ่งถูกใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ทั้งในทางอุตสาหกรรมและในระดับห้องปฏิบัติการ ในการทดลองต้องการ Diacids ที่สังเคราะห์มาแล้วสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และมีขนาดน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงเลือกใช้ succinic acid และ Sebacic acid ซึ่งมีจำนวนอะตอมคาร์บอนที่สูง เมื่อสังเคราะห์ออกมาจะได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว

2.3.5 พอลิเอสเทอร์จาก Diols

Diacids และ Diols ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นต้องเป็นมอนอเมอร์ที่ได้จาก Renewable resource เช่น จากพืชหรือชีวมวล โดย Diol ที่นักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจอย่างมากคือ 1,4-butanediol ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์ Poly(butylenes succinate) (PBS) โดยเน้นที่การศึกษาการพัฒนาคุณสมบัติทางกลของพอลิเมอร์โดยไม่สูญเสียสมบัติการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติไป

เมื่อเปรียบเทียบพอลิเอสเทอร์จาก 1,4-butanediol กับพอลิเอสเทอร์อีกชนิดหนึ่งซึ่งสังเคราะห์จาก 1,3-propanediol (PDO) นั้น พอลิเอสเทอร์ชนิดที่สองมีสมบัติที่น่าสนใจมากกว่าโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อพิจารณาสมบัติการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ เนื่องจากพอลิเอสเทอร์จาก PDO นั้นสายโซ่หลักประกอบไปด้วย Methylene units ซึ่งมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคี่ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ Odd-Even effects

ในช่วงแรกนั้นการผลิต 1,3-propanediol (PDO) มีข้อจำกัดมากทั้งในด้านปริมาณ วิธีการผลิตและคุณภาพของสารที่ได้ เนื่องจากการสังเคราะห์ทางเคมีของ 1,3-propanediol จากวัตถุดิบ เช่น Acrolein หรือ Ethylene oxide จึงทำให้ 1,3-propanediol มีราคาสูงและไม่คุ้มค่าในการนำมาสังเคราะห์เป็นไบโอพอลิเอสเทอร์ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้จริงได้ ซึ่งข้อจำกัดเหล่านี้ได้หมดไปในปัจจุบัน เมื่อมีการพัฒนากระบวนการที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์และผลิต 1,3-propanediol ในราคาที่ต่ำลง โดยสามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบธรรมชาติและชีวมวลที่หลากหลาย เช่นจากการหมักน้ำตาลข้าวโพดโดยเชื้อ E. Coli ของบริษัท Dupont Tate & Lyle bioproducts โดยสามารถผลิตได้ถึง 120,000 ตันในปี 2007 หรือจากกระบวนการหมักน้ำตาลโดยเชื้อ *Saccharomyces cerevisiae* ซึ่งเปลี่ยนน้ำตาล

เป็นไกลเซอร์อลและเชื้อ *Clostridium acetobutylicum* [21]เปลี่ยนไกลเซอร์อลเป็น PDO ซึ่งกระบวนการการเปลี่ยนไกลเซอร์อลเป็น PDO นั้นสามารถใช้เชื้อจุลินทรีย์หลายชนิด เช่น เชื้อ *Clostridium Butylicum* และ *Klebsiella Pneumoniae* [22]โดยวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต PDO สามารถเป็นไกลเซอร์อลจากน้ำตาลหรือไกลเซอร์อลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

อย่างไรก็ตาม Aliphatic polyester ที่สังเคราะห์จาก PDO นั้นมีคุณสมบัติทางกล และทางความร้อนด้อยกว่า Aromatic polyester ที่สังเคราะห์ได้จาก PDO เช่น Polytrimethylene terephthalate (PTT) โดยเฉพาะความแข็งแรง และจุดหลอมเหลวที่ต่ำ เนื่องจากสายโซ่หลักแบบเส้นตรงนั้นไม่สามารถเรียงตัวแบบผลึกได้ ต่างกับ Aromatic polyester ซึ่งแข็งแรงกว่าเนื่องจากการเรียงตัวซ้อนกันของ Aromatic ring ซึ่งเป็นส่วนประกอบของสายโซ่หลัก เพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ชนิดนี้นักวิจัยได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้น้ำหนักโมเลกุลสูง แต่กลับส่งผลให้ความสามารถในการย่อยสลายตามธรรมชาติด้อยลง การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ PDO ร่วมกับ Diacids โดยผสมมอนอเมอร์ชนิดอื่น เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการปรับปรุงคุณสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ [23] วิธีการทางเคมีอีกวิธีหนึ่งที่สามารถเพิ่มคุณสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ การเพิ่มพันธะแบบร่างแห (Crosslink) เข้าไปในโครงสร้างของพอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าอุณหภูมิ T_g , T_m และคุณสมบัติการเป็นโครงสร้างแบบผลึก ซึ่งคุณสมบัติทางกายภาพเหล่านี้มีผลอย่างมากต่อความสามารถในการย่อยสลายโดยธรรมชาติ แต่ทำให้ค่า Tensile strength, Impact strength และ Modulus of elasticity ของพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้น ซึ่งเพิ่มความเป็นไปได้ในการนำไปใช้พอลิเมอร์ไปประยุกต์ใช้จริง

2.3.6 การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ (Degradation of polyester)

ดังที่กล่าวมาข้างต้น ในทางทฤษฎีพอลิเอสเทอร์สามารถถูกย่อยสลายทางชีวภาพได้ เนื่องจากมีพันธะเอสเทอร์อยู่ในสายโซ่จะถูกไฮโดรไลส์ (Hydrolysed) ซึ่งในทางปฏิบัติ Aliphatic polyester เท่านั้นที่สามารถย่อยสลายได้ โดยใน ส่วน Methylene units ระหว่างพันธะเอสเทอร์มีความยาวไม่มากนักจึงสามารถย่อยสลายพอลิเมอร์ชนิดนี้โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพันธะเอสเทอร์ หรือเอนไซม์ได้ ซึ่งในสภาพแวดล้อมตามธรรมชาตินั้นมักเกิดสองอย่างร่วมกัน คือ การย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ (Microbial degradation) เกิดจากเอนไซม์ไลเปส ในขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมักถูกเร่งโดยกรดหรือเบสดังรูป ซึ่งการขาดออกของสายโซ่พอลิเมอร์นี้ทำให้เกิดหมู่ Carboxylic acid ขึ้นที่ปลายของพอลิเมอร์ ทำให้ความเป็นกรดของระบบเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน (Autocatalysis reaction)

เนื่องจากการย่อยสลายของพลาสติกในธรรมชาติโดยเชื้อจุลินทรีย์นั้นจะเกิดขึ้นจากเอนไซม์ซึ่งถูกปล่อยจากจุลินทรีย์ และสามารถผ่านไปยังพลาสติกได้โดยตัวกลางที่เป็นน้ำ และเอนไซม์จะทำการย่อยสลายสายโซ่พอลิเมอร์ให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลงสามารถแพร่เข้าสู่เซลล์ของจุลินทรีย์เพื่อทำการย่อยต่อไป

จากกลไกดังกล่าวทำให้ Aromatic polyester เช่น Polyethylene terephthalate (PET) และ Polybutylene terephthalate (PBT) ซึ่งเป็นพอลิเอสเทอร์หลักทางการค้าไม่สามารถย่อยสลายได้ตามกระบวนการทางธรรมชาติ

เนื่องจากมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ไม่เปียกน้ำ และไม่ยอมให้น้ำผ่าน ทำให้เอนไซม์จากจุลินทรีย์ไม่สามารถเข้าถึงพันธะเอสเทอร์ได้

2.4 การทดสอบคุณสมบัติของพอลิเมอร์ [9,24]

2.4.1 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

Differential scanning calorimetry (DSC)/Differential thermal analysis (DTA)

DTA และ DSC เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาปริมาณความร้อน และการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ แต่ DSC เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมมากกว่า ทั้ง DTA และ DSC มีหลักการทำงานเหมือนกัน คือ สารตัวอย่าง และสารอ้างอิงที่เนื่องต่อการเกิดปฏิกิริยาที่บรรจุในถ้วยอะลูมิเนียมขนาดเล็ก (ทองแดงหรือแกรไฟต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส) จะถูกให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในตัวอย่างจะถูกตรวจวัด และแปลผล

ขนาดของตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์อยู่ในช่วง 0.5-1.0 มิลลิกรัม ถึงแม้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ข้อมูลที่คล้ายกัน แต่มีข้อแตกต่างที่สำคัญคือ ในเทคนิค DTA สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนจากแหล่งพลังงานที่เดียวกัน และความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ระหว่างสารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกบันทึกเมื่อเริ่มให้ความร้อน ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างต่ำกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน (Endothermic) แต่ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างสูงกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน (Exothermic) สำหรับเทคนิค DSC สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนจากแหล่งพลังงานสองแหล่งที่แยกกัน ค่าพลังงานความร้อน (dQ/dt) ที่ใช้ในการรักษาอุณหภูมิของตัวอย่าง และสารอ้างอิงให้เท่ากันจะถูกบันทึกไว้

2.4.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมี

1. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (NMR spectroscopy) มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบ โดยการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุกับนิวเคลียสที่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆในโมเลกุล ขณะวางอยู่ในสนามแม่เหล็ก นิวเคลียสเหล่านี้มีสมบัติทางสนามแม่เหล็กต่างกัน เนื่องจากมีสถานะแวดล้อมทางเคมีต่างกัน แต่มีข้อจำกัดว่านิวเคลียสที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กได้ต้องมีเลขสปินคว้นัม (Spin quantum number, $I > 0$) มากกว่าศูนย์

ดังนั้นเมื่อนำสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างเข้าเครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์จะได้สเปกตรัมซึ่งเป็นผลของการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่ต่างๆ ผลของ NMR สเปกตรัมจะบอกได้ว่านิวเคลียสที่ถูกดูดกลืนพลังงานนั้นมีสถานะแวดล้อมทางเคมีอย่างไร หรืออีกนัยหนึ่งนิวเคลียสนั้นๆอยู่ที่ตำแหน่งใดในโมเลกุล รวมทั้งสามารถบอกจำนวนนิวเคลียสที่อยู่ในตำแหน่งได้ด้วย จากการที่ NMR สเปกตรัมสามารถบอกจำนวนนิวเคลียสที่อยู่ในตำแหน่งต่างๆได้นั้น

ทำให้สามารถใช้ NMR สเปกโตรมิเตอร์หาปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ในสารผสมใดๆโดยการหาพื้นที่ใต้กราฟของนิวเคลียสนั้นๆ กับสารละลายมาตรฐานภายใน (Internal standard) ที่เหมาะสมได้

2. Gel permeation chromatography (GPC)

เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อศึกษาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์หรืออาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Size exclusion chromatography เป็นวิธีการแยกโดยอาศัยขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ การแยกเกิดขึ้นในคอลัมน์โครมาโตกราฟีที่บรรจุเม็ด (Bead) ของแข็งที่มีรูพรุนหรือเจล (Gel) ฅดยทั่วไปมักใช้เม็ดพอลิสไตรีนที่ผ่านการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลและมีรูพรุนหรือแก้วที่เป็นรูพรุน

ตัวอย่างของสารละลายพอลิเมอร์เจองานจะถูกใส่ลงไปในคอลัมน์และจะตามลำดับ ขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนได้จะผ่านคอลัมน์ออกมาก่อนเป็นอันดับแรก ส่วนโมเลกุลขนาดเล็กจะติดอยู่ในรูพรุนของเจลและใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นานกว่า และจะถูกชะออกมาภายหลัง

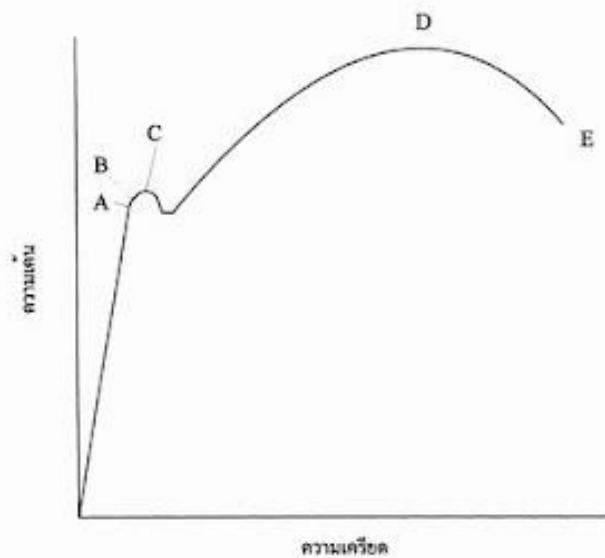
3. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) [25]

เป็นอีกหนึ่งเทคนิคทางด้าน Infrared spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด เทคนิค FT-IR นี้ มีความไว ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ โดยจะใช้การกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นต่างๆกัน ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปแบบสเปกตรัม เมื่อนำผลที่ได้ไปเทียบกับสเปกตรัมของสารอ้างอิงจะสามารถทราบได้ว่ามีสารชนิดใดบ้างอยู่ในตัวอย่าง

2.4.3 การทดสอบสมบัติทางกล

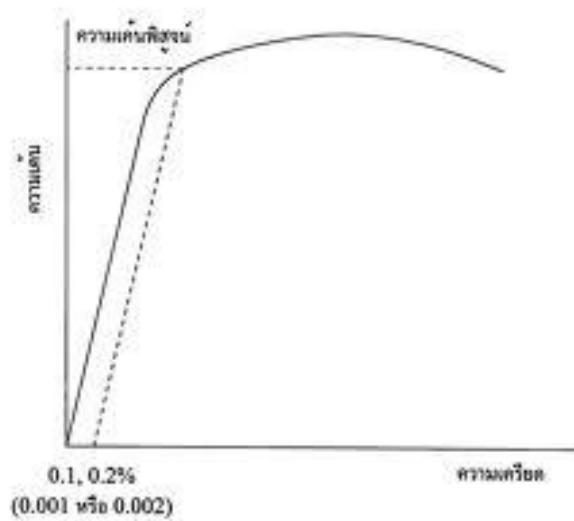
1. การทดสอบแรงดึง (Tension Test)

วิธีการทดสอบนั้น นำตัวอย่างที่จะทดสอบมาดึงอย่างช้าๆ แล้วบันทึกค่าของความเค้น และความเครียดที่เกิดขึ้น แล้วนำค่าที่ได้มาสร้างกราฟเส้นโค้งดังรูป 2.14 ขนาดและรูปร่างของชิ้นทดสอบมีค่าต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุนั้นๆ และมาตรฐานต่างๆของการทดสอบ เช่น มาตรฐานของ ASTM (American Society of Testing and Materials), BS (British Standards), JIS (Japanese Standards) หรือแม้แต่ มอก. (มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมไทย) ได้กำหนดขนาดและรูปร่างของชิ้นทดสอบไว้ ทั้งนี้เพื่อให้ผลของการทดสอบเชื่อถือได้ พร้อมกับกำหนดความเร็วในการเพิ่มแรงกระทำเอาไว้ด้วย



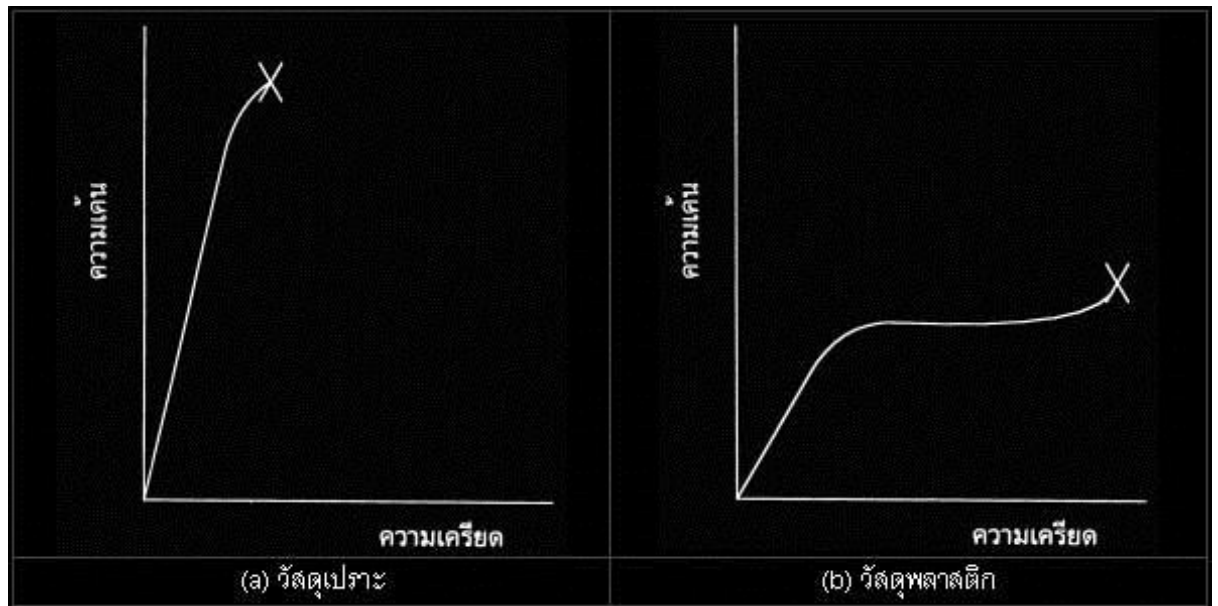
รูปที่ 2.14 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียด แบบมีจุดคราก

จากการศึกษาเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด พบว่าเมื่อเริ่มดึงขึ้นทดสอบอย่างช้าๆ ขึ้นทดสอบจะค่อยๆยืดออก จนถึงจุดจุดหนึ่ง (จุด A) ซึ่งในช่วงนี้ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดจะเป็นสัดส่วนคงที่ ทำให้ได้กราฟที่เป็นเส้นตรง ตามกฎของฮุก (Hook's law) ซึ่งกล่าวว่าความเค้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเครียด จุด A นี้เรียกว่าพิกัดส่วน (Proportional Limit) และภายใต้พิกัดส่วนนี้วัสดุจะแสดงพฤติกรรมการคืนรูปแบบอีลาสติก (Elastic behavior) นั่นคือ เมื่อปล่อยแรงกระทำขึ้นทดสอบจะกลับไปมีขนาดเท่าเดิม เมื่อเพิ่มแรงกระทำต่อไปจนเกินพิกัดส่วน เส้นกราฟจะค่อยๆโค้งออกจากเส้นตรง วัสดุหลายชนิดยังคงแสดงพฤติกรรมการคืนรูปได้อีกเล็กน้อยจนถึงจุดๆหนึ่ง (จุด B) เรียกว่าพิกัดยืดหยุ่น (Elastic limit) ซึ่งจุดนี้จะเป็นจุดกำหนดว่าความเค้นสูงสุดที่จะไม่ทำให้เกิดการแปรรูปถาวร (Permanent deformation or offset) กับวัสดุนั้น เมื่อผ่านจุดนี้ไปแล้ววัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างถาวร (Plastic deformation) ลักษณะการเริ่มต้นของความเครียดแบบพลาสติกนี้เปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของวัสดุในโลหะหลายชนิด เช่น พวกเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ จะเกิดการเปลี่ยนรูปอย่างรวดเร็ว โดยไม่มีการเพิ่มความเค้นที่จุด C ซึ่งเป็นจุดที่เกิดการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก จุด C นี้เรียกว่าจุดคราก (Yield point) และค่าของความเค้นที่จุดนี้เรียกว่า ความเค้นจุดคราก (Yield stress) หรือ Yield strength ค่า Yield strength นี้มีประโยชน์กับวิศวกรมาก เพราะเป็นจุดแบ่งระหว่างพฤติกรรมการคืนรูปกับพฤติกรรมการคงรูป และในกรณีของโลหะจะเป็นค่าความแข็งแรงสูงสุดที่ใช้ประโยชน์ได้โดยไม่เกิดการเสียหายของวัสดุหลายชนิด เช่น อะลูมิเนียม ทองแดง จะไม่แสดงจุดครากอย่างชัดเจน แต่ก็มีวิธีที่จะหาได้โดยกำหนดความเครียดที่ 0.10-0.20% ของความยาวกำหนดเดิม (Original gage length) แล้วลากเส้นขนานกับกราฟช่วงแรกจนตัดเส้นกราฟที่โค้งไปทางด้านขวา ดังรูปที่ 2.15 ค่าความเค้นที่จุดตัดนี้นำมาใช้แทนค่าความเค้นจุดครากได้ ความเค้นที่จุดนี้เรียกว่า ความเค้นพิสูจน์ (Proof stress) หรือความเค้น 0.1 หรือ 0.2% offset



รูปที่ 2.15 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดแบบไม่มีจุดคราก

หลังจากจุดครากแล้ววัสดุจะเปลี่ยนรูปแบบพลาสติกโดยความเค้นจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ หรืออาจจะคงที่จนถึงจุดสูงสุด (จุด D) ค่าความเค้นที่จุดนี้ เรียกว่า Ultimate strength หรือความเค้นแรงดึง (Tensile strength) ซึ่งเป็นค่าความเค้นสูงสุดที่วัสดุจะทนได้ก่อนที่จะขาดหรือแตกออกจากกัน (Fracture) เนื่องจากวัสดุหลายชนิดสามารถเปลี่ยนรูปร่างพลาสติกได้มาก ๆ ค่าความเค้นสูงสุดนี้สามารถนำมาคำนวณใช้งานได้ นอกจากนี้ค่านี้ยังใช้เป็นดัชนีเปรียบเทียบคุณสมบัติของวัสดุได้ เรียกว่า ความแข็งแรง (Strength) ของวัสดุหรือ กำลังของวัสดุนั้น โดยทั่วไปหมายถึงค่าความเค้นสูงสุดที่วัสดุทนได้ จุดสุดท้าย (จุด E) ของกราฟ เป็นจุดที่วัสดุเกิดการแตก หรือขาดออกจากกัน สำหรับโลหะบางชนิด เช่น เหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ หรือโลหะเหนียว ค่าความเค้นประลัย (Rupture strength) นี้จะต่ำกว่าความเค้นสูงสุด เพราะเมื่อเลยจุด D ไปพื้นที่ภาคตัดขวางของตัวอย่างทดสอบลดลงทำให้พื้นที่จะต้านทานแรงดึงลดลงด้วย ในขณะที่ยังคงคำนวณค่าของความเค้นจากพื้นที่หน้าตัดเดิมของวัสดุก่อนที่จะทำการทดสอบแรงดึง ดังนั้นค่าของความเค้นจึงลดลง ส่วนโลหะอื่นๆ เช่น โลหะที่ผ่านการขึ้นรูปเย็น (Cold work) มาแล้ว มันจะแตกหักที่จุดความเค้นสูงสุด โดยไม่มีการลดขนาดพื้นที่ภาคตัดขวาง ดังรูปที่ 2.16 ทำนองเดียวกับพวกวัสดุเปราะ (Brittle materials) เช่น เซรามิก ที่มีการเปลี่ยนรูปร่างพลาสติกได้น้อยมากหรือไม่มีเลย ส่วนกรณีของวัสดุที่เป็นพลาสติกจะเกิดการแตกหักโดยที่ต้องการความเค้นสูงสุด



รูปที่ 2.16 เปรียบเทียบเส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของวัสดุเปราะและวัสดุพลาสติก

เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดนี้ นอกจากจะใช้บอกค่าความแข็งแรง ณ จุดคราก ความเค้นสูงสุด และความเค้นประลัย แล้ว ยังใช้บอกค่าต่างๆได้ดังนี้ คือ

1. ความเหนียว (Ductility) ค่าที่ใช้วัดจะบอกเป็นเปอร์เซ็นต์ การยืดตัว (Percentage Elongation) และการลดพื้นที่ภาคตัดขวาง (Reduction of Area) ในทางปฏิบัติเรามักใช้ค่า %EL มากกว่าเพราะสะดวกในการวัด ความเหนียวของวัสดุนี้จะเป็นตัวบอกความสามารถในการขึ้นรูปของมัน คือถ้าวัสดุมีความเหนียวดี (%EL สูง) ก็สามารถนำไปขึ้นรูป เช่น รีด ตีขึ้นรูป ดึงเป็นลวด ฯลฯ ได้ง่าย แต่ถ้ามีความเหนียวต่ำ (เปราะ , Brittle) ก็จะนำไปขึ้นรูปยาก หรือทำไม่ได้ เป็นต้น

2. Modulus of Elasticity or Stiffness ภายใต้พิภพสัดส่วนซึ่งวัสดุมีพฤติกรรมเป็นอีลาสติก อัตราส่วนระหว่างความเค้นต่อความเครียดจะเท่ากับค่าคงที่ ค่าคงที่นี้เรียกว่า Modulus of elasticity (E) หรือ Young's Modulus หรือ Stiffness มักมีหน่วยเป็น ksi (1 ksi=1000 psi) หรือ kgf/mm² หรือ GPa (สังเกตว่าเป็นหน่วยเดียวกับหน่วยของความเค้น) ถ้าแรงที่มากกระทำเป็นแรงเฉือนเราเรียกค่าคงที่นี้ว่า Shear Modulus หรือ Modulus of Rigidity (G) ค่า E และ G ของวัสดุแต่ละชนิดจะมีค่าเฉลี่ยคงที่ และเป็นตัวบอกความสามารถคงรูป (Stiffness, Rigidity) ของวัสดุ นั่นคือ ถ้า E และ G มีค่าสูง วัสดุจะเปลี่ยนรูปร่างอย่างอีลาสติกได้น้อย แต่ถ้า E และ G ต่ำ มันก็จะเปลี่ยนรูปร่างอย่างอีลาสติกได้มาก ค่า E และ G นี้มีประโยชน์มากสำหรับงานออกแบบวัสดุที่ต้องรับแรงต่อ

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. 98% 1,3-โพรเพนไดออล (1,3-propanediol: $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$)
2. กรดซักซินิก (Succinic acid: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)
3. กรดเซบาซิก (Sebacic acid: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$)
4. กรดกลูตามิก (L-Glutamic acid: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$)
5. Titanium butoxide ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$)
6. กรดซิตริก (Citric acid: $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)
7. ซิลิโคนออยล์ (Silicone oil: $\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$)
8. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas: N_2)
9. วาสลีนปิโตรเลียมเจล
10. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดสามคอแก้ว 50 มิลลิลิตร
2. ขวดแก้ว 10 มิลลิลิตร
3. ขวดแก้ว 25 มิลลิลิตร
4. เตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก (ยี่ห้อ V.go, รุ่น V.MAG HS7)
5. ปืนสูญญากาศ (ยี่ห้อ REFCO, รุ่น ROYAL-2)
6. ตู้อบ (ยี่ห้อ BINDER, รุ่น FD115)

7. Magnetic bar
8. ปีกเกอร์ (Beaker)
9. ถาดอะลูมิเนียม
10. เครื่องควบแน่นแบบไลบิก (Liebig condenser)
11. สายซิลิโคน
12. กรวยแก้ว
13. จุกแก้ว
14. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง (ยี่ห้อ Satorius, รุ่น BT 224S)
15. พาสเจอร์ปิเปต (Pasteur pipettes)
16. ขวดเก็บสารตัวอย่างสีขาว
17. สายแก๊ส
18. ลูกโป่ง
19. พาราฟิน

3.3 วิธีการสังเคราะห์ไโอฟอลิเอสเทอร์ จาก 1,3-โพรเพนไดออล (PDO)

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์แบบร่างแหจาก 1,3-โพรเพนไดออล กรดซัคซินิก กรดเซบาซิก และ กรดกลูตามิก ที่มีโครงสร้างแบบ BLOCK

3.3.1 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์

3.3.1.1 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล และกรดซัคซินิก

1. เตรียม 1,3-โพรเพนไดออล และกรดซัคซินิก ในสัดส่วนโมล 2:1 ตามลำดับโดยเติมสาร Tera-n-butyl titanate $Ti(OBu)_4$ ลงในขวดสามคอแก้ว

2. นำขวดสามคอแก้ววางในอ่างซิลิโคนจากนั้นนำไปวางบนเตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก โดยที่คอข้างหนึ่งของขวดสามคอแก้วต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศและส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับเครื่อง

ควบคุมโดยที่ด้านบนของเครื่องควบคุมมีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด – เปิด จากนั้นนำเครื่องวัดอุณหภูมิ จุ่มลงในอ่างซิลิโคน

3. ปิดวาล์วไนโตรเจนไว้ แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศ ปิดปั๊มสุญญากาศจากนั้นเปิดวาล์วไนโตรเจน ปิดวาล์วไนโตรเจน เปิดปั๊มสุญญากาศ ทำเช่นนี้สลับกัน 3 ครั้งเพื่อไล่อากาศภายในอุปกรณ์การทดลองออกสุดท้ายเปลี่ยนให้เป็นความดันบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

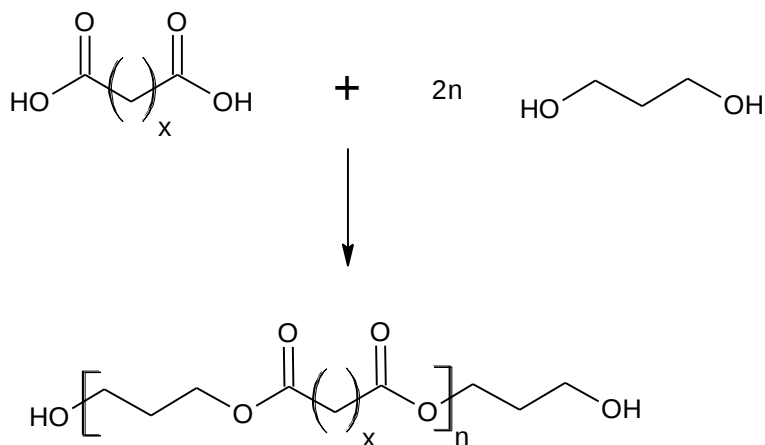
4. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบคุมจากนั้นเปิดเครื่องเตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้เป็นเวลา 18 ชั่วโมง น้ำส่วนหนึ่งที่เกิดจากการสังเคราะห์จะ ถูกความดันออกจากเครื่องควบคุม

5. ลดความดันไปที่ความดันสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่เหลือออกจากระบบ

6. เปิดวาล์วด้านที่บรรจุแก๊สไนโตรเจน เพื่อเพิ่มความดันให้เป็น ความดันบรรยากาศไนโตรเจนจากนั้นปิดเครื่องเตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก

7. วิเคราะห์พอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เครื่องเอ็นเอ็มอาร์สเปกโตรมิเตอร์ และเจลเพอร์มิเอชัน-โครมาโตกราฟี

$x = 2$: Succinic acid



รูปที่ 3.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล และกรดซัคซินิก

3.3.1.2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก

1. เตรียม 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก ในสัดส่วนโมล 2:1 ตามลำดับโดยเติมสาร Tera-n-butyl titanate $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ บรรจุในขวดสามคอแก้วกลม

2. นำขวดสามคอแก้วกลมวางในอ่างซีลิโคนจากนั้นนำไปวางบนเตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก โดยที่คอข้างหนึ่งของขวดสามคอแก้วต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศและส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับเครื่องควบแน่นโดยที่ด้านบนของเครื่องควบแน่นมีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด – เปิด จากนั้นนำเครื่องวัดอุณหภูมิจุ่มลงในอ่างซีลิโคน

3. ปิดวาล์วไนโตรเจนไว้ แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศ ปิดปั๊มสุญญากาศจากนั้นเปิดวาล์วไนโตรเจน ปิดวาล์วไนโตรเจน เปิดปั๊มสุญญากาศ ทำเช่นนี้สลับกัน 3 ครั้งเพื่อไล่อากาศภายในอุปกรณ์การทดลองออกสุดท้ายเปลี่ยนให้เป็นความดันบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

4. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่น จากนั้นเปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ตั้งความเร็วในการหมุนของแม่เหล็ก ที่อัตรา 3 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส ตั้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง น้ำส่วนหนึ่งที่เกิดจากการสังเคราะห์จะถูกความดันออกจากเครื่องควบแน่น

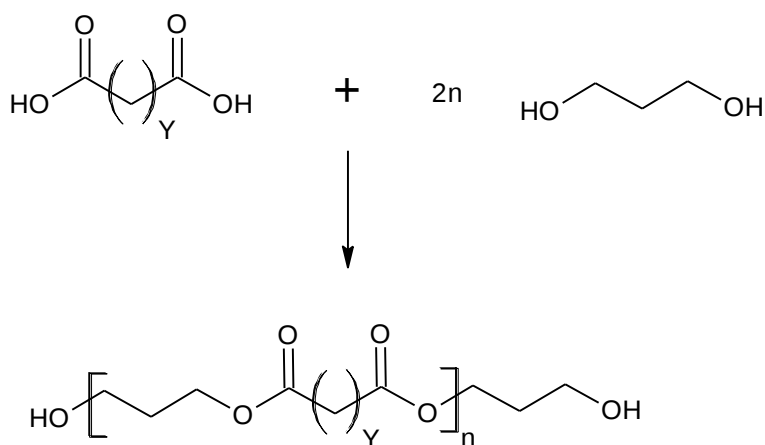
5. ลดความดันไปที่ความดันสุญญากาศที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่เหลือออกจากระบบ

6. เปิดวาล์วด้านที่บรรจุแก๊สไนโตรเจน เพื่อเพิ่มความดันให้เป็น ความดันบรรยากาศไนโตรเจนจากนั้นปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก

7. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) - (7) โดยเปลี่ยนเวลาและอุณหภูมิ ที่ใช้ในข้อ (4) เป็น 18 ชั่วโมง และ 170 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

8. วิเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ,Nuclear Magnetic Resonance (NMR) , Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Gel Permeation Chromatography (GPC)

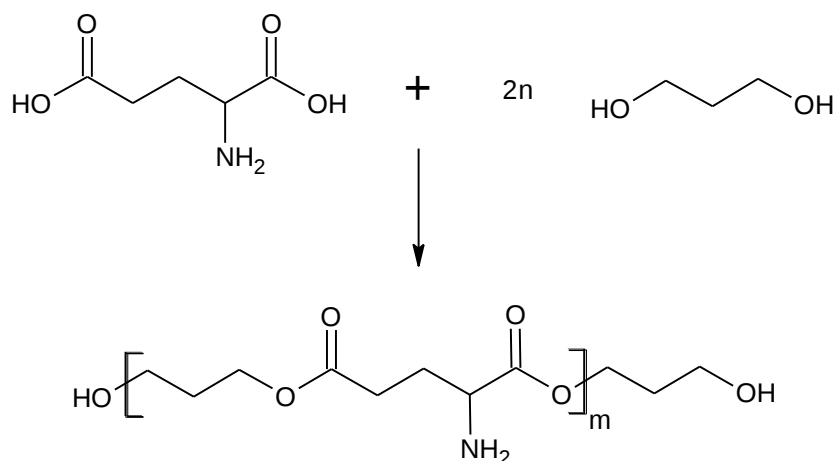
y = 8:Sebacic acid



รูปที่ 3.2 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก

3.3.1.3. การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก

1. เตรียม 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิกในสัดส่วนโมล 2:1 ตามลำดับโดยเติมสาร Tera-n-butyl titanate $Ti(OBu)_4$ บรรจุในขวดสามคอแก้ว
2. นำขวดสามคอแก้ววางในอ่างซีลีโคนจากนั้นนำไปวางบนเตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก โดยที่คอข้างหนึ่งของขวดสามคอแก้วต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศและส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับเครื่องควบแน่นโดยที่ด้านบนของเครื่องควบแน่นมีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด – เปิด จากนั้นนำเครื่องวัดอุณหภูมิจุ่มลงในอ่างซีลีโคน
3. ปิดวาล์วไนโตรเจนไว้แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศ ปิดปั๊มสุญญากาศจากนั้นเปิดวาล์วไนโตรเจน ปิดวาล์วไนโตรเจน เปิดปั๊มสุญญากาศ ทำเช่นนี้สลับกัน 3 ครั้งเพื่อไล่อากาศภายในอุปกรณ์การทดลองออกสุดท้ายเปลี่ยนให้เป็นความดันบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน
4. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่น จากนั้นเปิดเครื่อง ให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ตั้งความเร็วในการหมุนของแม่เหล็ก ที่อัตรา 3 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส ตั้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง น้ำส่วนหนึ่งที่เกิดจากการสังเคราะห์จะถูกความดันออกจากเครื่องควบแน่น
5. ลดความดันไปที่ความดันสุญญากาศที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่เหลือออกจากระบบ
6. เปิดวาล์วด้านที่บรรจุแก๊สไนโตรเจน เพื่อเพิ่มความดันให้เป็น ความดันบรรยากาศไนโตรเจนจากนั้นปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก
7. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) - (7) โดยเปลี่ยนเวลาและอุณหภูมิ ที่ใช้ในข้อ (4) เป็น 18 ชั่วโมง และ 170 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
8. วิเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ,Nuclear Magnetic Resonance (NMR) , Differential Scanning Calorimeter (DSC) และ Gel Permeation Chromatography (GPC)



รูปที่ 3.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์โพลีเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก

3.3.2. การสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์ 1,3-โพรเพนไดออล โดยนำพรีพอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก และ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก มาเติมสารเชื่อมขวาง ด้วยกรดซัคซินิก

1. นำ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก และ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก มาเติมกรดซัคซินิก ในสัดส่วน โมล 1:1:0.8 บรรจุในขวดสามคอแก้ว

2. นำ ขวดสามคอแก้ววางในอ่างซิริโคนจากนั้นนำไปวางบนความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก โดยที่คอข้างหนึ่งของ ขวดสามคอแก้วต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศ และส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับเครื่องควบแน่น โดยที่ด้านบนเครื่องควบแน่นมีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด - เปิด จากนั้นนำ probe วัดอุณหภูมิจุ่มลงในอ่างซิริโคน

3. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่น จากนั้นเปิดเครื่อง ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ตั้งความถี่การหมุนของแม่เหล็กที่อัตรา 3 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

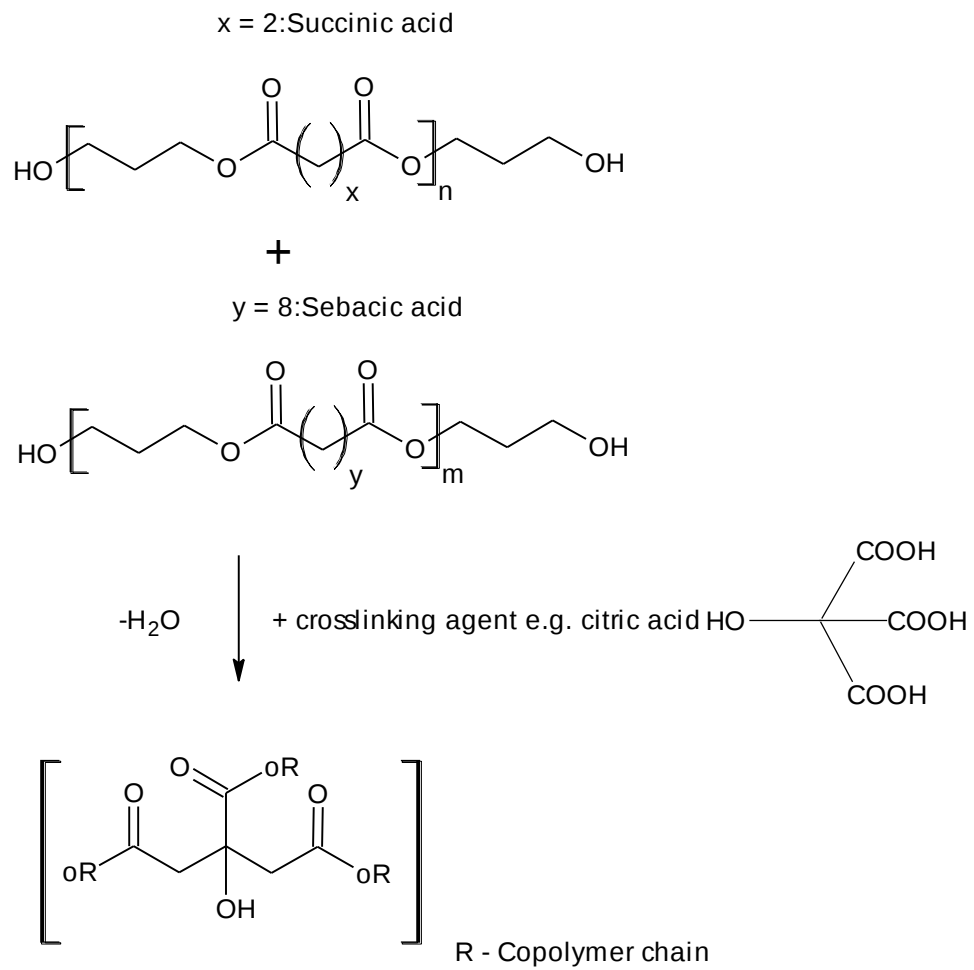
4. นำพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เทใส่ในภาชนะสุญญากาศ นำไปอบในเตาอบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) - (4) แต่เปลี่ยนเวลาเป็น 24 ชั่วโมง

6. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) - (5) แต่เปลี่ยนโคพอลิเมอร์เป็น 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก

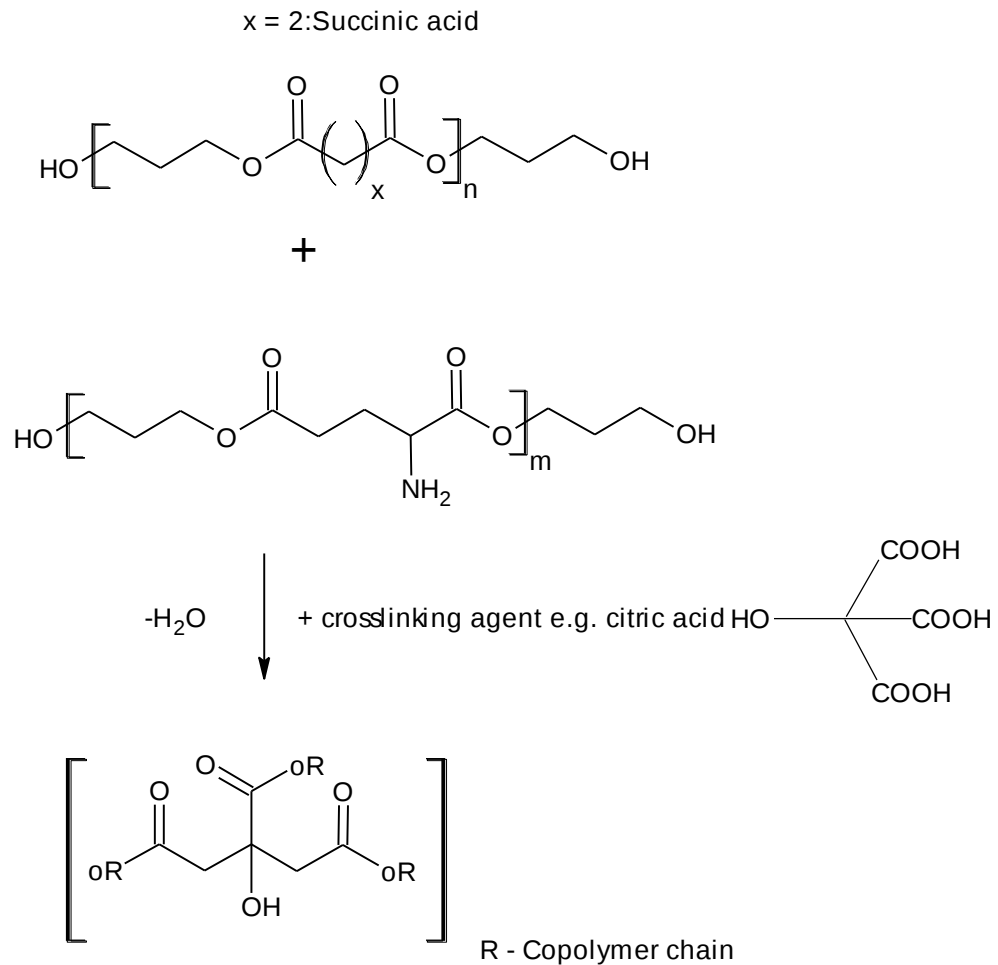
7. ทำการศึกษสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี โดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ,Nuclear Magnetic Resonance (NMR) , Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Gel Permeation

Chromatography (GPC) และการทดสอบการย่อยสลายโดยวิธีไฮโดรไลซิส และสมบัติทางกล ของพอลิเอสเตอร์ โดยทดสอบ Tensile และ Hardness



รูปที่ 3.4 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ระหว่าง 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซินิก และ

1,3-โพเพนไดออล-กรดเซบาซิก โดยเติมสารเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก



รูปที่ 3.5 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก และ

1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก โดยเติมสารเชื่อมขวางด้วยกรดซิตริก

3.3.3 การสังเคราะห์ไบโอพอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล โดยนำพรีพอลิเมอร์มาเติม สารเชื่อมขวาง ด้วยกรดซิตริก

1. นำพรีพอลิเมอร์ที่ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก มาเติมกรดซิตริก ในสัดส่วนโมล 1:0.8 บรรจุใน ขวดสามคอแก้ว

2. นำ ขวดสามคอแก้ววางในอ่างชิลิโคนจากนั้นนำไปวางบน เครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก โดยที่คอข้างหนึ่งของ ขวดสามคอแก้วต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศ และส่วนคอกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับเครื่องควบแน่นโดยที่ด้านบนเครื่องควบแน่นมีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด - เปิด จากนั้นนำเครื่องวัดอุณหภูมิจุ่มลงในอ่างชิลิโคน

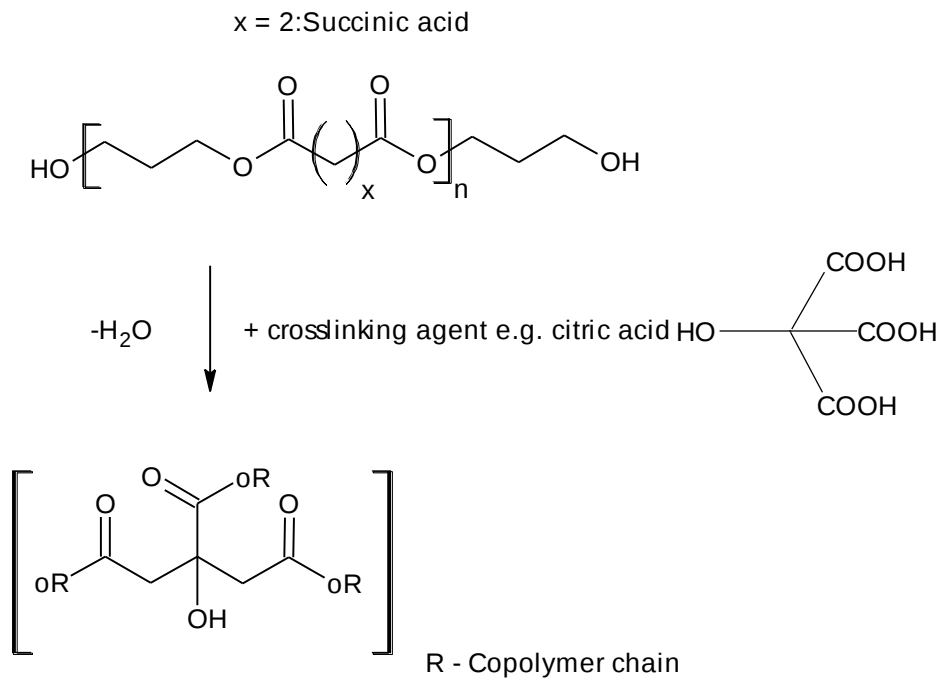
3. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่นจากนั้นเปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ตั้งความถี่การหมุนของแม่เหล็กที่อัตรา 3 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

4. นำพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เทใส่ในภาชนะอะลูมิเนียม นำไปอบในเตาอบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

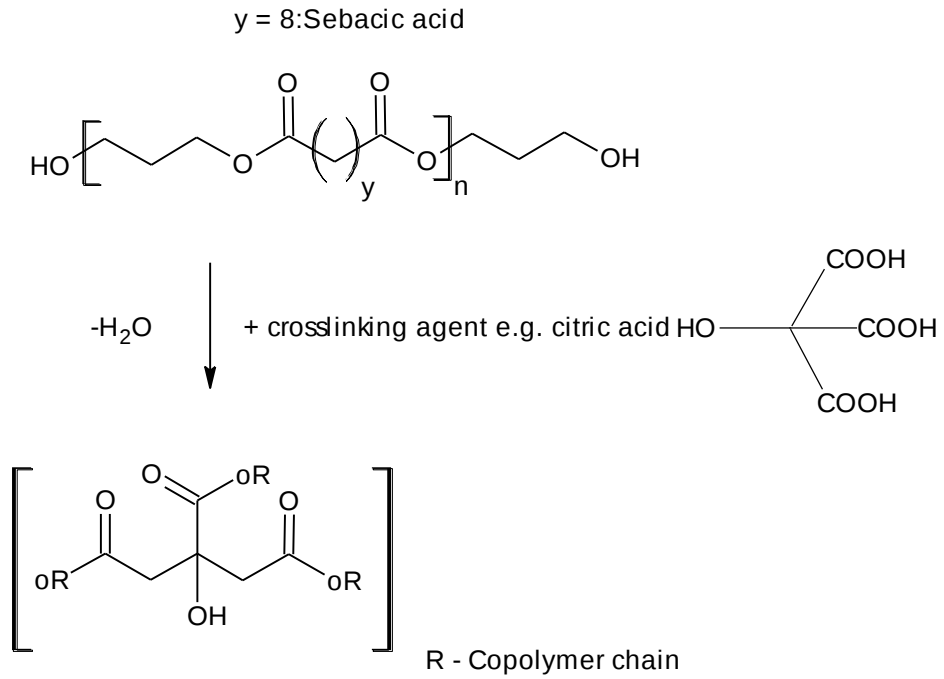
5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) – (4) แต่เปลี่ยนเวลาเป็น 24 ชั่วโมง

6. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) – (5) แต่เปลี่ยนโคพอลิเมอร์เป็น 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิกและ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก

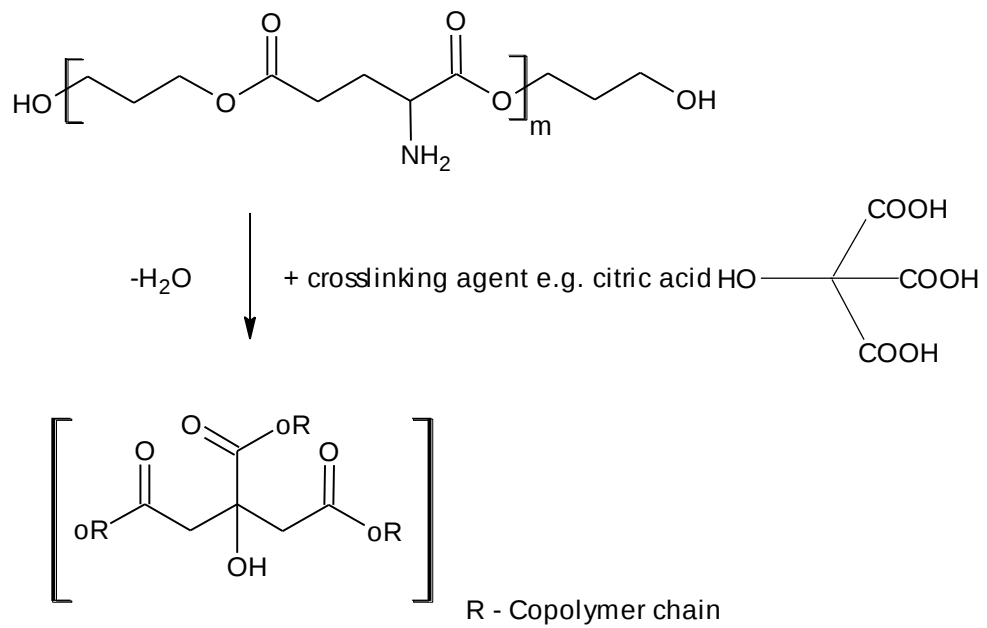
7. ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี โดย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ,Nuclear Magnetic Resonance (NMR) , Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Gel Permeation Chromatography (GPC) และการทดสอบการย่อยสลายโดยวิธีไฮโดรไลซิส และสมบัติทางกล ของพอลิเอสเตอร์ โดยทดสอบ Tensile และ Hardness



รูปที่ 3.6 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก



รูปที่ 3.7 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-ฉพรเพนไดออล-กรตเซบาซิก



รูปที่ 3.8 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรตกลูตามิก

ตอนที่ 2 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์แบบร่างแหจาก 1,3-โพรเพนไดออล กรดซัคซินิก และกรดเซบาซิกโครงสร้างแบบ RANDOM

3.3.4 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์

3.3.4.1 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล – กรดซัคซินิก และ กรดเซบาซิก

1. เตรียม 1,3-โพรเพนไดออล – กรดซัคซินิก และ กรดเซบาซิก ในสัดส่วนโมล 2:0.5:0.5 ตามลำดับโดยเดิมสาร Tera-n-butyl titanate $Ti(OBu)_4$ ผสมเข้าด้วยกัน บรรจุในขวดสามคอแก้วกลม

2. นำขวดสามคอแก้วกลมวางในอ่างซิริโคนจากนั้นนำไปวางบนเตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก โดยที่คอข้างหนึ่งของขวดสามคอแก้วกลมต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศและส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับเครื่องควบแน่นโดยที่ด้านบนของเครื่องควบแน่นมีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด – เปิด จากนั้นนำเครื่องวัดอุณหภูมิจุ่มลงในอ่างซิริโคน

3. ปิดวาล์วไนโตรเจนไว้ แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศ ปิดปั๊มสุญญากาศจากนั้นเปิดวาล์วไนโตรเจน ปิดวาล์วไนโตรเจน เปิดปั๊มสุญญากาศ ทำเช่นนี้สลับกัน 3 ครั้งเพื่อไล่อากาศภายในอุปกรณ์การทดลองออกสุดท้ายเปลี่ยนให้เป็นความดันบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

4. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่น จากนั้นเปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ตั้งความเร็วในการหมุนของแม่เหล็กที่อัตรา 3 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส ตั้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง น้ำส่วนหนึ่งที่เกิดจากการสังเคราะห์จะถูกความดันออกจากเครื่องควบแน่น

5. ลดความดันไปที่ความดันสุญญากาศที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่เหลือออกจากระบบ

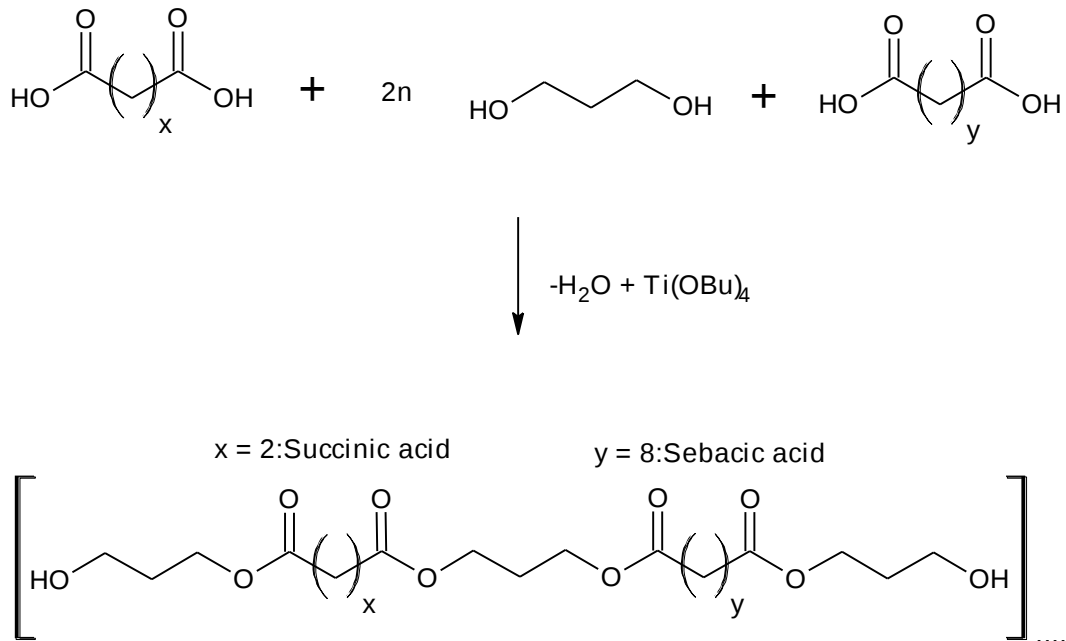
6. เปิดวาล์วด้านที่บรรจุแก๊สไนโตรเจน เพื่อเพิ่มความดันให้เป็น ความดันบรรยากาศไนโตรเจนจากนั้นปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก

7. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) - (7) โดยเปลี่ยนเวลาและอุณหภูมิ ที่ใช้ในข้อ (4) เป็น 18 ชั่วโมง และ 170 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

8. วิเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้ ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ,Nuclear Magnetic Resonance (NMR) , Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Gel Permeation Chromatography (GPC)

x = 2:Succinic acid

y = 8:Sebacic acid



รูปที่ 3.9 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล – กรดซัคซินิก และ กรดเซบาซิก

3.3.4.2 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ระหว่าง 1,3โพรเพนไดออล – กรดซัคซินิก และ กรดกลูตามิก

1. เตรียม 1,3โพรเพนไดออล – กรดซัคซินิก และ กรดกลูตามิก ในสัดส่วนโมล 2:0.5:0.5 ตามลำดับโดยเดิมสาร Tera-n-butyl titanate $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ผสมเข้าด้วยกัน บรรจุในขวดสามคอแก้ว

2. นำขวดสามคอแก้ววางในอ่างชิลิโคนจากนั้นนำไปวางบนเตาให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก โดยที่คอข้างหนึ่งของขวดสามคอแก้วต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศและส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับเครื่องควบแน่นโดยที่ด้านบนของเครื่องควบแน่นมีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด – เปิด จากนั้นนำเครื่องวัดอุณหภูมิจุ่มลงในอ่างชิลิโคน

3. ปิดวาล์วไนโตรเจนไว้แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศ ปิดปั๊มสุญญากาศจากนั้นเปิดวาล์วไนโตรเจน ปิดวาล์วไนโตรเจน เปิดปั๊มสุญญากาศ ทำเช่นนี้สลับกัน 3 ครั้งเพื่อไล่อากาศภายในอุปกรณ์การทดลองออกสุดท้ายเปลี่ยนให้เป็นความดันบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

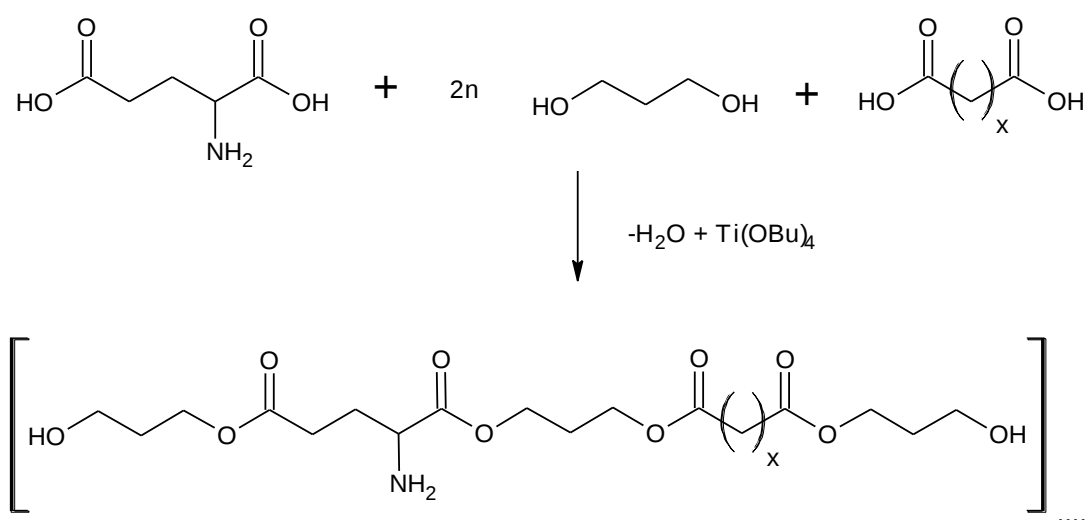
4. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่นจากนั้นเปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ตั้งความเร็วในการหมุนของแม่เหล็กที่อัตรา 3 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส ตั้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง น้ำส่วนหนึ่งที่เกิดจากการสังเคราะห์จะถูกความดันออกจากเครื่องควบแน่น

5. ลดความดันไปที่ความดันสุญญากาศที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่เหลือออกจากระบบ

6. เปิดวาล์วด้านที่บรรจุแก๊สไนโตรเจน เพื่อเพิ่มความดันให้เป็น ความดันบรรยากาศไนโตรเจนจากนั้นปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก

7. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) - (7) โดยเปลี่ยนเวลาและอุณหภูมิ ที่ใช้ในข้อ (4) เป็น 18 ชั่วโมง และ 170 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

8. วิเคราะห์โคพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้ ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ,Nuclear Magnetic Resonance (NMR) , Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Gel Permeation Chromatography (GPC)



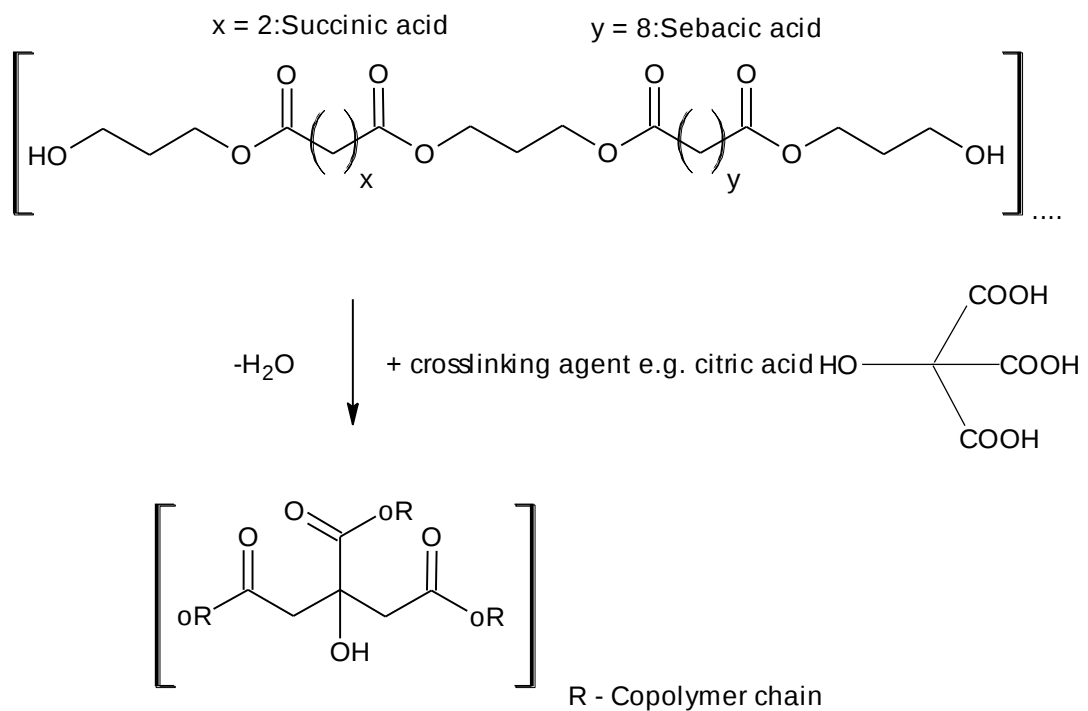
รูปที่ 3.10 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-โพรเพนไดออล – กรดซัคซินิก และ กรดกลูตามิก

3.3.5 การสังเคราะห์ไบโอพอลิเอสเทอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล โดยนำพรีพอลิเมอร์มาเติม สารเชื่อมขวาง ด้วยกรดซิตริก

1. นำพรีพอลิเมอร์ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก มาเติมกรดซิตริกในสัดส่วนโมล 1:0.8 บรรจุใน ขวดสามคอแก้วกลม

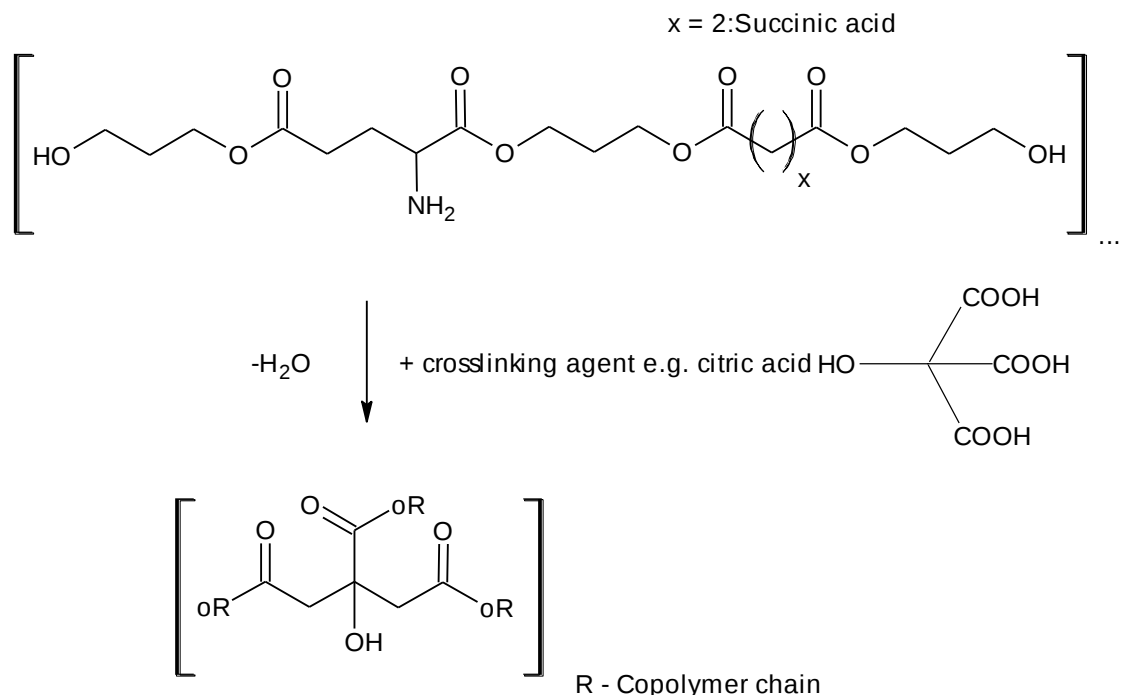
2. นำ ขวดสามคอแก้วกลมวางใน Silicone bath จากนั้นนำไปวางบนเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็กโดยที่คอข้างหนึ่งของขวดสามคอแก้วกลมต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศและส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อ และต่อกับเครื่องควบแน่นโดยที่ด้านบนเครื่องควบแน่น มีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด - เปิด จากนั้นนำเครื่องวัดอุณหภูมิจุ่มลงในอ่างซิลิโคน

3. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่น จากนั้นเปิดเครื่องให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนแม่เหล็ก ตั้งความถี่การหมุนของแม่เหล็กที่อัตรา 3 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนมีอุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
4. นำพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เทใส่ในภาชนะอุณหภูมิเย็น นำไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) – (4) แต่เปลี่ยน เวลาเป็น 24 ชั่วโมง
6. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) – (5) แต่เปลี่ยนโคพอลิเมอร์เป็น 1,3-โพรเพนไดออล- กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก
7. ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีและการทดสอบการย่อยสลายโดยวิธีไฮโดรไลซิส และ สมบัติทางกลของพอลิเอสเทอร์



รูปที่ 3.11 ปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก

ที่มีการจัดเรียงตัวแบบสลับ



รูปที่ 3.12 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก

ที่มีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม

3.3.6 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ระหว่าง 1,3-propanediol และ L-Glutamic acid

1. เตรียม 1,3-propanediol และ L-Glutamic acid ในสัดส่วนโมล 2:1 ตามลำดับโดยเติมสาร titanium butoxide เป็น catalyst ผสมเข้าด้วยกัน บรรจุใน three necked round bottom flask นำ magnetic bar ใส่ลงใน three necked round bottom flask

2. นำ three necked round bottom flask วางใน Silicone bath จากนั้นนำไปวางบน hot plate magnetic stirrer โดยที่คอข้างหนึ่งของ three necked round bottom flask ต่อเข้ากับ vacuum pump และส่วนคอกกลางต่อเข้ากับข้อต่อและต่อกับ condenser โดยที่ด้านบน condenser มีลูกโป่งบรรจุแก๊สไนโตรเจนที่มีวาล์วปิด-เปิด จากนั้นนำ probe วัดอุณหภูมิจุ่มลงใน silicone bath

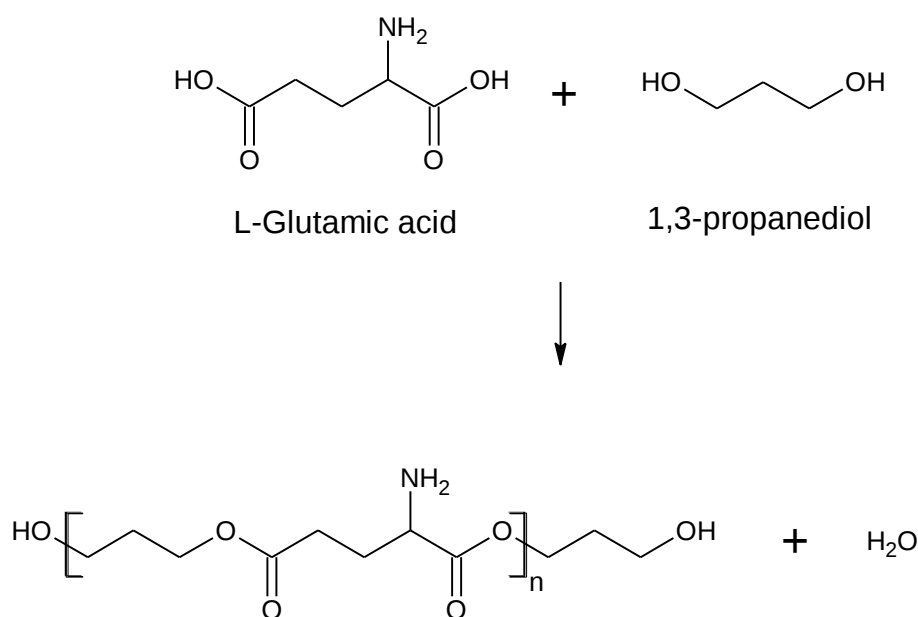
3. ปิดวาล์วไนโตรเจนไว้ แล้วเปิด vacuum pump ไว้สักระยะหนึ่งแล้วปิด vacuum pump จากนั้นเปิดวาล์วไนโตรเจนให้ไหลเข้าไปในระบบ หลังจากนั้นทำการปิดวาล์วไนโตรเจน เปิด vacuum pump อีกครั้ง ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3 อย่างนี้อีก 3-4 ครั้งเพื่อให้แน่ใจว่าอากาศออกจากระบบแล้ว ในการทดลองจะใช้ค่าความดันเป็นความดันแก๊สไนโตรเจน

4. เปิดน้ำหล่อเย็นของเครื่องควบแน่น จากนั้นเปิดเครื่อง hot plate magnetic stirrer ตั้งความเร็วในการหมุนของ magnetic bar ที่อัตรา 4 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนเป็น 180 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้เป็นเวลา 18 ชั่วโมง น้ำที่เป็นไอจะควบแน่นแล้วปล่อยออกไปทางเครื่องควบแน่น

5. ลดความดันไปที่ความดันสุญญากาศที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่เหลือออกจากระบบ

6. เปิดวาล์วด้านที่บรรจุแก๊สไนโตรเจน เพื่อเพิ่มความดันให้เป็น ความดันบรรยากาศไนโตรเจนจากนั้นปิดเครื่อง Hot plate magnetic stirrer

7. วิเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) และ Gel Permeation Chromatography (GPC)



รูปที่ 3.13 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ระหว่าง L-glutamic acid และ 1,3-propanediol

3.3.7 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จากพรีพอลิเมอร์ L-Glutamic acid-1,3-propanediol นำมาเติม crosslinking agent ด้วย citric acid แบบ block polymer

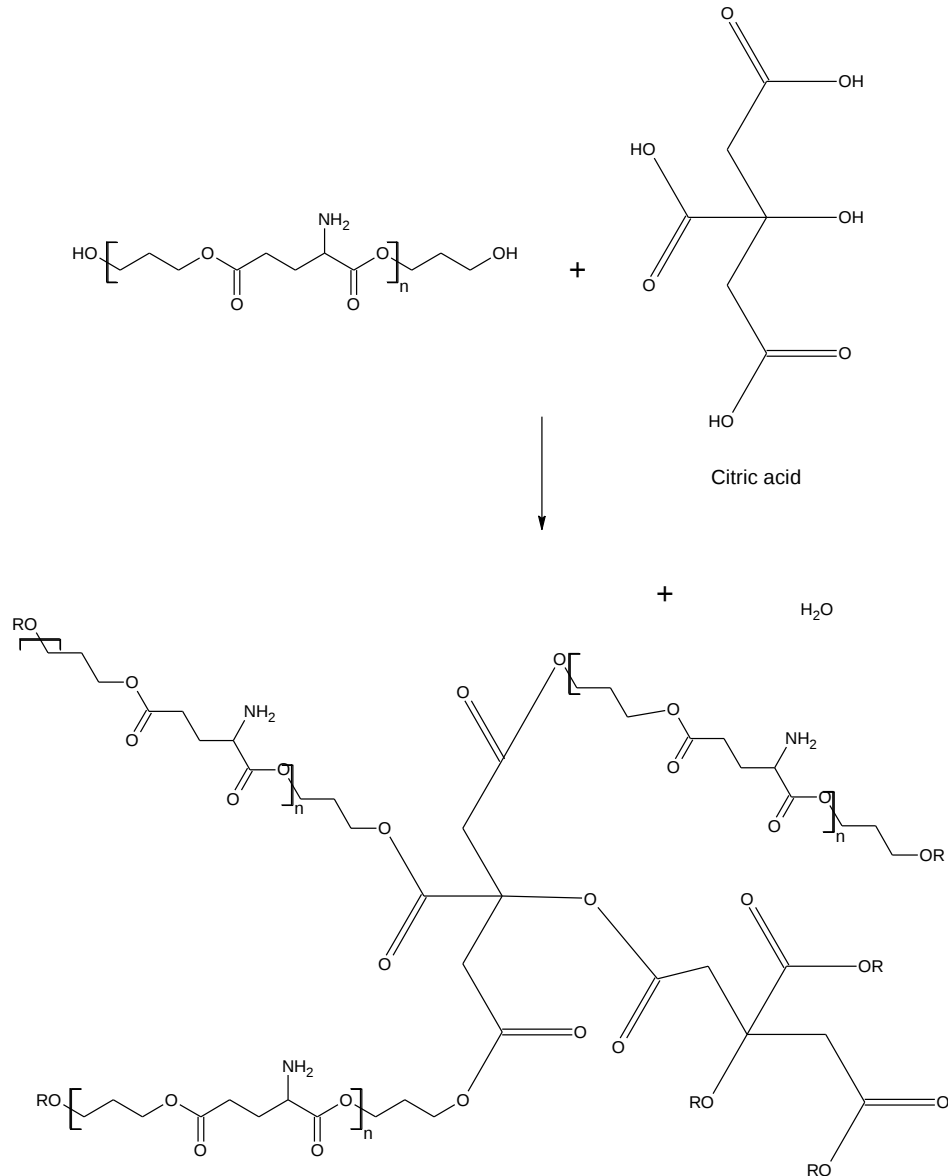
1. นำพรีพอลิเมอร์ที่ 1,3-propandi-ol- L-Glutamic acid มาเติม citric acid ในสัดส่วนมวล 1:0.8 บรรจุใน three round bottom flask

2. นำปิกเกอร์วางใน silicone bath จากนั้นนำไปวางบน hot plate magnetic stirrer จากนั้นนำ probe วัดอุณหภูมิจุ่มลงใน silicone bath

3. เปิดเครื่อง hot plate magnetic stirrer ตั้งความเร็วในการหมุนของ magnetic bar ที่อัตรา 4 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนเป็น 180 องศาเซลเซียส ตั้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4. นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เทใส่ในภาชนะอะลูมิเนียม นำไปอบใน vacuum oven ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. วิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย Differential Scanning Calorimeter (DSC), Gel Permeation Chromatography (GPC) และทำการทดสอบการย่อยสลายโดยวิธีไฮโดรไลซิสและสมบัติทางกลของพอลิเอสเตอร์ โดย hardness



รูปที่ 3.14 แสดงปฏิกิริยานำพรีพอลิเมอร์ L-Glutamic acid-1,3-propanediol มา crosslink ด้วย citric acid

3.3.8 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ระหว่าง 1,3-propanediol และ Citric acid

R คือ พรีพอลิเมอร์ L-Glutamic acid-1,3-propanediol

1. เตรียม 1,3-propanediol และ citric acid ในสัดส่วนมวล 1:1 ตามลำดับโดยเติมสาร titanium butoxide เป็น catalyst ผสมเข้าด้วยกัน บรรจุในปิกเกอร์ นำ magnetic bar ใส่ลงในปิกเกอร์

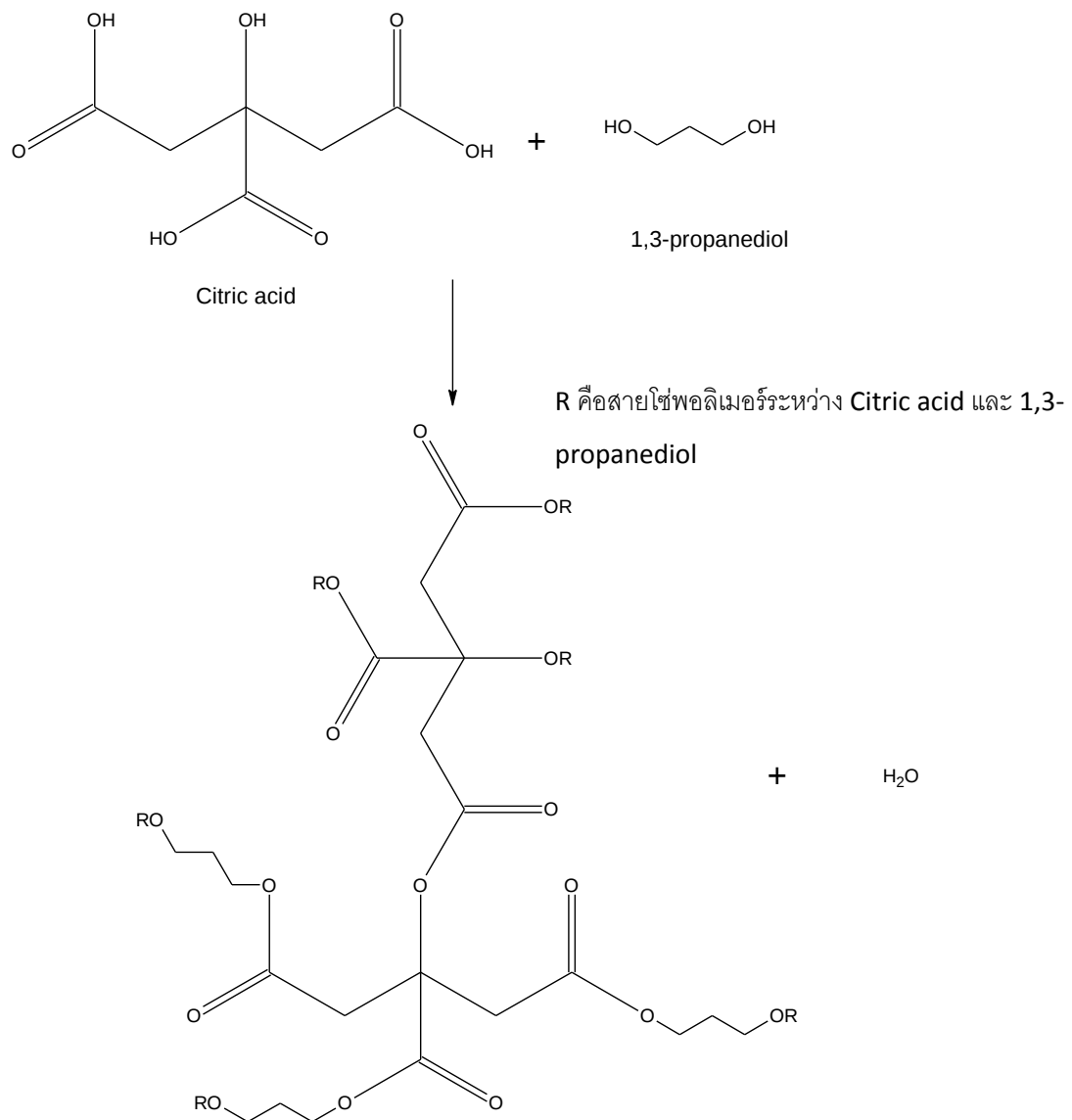
2. นำปิกเกอร์วางใน silicone bath จากนั้นนำไปวางบน hot plate magnetic stirrer จากนั้นนำ probe วัดอุณหภูมิจมลงใน silicone bath

3. เปิดเครื่อง hot plate magnetic stirrer ตั้งความเร็วในการหมุนของ magnetic bar ที่อัตรา 4 Mott และควบคุมอุณหภูมิจนเป็น 180 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงถึง 2 ชั่วโมงครึ่ง

4. นำพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เทใส่ในภาชนะสุญญากาศ นำไปอบใน vacuum oven ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) – (5) แต่เปลี่ยนเป็นอัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง 1,3-propanediol : citric acid เป็น 1:1 และ 1:1.5

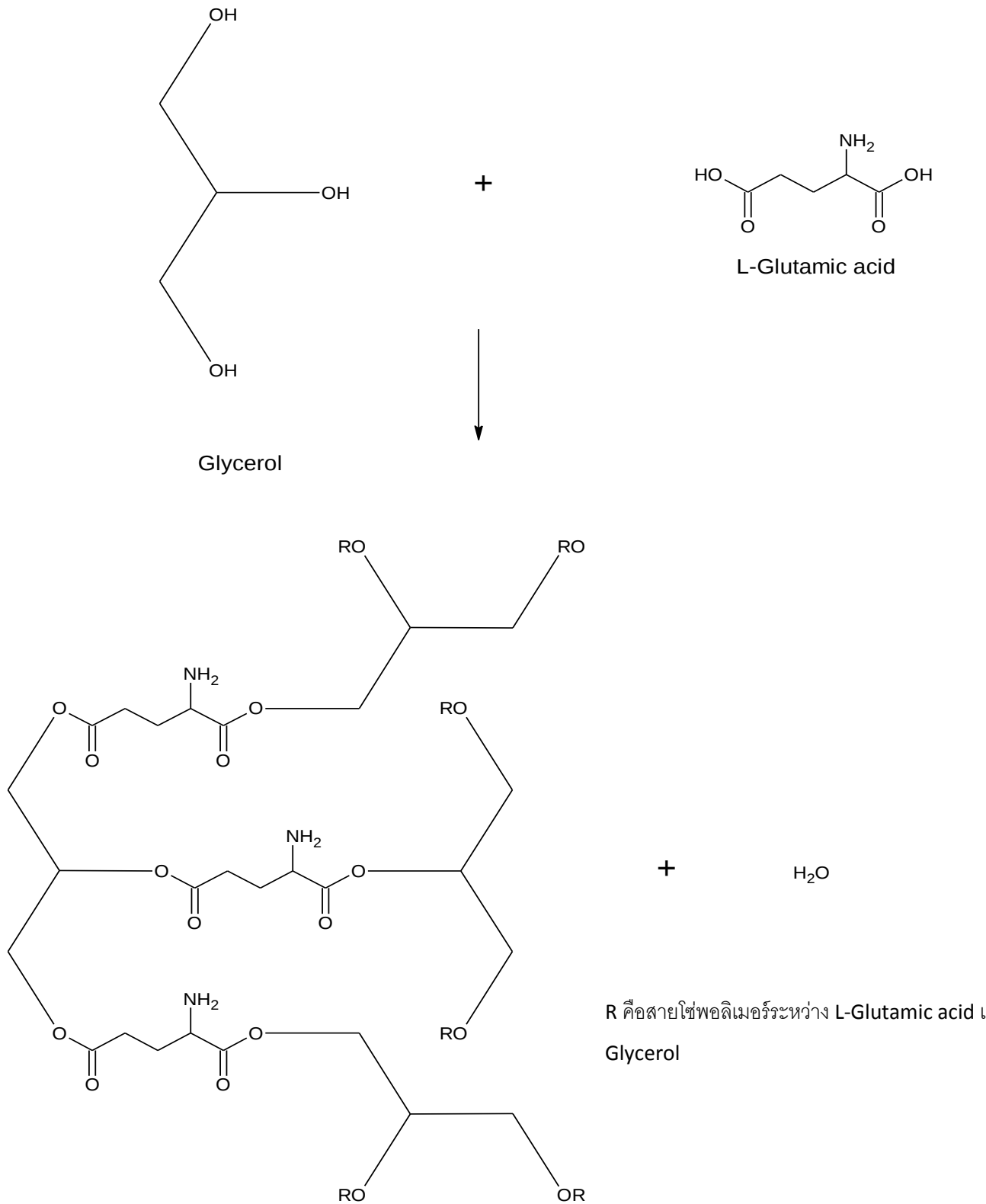
6. วิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย Differential Scanning Calorimeter (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และทำการทดสอบการย่อยสลายโดยวิธีไฮโดรไลซิส ฝังดินและสมบัติทางกลของพอลิเอสเทอร์โดยทดสอบ tensile



รูปที่ 3.15 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ระหว่าง 1,3-propanediol และ citric acid โดยไม่เติม crosslink

3.3.9 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ระหว่าง glycerol และ L-Glutamic acid

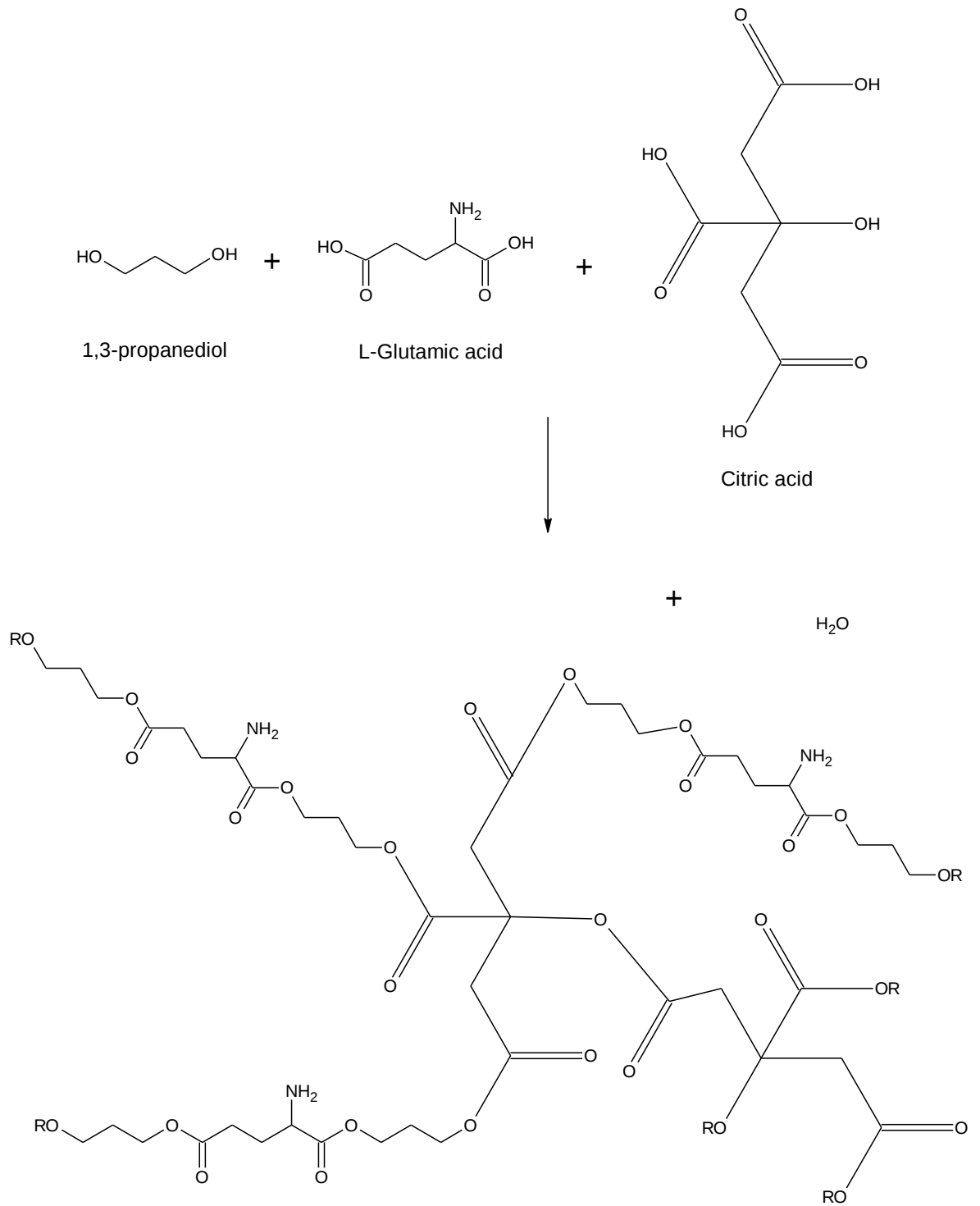
1. เตรียม glycerol และ L-Glutamic acid ในสัดส่วนมวล 1:1 ตามลำดับโดยเติมสาร titanium butoxide เป็น catalyst ผสมเข้าด้วยกัน บรรจุในบีกเกอร์ นำ magnetic bar ใส่ลงในบีกเกอร์
2. นำบีกเกอร์วางใน silicone bath จากนั้นนำไปวางบน hot plate magnetic stirrer จากนั้นนำ probe วัดอุณหภูมิจุ่มลงใน silicone bath
3. เปิดเครื่อง hot plate magnetic stirrer ตั้งความเร็วในการหมุนของ magnetic bar ที่อัตรา 4 mott และควบคุมอุณหภูมิจนเป็น 180 องศาเซลเซียส ตั้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ถึง 9 ชั่วโมงครึ่ง
4. นำพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้เทใส่ในภาชนะสุญญากาศ นำไปอบใน vacuum oven ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) – (4) แต่เปลี่ยนเป็นอัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง L-Glutamic acid : glycerol เป็น 3:2
6. วิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย Differential Scanning Calorimeter (DSC) และ Nuclear Magnetic Resonance (NMR)



รูปที่ 3.16 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ระหว่าง L-Glutamic acid และ glycerol

3.3.10 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จาก L-Glutamic acid, 1,3-propanediol และ citric acid แบบ random polymer

1. เตรียม 1,3-propanediol, L-Glutamic acid และ citric acid ในสัดส่วนเชิงโมล 1:0.5:0.5 ตามลำดับ โดยเติมสาร titanium butoxide เป็น catalyst ผสมเข้าด้วยกัน บรรจุในปิกเกอร์นำ magnetic bar ใส่ลงในปิกเกอร์
2. นำปิกเกอร์วางใน silicone bath จากนั้นนำไปวางบน hot plate magnetic stirrer จากนั้นนำ probe วัดอุณหภูมิจุ่มลงใน silicone bath
3. เปิดเครื่อง hot plate magnetic stirrer ตั้งความเร็วในการหมุนของ magnetic bar ที่อัตรา 4 mott และควบคุมอุณหภูมิจนเป็น 180 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ถึง 4 ชั่วโมงครึ่ง น้ำ
4. นำพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เทใส่ในภาชนะสุญญากาศ นำไปอบใน vacuum oven ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ (1) – (4) แต่เปลี่ยนเป็นอัตราส่วนเชิงโมลระหว่าง 1,3-propanediol, L-Glutamic acid และ citric acid ในสัดส่วน 1:0.75:0.25 และ 1:0.25:0.75
6. วิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย Differential Scanning Calorimeter (DSC) และ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)



รูปที่ 3.17 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จาก L-Glutamic acid, 1,3-propanediol และ citric acid แบบสุ่ม

3.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อน ทางเคมี และการย่อยสลายได้โดยวิธีไฮโดรไลซิสของพอลิเอสเทอร์

3.4.1 การศึกษาสมบัติทางความร้อน

นำชิ้นงานมาวัดสมบัติทางความร้อน เพื่อศึกษาค่าอุณหภูมิทรานสิชัน (T_g) ด้วย DSC

3.4.2 การศึกษาสมบัติทางเคมี

นำชิ้นงานมาศึกษาโครงสร้างโมเลกุลโดยใช้ H-NMR สเปกโทรสโกปี, วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลโดยใช้ FT-IR สเปกโทรสโกปี แล้วหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยใช้ GPC

3.4.3 การทดสอบการย่อยสลายได้โดยวิธีไฮโดรไลซิส

1. นำชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้ซึ่งให้น้ำหนัก 0.6 กรัม เป็นจำนวน 2 ชิ้น ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ที่มีสารละลาย phosphate buffer ที่มีค่า pH 7.2 และ pH 11.5 ปริมาตร 10 มิลลิลิตร

2. นำภาดใส่ในตูบ่มเชื้อ ควบคุมอุณหภูมิที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 วัน โดยจะทำการชั่งน้ำหนักชิ้นงานทุกๆ 2 วัน เพื่อหาน้ำหนักการย่อยสลาย

3. การหาน้ำหนักการย่อยสลายของชิ้นงาน ทำโดยการนำชิ้นงานไปล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปอบที่เครื่องอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อบจนมีน้ำหนักคงที่ จากนั้นนำค่าที่ได้มาหาเปอร์เซ็นต์ที่ถูกย่อยสลาย ดังสมการ

$$\text{น้ำหนักที่หายไป (\%)} = \frac{(w_0 - w_t)}{w_0} \times 100\% \quad (3.1)$$

โดยที่ w_0 = น้ำหนักของชิ้นงานก่อนย่อยสลาย (กรัม)

w_t = น้ำหนักของชิ้นงานหลังย่อยสลาย (กรัม)

4. เมื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายแล้วสามารถคำนวณหาอัตราการย่อยสลายโดยวิธีการไฮโดรไลซิส ด้วยการไปหาความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการย่อยสลายกับน้ำหนักที่ย่อยสลายได้

3.5 การศึกษาสมบัติทางกลของพอลิเอสเตอร์

3.5.1 การทดสอบแรงดึง

นำชิ้นงานมาทดสอบแรงดึงเพื่อหาค่าความแข็งแรงของวัสดุ และมีความสำคัญในการออกแบบ และการสร้างผลิตภัณฑ์ทางวิศวกรรม โดยใช้เครื่องทดสอบที่เรียกว่า เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal tester) จากคณะพลังงาน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล โดยวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น

เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของโคพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล โดยวิธีการพอลิเมอไรเซชัน งานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิในการสังเคราะห์ คือ 160, 170 และ 180 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 12 และ 18 ชั่วโมง ได้ผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล

No.	พรีพอลิเมอร์	Temp (°C)	Time (hr)	ลักษณะทางกายภาพจากการสังเกต
1	PSu	160	18	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลือง และหนืด
2	PSeb	160	12	มีลักษณะเป็นของแข็งเหนียว สีขาวขุ่น
3		170	12	มีลักษณะเป็นของแข็งเหนียว สีขาวขุ่น
4		180	12	มีลักษณะเป็นของแข็งเหนียว สีขาวขุ่น
5		160	18	มีลักษณะเป็นของแข็งเหนียว สีขาวขุ่น
6		170	18	มีลักษณะเป็นของแข็งเหนียว สีขาวขุ่น
7		180	18	มีลักษณะเป็นของแข็งเหนียว สีขาวขุ่น
8	PGlu	160	12	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
9		170	12	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
10		180	12	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
11		160	18	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
12		170	18	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
13		180	18	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
14	PSS	160	12	มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น และหนืด
15		170	12	มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น และหนืด
16		180	12	มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น และหนืด
17		160	18	มีลักษณะเป็นของเหลว สีขาวขุ่น และหนืด
18		170	18	มีลักษณะเป็นของเหลว สีขาวขุ่น และหนืด
19		180	18	มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น และหนืด

No.	พรีพอลิเมอร์	Temp (°C)	Time (hr)	ลักษณะทางกายภาพจากการสังเกต
20	PSG	160	12	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
21		170	12	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
22		180	12	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
23		160	18	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
24		170	18	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด
25		180	18	มีลักษณะเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน และหนืด

หมายเหตุ PSu คือ โคพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดซัคซินิก

PSeb คือ โคพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดเซบาซิก

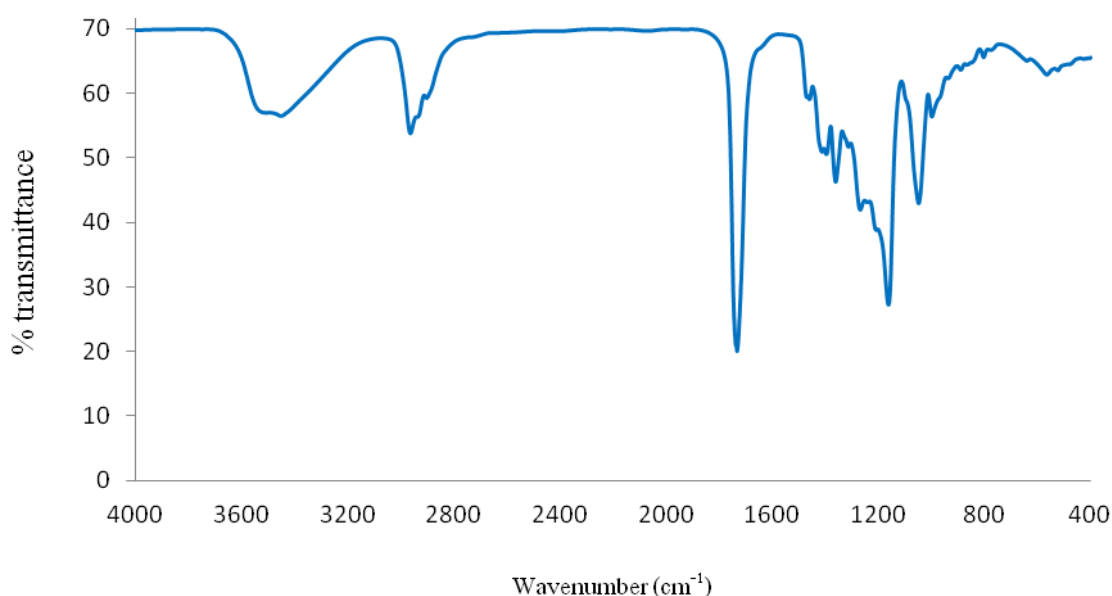
PGLu คือ โคพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดกลูตามิก

PSS คือ โคพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล กรดซัคซินิก และ กรดเซบาซิก

PSG คือ โคพอลิเมอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล กรดซัคซินิก และ กรดกลูตามิก

จากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าพรีพอลิเมอร์ PSeb เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงคือที่ 180 องศาเซลเซียส มีความแข็งและเหนียวมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ PSeb ที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่ 160 และ 170 องศาเซลเซียส แล้วเมื่อนำพรีพอลิเมอร์ PSS มาเปรียบเทียบกับ PSu จะมีความเหนียวมากกว่า อาจเนื่องมาจากโครงสร้างของกรดเซบาซิกมีสายโซ่ของคาร์บอนที่ยาวส่งผลให้ได้โครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวมากขึ้น ส่วนพรีพอลิเมอร์ PGLu มีความเหนียวที่น้อยที่สุด ต่อมาได้นำพรีพอลิเมอร์ PSu PSeb และ PGLu ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FT-IR เพื่อวิเคราะห์ว่ามีหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการในโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์นั้นๆ หรือไม่

4.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค FT-IR



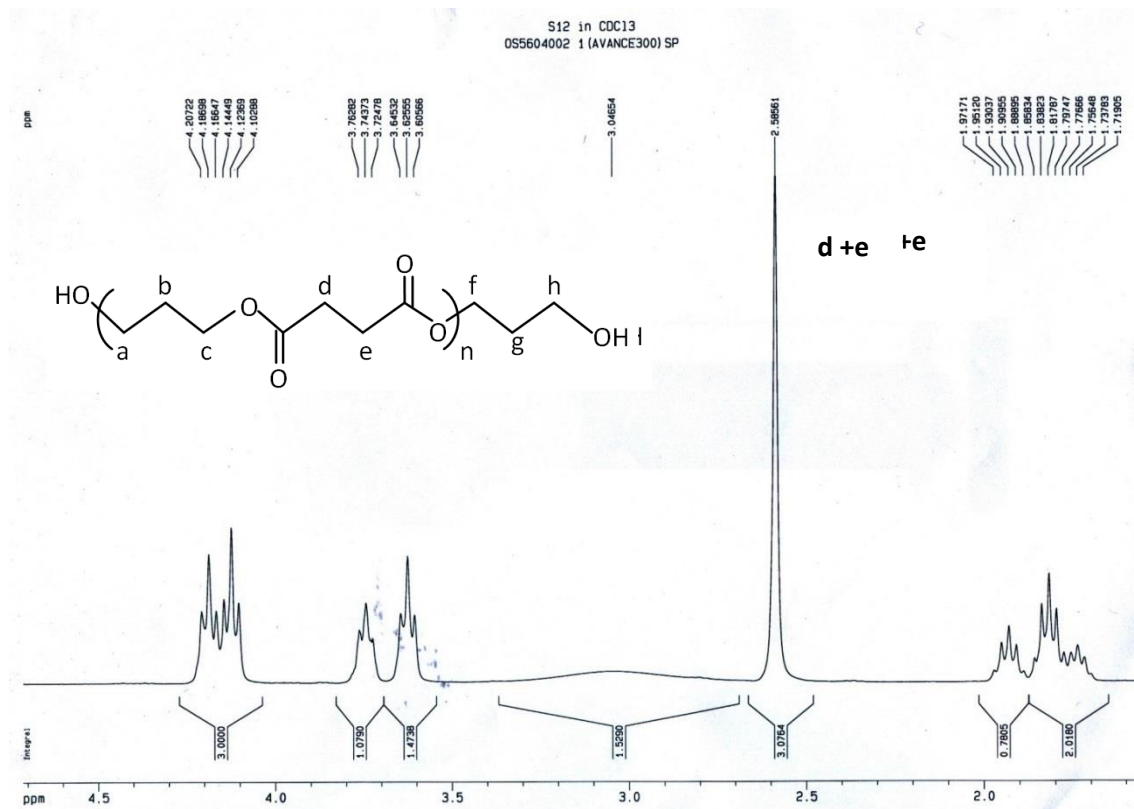
รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล และกรดซัคซินิก ที่

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง

จาก FT-IR สเปกตรัมโคพอลิเมอร์ พบแถบดูดกลืนแสงในช่วง $1733.19\text{--}1740.06\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่คาร์บอนิล (--C=O , Stretching) ซึ่งบ่งบอกถึงการมีหมู่เอสเตอร์อยู่ในโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ ส่วนแถบดูดกลืนแสงในช่วง $2884.56\text{--}2961.50\text{ cm}^{-1}$ เกิดจากหมู่เมทิลีน [$\text{--CH}_2\text{--C(C-H stretch)}$] ส่วนแถบดูดกลืนถัดไปทางด้านซ้ายที่อยู่ในช่วง $3351.03\text{--}3402.29\text{ cm}^{-1}$ นั้นเกิดจากการสั่นของ O-H (Stretch) ในพันธะไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิล แถบดูดกลืนแสงในช่วง $1163.43\text{ ถึง }1202.60\text{ cm}^{-1}$ จะแสดงหมู่ C-C=O-O (Stretch) และแถบดูดกลืนแสงในช่วง $1052.28\text{ ถึง }1057.45\text{ cm}^{-1}$ จะแสดงหมู่ของ C-O (Stretch)

จากสเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ทั้งหมด พบว่าแถบดูดกลืนสูงสุดที่เกิดขึ้นในพรีพอลิเมอร์ทั้งหมด แสดงถึงหมู่คาร์บอนิล [--C=O (Stretch)] ซึ่งเป็นหมู่ที่พบทั้งในโมเลกุลของกรดคาร์บอกซิลิก และกลุ่มเอสเตอร์ เพื่อเป็นการยืนยันว่า [--C=O (Stretch)] ที่พบเป็นของกลุ่มเอสเตอร์ ซึ่งอยู่นอกแถบการดูดกลืนแสงของกรดคาร์บอกซิลิก ดังนั้น [--C=O (Stretch)] ที่พบจึงเป็นของกลุ่มเอสเตอร์นอกจากรูปแบบที่ได้อีกยังมีแถบดูดกลืนแสงในช่วง $1052.28\text{ ถึง }1057.45\text{ cm}^{-1}$ แสดงว่ามี C-O (Stretch) ของกลุ่มเอสเตอร์อยู่ในโมเลกุลด้วย จึงเป็นการยืนยันว่ามีหมู่เอสเตอร์อยู่ในพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันยังไม่สามารถสรุปได้ว่า หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในกราฟเป็นหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์หรือไม่ ต้องนำพรีพอลิเมอร์ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC เพื่อช่วยยืนยันว่าในพรีพอลิเมอร์มีหมู่ฟังก์ชันนั้นๆ

4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค ^1H NMR



รูปที่ 4.2 ^1H NMR สเปกตรัมของ PSu ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดซัคซินิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง

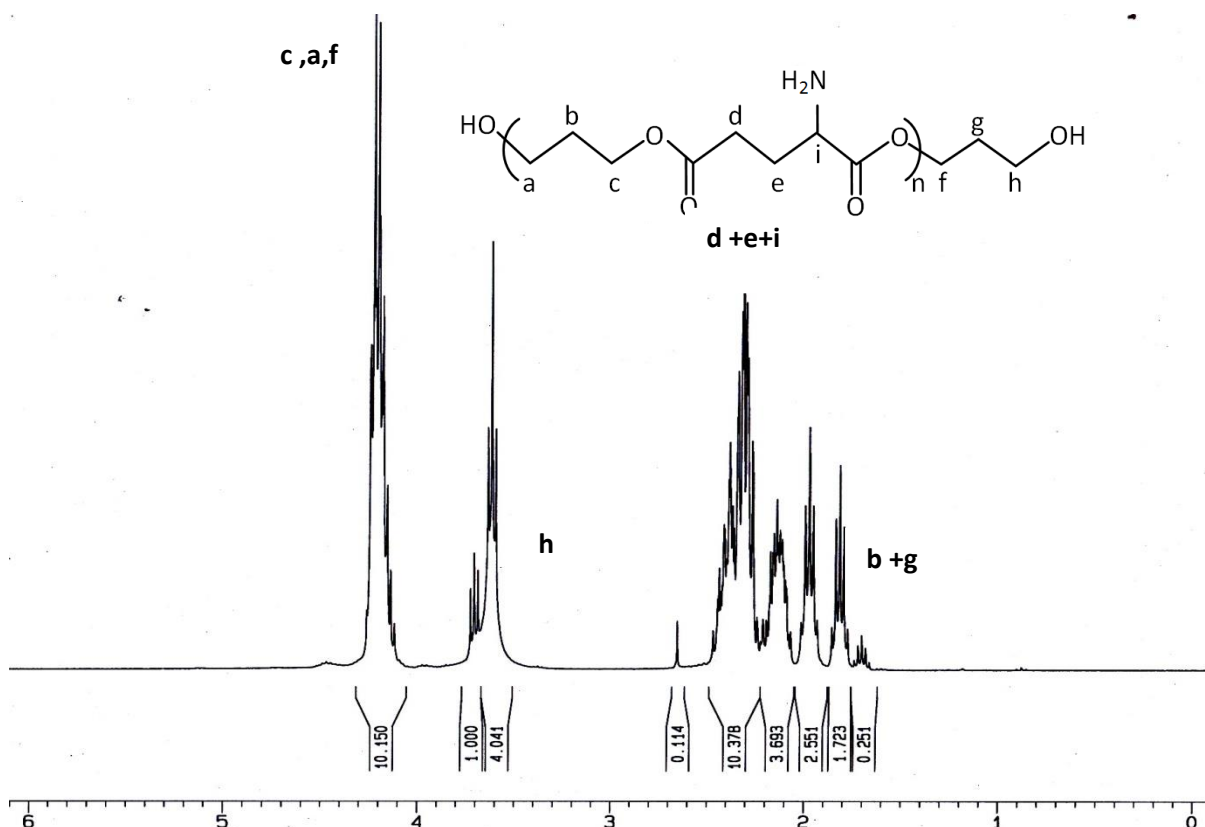
จากรูปที่ 4.2 ^1H NMR สเปกตรัมของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดซัคซินิก พบพิกัดที่ตำแหน่ง (δ) ประมาณ 3 ppm คาดว่าเป็นหมู่ไฮดรอกซิล เนื่องจากมีพิกัดที่ค่อนข้างต่ำและกว้าง ซึ่ง ณ ตำแหน่งที่กล่าวมานี้อาจปรากฏหรือไม่ปรากฏบนสเปกตรัมก็ได้ เมื่อพิจารณาพิกัดของสเปกตรัมจากซ้ายไปขวาพบพิกัดที่ตำแหน่ง (δ) = 4.18 ppm และ 4.12 ppm ตามลำดับ ลักษณะของพิกัดเป็นแบบ Triplet ทั้ง 2 พิกัดที่เกือบซ้อนทับกัน ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง c และ a ตามลำดับ โดยเกิดจากคาร์บอนที่ตำแหน่ง a และ c นั้นมีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีนเหมือนกัน พิกัดจึงแสดงออกมาเป็นลักษณะ Triplet แต่ปลายอีกข้างของคาร์บอนตำแหน่ง c ได้เกาะกับหมู่คาร์บอนิล จึงส่งผลให้พิกัดเลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น

ต่อมาเมื่อพิจารณาพิกัดที่ตำแหน่ง (δ) = 3.74 ppm และ 3.62 ppm ตามลำดับ พิกัดที่เกิดขึ้นก็เป็นลักษณะ Triplet เช่นกัน นั่นก็เพราะว่า มีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีน ทำให้โครงสร้างคาร์บอนตามตำแหน่ง d และ h แต่ปลายอีกข้างของคาร์บอนตำแหน่ง f ได้เกาะกับหมู่คาร์บอนิล จึงส่งผลให้พิกัดเลื่อนไปทางซ้ายมากกว่าพิกัดของคาร์บอนตำแหน่ง h

เมื่อพิจารณาพิกัดต่อมา คือ พิกัดที่ตำแหน่ง (δ) = 2.58 ppm เป็นพิกัดที่แสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนใน กรดซัคซินิก ที่ตำแหน่ง d และ e เนื่องจากทั้งสองตำแหน่งนี้มีจำนวนโปรตอนข้างเคียงจากคาร์บอนของเมทิลีนอยู่สองตัวเท่ากัน และ

ปลายอีกข้างของคาร์บอนตำแหน่ง d และ e ต่อกับหมู่คาร์บอนิลทั้งคู่ นั้นแสดงว่ามีความสมมาตรกันทางโครงสร้าง พิกที่เกิเกิดขึ้นจึงซ้อนทับกันพอดีเป็น d+e

นอกจากนั้นพิกที่ตำแหน่ง (δ) = 1.90 ppm และ 1.81 ppm ลักษณะพิกที่เกิเกิดขึ้น มีลักษณะเป็นแบบ Pentet ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ว่ามีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สี่ตัว โดยเกิดจากมีหมู่เมทิลินติดคาร์บอนตำแหน่งนั้นทั้งสองด้าน ทำให้ได้โครงสร้างคาร์บอนตำแหน่ง b และ g

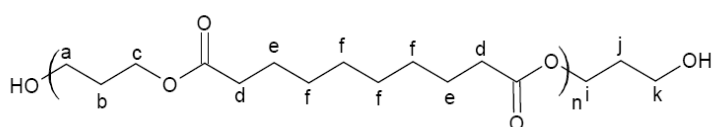


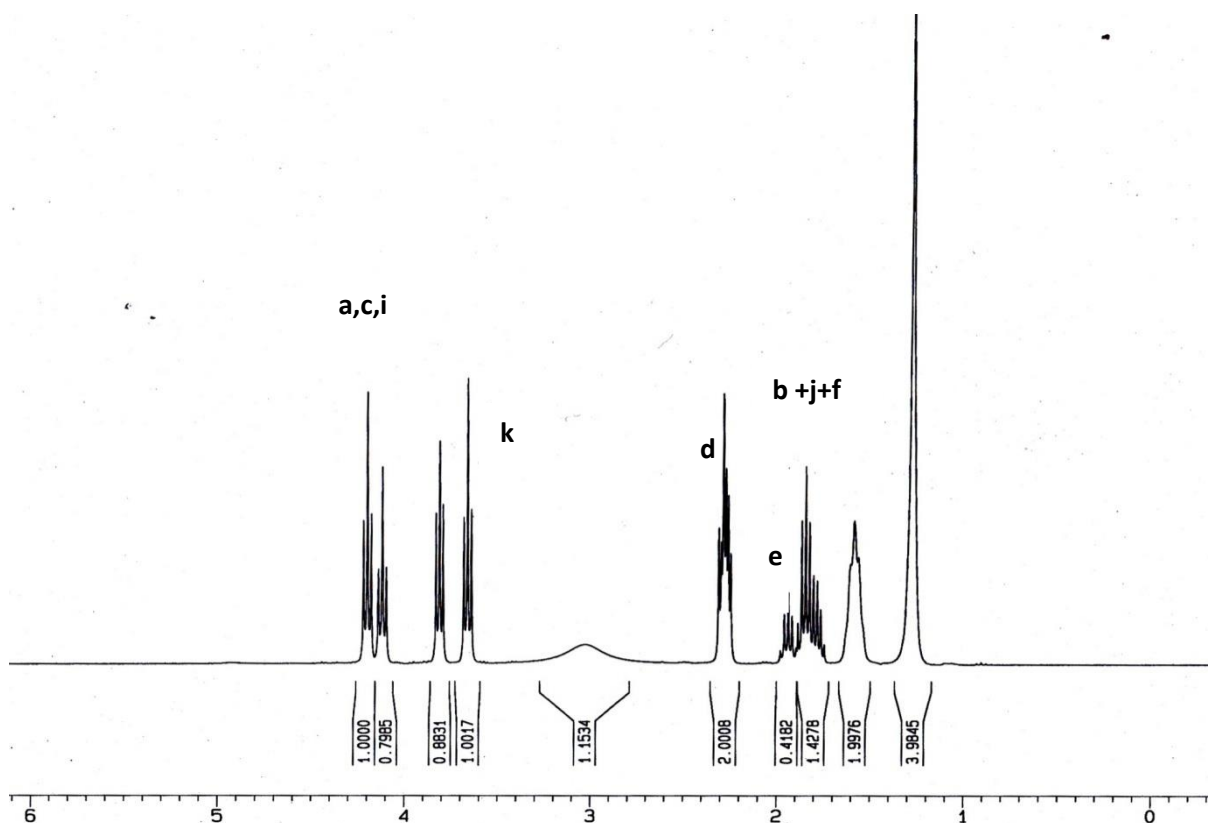
รูปที่ 4.3 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.3 ซึ่งแสดง ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง พิกที่ตำแหน่ง (δ) ประมาณ 4.22 ppm ลักษณะของพิกเป็นแบบ Triplet ทั้ง 2 พิกที่มีการ Overlap ซ้อนทับกันอย่างชัดเจนจนเกือบจะเป็นพิกเดียว ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนพรีพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง a,c และ f ตามลำดับ โดยเกิดจากคาร์บอนที่ตำแหน่ง a,c และ f นั้นมีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลินเหมือนกัน พิกจึงแสดงออกมาเป็นลักษณะ Triplet ต่อมาเมื่อพิจารณาพิกที่ตำแหน่ง (δ) = 3.7 ppm พิกที่เกิเกิดขึ้นแสดงถึงตำแหน่งโปรตอนของคาร์บอนของ 1,3-โพเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และตำแหน่ง 3.67 ppm พิกที่เกิขึ้นก็เป็นลักษณะ Triplet เช่นกัน นั่นก็แสดงว่ามีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลิน ทำให้ได้โครงสร้างคาร์บอนตามตำแหน่ง h ต่อมาเมื่อพิจารณาพิกที่ตำแหน่ง (δ) ช่วง 2.1 – 2.4 ppm เป็นพิกที่แสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนในกรดกลูตามิก ที่ตำแหน่ง d , e และ i

เนื่องจากในช่วง 2.1 – 2.4 ppm นี้ พีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแบบ Multiplet ที่เกิดจากการซ้อนทับกันของหลายๆ พีค ทำให้เป็นเรื่องยากที่จะวิเคราะห์หาจำนวนโปรตอนในช่วงนี้

นอกจากนั้นพีคที่ตำแหน่ง (δ) = 1.8 ppm และ 1.9 ppm ลักษณะพีคที่เกิดขึ้น มีลักษณะเป็นแบบ Pentet ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ว่ามีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สี่ตัว โดยเกิดจากมีหมู่เมทิลติดคาร์บอนตำแหน่งนั้นทั้งสองด้าน ทำให้ได้โครงสร้างคาร์บอนตำแหน่ง b และ g จากการวิเคราะห์ ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก สรุปได้ว่า 1,3-โพรเพนไดออล เกิดปฏิกิริยากับกรดกลูตามิก จริงเนื่องจากโปรตอนข้างเคียงที่ตำแหน่ง a และ c ให้พีคที่เปลี่ยนตำแหน่งไป เมื่อเทียบกับ พีคที่ตำแหน่ง (δ) = 3.7 ppm ของ 1,3-โพรเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา





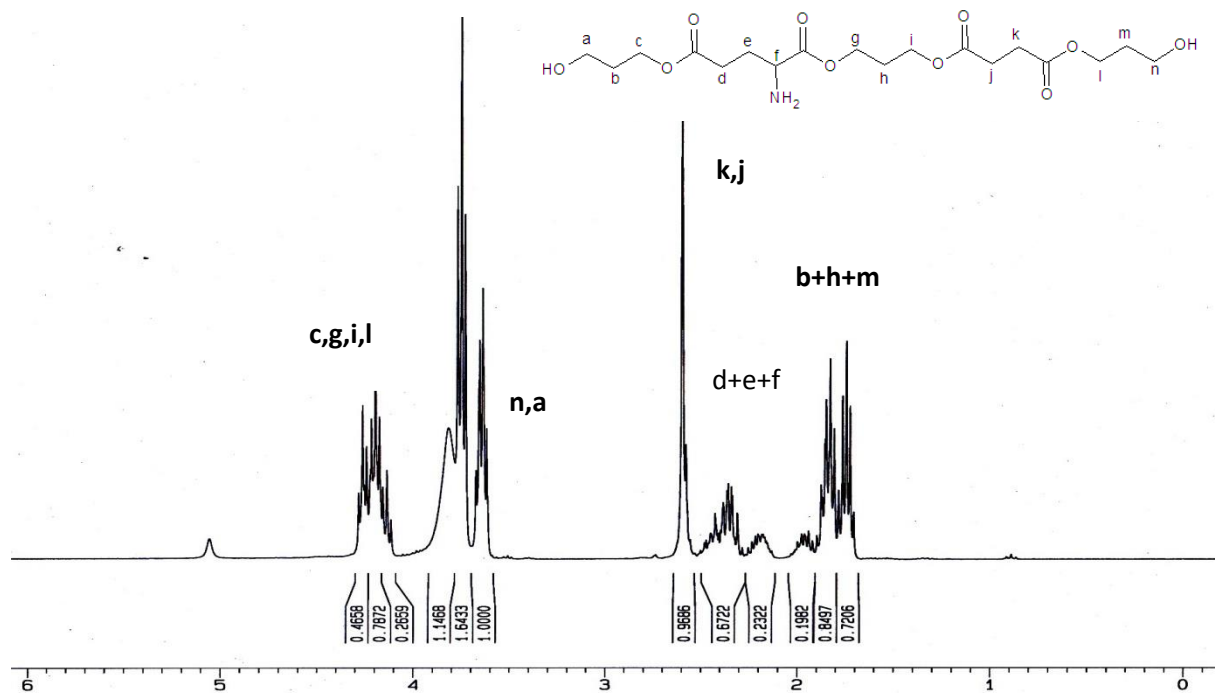
รูปที่ 4.4 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิกที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดง ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง พิกัดตำแหน่ง (δ) ประมาณ 4.09-4.22 ppm ลักษณะของพิกเป็นแบบ Triplet ทั้ง 2 พิกแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง a, c และ i ตามลำดับ โดยเกิดจากคาร์บอนที่ตำแหน่ง a, c และ i นั้นมีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีนเหมือนกัน พิกจึงแสดงออกมาเป็นลักษณะ Triplet แต่ปลายอีกข้างของคาร์บอนตำแหน่ง c ได้เกาะกับหมู่คาร์บอนิล จึงส่งผลให้พิกเลื่อนไปทางซ้ายมากขึ้น

ต่อมาเมื่อพิจารณาพิกที่ตำแหน่ง (δ) = 3.8 ppm พิกที่เกิดขึ้นแสดงถึงตำแหน่งโปรตอนของคาร์บอนของ 1,3-โพรเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และตำแหน่ง 3.66 ppm พิกที่เกิดขึ้นก็เป็นลักษณะ Triplet เช่นกัน นั่นก็แสดงว่ามีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีน ทำให้ได้โครงสร้างคาร์บอนตามตำแหน่ง k ต่อมาเมื่อพิจารณาพิกที่ตำแหน่ง (δ) = 2.28 ppm ลักษณะของพิกเป็นแบบ Triplet ทั้ง 2 พิกที่ซ้อนทับกันแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง d โดยตำแหน่งนี้มีโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีน พิกจึงแสดงออกมาเป็นลักษณะ Triplet ต่อมาช่วง 1.95 ppm เป็นพิกที่แสดงถึงคาร์บอนตำแหน่ง i ส่วนพิก 1.74 – 1.86

ppm เป็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนในตำแหน่ง b, g และ j เนื่องจากในช่วง 1.74 – 1.86 ppm นี้ พีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแบบ pentet ซ้อนทับกันอยู่

จากการวิเคราะห์ ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก สรุปได้ว่า 1,3-โพรเพนไดออล เกิดปฏิกิริยากับกรดเซบาซิก จริงเนื่องจากโปรตอนข้างเคียงที่ตำแหน่ง a และ c ให้พีคที่เปลี่ยนตำแหน่งไป เมื่อเทียบกับ พีคที่ตำแหน่ง (δ) = 3.8 ppm ของ 1,3-โพรเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา



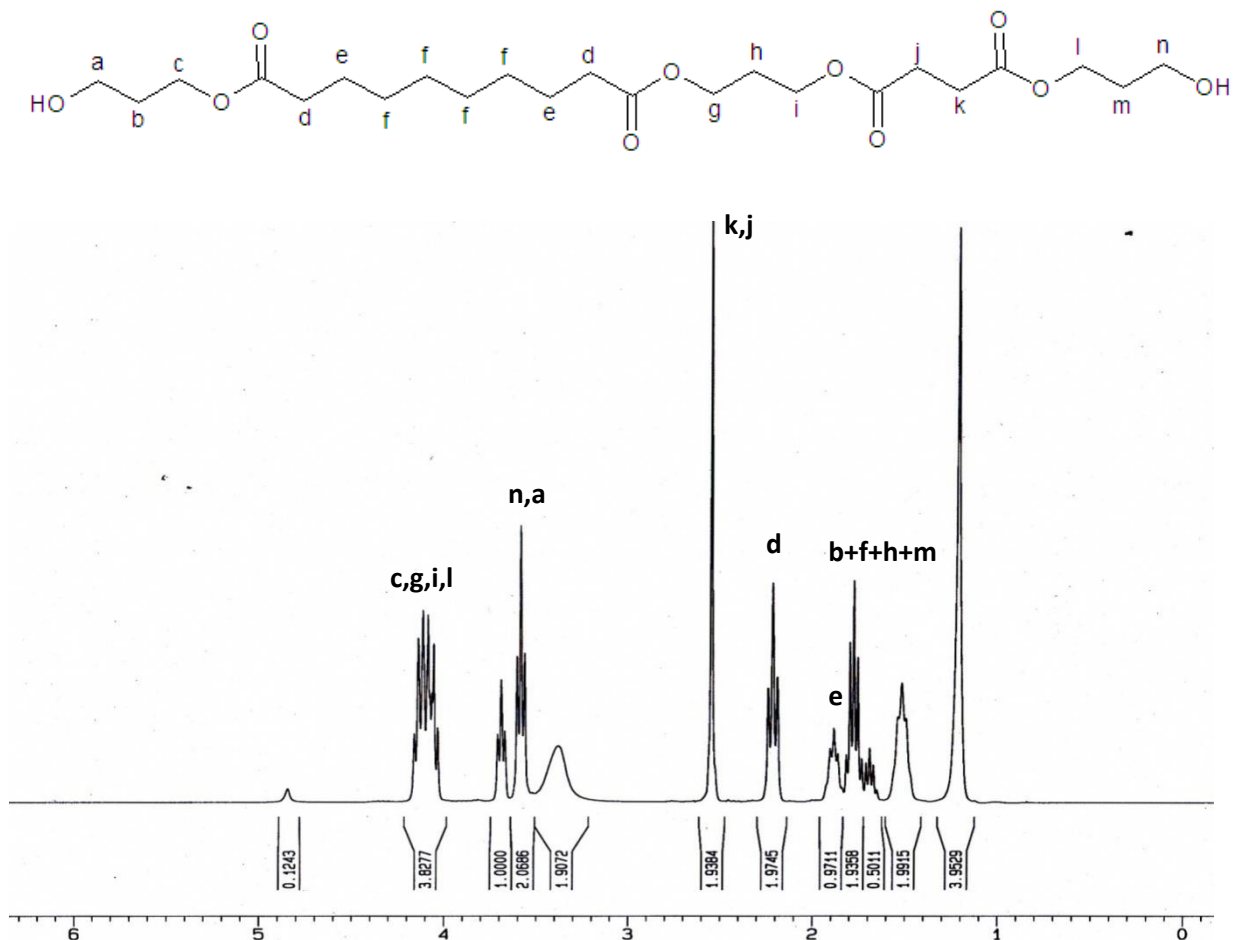
รูปที่ 4.5 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.5 ซึ่งแสดง ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง พีคที่ตำแหน่ง (δ) ประมาณ 4.22 ppm ลักษณะของพีคเป็นแบบ Triplet ซ้อนทับกัน ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างโปรตอนของคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง c, g, i และ l ตามลำดับ โดยเกิดจากคาร์บอนที่ตำแหน่ง c, g, i และ l นั้นมีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีนเหมือนกัน พีคจึงแสดงออกมาเป็นลักษณะ Triplet ต่อมาเมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่ง (δ) = 3.76 ppm พีคที่เกิดขึ้นแสดงถึงตำแหน่งโปรตอนของคาร์บอนของ 1,3-โพรเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และตำแหน่ง 3.65 ppm พีคที่เกิดขึ้นเป็นลักษณะ Triplet เช่นกัน นั่นก็แสดงว่ามีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีน ทำให้ได้โครงสร้างคาร์บอนตามตำแหน่ง n และ a ต่อมาเมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่ง (δ) = 2.4 จะเป็นพีคที่แสดงตำแหน่ง k และ j ของ กรดซัคซินิก ช่วง 2.32 – 2.42 ppm เป็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างโปรตอนของคาร์บอนใน กร

ดกลูตามิก ที่ตำแหน่ง d , e และ f เนื่องจากในช่วง 2.32 – 2.42 ppm นี้ พิกที่เกิตขึ้นมีลักษณะเป็นแบบ Multiplet ที่เกิดจากการ Overlap กันของหลายๆพิก ทำให้เป็นเรื่งยากที่จะวิเคราะห์หาจำนวนโปรตอนในช่วงนี้

นอกจากนั้นพิกที่ตำแหน่ง (δ) = 1.76 ppm และ 1.85 ppm ลักษณะพิกที่เกิตขึ้น มีลักษณะเป็นแบบ Pentet ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ว่ามีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สี่ตัว โดยเกิดจากมีหมู่เมทิลินติดคาร์บอนตำแหน่งนั้นทั้งสองด้าน ทำให้ได้โครงสร้างคาร์บอนตำแหน่ง b, h และ m

จากการวิเคราะห์ ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล และ กรดกลูตามิก สรุปได้ว่าเป็น 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซิน-กรดกลูตามิก จริงเนื่องจากโปรตอนข้างเคียงที่ตำแหน่ง c, g, i และ l ให้พิกที่เปลี่ยนตำแหน่งไป เมื่อเทียบกับพิกที่ตำแหน่ง (δ) = 3.76 ppm ของ 1,3-โพเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.6 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซิน-กรดเซบาซิก ที่

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดง ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง พีคที่ตำแหน่ง (δ) ประมาณ 4.08 ppm ลักษณะของพีคเป็นแบบ Triplet ซ้อนทับกันแสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง c, g, i และ l ตามลำดับ โดยเกิดจากคาร์บอนที่ตำแหน่ง c, g, i และ l นั้นมีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีนเหมือนกัน พีคจึงแสดงออกมาเป็นลักษณะ Triplet ต่อมาเมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่ง (δ) = 3.68 ppm พีคที่เกิดขึ้นแสดงถึงตำแหน่งโปรตอนของคาร์บอนของ 1,3-โพรเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และตำแหน่ง 3.60 ppm พีคที่เกิดขึ้นก็เป็นลักษณะ Triplet เช่นกัน นั่นก็แสดงว่ามีจำนวนโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีน ทำให้ได้โครงสร้างคาร์บอนตามตำแหน่ง n และ a ต่อมาเมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่ง (δ) = 2.54 ppm พบว่าเป็นตำแหน่งของคาร์บอนตำแหน่ง k และ j ของ Succinic acid ถัดมาส่วนของพีคที่ตำแหน่ง 2.21 ppm ลักษณะของพีคเป็นแบบ Triplet แสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนของพรีพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง d โดยตำแหน่งนี้มีโปรตอนข้างเคียงอยู่สองตัวจากคาร์บอนของเมทิลีน พีคจึงแสดงออกมาเป็นลักษณะ Triplet ต่อมาช่วง 1.88 ppm เป็นพีคที่แสดงถึงคาร์บอนตำแหน่ง e ส่วนพีค 1.67 – 1.81 ppm เป็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างคาร์บอนในตำแหน่ง b, h, f และ m เนื่องจากในช่วง 1.67 – 1.81 ppm นี้ พีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแบบ pentet ซ้อนทับกันอยู่ จากการวิเคราะห์ ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง สรุปได้ว่า เป็น 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก จริง เนื่องจากโปรตอนข้างเคียงที่ตำแหน่ง a และ c ให้พีคที่เปลี่ยนตำแหน่งไป เมื่อเทียบกับ พีคที่ตำแหน่ง (δ) = 3.68 ppm ของ 1,3-โพรเพนไดออล ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา

4.4 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค GPC

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค GPC

No.	prepolymers	Mw	DP
1	PSu-PSeb	160 12	959.70
2		170 12	135.75
3		180 12	2056300
4		160 18	1018.80
5		170 18	1125.20
6		180 18	376400.00
7	PSu-Pglu	160 12	248.05
8		170 12	250.66
9		180 12	479100.00
10		160 18	272.31
11		170 18	257.62
12		180 18	296580.00
13	PSS	160 12	648.62
14		170 12	547.23
15		180 12	30173.00
16		160 18	994.31
17		170 18	762.71
18		180 18	11409000
19	PSG	160 12	265.85
20		170 12	304.86
21		180 12	209620.00
22		160 18	286.32
23		170 18	321.46
24		180 18	284660.00

จากตารางที่ 4.2 พบว่าที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่ 160 และ 170 องศาเซลเซียส มีค่าของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำมาก คืออยู่ในช่วง 135.75 ถึง 1125.20 กรัม/โมล และมีค่า อันดับการพอลิเมอไรเซชัน (DP) ที่ต่ำมากเช่นกัน คืออยู่ในช่วง 0.49 ถึง 4.04 บ่งบอกถึงพรีพอลิเมอร์ที่ได้เป็นเพียงมอนอเมอร์มารวมตัวกันเป็นสายโซ่เล็กๆ ยังไม่เป็นพรีพอลิเมอร์สายโซ่ยาว และค่า DP ของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 170 องศาเซลเซียส ที่เวลา 12 ชั่วโมง และพรีพอลิเมอร์ที่

สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 160 และ 170 องศาเซลเซียส ที่เวลา 12 และ 18 ชั่วโมง มีค่า DP น้อยกว่า 1 แสดงให้เห็นถึงพรีพอลิเมอร์ที่ได้เป็นเพียงมอนอเมอร์ของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์เท่านั้น และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่ 180 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง คืออยู่ในช่วง 30,173 ถึง 11,409,000 กรัม/โมล และมีค่า DP อยู่ในช่วง 76.11 ถึง 28,779.36 ดังนั้นที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่ 180 องศาเซลเซียส มีการรวมตัวกันของมอนอเมอร์จนกลายเป็นพรีพอลิเมอร์สายโซ่ยาว

เมื่อพิจารณาพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก และ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง พบว่ามีค่าของน้ำหนักโมเลกุล และค่า DP ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับระหว่างการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ทำให้ผลิตภัณฑ์บางส่วนย้อนกลับมาเป็นสารตั้งต้น ทำให้ความยาวของสายโซ่สั้นลง

จึงสรุปได้ว่า อุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ที่ 180 องศาเซลเซียส มีความเหมาะสมในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้

4.5 ผลการเติมสารเชื่อมขวางลงในพรีพอลิเมอร์

หลังจากทำการสังเคราะห์สารจนได้เป็นพรีพอลิเมอร์แล้ว จากนั้นจะนำสารเชื่อมขวาง เติมลงไป โดยเลือกใช้กรดซิตริก เป็นสารเชื่อมขวาง ที่สัดส่วน พรีพอลิเมอร์: กรดซิตริก เท่ากับ 1:0.8 และในงานวิจัยนี้ได้เลือกอุณหภูมิในการอบพอลิเมอร์ คือ 120, 130 และ 140 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง เพื่อเลือกอุณหภูมิ และระยะเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการอบพอลิเมอร์ ได้ผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลการอบพอลิเอสเทอร์ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

No.	pre-polymer	Ratio	Temp (°C)	Time (hr)	ลักษณะทางกายภาพจากการสังเกต
1	PSu:PGlu2:Cit	0.5:0.5:0.8	120	12	แผ่นเรียบสีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายดินน้ำมัน เมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 4-5 วัน จะกลายเป็นของเหลว
2	PSu:PGlu2:Cit	0.5:0.5:0.8	120	24	แผ่นเรียบสีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายดินน้ำมัน เมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 4-5 วัน จะกลายเป็นของเหลว
3	PSu:PGlu2:Cit	0.5:0.5:0.8	130	12	มีฟองอากาศเล็กน้อย สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง ผิวหน้าสั่น เมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลว
4	PSu:PGlu2:Cit	0.5:0.5:0.8	130	24	มีฟองอากาศเล็กน้อย สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะ

					คล้ายยาง ผิวหน้าลื่น เมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1-2 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลว
5	PSu:PGlu2:Cit	0.5:0.5:0.8	140	12	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายยางและแข็ง เมื่อทิ้งไว้ประมาณ 4 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลว
6	PSu:PGlu2:Cit	0.5:0.5:0.8	140	24	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง แข็ง และคงสภาพ
7	PSu:PSeb2:Cit	0.5:0.5:0.8	120	12	แผ่นเรียบสีขาวขุ่น มีลักษณะเหนียวคล้ายหมากฝรั่ง และเมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 2-3 วัน จะกลายเป็นของเหลว
8	PSu:PSeb2:Cit	0.5:0.5:0.8	120	24	แผ่นเรียบสีขาวขุ่น มีลักษณะคล้ายดินน้ำมัน และเมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลวตามลำดับ
9	PSu:PSeb2:Cit	0.5:0.5:0.8	130	12	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีขาวขุ่น มีลักษณะเหนียวคล้ายหมากฝรั่ง และเมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 1 สัปดาห์ จะกลายเป็นของเหลว
No.	pre-polymer	Ratio	Temp (°C)	Time (hr)	ลักษณะทางกายภาพจากการสังเกต
10	PSu:PSeb2:Cit	0.5:0.5:0.8	130	24	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีขาวขุ่น มีลักษณะคล้ายวุ้น และเมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1-2 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลวตามลำดับ
11	PSu:PSeb2:Cit	0.5:0.5:0.8	140	12	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีเหลืองอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง และเมื่อทิ้งไว้ประมาณ 3 สัปดาห์จะเหนียวเหมือนหมากฝรั่ง
12	PSu:PSeb2:Cit	0.5:0.5:0.8	140	24	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีเหลืองอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง และคงสภาพ
13	PSG2:Cit	1:0.8	120	12	แผ่นเรียบสีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายดินน้ำมัน เมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 4-5 วัน จะกลายเป็นของเหลว
14	PSG2:Cit	1:0.8	120	24	แผ่นเรียบสีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายดินน้ำมัน เมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 4-5 วัน จะกลายเป็นของเหลว
15	PSG2:Cit	1:0.8	130	12	มีฟองอากาศเล็กน้อย สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง ผิวหน้าลื่น เมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลว
16	PSG2:Cit	1:0.8	130	24	มีฟองอากาศเล็กน้อย สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง เมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1-2 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลว
17	PSG2:Cit	1:0.8	140	12	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้าย

					ยาง เมื่อทิ้งไว้ประมาณ 4 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลว
18	PSG2:Cit	1:0.8	140	24	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีน้ำตาลอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง และคงสภาพ
No.	pre-polymer	Ratio	Temp (°C)	Time (hr)	ลักษณะทางกายภาพจากการสังเกต
19	PSS2:Cit	1:0.8	120	12	แผ่นเรียบสีขาวขุ่น มีลักษณะเหนียวคล้ายหมากฝรั่ง และเมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 2-3 วัน จะกลายเป็นของเหลว
20	PSS2:Cit	1:0.8	120	24	แผ่นเรียบสีขาวขุ่น มีลักษณะคล้ายหมากฝรั่ง และเมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ จะกลายเป็นของเหลวตามลำดับ
21	PSS2:Cit	1:0.8	130	12	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีขาวขุ่น มีลักษณะเหนียวคล้ายหมากฝรั่ง และเมื่อทิ้งไว้ ประมาณ 1 สัปดาห์ จะกลายเป็นของเหลว
No.	pre-polymer	Ratio	Temp (°C)	Time (hr)	ลักษณะทางกายภาพจากการสังเกต
22	PSS2:Cit	1:0.8	130	24	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีเหลืองอ่อน มีลักษณะคล้ายวุ้น และเมื่อทิ้งไว้ประมาณ 1-2 สัปดาห์ จะเหนียวและกลายเป็นของเหลวตามลำดับ
23	PSS2:Cit	1:0.8	140	12	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีเหลืองอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง และเมื่อทิ้งไว้ประมาณ 3 สัปดาห์จะเหนียวเหมือนหมากฝรั่ง
24	PSS2:Cit	1:0.8	140	24	มีฟองอากาศทั่วแผ่น สีเหลืองอ่อน มีลักษณะคล้ายยาง และคงสภาพ

หมายเหตุ PSu คือ โคพอลิเมอร์ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

PSeb2 คือ โคพอลิเมอร์ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่ 170°C 12 hr

PGlu2 คือ โคพอลิเมอร์ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่ 170°C 12 hr

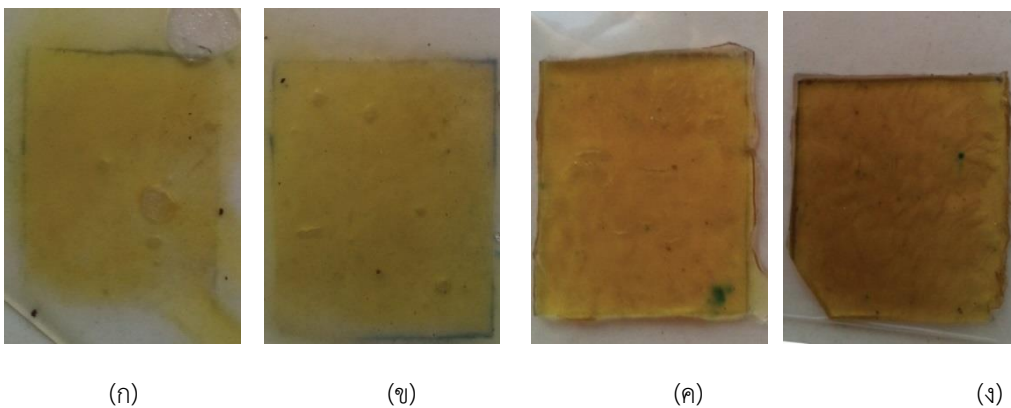
PSS2 คือ โคพอลิเมอร์ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก ที่ 170°C 12 hr

PSG2 คือ โคพอลิเมอร์ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่ 170°C 12 hr

Cit คือ กรดซิตริก

จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นอุณหภูมิในการอบ 130 และ 120 องศาเซลเซียส ที่เวลา 12 และ 24 ชั่วโมง พอลิเอสเทอร์ที่ได้มีลักษณะเหนียวคล้ายหมากรัง เมื่อสัมผัสจะติดมือออกมา และเมื่อทิ้งไว้จะกลายเป็นของเหลวหนืดคล้ายพรีพอลิเมอร์ก่อนเติมสารเชื่อมขวางตามเดิม แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 130 และ 120 องศาเซลเซียส เกิดการ Curing ไม่สมบูรณ์ พรีพอลิเมอร์เกิดการเชื่อมกันแบบหลวมๆ และไม่แข็งแรง และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการอบที่ 140 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง พอลิเอสเทอร์ที่ได้มีลักษณะคล้ายยางในช่วงแรก ซึ่งยังคงสภาพอยู่ แต่เมื่อทิ้งไว้สักกระยะ จะกลายเป็นของเหลวหนืดดังเดิม แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการอบที่ 140 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายยาง และคงสภาพ เมื่อทิ้งไว้จะไม่กลายเป็นของเหลว ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ที่เวลา 24 ชั่วโมง ในการอบพอลิเอสเทอร์ตัวอื่นต่อไป

และจากผลการอบพอลิเอสเทอร์พบว่า พอลิเอสเทอร์ที่ได้มีฟองอากาศ เนื่องจากในขั้นตอนการผสมพรีพอลิเมอร์ กับ กรดซิติริกนั้นมีการกำจัดน้ำออกไม่หมดทำให้เกิดฟองอากาศ จึงได้แก้ไขโดยการนำพรีพอลิเมอร์ที่ผสมกับกรดซิติริก แล้วนั้น ไปอบที่เตาอบธรรมดา เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ก่อนนำไปเอาที่เตาอบสุญญากาศ



รูปที่ 4.7 พอลิเมอร์ที่ผ่านการอบในเตาอบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิในการอบ 140 องศาเซลเซียส เวลา

24 ชั่วโมง โดย (ก): PSu-PSeb (ข): PSS (ค): PSu-PGlu (ง): PSG

4.6 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเตอร์โดยเทคนิค DSC

ตารางที่ 4.4 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ต่างๆ

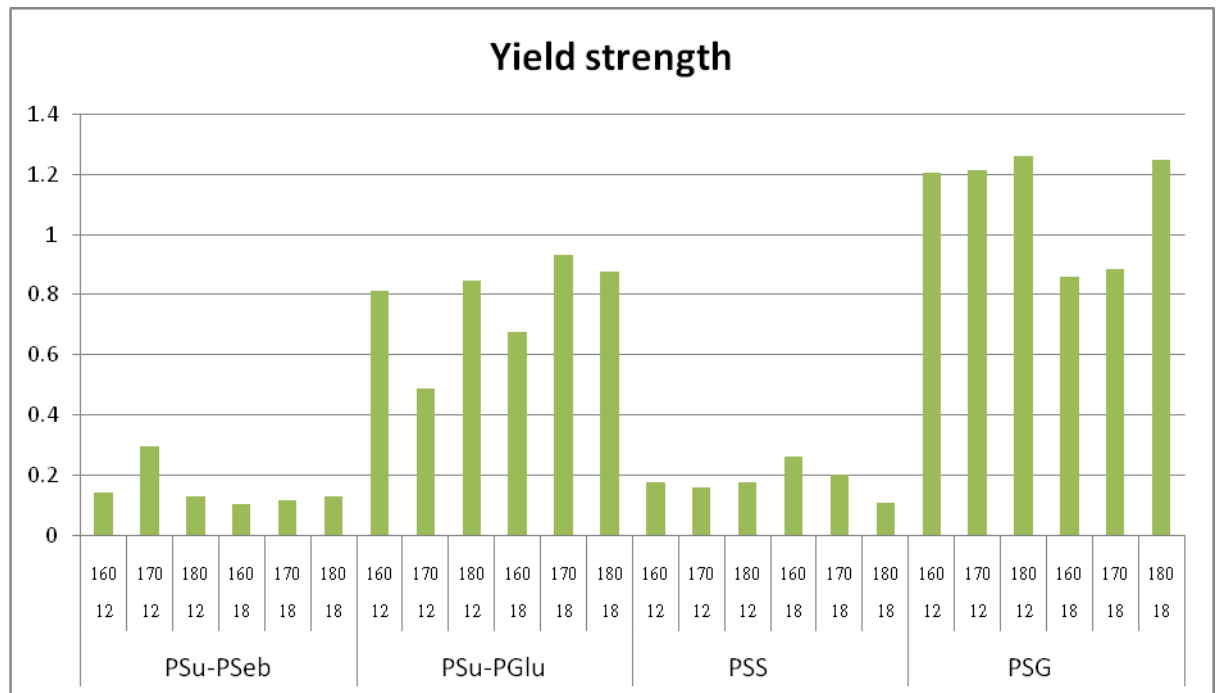
No.	พอลิเอสเตอร์	อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (°C)
1	PSu : PSeb 160°C 12 hr	-21.10
2	PSu : PSeb 170°C 12 hr	-17.15
3	PSu : PSeb 180°C 12 hr	-22.59
4	PSu : PSeb 160°C 18 hr	-26.35
5	PSu : PSeb 170°C 18 hr	-22.65
6	PSu : PSeb 180°C 18 hr	-22.97
7	PSu : PGlu 160°C 12 hr	-4.39
8	PSu : PGlu 170°C 12 hr	-9.57
9	PSu : PGlu 180°C 12 hr	0.96
10	PSu : PGlu 160°C 18 hr	-3.92
11	PSu : PGlu 170°C 18 hr	2.04
12	PSu : PGlu 180°C 18 hr	1.72
13	PSS 160°C 12 hr	-26.87
14	PSS 170°C 12 hr	-26.73
15	PSS 180°C 12 hr	-25.17
16	PSS 160°C 18 hr	-25.89
No.	พอลิเอสเตอร์	อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (°C)
17	PSS 170°C 18 hr	-23.40
18	PSS 180°C 18 hr	-33.69
19	PSG 160°C 12 hr	-1.85
20	PSG 170°C 12 hr	-0.27
21	PSG 180°C 12 hr	3.61
22	PSG 160°C 18 hr	-5.46
23	PSG 170°C 18 hr	-7.94
24	PSG 180°C 18 hr	2.60

จากตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติคล้ายๆ กัน เนื่องจากมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพเพนไดออล-กรดกลูตามิก (PSu : PGLu) และพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก (PSG) มีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันอยู่ในช่วง -9.57 ถึง 3.61 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสูงกว่าพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพเพนไดออล-กรดเซบาซิก (PSu : PSeb) และพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก (PSS) ที่มีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันอยู่ในช่วง -33.69 ถึง -17.15 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าค่อนข้างต่ำ

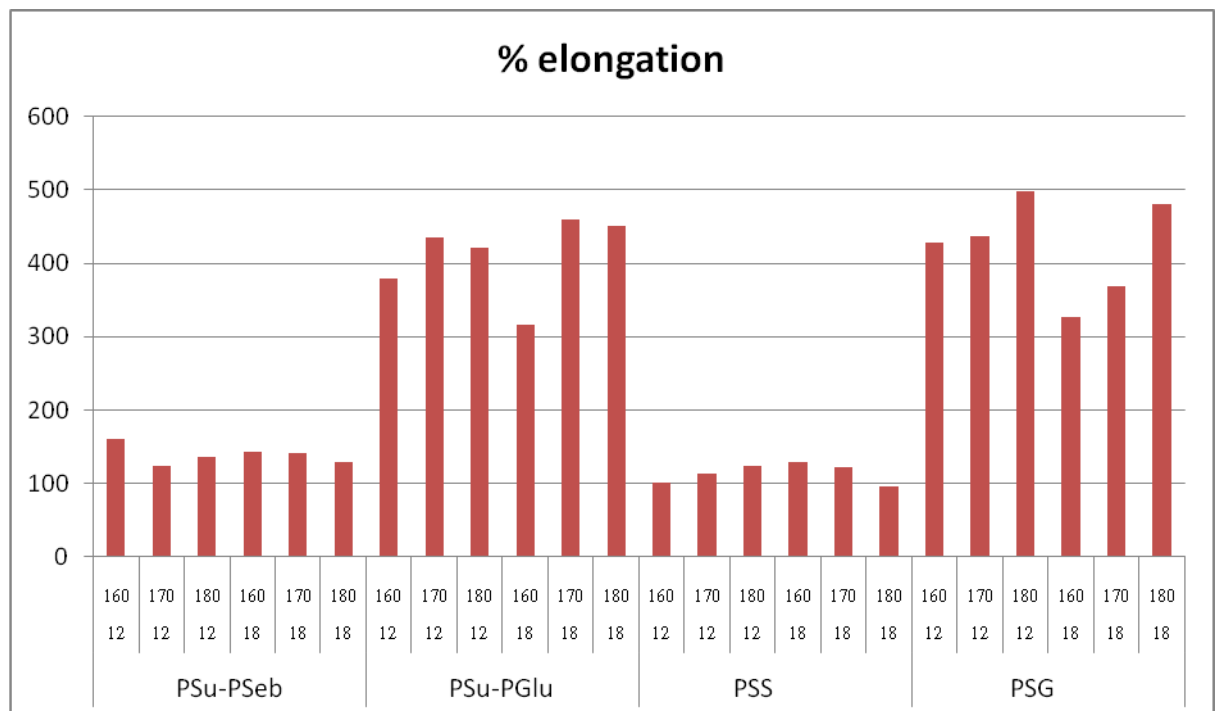
ดังนั้นพอลิเอสเทอร์ที่มีกรดกลูตามิก อยู่ในโครงสร้างจะมีความแข็งแรงมากกว่าพอลิเอสเทอร์ที่มี กรดเซบาซิกอยู่ในโครงสร้าง อาจเนื่องมาจากในขั้นตอนการเชื่อมขวางของพรีพอลิเมอร์ กรดซัคซินิกได้เกิดไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่หมู่ $-NH_2$ ของกรดกลูตามิกทำให้เกิดเป็นร่างแหที่หมู่ $-NH_2$ ขึ้นในโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ ส่งผลให้พอลิเอสเทอร์มีความแข็งแรงมากขึ้นด้วย เพราะฉะนั้นชนิดของกรด (Diacid) ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์มีผลต่อคุณสมบัติพอลิเอสเทอร์

และพบว่าพอลิเอสเทอร์ที่มีกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180°C จะมีค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันสูงกว่าที่อุณหภูมิ 160°C และ 170°C เพราะฉะนั้นอุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์มีผลกับคุณสมบัติของพอลิเอสเทอร์ ที่มีกรดกลูตามิกอยู่ในโครงสร้างส่วนพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากกรดเซบาซิก อุณหภูมิในการทำพอลิเมอร์ไรซ์ไม่มีผลต่อคุณสมบัติของพอลิเอสเทอร์นั้นๆ ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันว่าพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติอย่างไรจึงนำไปทดสอบคุณสมบัติเชิงกลด้วยวิธีทดสอบแรงดึง โดยใช้เครื่อง Universal testing machine

4.7 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกลของพอลิเอสเตอร์ด้วยเครื่อง Universal testing machine



รูปที่ 4.8 ค่าความแข็งแรงแรงจํานนของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ



รูปที่ 4.9 เปอร์เซนต์การยืดตัวของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ

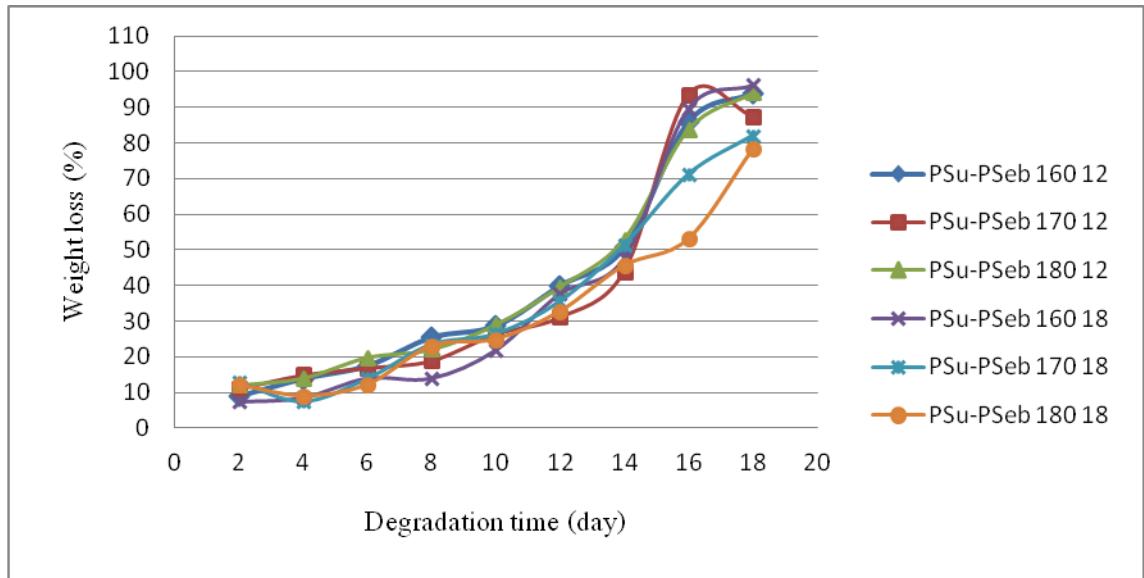
จากรูปที่ 4.8 ค่า Yield strength ของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก (PSu : PGLu) และพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก (PSG) มีค่าอยู่ในช่วง 0.488 MPa ถึง 1.262 MPa ซึ่งมีค่าสูงกว่าพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก (PSu : PSeb) และพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก (PSS) ที่มีค่าอยู่ในช่วง 0.102 MPa ถึง 0.298 MPa ดังนั้นพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จากกรดกลูตามิก มีความแข็งแรงมากกว่าพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จากกรดเซบาซิกเพราะฉะนั้นชนิดของกรด (Diacid) ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์มีผลต่อคุณสมบัติพอลิเอสเตอร์

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ พอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก (PSu : PGLu) และพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก (PSG) ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 180 องศาเซลเซียส จะมีค่าความแข็งแรงสูงกว่าอุณหภูมิ 170 และ 160 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก (PSu : PSeb) และพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก (PSS) อุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อค่าความแข็งแรงจำนวน เนื่องจากค่าความแข็งแรงจำนวนไม่แตกต่างกันมาก และเมื่อพิจารณาเวลาในการสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลาไม่มีผล แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 170 และ 160 องศาเซลเซียส ที่เวลาในการสังเคราะห์ 12 ชั่วโมง ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงจำนวน สูงกว่าที่เวลา 18 ชั่วโมง เนื่องจากที่เวลาในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ 18 ชั่วโมง โมเลกุลของพรีพอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับทำให้สายโซ่ของโมเลกุลไม่แข็งแรง และหลุดออกกลายเป็นสารตั้งต้น ส่งผลให้ความแข็งแรงของพอลิเอสเตอร์ลดลง

จากรูปที่ 4.9 ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิกกับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก (PSu : PGLu) และพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก (PSG) มีค่าอยู่ในช่วง 316.81 ถึง 498.72 ซึ่งมีค่าสูงกว่าพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก (PSu : PSeb) และพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก (PSS) ที่มีค่าอยู่ในช่วง 101.67 ถึง 160.21 ดังนั้นพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จากกรดกลูตามิก มีความแข็งแรงมากกว่าพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จากกรดเซบาซิก เพราะฉะนั้นชนิดของกรด (Diacid) ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์มีผลต่อคุณสมบัติพอลิเอสเตอร์ และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ พบว่าพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก-กรดกลูตามิก (PSG) ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส มีค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวสูงกว่าอุณหภูมิ 170 และ 160 องศาเซลเซียส

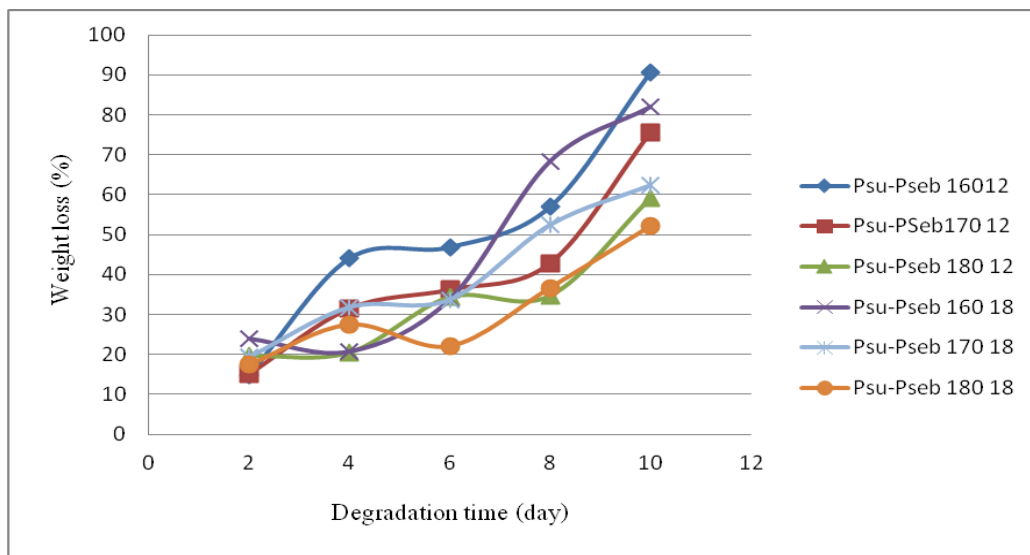
เมื่อพิจารณาเวลาในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ พบว่าเวลาในการสังเคราะห์ไม่มีผลในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก (PSu : PGLu), 1,3-propanediol-Succinic acid กับ 1,3-propanediol-Sebacic acid (PSu : PSeb) และ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก (PSS) ส่วนพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก (PSG) ที่เวลาในการสังเคราะห์ 12 ชั่วโมง ส่งผลให้พอลิเอสเตอร์มีค่า เปอร์เซ็นต์การยืดตัว สูงกว่าเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 18 ชั่วโมง เนื่องจากที่เวลาในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ 18 ชั่วโมง โมเลกุลของพรีพอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับทำให้สายโซ่ของโมเลกุลไม่แข็งแรง และหลุดออกกลายเป็นสารตั้งต้น ส่งผลให้ความแข็งแรงของพอลิเอสเตอร์ลดลง

4.8 การวิเคราะห์คุณสมบัติในการย่อยสลายของพอลิเอสเตอร์ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส



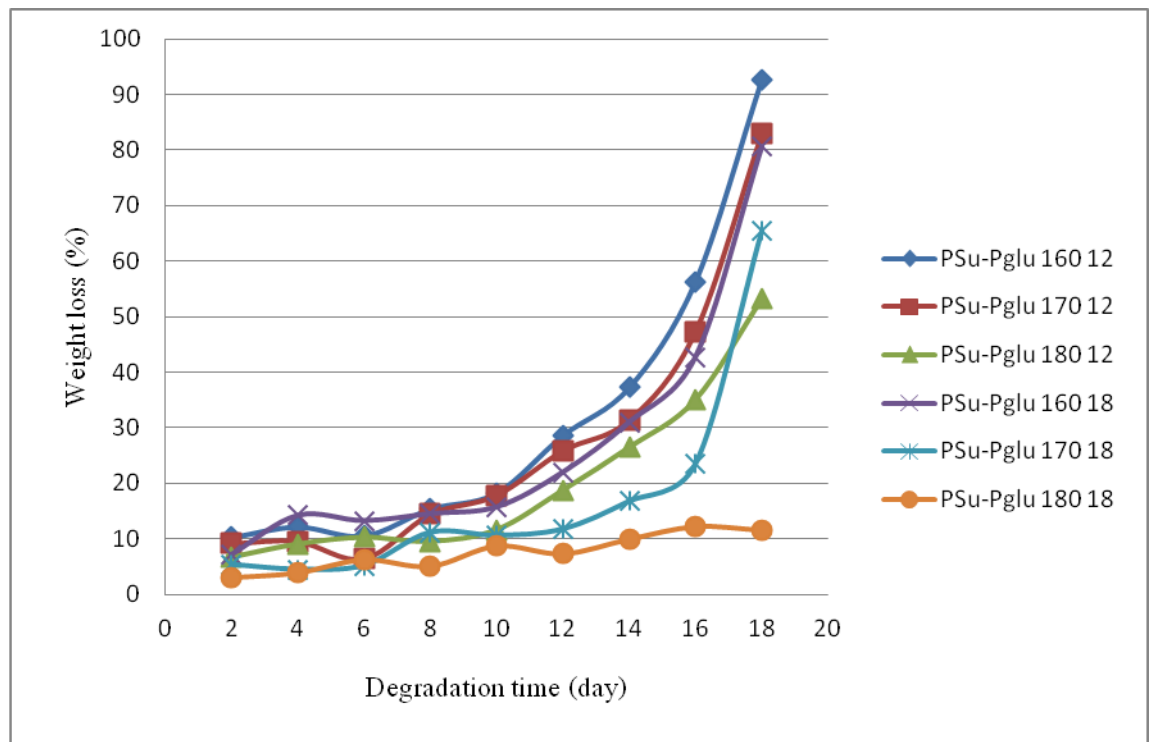
รูปที่ 4.10 การย่อยสลายของพอลิเอสเตอร์ PSu-PSeb ที่อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆโดย

วิธีการไฮโดรไลซิสที่ pH 7.2



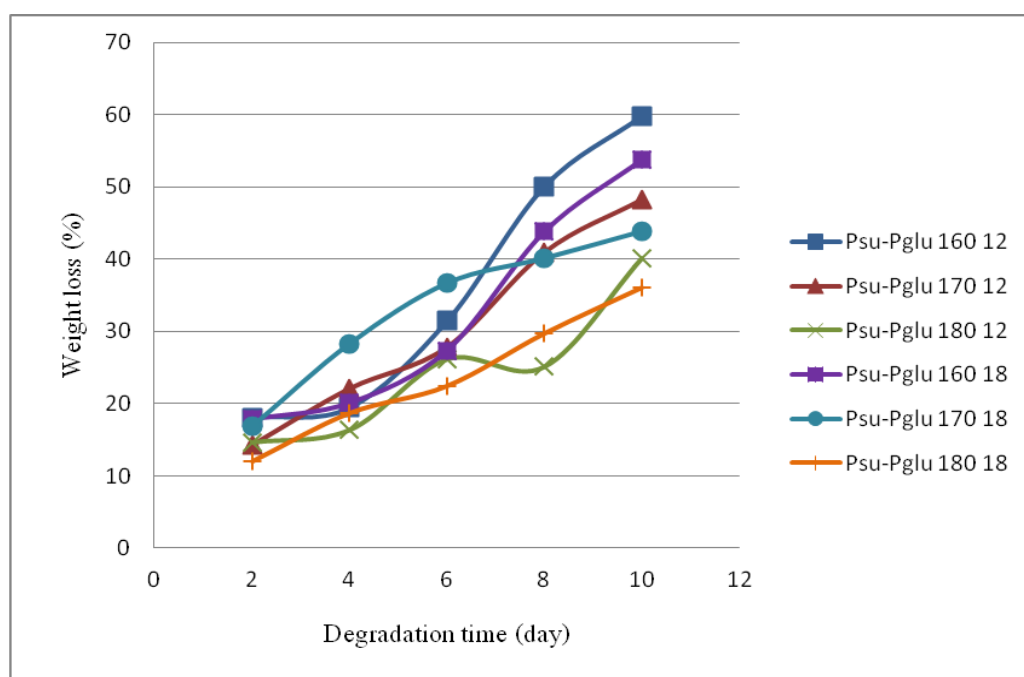
รูปที่ 4.11 การย่อยสลายของพอลิเอสเตอร์ PSu-PSeb ที่อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆโดย

วิธีการไฮโดรไลซิสที่ pH 11.5

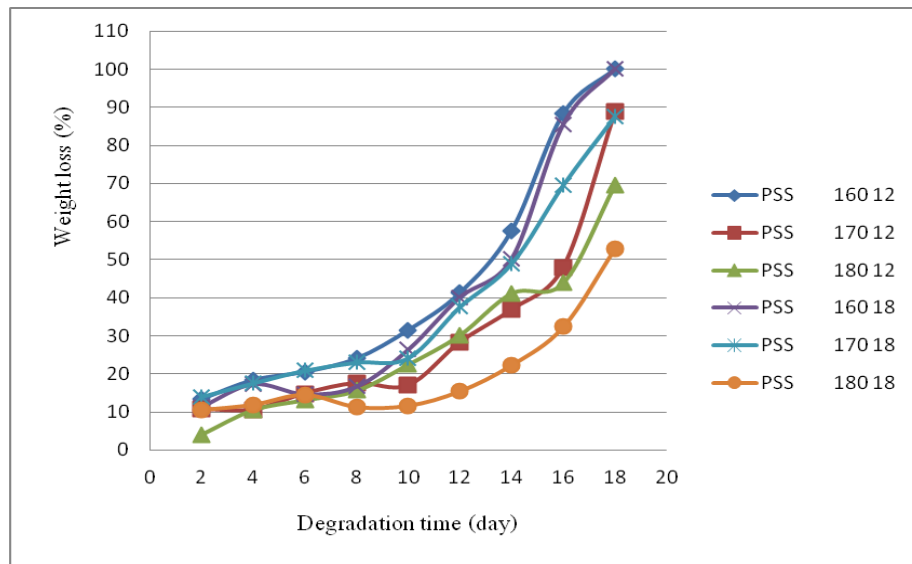


รูปที่ 4.12 การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ PSu-PGLu ที่อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆโดย

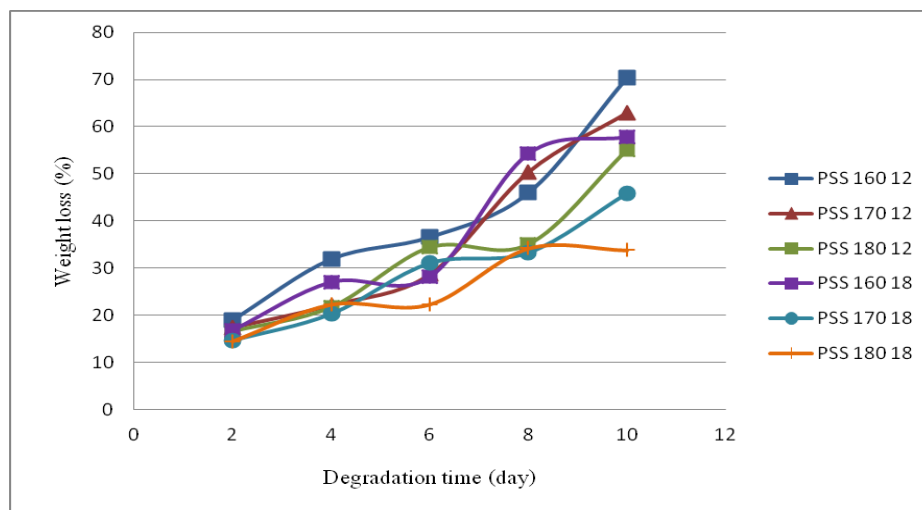
วิธีการไฮโดรไลซิสที่ pH 7.2



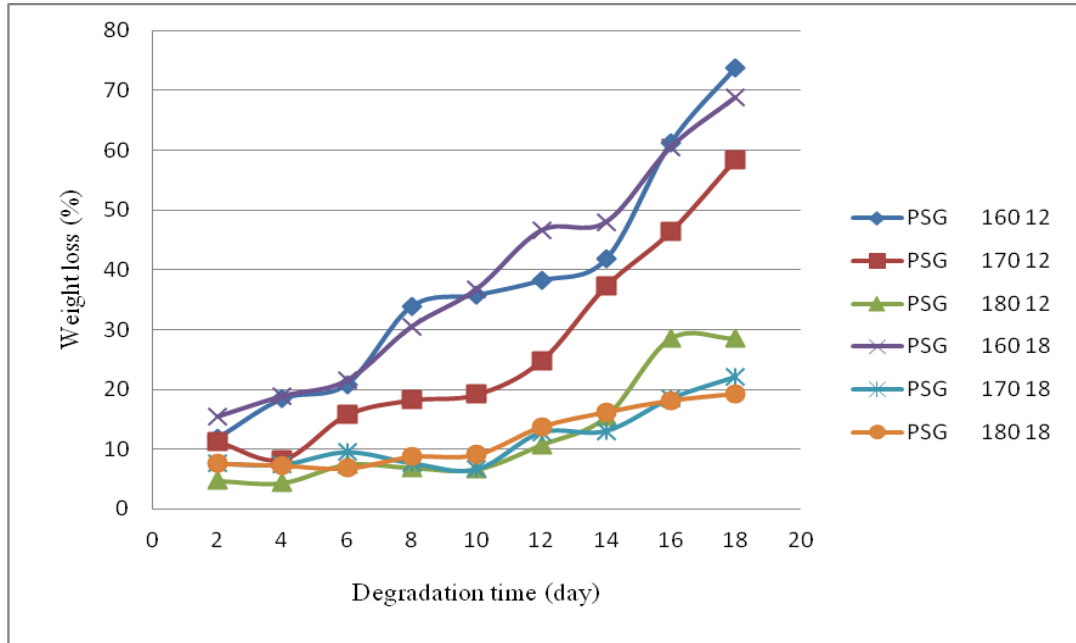
รูปที่ 4.13 การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ PSu-PGLu ที่อุณหภูมิ และเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆ โดย
วิธีการไฮโดรไลซิสที่ pH 11.5



รูปที่ 4.14 การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ PSS ที่อุณหภูมิ และเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆ โดยวิธีการ
ไฮโดรไลซิสที่ pH 7.2

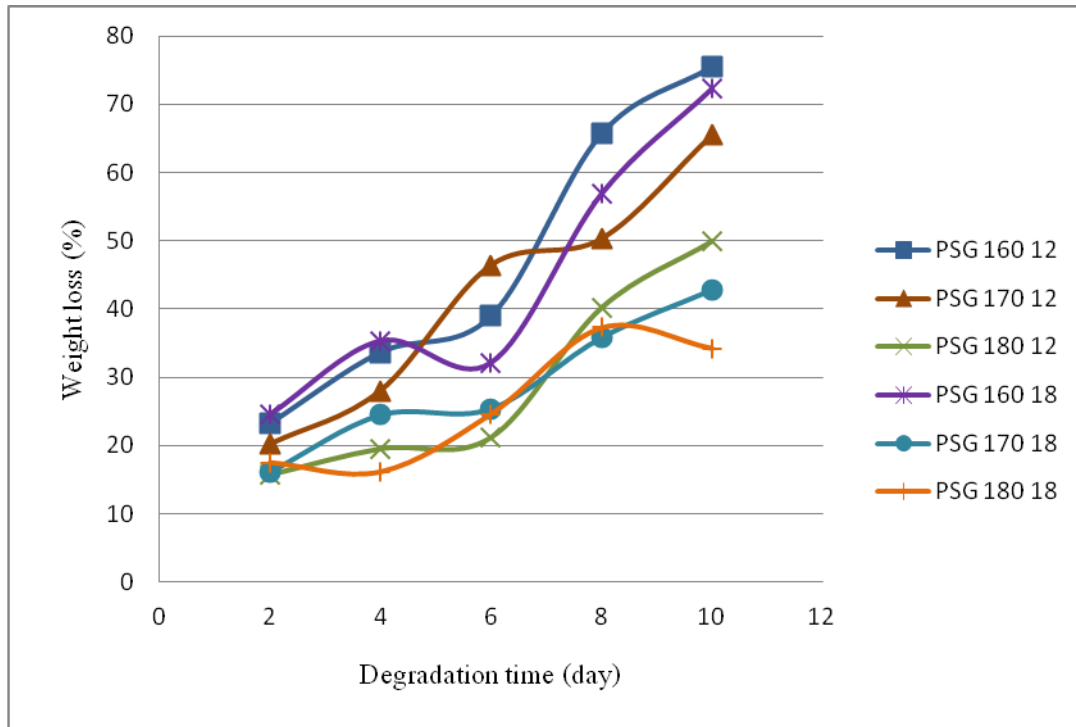


รูปที่ 4.15 การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ PSS ที่อุณหภูมิ และเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆ โดยวิธีการ
ไฮโดรไลซิสที่ pH 11.5



รูปที่ 4.16 การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ PSG ที่อุณหภูมิ และเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆโดยวิธีการ

ไฮโดรไลซิสที่ pH 7.2



รูปที่ 4.17 การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ PSG ที่อุณหภูมิ และเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆโดยวิธีการ

ไฮโดรไลซิสที่ pH 11.5

จากรูปที่ 4.10 ถึง 4.17 พบว่า ซึ่งแสดงผลการย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ pH 7.2 และ pH 11.5 พบว่า การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 11.5 จะสามารถย่อยสลายได้เร็วกว่าในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.2 เนื่องจากสารละลายบัฟเฟอร์ pH 11.5 มีความแข็งแรงของเบสมากกว่า จึงมีความเข้มข้นของ OH^- ที่มากกว่า ทำให้เกิดการไฮโดรไลซิสที่มากขึ้นตาม ดังนั้นพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ถูกย่อยสลายได้รวดเร็วขึ้น

เมื่อพิจารณาพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก (PSG) มีเปอร์เซ็นต์ในการย่อยสลายต่ำกว่า พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก (PSS) แสดงให้เห็นถึงพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก (PSG) มีความแข็งแรงมากกว่าพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก (PSS) เนื่องจากในระหว่างการเชื่อมขวางของพอลิเอสเทอร์ กรดซัคซินิกเกิดการทำปฏิกิริยากับหมู่ $-\text{NH}_2$ ของกรดกลูตามิกเกิดเป็นร่างแหขึ้น ส่งผลให้พอลิเอสเทอร์ที่มีกรดกลูตามิก อยู่ในโครงสร้างมีความแข็งแรงมากกว่าพอลิเอสเทอร์ที่มีกรดเซบาซิกอยู่ในโครงสร้าง

และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์พบว่าที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส มีเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 160 และ 170 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ที่ 180 องศาเซลเซียส ทำให้พรีพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่า DP สูง เกิดเป็นพรีพอลิเมอร์ที่สมบูรณ์มีสายโซ่ยาว ทำให้มีความแข็งแรงมากกว่า พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 และ 170 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 160 และ 170 องศาเซลเซียส ทำให้พรีพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่า DP ต่ำ ซึ่งพรีพอลิเมอร์ที่ได้เป็นเพียงมอนอเมอร์มารวมกันเป็นกลุ่มเล็กๆ ยังไม่เป็นพรีพอลิเมอร์สายโซ่ยาว และพรีพอลิเมอร์บางตัว ตัวอย่างเช่น พรีพอลิเมอร์ PSu-PGlu ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง ซึ่งมีค่า DP ต่ำกว่า 1 แสดงให้เห็นถึงพรีพอลิเมอร์ที่ได้เป็นเพียงมอนอเมอร์ของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งเท่านั้น ส่งผลให้พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 160 และ 170 องศาเซลเซียส มีความแข็งแรงน้อยกว่า พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองในส่วนนี้พบว่าโคพอลิเมอร์จากกลูตามิกนั้นมีความแข็งแรงและยืดหยุ่นมากกว่าพอลิเมอร์จากกรดไดคาร์บอกซิลิกชนิดอื่น เนื่องจากสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ได้ ทางผู้วิจัยจึงนำกรดกลูตามิกมาสังเคราะห์โคพอลิเมอร์โดยตรงกับสารเชื่อมขวางชนิดกลีเซอรอล โดยมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

4.9 ผลการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จาก glycerol (gly) และ L-Glutamic acid (glu)

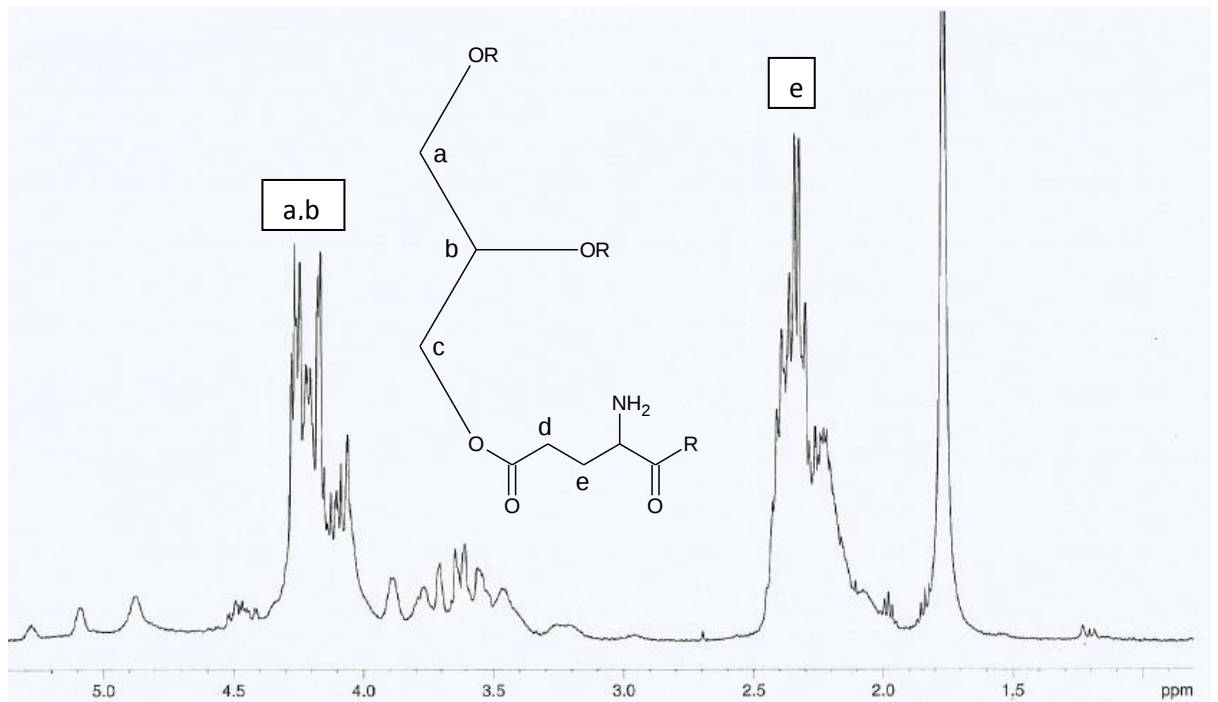
ในการสังเคราะห์ poly(glycerol glutamate) (PGG) จาก glycerol และ L-Glutamic acid นั้นจะทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 °C โดยสัดส่วนเชิงมวลของ glu ต่อ gly เป็น 1 : 1 ในระยะเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยาต่อที่ vacuum oven 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากผลการทดลองไม่พบ PGG1 อยู่ในสถานะขึ้นรูป สาเหตุเกิดจาก PGG1 นั้นมีลักษณะเป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำมากจึงถูกดูดออกไปพร้อมกับอากาศในเครื่อง vacuum oven เพื่อทำการแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงได้ทำการสังเคราะห์ในสถานะเดิมอีกครั้งหนึ่งโดยเพิ่มระยะเวลาที่สารทำปฏิกิริยากันในปิกเกอร์เป็น 9 ชั่วโมง 30 นาที เนื่องจากระยะเวลาดังกล่าวจะทำให้พอลิเมอร์มีความหนืดในระดับเดียวกับพอลิเมอร์ตัวอื่นๆจึงสามารถนำไปอบได้โดยไม่ถูกดูดออกไปพร้อมกับอากาศในเครื่อง vacuum oven จากผลการทดลองพบว่า PGG2 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของเหลวที่หนืดเล็กน้อยและมีสีส้มซึ่งยังคงไม่ได้เป็นพอลิ

เมอร์ที่มีลักษณะยืดหยุ่นแบบยางได้ (elastomer) ตามที่ต้องการ ดังนั้นจึงได้ทำการเปลี่ยนจากสัดส่วนโดยมวลของสารตั้งต้นเป็นสัดส่วนโดยโมลแทน โดยใช้อัตราส่วน gly : glu เป็น 2 : 3 เนื่องจากสัดส่วนดังกล่าวเป็นสัดส่วนของการทำปฏิกิริยา condensation ที่พอดีกันระหว่างหมู่ -COOH ของ glu และหมู่ -OH ของ gly โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์เป็น 9 ชั่วโมง 30 นาที แล้วนำไปทำปฏิกิริยาต่อใน vacuum oven เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าได้ PGG3 ที่มีลักษณะเป็นของเหลวและคงรูปไม่ได้ ภาพรวมของวิธีการทดลองและแนวทางการแก้ไขปัญหาในการสังเคราะห์ PGG นั้นแสดงดังในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงสภาวะต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ PGG

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	เวลาที่ทำปฏิกิริยาใน vacuum oven 140 °C (hr)	เวลาที่ทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์ (hr)	สัดส่วนปริมาณสารระหว่าง gly : glu	ลักษณะของ PGG ที่ได้
PGG1	180	24	1	1 : 1 โดยมวล	ระเหยออกไปหมด
PGG2			9.5		เป็นของเหลวสีน้ำตาล, หนืดเล็กน้อย
PGG3				2 : 3 โดยโมล	เป็นของแข็งที่มีลักษณะค่อนข้างเหลว, สีน้ำตาล

จากตารางที่ 4.5 จะเห็นได้ชัดว่าในการทดลองครั้งที่ 3 จะได้ PGG3 ที่มีลักษณะที่เป็นของแข็งจึงได้นำ PGG3 นั้นไปตรวจสอบว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนั้นเกิดขึ้นตามที่คาดการณ์หรือไม่จึงได้ทำการส่งวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค NMR



รูปที่ 4.18 ^1H NMR สเปกตรัมของ PGG3

จากรูปที่ 4.18 ^1H NMR สเปกตรัมของ PGG จะพบพีคที่ตำแหน่ง (δ) 2.3 ppm ในลักษณะของ quartet ซึ่งเป็นของโปรตอนบนคาร์บอนตำแหน่ง e เนื่องจากที่ตำแหน่ง e นั้นจะมีจำนวนโปรตอนบนคาร์บอนข้างเคียงทั้งหมด 3 ตัว นอกจากนี้ยังพบพีคในช่วงตำแหน่ง (δ) 4 ถึง 4.5 ppm ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นพีคในลักษณะของ pentet และ doublet ของโปรตอนบนคาร์บอนในตำแหน่ง b และ a ตามลำดับ เนื่องจากช่วงตำแหน่ง (δ) ดังกล่าวจะพบหมู่เอสเตอ์ (-COO-) และเมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างทางเคมีจะพบว่าโปรตอนที่ตำแหน่ง a และ b นั้นอยู่ใกล้กับหมู่เอสเตอ์ ในระยะที่เท่าๆกันจึงเป็นผลให้เกิดการซ้อนทับกันของหลายพีคเป็นจำนวนมาก จากผลการวิเคราะห์สเปกตรัมของ PGG3 จะพบว่าสารตั้งต้นระหว่าง gly และ glu ได้เกิดปฏิกิริยา condensation และมีการเกิด crosslinking กันเป็นร่างแห แต่พบว่าลักษณะของ PGG3 นั้นเป็นของเหลวและคงรูปไม่ได้ซึ่งไม่เป็นไปตามที่คาดการณ์ว่าพอลิเมอร์ที่เกิด crosslink นั้นควรจะมีลักษณะเป็นของแข็ง สาเหตุคาดว่าเกิดจาก PGG3 มีความสามารถในการย่อยสลายทางธรรมชาติที่ดีมาก เนื่องจาก gly เป็นสารที่มีคุณสมบัติในการย่อยสลายทางธรรมชาติได้ดี [6] อีกทั้ง glu ก็เป็นสารที่มีคุณสมบัติในการย่อยสลายที่ดี [13] ดังนั้นแล้วการนำ gly มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับ glu นั้นจะทำให้ได้ PGG3 ที่มีความสามารถในการย่อยสลายที่สูงมากภายใน 1 วัน และเพื่อให้อธิบายถึงลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้นั้นให้ชัดเจนมากขึ้นจึงนำไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC ได้ผลการวิเคราะห์ว่า PGG3 มีค่าอุณหภูมิทรานซิชันแก้ว (T_g) อยู่ที่ -37.35°C ซึ่งมีค่าต่ำกว่าที่อุณหภูมิห้องมาก บ่งบอกว่า PGG3 ที่ได้จะอยู่ในสภาวะยาง (rubbery state) ซึ่งเป็นพอลิเอสเตอ์ประเภทที่สนใจ

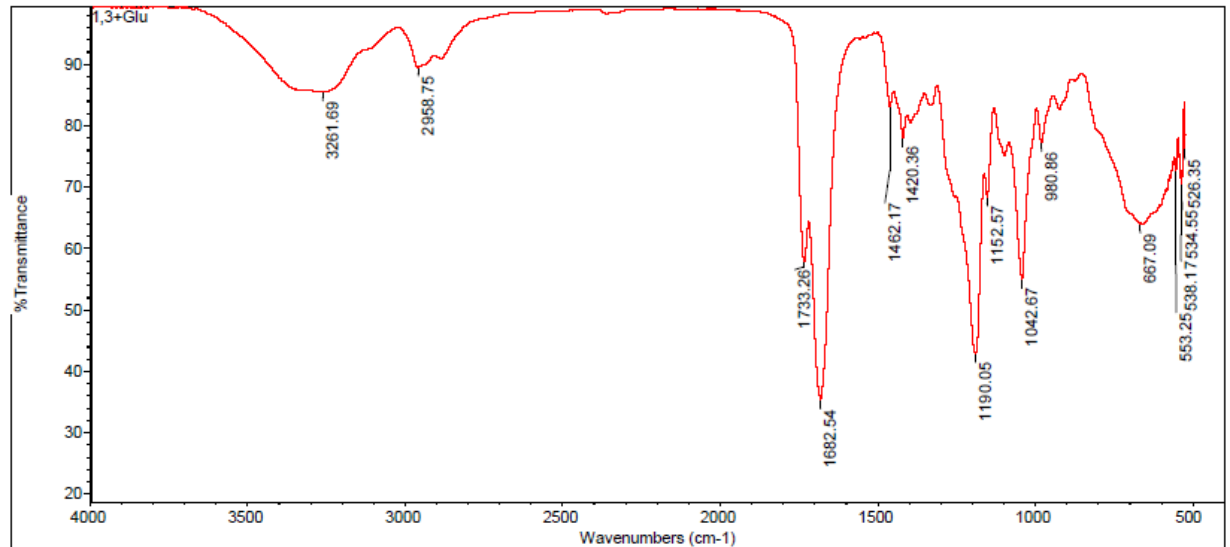
4.10 ผลการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จาก 1,3-propanediol (pro) และ L-Glutamic acid (glu) โดยมี citric acid (cit) เป็น crosslinking-agent แบบ block polymer

ในการทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์ poly(1,3-propanediol glutamate) (PPG) จาก 1,3-propanediol และ L-Glutamic acid ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยสัดส่วนเชิงโมลระหว่าง pro : glu เป็น 2 : 1 เป็นระยะเวลา 18 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า PPG ที่ได้เป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มและมีความหนืดเล็กน้อย จากนั้นจึงนำ PPG ที่ได้ไปทำการ crosslink ด้วย citric acid ที่สภาวะอุณหภูมิ 180 °C ด้วยสัดส่วนเชิงมวลระหว่าง PPG : cit เป็น 1 : 0.8 เป็นระยะเวลา 40 นาที แล้วได้นำไปทำปฏิกิริยา condensation ให้สมบูรณ์ต่อที่ vacuum oven ที่ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่า poly(PPG citrate) (PPGC_B) ที่ได้นั้นมีลักษณะแข็งเปราะมีสีน้ำตาลเข้ม และไม่มีฟองอากาศ การทดสอบ tensile strength ของ PPGC_B1 นั้นทำได้โดยการนำ PPGC_B1 ไปขึ้นรูปด้วยเครื่องมือ hot press ซึ่งจากผลการขึ้นรูปพบว่า PPGC_B1 ที่ได้นั้นมีลักษณะแข็งเปราะ และที่บริเวณผิวภายนอกของ PPGC_B1 นั้นมีลักษณะที่หนืดกว่าด้านใน อีกทั้งเมื่อทิ้งไว้สักระยะหนึ่ง PPGC_B1 ที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วจะหลอมเหลว คงรูปไม่ได้ สำหรับแนวทางการแก้ไขปัญหาการขึ้นรูปดังกล่าวจึงได้ทำการเพิ่มระยะเวลาที่ PPG ทำปฏิกิริยากับ citric acid ในปิกเกอร์เป็น 1 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ PPGC_B2 ที่มีการ crosslink กันมากขึ้นแต่หากเพิ่มเวลามากเกินไปจะทำให้ไม่สามารถนำเอาพอลิเมอร์ออกมาจากปิกเกอร์ได้เนื่องจากเกิดการ crosslink มากเกินไป สำหรับสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ PPGC_B และลักษณะทางกายภาพของพอลิเมอร์ที่ได้นั้นสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงสภาวะต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ PPGC_B และลักษณะทางกายภาพของพอลิเมอร์

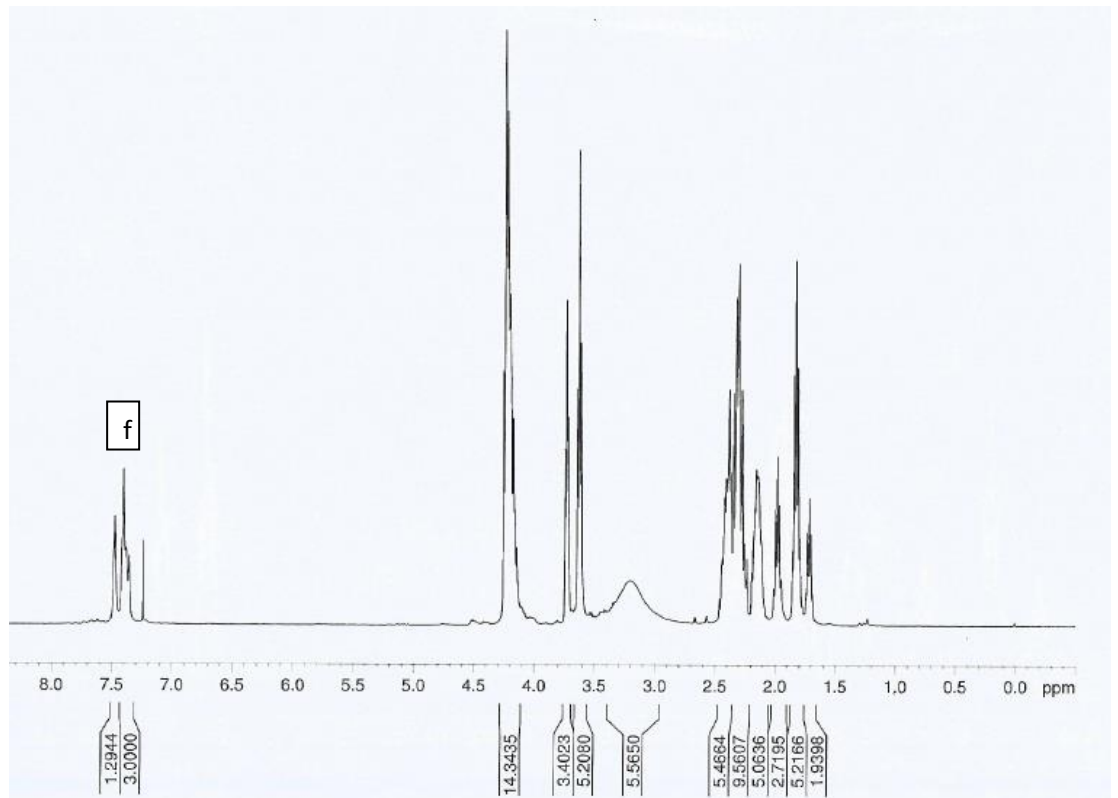
สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	เวลาที่ทำปฏิกิริยาใน vacuum oven 140 °C (hr)	เวลาที่ทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์ (hr)	สัดส่วนปริมาณสารระหว่าง PPG : cit	ลักษณะ PPGC _B ที่ได้
PPGC _B 1	180	24	0.67	1 : 0.8 โดยมวล	แข็ง เปราะ สีน้ำตาลเข้ม ไม่มีฟอง
PPGC _B 2			1		แข็ง เปราะ สีน้ำตาลเข้ม ไม่มีฟอง

เมื่อนำ PPGC_B 2 ไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press พบว่า PPGC_B 2 ที่ได้หลังจากการ hot press นั้นยังคงได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็งเปราะ ที่บริเวณพื้นผิวภายนอกมีลักษณะเหนียวหนืด และเมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและความชื้นบรรยากาศ PPGC_B2 จะเหลวและคงรูปไม่ได้เช่นเดิม เพื่อทำการอธิบายผลที่เกิดขึ้นจึงได้ทำการนำ PPG ซึ่งเป็นพรีพอลิเมอร์ก่อนที่จะนำไปทำการ crosslink ด้วย citric acid แล้วได้เป็น PPGC_B1 และ PPGC_B2 ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

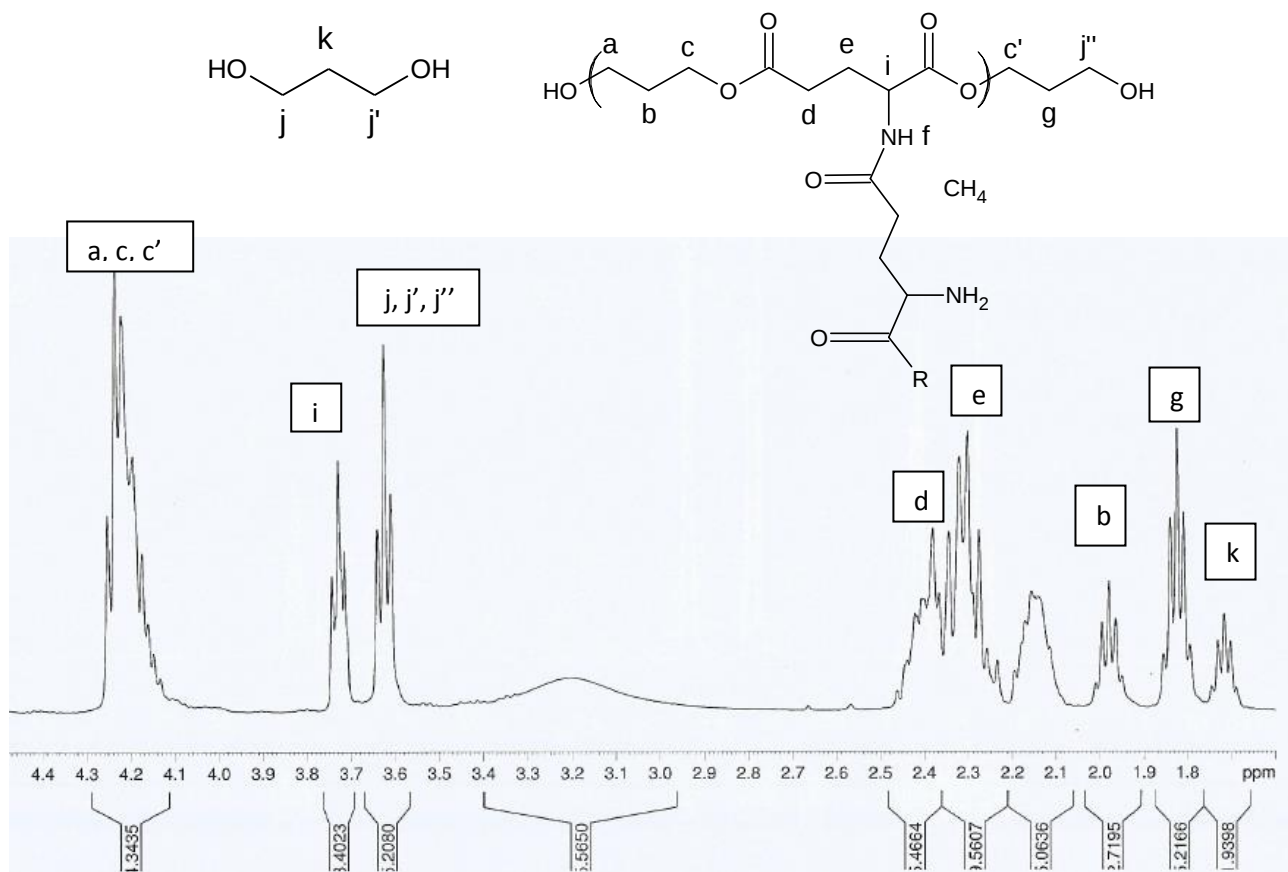


รูปที่ 4.19 FT-IR สเปกตรัมของ PPG

จากรูปที่ 4.19 จะพบแถบดูดกลืนแสงในช่วง $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่คาร์บอนิลในเอสเทอร์ (-COO-) และพบแถบดูดกลืนแสงในช่วง $1000\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่ C-O เพื่อให้แน่ใจยิ่งขึ้นว่าแถบดูดกลืนแสงที่กล่าวมาเป็นของหมู่เอสเทอร์จึงได้พิจารณาแถบดูดกลืนแสงในช่วง $1650\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นช่วงที่จะพบการสั่นของหมู่คาร์บอนิลในคาร์บอกซิลิก (-COOH) ผลปรากฏว่าพบแถบดูดกลืนแสงในช่วงดังกล่าวซึ่งซ้อนทับกัน (overlap) จึงคาดการณ์ว่าแถบดูดกลืนแสงที่ 1682.54 cm^{-1} และ 1733.26 cm^{-1} เป็นของหมู่คาร์บอนิลในเอสเทอร์และคาร์บอกซิลิก ตามลำดับ และหมู่ C-O ที่พบก็เป็นทั้งของเอสเทอร์และคาร์บอกซิลิก นอกจากนี้ยังพบแถบดูดกลืนแสงในช่วง $2900\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซี (-OH) ในคาร์บอกซิลิก จึงเป็นการยืนยันว่ามีหมู่คาร์บอกซิลิกบางส่วนของ L-Glutamic acid ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา นอกจากนั้นพบแถบดูดกลืนแสงในช่วง $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นช่วงการสั่นของหมู่ไฮดรอกซี (-OH) จึงคาดการณ์ว่าหมู่ไฮดรอกซีเป็นของ 1,3-propanediol ที่เหลืออยู่ที่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์และอาจมีเหลือเป็นโมเลกุลอิสระที่ไม่เกิดปฏิกิริยา จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวนั้นบอกได้ว่า L-Glutamic acid ได้เกิดปฏิกิริยากับ 1,3-propanediol เป็นบางส่วนได้เป็นสายโซ่พริพอลิเมอร์ที่เชื่อมกันด้วยพันธะเอสเทอร์และมี 1,3-propanediol ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและสามารถเกิดการ crosslink กับ citric acid ในภายหลัง ซึ่งผลดังกล่าวทำให้ทราบว่าพริพอลิเมอร์ที่ได้นั้นเกิดปฏิกิริยากันเป็นสายโซ่ขึ้นจริงตามที่ต้องการ เพื่อเป็นการยืนยันให้แน่ใจยิ่งขึ้นเกี่ยวกับโครงสร้างทางเคมีของพริพอลิเมอร์จึงได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$



รูปที่ 4.20 แสดง ¹H NMR สเปกตรัมของ PPG



รูปที่ 4.21 แสดงภาพขยาย ¹H NMR สเปกตรัมของ PPG

จากรูปที่ 4.20 ที่ตำแหน่ง (δ) ประมาณ 3.63 และ 3.73 ppm จะพบพีคแบบ triplet ของโปรตอนบนคาร์บอนที่ตำแหน่ง j, j', j'' และ i ตามลำดับ โดยที่โปรตอนบนคาร์บอนดังกล่าวมีจำนวนโปรตอนบนคาร์บอนข้างเคียงอยู่ 2 ตัว แต่โปรตอนตำแหน่ง i นั้นจะอยู่ทางซ้ายหรือมีค่า chemical shift มากกว่า เนื่องจากโปรตอนตำแหน่ง i อยู่ใกล้กับหมู่เอมิโน (-NH₂) และหมู่เอสเตอร์ (-OOC-) เมื่อเทียบกับโปรตอนตำแหน่ง j, j', j'' จะอยู่ใกล้กับไฮดรอกซิล (-OH) เพียงหมู่เดียวจึงทำให้ตำแหน่ง i มีค่า chemical shift มากกว่า ในลำดับถัดมาเมื่อพิจารณาที่ตำแหน่ง (δ) ประมาณ 4.2 ppm จะพบการซ้อนทับกันของพีคซึ่งคาดว่าเป็นพีคแบบ triplet ของโปรตอนบนคาร์บอนตำแหน่ง c และ c' เนื่องจากตำแหน่งดังกล่าวเป็นช่วงที่จะพบการ coupling ของโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนที่ติดกับหมู่เอสเตอร์ (-COO-) และมีค่า chemical shift มากที่สุด จึงเป็นไปได้มากที่พีคดังกล่าวจะเป็นของโปรตอนตำแหน่ง a, c และ c' นอกจากนั้นที่ตำแหน่ง (δ) 2.3 ppm พบพีคในลักษณะของ quartet ซึ่งคาดว่าเป็นของ H บนคาร์บอนตำแหน่ง e เนื่องจากที่ตำแหน่งดังกล่าวจะมีจำนวนโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนข้างเคียงทั้งหมด 3 ตัว ต่อมาพิจารณาที่ตำแหน่ง (δ) 2.4 ppm คาดการณ์ว่าเป็นพีคในลักษณะของ triplet ของโปรตอนบนคาร์บอนตำแหน่ง d เนื่องจากตำแหน่ง d นั้นอยู่ใกล้กับหมู่คาร์บอนิลของเอสเตอร์จึงทำให้มีค่า chemical shift มากที่สุด จากนั้นเมื่อพิจารณาที่ตำแหน่ง (δ) 2.0 ppm และ 1.83 ppm จะพบพีคในลักษณะ pentet ของโปรตอนบนคาร์บอนตำแหน่ง b และ g ตามลำดับ เนื่องจากตำแหน่ง g อยู่ใกล้กับหมู่เอมิโน (-NH₂) มากกว่าตำแหน่ง b จึงมีค่า chemical shift มากกว่าเล็กน้อยและมีจำนวนโปรตอนข้างเคียงทั้งหมด 4 ตัว นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง (δ) 7.5 ppm (ในรูปที่ 4.ค) ซึ่งเป็นตำแหน่งของโปรตอนบนไนโตรเจนของหมู่เอมิโน (-NH₂) ทำให้คาดการณ์ว่าหมู่เอมิโนของ L-Glutamic acid นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกของ L-Glutamic acid ตัวอื่นได้ ส่งผลให้พรีพอลิเมอร์ที่ได้จะมีปริมาณ crosslink ที่มากขึ้นสุดท้ายพีคที่ตำแหน่ง (δ) 1.75 ppm เป็นพีคในลักษณะ pentet ซึ่งคาดว่าเป็นของโปรตอนบนคาร์บอนในโมเลกุล 1,3-propanediol ตำแหน่ง k ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเนื่องจากตำแหน่ง k ไม่ได้รับอิทธิพลจากหมู่เอสเตอร์ (-COO-) จึงมีค่า chemical shift น้อยที่สุด เพื่อเป็นการยืนยันโปรตอนบนพีคที่ตำแหน่งต่างๆจึงได้พิจารณาค่าอินทิเกรต (integration) ของพีคต่างๆ พิจารณาพีคที่ 1.75 ppm นั้นจะมีค่า 1.9398 เปรียบเทียบกับพีคที่ 3.63 ppm ซึ่งมีค่าอินทิเกรต 5.2080 จะพบว่าค่าอินทิเกรตของพีคที่ 3.63 ppm มีค่ามากกว่าประมาณ 2 เท่าเมื่อเทียบกับพีคที่ 1.75 ppm ซึ่งผลดังกล่าวเป็นการยืนยันว่าพีคที่ 3.63 และ 1.75 เป็นของ j และ k ตามลำดับจริง เนื่องจากภายใน 1,3-propanediol นั้นจะมีจำนวนโปรตอนที่ทำให้พีคแบบ triplet มากกว่า pentet 2 เท่า และส่วนที่เกินมานั้นเป็นผลมาจากโปรตอนบน 1,3-propanediol ที่เกิดปฏิกิริยากับ L-Glutamic acid แล้วอยู่ที่ปลายของสายโซ่ ต่อมาพิจารณาค่าอินทิเกรตของโปรตอนบนตำแหน่ง g มีค่า 5.2166 เมื่อเทียบกับโปรตอนบนตำแหน่ง k มีค่า 1.9398 พบว่าพีคของโปรตอนตำแหน่ง g มีค่าอินทิเกรตเป็น 4 เท่าของพีคของโปรตอนตำแหน่ง k ทำให้ทราบว่า 1,3-propanediol ได้เกิดปฏิกิริยากับ L-Glutamic acid ประมาณร้อยละ 80 นอกจากนั้นพิจารณาอัตราส่วนของค่าอินทิเกรตระหว่างโปรตอนตำแหน่ง g เทียบกับตำแหน่ง b จะพบมีค่าประมาณ 2 ซึ่งผลดังกล่าวบ่งบอกว่าปริมาณโปรตอนบน 1,3-propanediol ที่อยู่ที่ปลายของสายโซ่มีมากกว่าโปรตอนที่อยู่บน 1,3-propanediol ที่อยู่ตรงกลางสายโซ่พรีพอลิเมอร์จึงคาดการณ์ว่าพรีพอลิเมอร์ที่ได้จะมีความยาวของสายโซ่ที่ต่ำ จากผล NMR ทำให้ทราบแน่ชัดว่า PPG นั้นเกิดปฏิกิริยา condensation ขึ้นจริงและมีโครงสร้างทางเคมีดังที่คาดการณ์ไว้ในรูปที่ และเพื่อวิเคราะห์

ปัญหาของการขึ้นรูปไม่ได้รวมถึงการคาดการณ์ที่ว่าพรีพอลิเมอร์มีความยาวสายโซ่ที่สั้นนั้น จึงได้ทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC

จากผลการวิเคราะห์พบว่า PPG มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ที่ 412 และมีหน่วยซ้ำ (DP) เท่ากับ 1.25 ซึ่งมีความหมายว่า PPG ที่ได้เป็นเพียงสายพอลิเมอร์ที่เกิดจากการรวมตัวของมอนอเมอร์เพียง 2-3 ตัวเท่านั้น การที่ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่น้อยนั้นคาดว่าเกิดจากปฏิกิริยา hydrolysis ย้อนกลับเนื่องจากยังมีน้ำอยู่ในปฏิกิริยาซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบหุ้ฟงก์ชันที่พบหมู่คาร์บอกซิลิกบางส่วน เพื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่ได้จึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC

ตารางที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิทรานซิชันแก้ว (T_g)

สารตัวอย่าง	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PPGC _B 1	14.17
PPGC _B 2	9.44

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างค่า T_g ของ PPGC_B1 และ PPGC_B2 จากผลการทดลองจะพบว่าค่า T_g ของ PPGC_B1 มีค่ามากกว่า PPGC_B2 ประมาณ 5°C คาดว่าเป็นผลจากการเพิ่มเวลาที่ทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์จะทำให้สายโซ่พรีพอลิเมอร์นั้นรวมตัวกันได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวแล้วความยาวของสายโซ่ที่เพิ่มมากขึ้นนั้นจะส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์จัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบหรือเป็นผลึกได้ยากขึ้นซึ่งความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ที่ลดลงจะทำให้ค่า T_g นั้นลดลงไปด้วยเพื่อเป็นการบอกสมบัติเชิงกลของ PPGC_B2 ดังกล่าวจึงได้นำไปวิเคราะห์ค่าความแข็งด้วยการทดสอบแบบ Rockwell

เมื่อนำ PPGC_B2 ไปทดสอบพบว่า PPGC_B2 มีค่าความแข็งประมาณ 70 shore A ซึ่งค่าดังกล่าวบ่งบอกว่า PPGC_B2 นั้นเป็นพอลิเมอร์แบบยางที่มีความแข็งในระดับกลาง (medium hard) [14] สำหรับสมบัติความแข็งเปราะดังกล่าวนั้นคาดว่าเกิดจากรูปแบบการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกค่อนข้างมากตามผลของค่า T_g ที่ได้กล่าวไปข้างต้นและความเปราะอาจเป็นผลมาจาก PPGC_B2 นั้นมีการจัดเรียงแบบผลึก (crystalline) ทำให้ PPGC_B2 ที่ได้มีลักษณะที่แข็งและไม่ยืดหยุ่น ส่วน PPGC_B1 ไม่ได้ทำการทดสอบไว้ ณ ที่นี้เนื่องจากเปลี่ยนสภาพเป็นของเหลวจึงไม่สามารถนำไปทดสอบได้

จากปัญหาการขึ้นรูปไม่ได้ของ PPGC_B2 นั้นได้พบข้อสังเกตว่าหากเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องและสภาพอากาศธรรมดาทั่วไปจะพบว่า PPGC_B2 จะเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นของเหลวภายใน 2 สัปดาห์ สำหรับเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นดังกล่าวคาดว่ามีความเสี่ยงจากอากาศชื้นในอากาศอาจเข้าไปทำปฏิกิริยา hydrolysis เป็นทำให้ความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์สั้นลงจึงเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว เพื่อการยืนยันสมมุติฐานดังกล่าวจึงได้ทำการ PPGC_B2 ไว้ใน dessicator ซึ่งเป็นเครื่องกำจัดความชื้นในอากาศออก เมื่อเวลาผ่านไป 1 เดือน ผลการทดลองพบว่า PPGC_B2 ยังคงสภาพเป็นของแข็งที่เปราะได้เหมือนเดิมจึงคาดการณ์ว่า PPGC_B2 เป็นพอลิเมอร์ที่มีความมีขั้วสูงเนื่องจากมีหมู่อะมิโน ($-\text{NH}_2$) ที่ช่วยเพิ่มความมีขั้วให้มากขึ้นจึงถูกย่อยสลายได้ง่าย เพื่อยืนยันข้อสังเกตดังกล่าวให้ชัดเจนยิ่งขึ้นจึงได้ทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PPGC_B2 ด้วยเทคนิค GPC

จากผลการวิเคราะห์พบว่า PPGC_{B2} มีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ที่ 1485 ซึ่งมีค่าที่ต่ำมากจึงมีความเป็นไปได้มากที่ PPGC_{B2} จะเป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีความมีขั้วสูงส่งผลให้น้ำสามารถแพร่เข้าไปที่ชิ้นงานแล้วทำปฏิกิริยา hydrolysis ได้ง่าย เนื่องจากพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างบริเวณส่วนที่มีขั้วต่อส่วนที่ไม่มีขั้วภายในสายโซ่มีค่ามากจึงทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถเข้าไปทำลายได้ตามกฎ like dissolve like อีกทั้งผลดังกล่าวยืนยันว่าความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่สั้นนั้นจะส่งผลให้ PPGC_{B2} มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่ให้เป็นระเบียบหรือผลึกได้ง่าย จึงส่งผลให้ค่า T_g สูงกว่าพอลิเอสเทอร์ตัวอื่นๆที่สังเคราะห์ได้

4.11 ผลการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จาก 1,3-propanediol (pro) และ citric acid (cit)

การสังเคราะห์ poly(1,3-propanediol citrate) (PPC) จาก 1,3-propanediol และ citric acid ในสัดส่วนที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิ 180 °C ในปิกเกอร์เป็นเวลา 1-3 ชั่วโมง แล้วนำไปทำปฏิกิริยา condensation ให้สมบูรณ์ต่อที่ vacuum oven ที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ PPC ในสัดส่วนเข้าทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	เวลาที่ทำปฏิกิริยาใน vacuum oven 140 °C (hr)	เวลาที่ทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์ (hr)	สัดส่วนที่เข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง pro : cit
PPC1	180	24	0.67	1 : 1 โดยมวล
PPC2	180	24	1.67	1 : 1 โดยมวล
PPC3	180	24	2.5	1 : 1 โดยมวล
PPC4	180	24	2.5	1 : 1 โดยโมล
PPC5	180	24	1	1 : 1.5 โดยโมล

เมื่อพิจารณา PPC1, PPC2 และ PPC3 จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ทั้งสามดังกล่าวเป็นสีเหลืองอ่อน, พบฟองอากาศขนาดใหญ่และมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยางที่ไม่แตกต่างกัน เมื่อนำลักษณะยืดหยุ่นดังกล่าวของ PPC1, PPC2 และ PPC3 ไปเปรียบเทียบกับ PPC4 และ PPC5 จะพบว่า PPC1, PPC2 และ PPC3 นั้นมีความยืดหยุ่นคล้ายยางที่มากกว่า เนื่องจาก PPC1, PPC2 และ PPC3 นั้นมีปริมาณของ citric acid ซึ่งทำหน้าที่เป็น crosslinking agent นั้นในปริมาณที่เล็กน้อยทำให้มีลักษณะเหมือนยาง ในส่วนของ PPC4 จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ดังกล่าวเป็นสีเหลืองเข้ม, มีฟองอากาศขนาดเล็กเป็นจำนวนมากและมีลักษณะที่แข็งเปราะเล็กน้อยซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณของ citric acid ที่มากขึ้นจะทำให้เกิดโครงสร้างแบบร่างแหได้มากกว่า PPC1, PPC2 และ PPC3 ทำให้สูญเสียลักษณะความยืดหยุ่นคล้ายยางไปและมีลักษณะแข็งเปราะ สำหรับ PPC5 จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ดังกล่าวมีฟองอากาศขนาดเล็กเป็นจำนวนมากจนทำให้ชิ้นงานพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะพ่นคล้ายๆฟองน้ำ สาเหตุเกิดจาก citric acid เป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด 4 หมู่ (functionality = 4) ทำให้มีปริมาณน้ำที่

เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่มากกว่า PPC ที่สัดส่วนอื่น จึงส่งผลให้มีปริมาณฟองอากาศที่มากจนทำให้เนื้อของชิ้นงานมีความพรุน เพื่อทำการแก้ไขปัญหของฟองอากาศที่เกิดขึ้นจึงได้นำ PPC ทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธีการ hot press จะได้ผลดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงผลของการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press

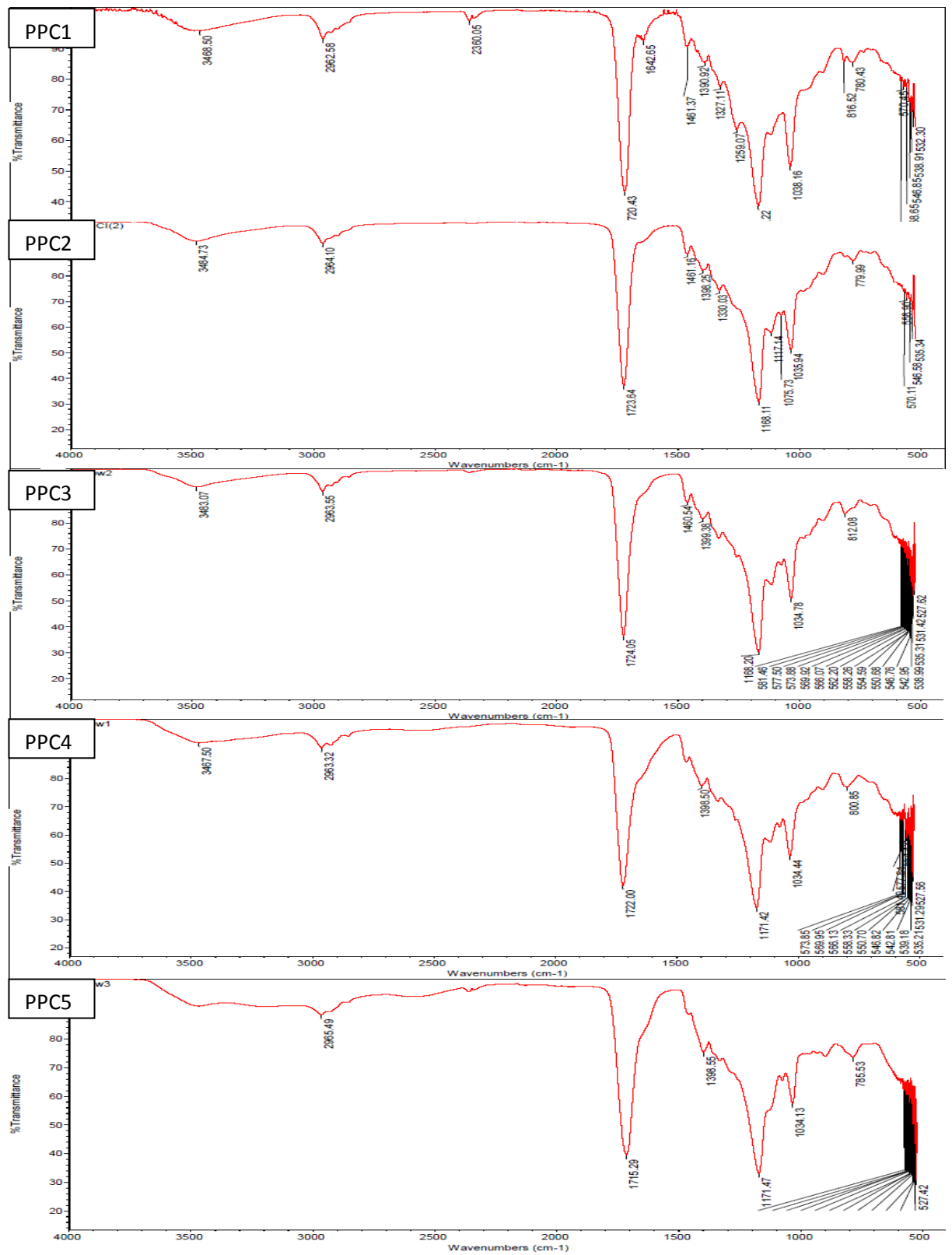
สารตัวอย่าง	ผลของการขึ้นรูป
PPC1	มีรอยแตกบางส่วน, ยึดหยุ่นคล้ายยาง, สีเหลืองเข้ม
PPC2	มีรอยแตกบางส่วน, ยึดหยุ่นคล้ายยาง, สีเหลืองเข้ม
PPC3	มีรอยแตกบางส่วน, ยึดหยุ่นคล้ายยาง, สีเหลืองเข้ม
PPC4	มีรอยแตกล้นน้อยมาก, ยึดหยุ่นคล้ายยาง, สีเหลืองอ่อน
PPC5	มีลักษณะหนืดมาก, สีเหลืองเข้ม, ไม่คงรูป

จากผลการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press ดังตารางที่ 4.9 จะพบว่า PPC1, PPC2, PPC3 และ PPC4 นั้นสามารถขึ้นรูปแล้วนำไปทดสอบค่า tensile strength ได้ แต่ PPC5 นั้นไม่สามารถนำมาขึ้นรูปเพื่อไปทดสอบค่า tensile strength ได้ สำหรับผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง universal testing machine สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงคุณสมบัติทางกลของ PPC

สารตัวอย่าง	tensile strength(MPa)	% elongation
PPC2	0.2403	1.4643
PPC4	0.5174	68.4007

จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลจะพบว่า PPC4 มีค่า tensile strength มากกว่า PPC2 อยู่ 0.2771 MPa เนื่องจาก PPC4 มีปริมาณของ citric acid ซึ่งทำหน้าที่เป็น crosslinking agent ที่มากกว่า จึงทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงมากกว่า PPC2 ส่วน % elongation จากผลการทดลองจะพบว่า PPC4 มีความยืดหยุ่นที่ดีกว่ามาก เนื่องจาก citric acid มีโครงสร้างทางเคมีแบบกิ่งที่สามารถเกิดเป็นพอลิเมอร์แบบร่างแหและยึดกันระหว่างสายโซ่ได้จึงส่งผลให้มีความยืดหยุ่นที่มากกว่า เพื่อเป็นการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ดังกล่าวและอธิบายผลที่เกิดขึ้นของพอลิเมอร์ที่ขึ้นรูปได้และไม่ได้จึงได้นำ PPC ทั้งหมดไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR



รูปที่ 4.22 FT-IR สเปกตรัมของ PPC ที่สัดส่วนการทำปฏิกิริยาและระยะเวลาในปิกเกอร์ที่แตกต่างกัน

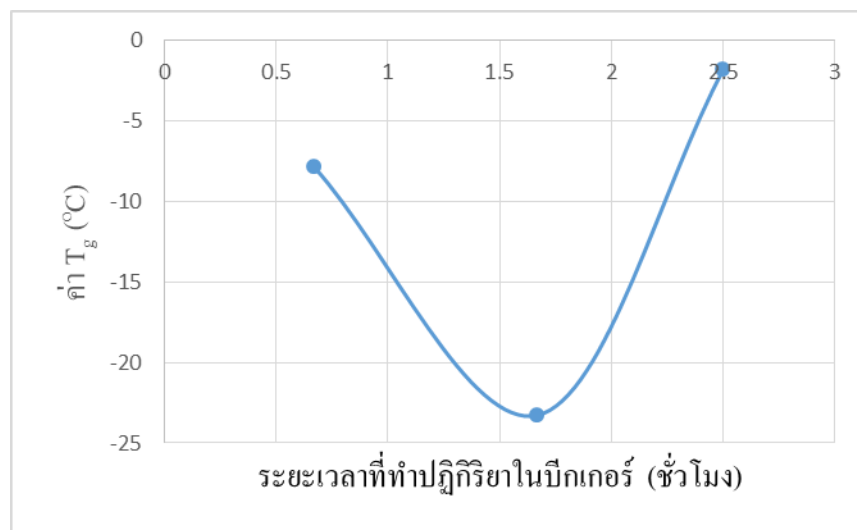
cm⁻¹ ของ PPC1, PPC2, PPC3, PPC4 และ PCC5 จะพบแถบดูดกลืนแสงซึ่งเป็นช่วงการสั่นของหมู่ไฮดรอกซี (-OH)

ที่อยู่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งเป็นได้ทั้งของ 1,3-propanediol และ citric acid ที่เหลืออยู่ปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ ต่อมาพบแถบดูดกลืนแสงในช่วง $2500-3300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในคาร์บอกซิลิก (-COOH) ของ PCC ทั้ง 5 สารเป็นการบอกว่าใน PCC ทั้ง 5 สารเหลือหมู่คาร์บอกซิลิก จากผลการเปรียบเทียบแถบดูดกลืนแสงของ PCC ทั้ง 5 นั้นยังไม่ชัดเจนพอที่จะอธิบายถึงพฤติกรรมที่แตกต่างกันของ PCC ทั้ง 5 สารจึงได้นำไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC สามารถแสดงค่าอุณหภูมิ ทราบซิชั่นแก้ว (T_g) ของ PPC ได้ดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 แสดงอุณหภูมิทราบซิชั่นแก้ว (T_g) ของ PCC ทั้ง 5 สารที่ยังไม่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press

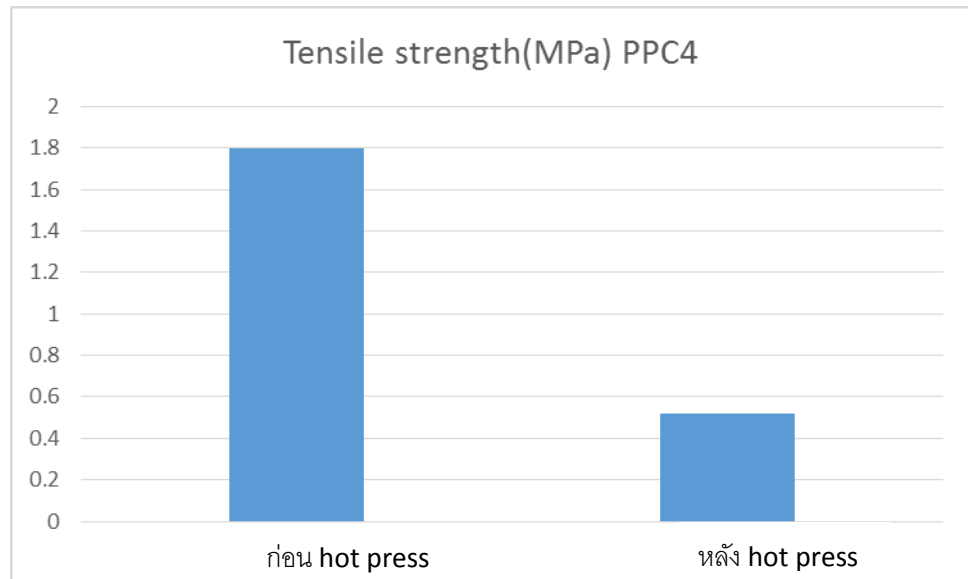
สารตัวอย่าง	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PPC1	-7.85
PPC2	-23.27
PPC3	-1.81
PPC4	0.14
PPC5	-0.47

จากตารางที่ 4.11 จะพบว่า PPC ทั้ง 5 สารนั้นมีค่า T_g ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$) เป็นอย่างมากจึงทำให้พอลิเมอร์มีลักษณะเป็นยาง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่าค่า T_g จะทำให้โครงสร้างพอลิเมอร์ส่วนที่เป็นผลึกเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) จึงทำให้พอลิเมอร์มีคุณสมบัติยืดหยุ่นได้ เมื่อพิจารณาค่า T_g ของ PPC4 เปรียบเทียบกับ PPC2 จะพบว่า PPC4 มีค่า T_g สูงกว่า PPC2 อยู่ $23.41\text{ }^{\circ}\text{C}$ บ่งบอกว่า PPC4 มีโครงสร้างแบบผลึกมากกว่า PPC2 จึงทำให้ PPC4 มีค่า tensile strength สูงกว่า PPC2 ดังที่กล่าวไปในข้างต้น จากนั้นพิจารณาค่า T_g ของ PPC1, PPC2 และ PPC3 จะพบว่า การเพิ่มระยะเวลาในปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นไม่ส่งผลต่อค่าของ T_g ได้ดังรูปที่ 4-ฉ

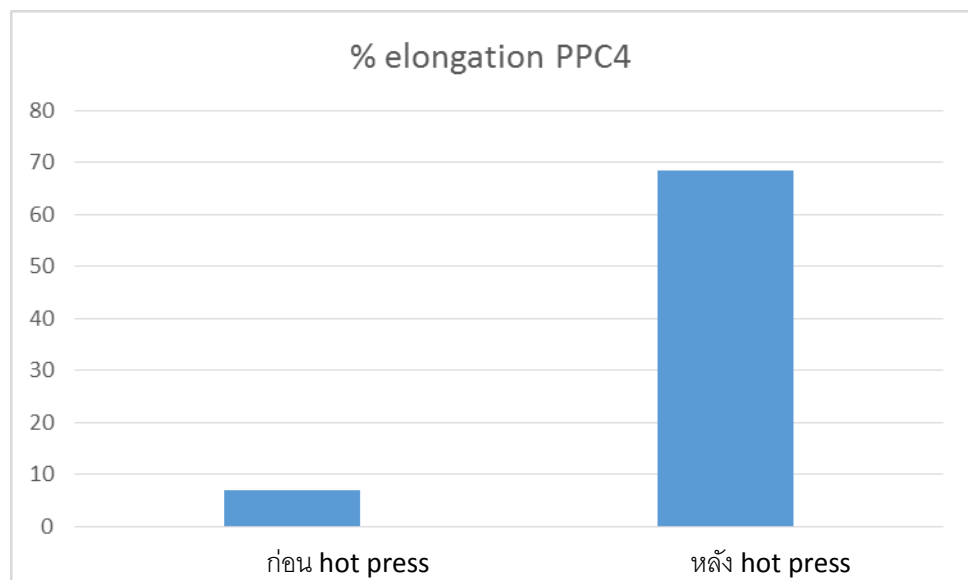


รูปที่ 4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า T_g ของ PPC ที่ได้เทียบกับระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์

จากรูปที่ 4.23 จะพบว่า PPC2 จะมีค่า T_g ที่ต่ำกว่า PPC1 และ PPC3 อย่างมากจึงไม่อาจสรุปได้ว่าเวลาที่ทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์นั้นส่งผลต่อค่า T_g ของ PPC อย่างไร เมื่อพิจารณาค่า T_g ของ PPC5 ที่มีค่ามารองลงมาจาก PPC5 นั้นควรจะสามารถในการทนความร้อนและขึ้นรูปได้ แต่จากผลการทดลองพบว่า PPC5 ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press แล้วนั้นจะมีลักษณะเป็นของเหลวมากขึ้น ในขณะที่ PPC2, PPC3 และ PPC4 นั้นสามารถขึ้นรูปได้แล้วมีลักษณะเป็นของแข็งคงเดิม จึงอาจกล่าวได้ว่าค่า T_g ไม่ส่งผลต่อการขึ้นรูปของพอลิเมอร์ด้วยวิธี hot press และเพื่อหาเหตุผลในการอธิบายผลของการขึ้นรูปไม่ได้ของ PPC5 นั้นจึงได้นำ PPC5 ที่ผ่านการ hot press แล้วมีลักษณะเป็นของเหลวที่หนืดมากไปเก็บที่ dessicator จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 2 สัปดาห์ PPC5 นั้นมีความแข็งมากขึ้นและคงรูปได้มากขึ้นซึ่งผลดังกล่าวคาดว่าเป็นผลมาจากปริมาณของ citric acid ที่มากขึ้นจะทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นมีความมีขั้วที่สูงมากจึงอาจมีการดูดซับความชื้นในอากาศเข้าสู่ตัวชิ้นงานได้ง่ายและทำปฏิกิริยา hydrolysis เปลี่ยนรูปเป็นของเหลวในที่สุด ในลำดับถัดมาจึงได้ทำการนำ PCC4 ไปวิเคราะห์หาค่า T_g เพื่อเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้ก่อนขึ้นรูปและหลังขึ้นรูป ผลการวิเคราะห์พบว่าค่า T_g ของ PPC4 ที่ได้หลังจากผ่านวิธีการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press มีค่าลดลงเป็น -3.21°C จากเดิม 0.14°C เนื่องจากความร้อนที่ใช้ในการขึ้นรูปได้ไปทำลายโครงสร้างการจัดเรียงตัวแบบผลึกลดลงทำให้มีค่า T_g ต่ำลง จากนั้นได้ทำการเปรียบเทียบค่า tensile strength และ % elongation ระหว่างผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press และขึ้นรูปโดยไม่ผ่านวิธีการ hot press ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.24 และ รูปที่ 4.25 ตามลำดับ



รูปที่ 4.24 แสดงการเปรียบเทียบค่า tensile strength ของ PPC4 ระหว่างก่อนและหลัง hot press



รูปที่ 4.25 แสดงการเปรียบเทียบค่า % elongation ของ PPC4 ระหว่างก่อนและหลัง hot press

จากรูปที่ 4.24 จะพบว่าค่า tensile strength ของ PPC4 นั้นลดลงมากซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลของค่า T_g ดังที่กล่าวไปคือความร้อนจากการ hot press ได้ไปทำลายการจัดเรียงตัวแบบผลึกของ PPC4 ส่งผลให้ PPC4 หลังผ่านการ hot press มีค่า tensile strength ลดลง

จากรูปที่ 4.25 จะพบว่าค่า % elongation ของ PPC4 นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นจากเดิมเป็นอย่างมาก เนื่องจากความร้อนที่ใช้ในการ hot press ได้ไปทำลายการจัดเรียงตัวแบบผลึกของ PPC4 ให้อยู่ในรูปของอสัณฐาน (amorphous) แทนจึงส่งผลให้ PPC4 มีความสามารถในการยืดหยุ่นสูงขึ้น

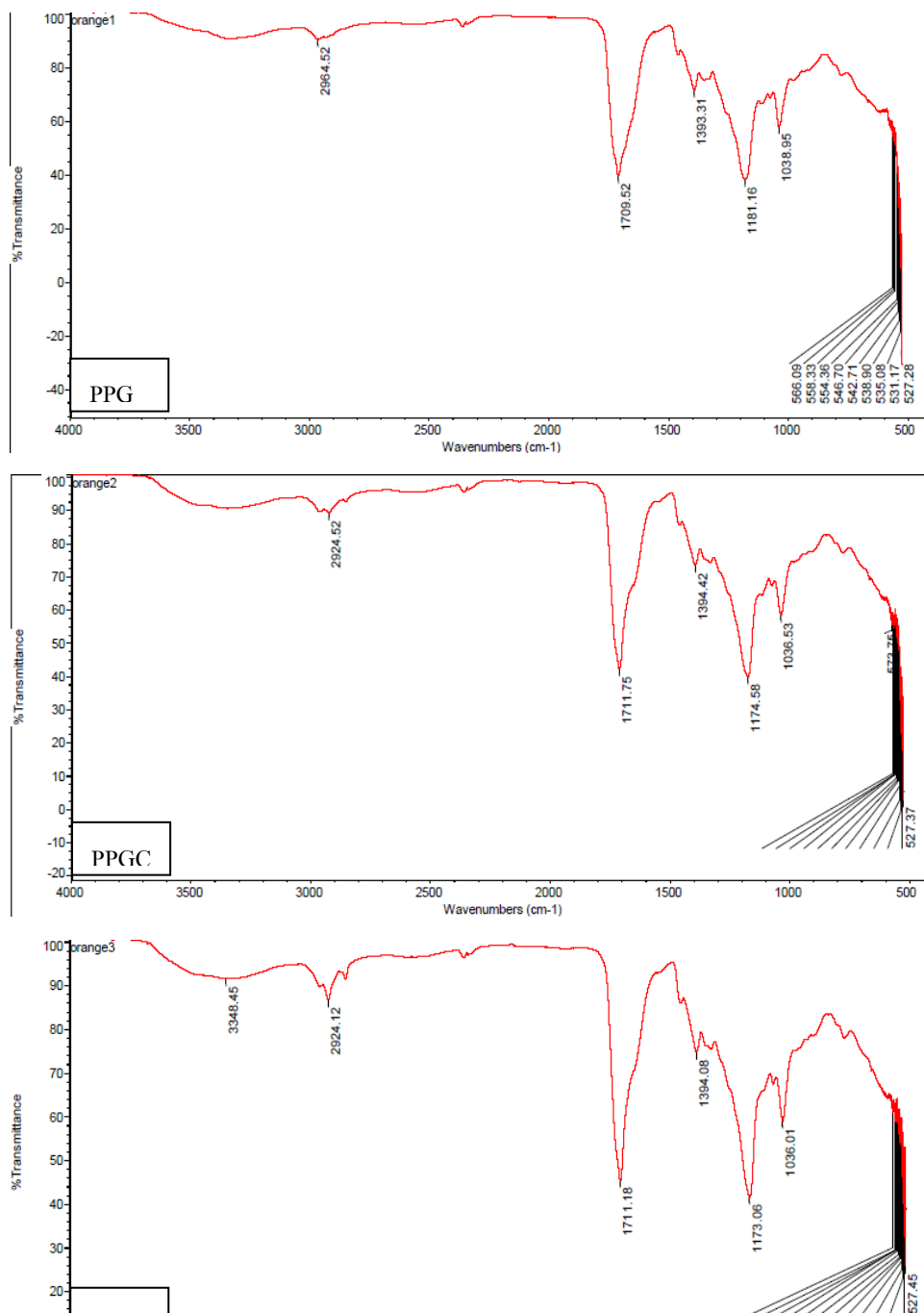
4.12 ผลการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จาก 1,3-propanediol (pro), L-Glutamic acid (glu) และ citric acid (cit) แบบ random polymer

ในการทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์ poly (1,3-propanediol-glutamate-citrate) (PPGC_R) จาก 1,3-propanediol, L-Glutamic acid และ citric acid ซึ่งทำหน้าที่เป็น crosslinking agent ในสัดส่วนที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิ 180 °C ในปิกเกอร์เป็นเวลา 2-5 ชั่วโมง แล้วนำไปทำปฏิกิริยา condensation ให้สมบูรณ์ต่อที่ vacuum oven ที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 แสดงสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ PPGC_R ในสัดส่วนเข้าทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

สารตัวอย่าง	เวลาที่ทำปฏิกิริยา ในปิกเกอร์ (hr)	สัดส่วนเชิงโมลที่เข้าทำปฏิกิริยา ระหว่าง pro : glu : cit	ลักษณะ PPGC _R ที่ได้
PPGC _{R1}	2	1 : 0.5 : 0.5	แข็ง เปราะ สีส้ม มีฟองอากาศจำนวนมาก
PPGC _{R2}	4.5	1 : 0.75 : 0.25	แข็ง เปราะ สีส้ม มีฟองอากาศจำนวนมาก
PPGC _{R3}	4.5	1 : 0.25 : 0.75	แข็ง เปราะ สีส้ม มีฟองอากาศจำนวนมาก

จากผลการทดลองพบว่า PPGC_R ทั้งสามชนิดที่ได้นั้นมีลักษณะทางกายภาพใกล้เคียงกัน ส่วนเวลาที่ทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์นั้น PPGC_{R2} และ PPGC_{R3} นั้นจะใช้เวลามากกว่าเนื่องจากสารในระบบเป็นของแข็งส่วนใหญ่จึงจำเป็นต้องใช้เวลาเพื่อให้สารผสมจนได้เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อปล่อย PPGC_R ทั้ง 3 สารทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและความชื้นบรรยากาศ จะพบว่า PPGC_R ทั้งสามชนิดจะหลอมเหลว และคงรูปไม่ได้ในที่สุด ในลำดับถัดมาจึงได้นำ PPGC_R ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 FT-IR สเปกตรัมของ PPGC_R ที่สัดส่วนการทำปฏิกิริยาและระยะเวลาในบีกเกอร์ที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.26 จะพิจารณาแถบดูดกลืนแสงที่ค่า 1709.52, 1711.75 และ 1711.18 cm⁻¹ ของสาร PPGC_{R1}, PPGC_{R2} และ PPGC_{R3} ตามลำดับ ซึ่งแถบดังกล่าวอยู่ในช่วง 1655-1760 cm⁻¹ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่คาร์บอนิลต่างๆไปแต่มีลักษณะที่สูงชันเมื่อเทียบกับรูปที่ 4-จ จึงคาดการณ์ว่าเป็นของหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ (-COO-) และหมู่เอไมด์ (-CONH) และพบแถบดูดกลืนแสงในช่วง 1000-1320 cm⁻¹ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่ C-O เพื่อให้แน่ใจยิ่งขึ้นว่าแถบดูดกลืนแสงที่กล่าวมาเป็นของหมู่เอสเทอร์จึงได้พิจารณาแถบดูดกลืนแสงในช่วง 2900-3300 cm⁻¹ ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซี (-OH) ในคาร์บอกซิลิก ผลการทดลองพบว่าสารทั้ง 3 พบแถบดูดกลืนแสงที่

ค่าประมาณ 2900 cm^{-1} จึงเป็นการยืนยันว่ามีหมู่คาร์บอกซิลิกบางส่วนของ L-Glutamic acid และ citric acid ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา นอกจากนั้นพบแถบดูดกลืนแสงในช่วง $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นช่วงการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) จึงคาดการณ์ว่าหมู่ไฮดรอกซิลเป็นของ 1,3-propanediol หรือ citric acid ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา จากผลการวิเคราะห์ดังที่กล่าวไปนั้นพอจะคาดการณ์ได้ว่า L-Glutamic acid และ citric acid ได้เกิดปฏิกิริยากับ 1,3-propanediol เป็น PPGC_R ที่เชื่อมกันด้วยพันธะเอสเทอร์และพันธะเอไมด์บางส่วน เนื่องจากในสารตัวอย่างตรวจพบหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอกซิลิกซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวจะพบแถบดูดกลืนแสงในช่วงเดียวกับหมู่เอสเทอร์จึงทำให้สรุปได้ไม่แน่ชัดว่ามีหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์หรือไม่ แต่สามารถยืนยันได้จากลักษณะการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้นซึ่งสังเกตได้จากสารที่เปลี่ยนเป็นสารสีส้ม จากนั้นได้นำ PPGC_R ทั้ง 3 สารไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ได้ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 แสดงอุณหภูมิทรานซิชันแก้ว (T_g) ของ PPGC_R ทั้ง 3 สารที่ยังไม่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press

สารตัวอย่าง	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PPGC _{R1}	11.88
PPGC _{R2}	-2.35
PPGC _{R3}	-2.72

จากผลการทดลองจะพบว่าค่า T_g ของ PPGC_R ทั้ง 3 ชนิดนั้นมีค่าที่ไม่เป็นแนวโน้มตามสัดส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ดังนั้นจากผลการทดลองจึงบอกได้เพียงว่าที่อัตราส่วนระหว่าง pro:glu:cit เป็น 1:0.5:0.5 นั้นจะให้ค่า T_g สูงสุด ในขณะที่อัตราส่วนระหว่าง pro:glu:cit เป็น 1:0.75:0.25 และ 1:0.25:0.75 นั้นจะให้ค่า T_g ที่ใกล้เคียงกันแต่ต่ำกว่าที่อัตราส่วน 1:0.5:0.5 เป็นอย่างมาก

เมื่อทำการนำ PPGC_R ทั้ง 3 สารไปขึ้นรูปด้วยวิธีการ hot press ผลการทดลองพบว่าลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้หลังจากผ่านการขึ้นรูปนั้นจะหลอมเหลวแล้วคงรูปไม่ได้ในที่สุด เพื่อตรวจสอบผลกระทบของการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press จึงได้นำ PPGC_{R1} ไปวิเคราะห์หาค่า T_g ผลการทดลองพบว่าค่า T_g ของ PPGC_{R1} ที่ได้มีค่าเป็น $3.61\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่ง PPGC_{R1} มีค่า T_g ลดลงไปถึง $8.27\text{ }^{\circ}\text{C}$ จึงทำให้ทราบว่า การขึ้นรูปด้วยวิธี hot press นั้นจะไปทำลายโครงสร้างการจัดเรียงตัวแบบผลึกของสายโซ่พอลิเมอร์ให้เปลี่ยนสภาพกลายเป็นแบบอสัณฐานมากยิ่งขึ้น หรืออาจกล่าวได้อีกอย่างว่าผลของการ hot press จะทำให้พอลิเมอร์มีคุณสมบัติเป็นยางมากยิ่งขึ้นซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลของการลดลงของค่า tensile strength และการเพิ่มขึ้นของค่า %elongation ดังที่กล่าวไปในรูปที่ 4.24 และ รูปที่ 4.25

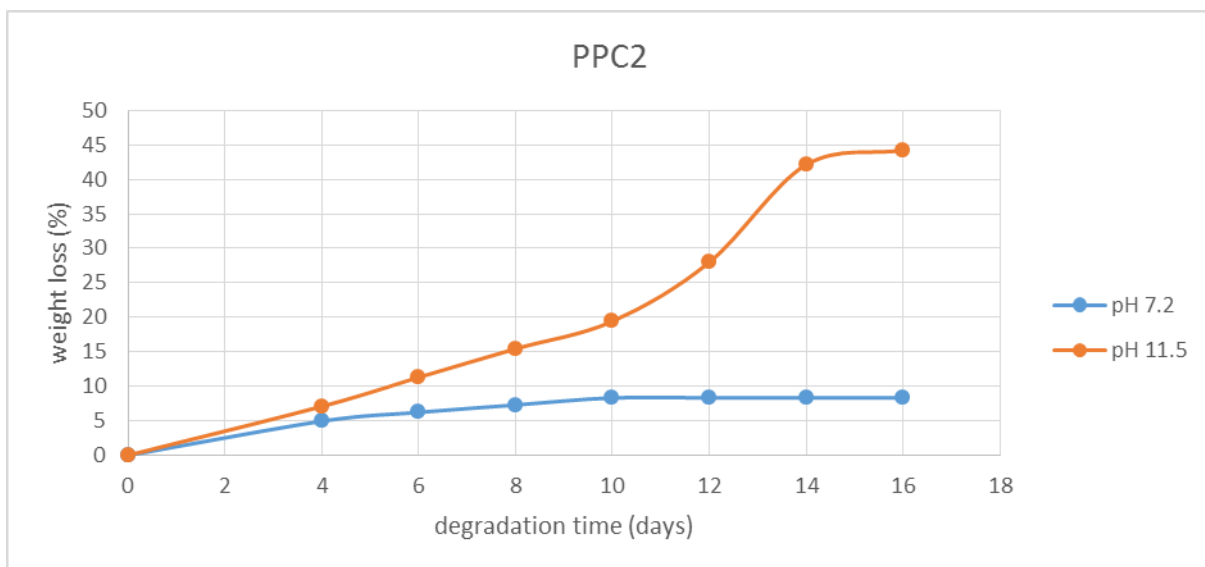
จากผลการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ทั้งหมดจะพบว่า มีเพียง PPC2 และ PPC4 ที่สามารถนำมาขึ้นรูปแล้วนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลได้ เมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพที่สังเกตได้จะพบว่าพอลิเมอร์ที่มี L-Glutamic acid อยู่ภายในสายโซ่พอลิเมอร์จะส่งผลให้พอลิเอสเทอร์ที่ได้มีความแข็งมากกว่าพอลิเอสเทอร์ที่ไม่มี L-Glutamic acid อีกทั้งยังทำให้สีของพอลิเอสเทอร์ที่ได้มีสีน้ำตาลและคงรูปได้ไม่นาน (มีอัตราการย่อยสลายสูง) ซึ่งได้มีงานวิจัยที่ทำการ

สังเคราะห์ elastomer โดยศึกษาอิทธิพลของการเพิ่มปริมาณ L-Glutamic acid ลงไปใน poly(xylitol glutamate sebacate) ค้นพบว่าการเพิ่มปริมาณ L-Glutamic acid จะส่งผลให้ elastomer ที่มีความสามารถในการย่อยสลายเร็วขึ้น [29] ผลดังกล่าวจึงสอดคล้องกับผลการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ที่ได้ ในขณะที่พอลิเอสเตอร์ที่ไม่มี L-Glutamic acid อยู่ภายในสายโซ่จะมีความยืดหยุ่นที่ต่ำกว่า เมื่อพิจารณาค่า T_g ของพอลิเอสเตอร์ทั้งหมดที่ได้จากการสังเคราะห์ ในหัวข้องานวิจัยนี้ จะพบว่าพอลิเอสเตอร์ที่ได้จะมีค่า T_g อยู่ระหว่าง -37.35 ถึง 14.17 °C ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องส่งผลให้พอลิเอสเตอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นยาง (rubbery state)

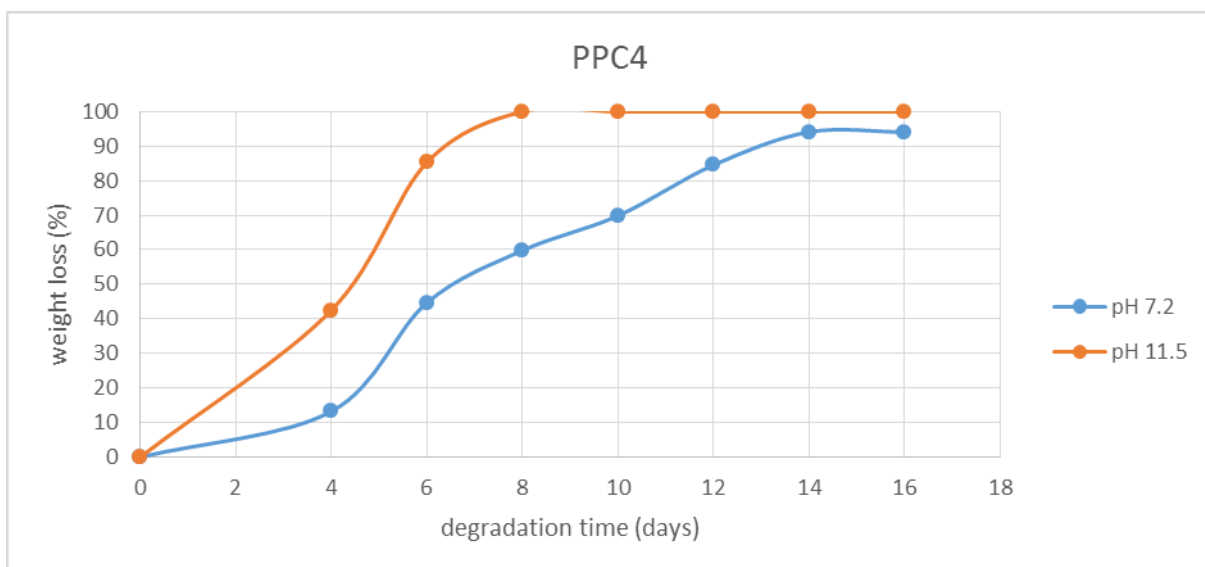
จากงานวิจัยที่ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก succinic acid, ethylene glycol, และ 1,3-propanediol ซึ่งได้พอลิเอสเตอร์ที่มีค่า T_g อยู่ระหว่าง -31.5 ถึง -15.1 °C [30] ทำให้ทราบว่า การใช้ citric acid ซึ่งเป็น crosslinking agent แทน Succinic acid และ Ethylene glycol ที่ไม่ได้เป็น crosslinking agent นั้น จะส่งผลให้พอลิเอสเตอร์ที่ได้มีค่า T_g อยู่ระหว่าง -23.27 ถึง 0.14 ซึ่งมีค่าสูงกว่าการใช้มอนอเมอร์ที่ไม่เป็น crosslinking agent หากนำไปเปรียบเทียบกับพอลิเอสเตอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ระหว่าง 1,6-hexanediol-co-citrate (PHC) และ 1,8-octanediol-co-citrate (POC) ในอัตราส่วนเชิงโมลเป็น 1:1 ที่มีค่า T_g เท่ากับ 9.18 และ 0.29 °C ตามลำดับ [31] จะพบว่า PPC4 ซึ่งมีสัดส่วนเชิงโมลเดียวกันจะมีค่า T_g เท่ากับ 0.14 °C ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ POC และเมื่อเปรียบเทียบค่า tensile strength จะพบว่า PHC มีค่าเท่ากับ 5.99 MPa, POC มีค่าเท่ากับ 2.93 MPa, และค่าจากการทดลองคือ 1.799 MPa เมื่อเปรียบเทียบค่า %elongation ของ PHC มีค่าเท่ากับ 389 %, POC มีค่าเท่ากับ 367 % และค่าจากการทดลองอยู่ในช่วง 1.46 - 17.76 %

เมื่อเปรียบเทียบค่า T_g ที่ได้จากการทดลองของการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จาก 1,2-propanediol และ sebacic acid แล้วนำไป crosslink กับ citric acid แบบ block polymer ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง -13.8 ถึง -9.8 °C [32] และค่า T_g ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จากพรีพอลิเมอร์ที่มีสารตั้งต้นคือ 1,3-propanediol และ L-Glutamic acid โดยนำไป crosslink กับ citric acid แบบ block polymer มีค่าอยู่ในช่วง 9.44 - 14.17 °C จะพบว่า ค่า T_g ของพอลิเอสเตอร์ที่มี L-Glutamic acid อยู่ภายในสายโซ่พอลิเมอร์จะส่งผลให้มีค่าสูงกว่า เนื่องจากหมู่เอมิโนอาจเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในสายโซ่ส่งผลให้พอลิเอสเตอร์ที่ได้มีโอกาสที่จะจัดเรียงตัวแบบผลึกมากกว่า

สำหรับ PPC2 และ PPC4 ที่สามารถนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานพอลิเมอร์ได้นั้นได้จึงได้นำไปศึกษาการย่อยสลายด้วยวิธีไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ และรูปที่ 4.28 ตามลำดับ



รูปที่ 4.27 แสดงการย่อยสลายของ PPC2 โดยวิธีไฮโดรไลซิสที่ pH 7.2 และ 11.5



รูปที่ 4.28 แสดงการย่อยสลายของ PPC4 โดยวิธีไฮโดรไลซิสที่ pH 7.2 และ 11.5

จากรูปที่ 4.27 พบว่าที่ pH 11.5 สาร PPC2 นั้นมีปริมาณของน้ำหนักที่หายไปมากกว่าที่ pH 7.2 เนื่องจาก PPC2 ที่ pH 11.5 จะมีเบส (OH^-) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา hydrolysis ทำให้หมู่เอสเตอร์ถูกทำลายได้เร็วกว่าที่ pH 7.2 ซึ่งมีปริมาณของเบสน้อยกว่า

จากรูปที่ 4.28 พบว่าที่ pH 11.5 สาร PPC4 นั้นมีปริมาณของน้ำหนักที่หายไปมากกว่าที่ pH 7.2 ด้วยเหตุผลเดียวกันกับ PPC2 ดังที่กล่าวไปในข้างต้น เมื่อพิจารณาปริมาณของน้ำหนักที่หายไประหว่าง PPC2 และ PPC4 ที่ pH และระยะเวลาเดียวกัน จะพบว่า PPC4 มีปริมาณของน้ำหนักที่หายไปสูงกว่ามาก เนื่องจาก PPC4 เป็นพอลิเอสเตอร์ที่มีสัดส่วนของ citric acid ภายในสายโซ่ที่มากกว่าของ PPC2 ซึ่งสัดส่วนของ citric acid จะช่วยเพิ่มความเข้มข้น

และความเป็นกรดภายในสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ PPC4 มีปริมาณการสูญเสียน้ำหนักที่สูงกว่ามาก และเพื่อศึกษาพฤติกรรมการย่อยสลายทางธรรมชาติแบบฝังดิน จึงได้นำ PPGC_B2, PPC2 และ PPC4 ไปฝังดินที่ระดับความลึก 15 cm เป็นระยะเวลา 24 วัน ได้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 แสดงค่า %weight loss ของพอลิเอสเตอร์ที่ฝังดินภายในระยะเวลา 24 วัน

สารตัวอย่าง	%weight loss
PPGC _B 2	100
PPC2	1.46
PPC4	17.08

จากผลการทดลองพบว่า PPGC_B2 นั้นมีค่า %weight loss สูงที่สุดซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองที่ไม่สามารถนำ PGG, PPGC_B และ PPGC_R มาขึ้นรูปได้และตามงานวิจัยอื่นๆ [13] เนื่องจากพอลิเอสเตอร์ทั้ง 3 ประเภทดังกล่าวมี L-Glutamic acid อยู่ภายในสายโซ่ ส่งผลให้มีความสามารถในการย่อยสลายที่ดี เมื่อพิจารณา %weight loss ระหว่าง PPC2 และ PPC4 จะพบว่า PPC4 มีค่า %weight loss ที่สูงกว่า PPC2 เนื่องจาก PPC4 มีปริมาณของ citric acid ที่มากกว่า PPC2 อย่างมาก ส่งผลให้พอลิเอสเตอร์ที่ได้มีสภาพขี้สูงมากขึ้นจึงอาจทำให้จุลินทรีย์สามารถทำการย่อยสลายพอลิเอสเตอร์ได้ง่ายขึ้น จากผลการฝังดิน พบว่าพอลิเอสเตอร์ PPGC_B2, PPC2, และ PPC4 มีความสามารถในการย่อยสลายตามธรรมชาติได้ดีจึงเป็นผลิตภัณฑ์ทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์สูงขึ้น ส่งผลให้ ค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์สูงขึ้น และส่งผลให้ค่าความแข็งแรงจํานน และเปอร์เซ็นต์การยึดตัวสูงขึ้นด้วย และมีผลทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์ต่ำลง ส่งผลให้พอลิเอสเทอร์มีความแข็งแรงมากขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ ส่วนเวลาในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อสมบัติของพอลิเอสเทอร์

5.1.2 ผลของชนิดของกรด (Diacid) ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีผลต่อพอลิเอสเทอร์ ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ เมื่อใช้กรดที่ต่างชนิดกันในการสังเคราะห์ จะส่งผลให้ได้พอลิเอสเทอร์ที่มีลักษณะต่างกัน คือ ถ้าใช้กรดกลูตามิกในการสังเคราะห์ จะทำให้ได้พอลิเอสเทอร์ที่มีค่าความแข็งแรงจํานน และ เปอร์เซ็นต์การยึดตัวสูง แต่เมื่อใช้กรดเซบาซิกในการสังเคราะห์ จะทำให้ได้พอลิเอสเทอร์ที่มีค่าความแข็งแรงจํานน และเปอร์เซ็นต์การยึดตัวต่ำ จึงส่งผลให้พอลิเอสเทอร์ที่มีกรดกลูตามิก ในโครงสร้างมีความแข็งแรงกว่า พอลิเอสเทอร์ที่มีกรดเซบาซิกในโครงสร้าง

5.1.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบพอลิเมอร์ที่มีผลต่อพอลิเอสเทอร์ ในการอบพรีพอลิเมอร์เพื่อขึ้นรูปพอลิเอสเทอร์ โดยใช้อุณหภูมิในการอบช่วง 120°C ถึง 140°C พบว่าอุณหภูมิที่ดีที่สุดคือ 140°C เพราะจะทำให้ได้พอลิเอสเทอร์ที่มีลักษณะเป็นของแข็ง สามารถนำไปขึ้นรูปเพื่อทดสอบแรงดึงได้

5.1.4 การเพิ่มปริมาณ crosslinking agent ได้แก่ citric acid หรือ L-Glutamic acid จะส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความแข็งแรงและย่อยสลายได้ดี

5.1.5 พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับพอลิเอสเทอร์ที่ได้จากงานวิจัยอื่นๆ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จึงเป็นผลิตภัณฑ์ทางเลือกหนึ่งทั้งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีคุณสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับพอลิเอสเทอร์ตัวอื่นๆ [31]

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรเพิ่มชนิดของกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ เพื่อที่จะมีพอลิเอสเทอร์หลายชนิดมากขึ้น

5.2.2 ควรเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ให้สูงขึ้น คือ 190 องศาเซลเซียส เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะทำให้พอลิเอสเทอร์มีความแข็งแรงขึ้น

5.2.3 ควรเพิ่มการทดลองในเรื่องการย่อยสลายด้วยวิธีอื่นๆ เช่น การย่อยสลายด้วยเอนไซม์ เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

1. สมาคมอุตสาหกรรมพลาสติกไทย, ถาม-ตอบ [online],
Available:<http://www.tpia.org/fag/answer.asp?no=192> [25 มี.ค.55]
2. ชนาวดี ลีจากภัย, 2549, **พลาสติกย่อยสลายได้**, เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, กรุงเทพฯ
3. Lei L., Ding T., Shi R., Liu Q., Zhang L., Chen D., Tian W. ,**Polymer Degradation and Stability** 2007;92: 389-396
4. Edlund U,Albertsson A-C.Polyester based on diacid monomer.Adv. Drug. Del. Rev. 2003;55:585-609
5. Tsai C-J, W-C. Chang, Chen C-H., H-Y. Lu, M. Chen **European polymer Journal** 2008;44: 2339-2347.
6. Umare S.S., Chandure A.S., Pandey R.A., **Polymer Degradation and Stability** 2007;92:464-479.
7. ปรีชา พหลเทพ, 2540, **โพลีเมอร์**, พิมพ์ครั้งที่ 8, กรุงเทพฯ,สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง: หน้า 118-136, 262-278
8. ราชบัณฑิตยสถาน,2551, **พจนานุกรมศัพท์พอลิเมอร์ ฉบับราชบัณฑิตยสถาน**, บริษัทแปลนปริทัศน์ จำกัด, กรุงเทพฯ
9. คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา, 2547, **เคมีพอลิเมอร์**
[online],Available:<http://www.sci.buu.ac.th/~chemitrry/straff/thanida/index.html> [25 มี.ค. 55]
10. Bahadur P., Sastry N.V., 2006, **Principle of Polymer Science**, 2nd, Alpha Science International Ltd., Oxford, pp 72-73
11. Odian G., 2004, **Principles of Polymerization**, 4th ad. John wileh & Sons, Inc.,New Jersey,pp 47-81
12. วิลเลียม เอฟ สมิธ, 2549, **วัสดุวิศวกรรม**, พิมพ์ครั้งที่ 1, สำนักพิมพ์ท้อป/แมคกรอฮิล,กรุงเทพฯ

13. บริษัทพัฒนาสุข แคปิตอล จำกัด, คุณสมบัติต่างๆของพลาสติก
[Online], Available: <http://plaztek.co.th/knowledgelist.php?> [25 มี.ค.55]
14. [Online] Available: http://k-meacid-base602.blogspot.com/2011/02/blog-post_5578.html [25 มี.ค.55]
15. W.H.Carothers J.Am.Chem.Soc. 1929; 51:2548-2559
16. Witt U., Muller R-J., Augusta J., Widdecke H. and Deckwer W.D., 1994, **Macromol.Chem. Phys.**, Vol. 195, pp. 763-802.
17. Charles Carraher E., 2008, Seymour/Carraher's polymer chemistry, 7th, Taylor & Francis Group, LLC, Florida, pp. 94-100
28. รศ.ดร.สุวบุญ จิราญชัย, 2550, Biodegradable plastic เมื่อพลาสติกเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [Online], Available: <http://www.vcharkarn.com/varticle/38208> [28 มี.ค.55]
19. Werpy T., Petersen G., Top Value Added Chemicals from Biomass; Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas,;NREL/TP-510-35523;**National Renewable Energy Laboratory** (NREL):2004
20. ki-Arvela Pa"ivi Ma", Holmbom Bjarne, Salmi Tapio, and Yu. Murzin Dmitry, 2007, **Catalysis Reviews**, 49: 197-340
21. Pinkus A.G., Met. Mater. Process. 1997: 89-102
22. Gonzalez M. -Pajuelo, Appl. Environ. Microbiol., Vol. 72, pp. 96-101
23. Hiremath A., Kannabiram M. and Rangawamy V., 2012, New Biotechnol.,doi:10.1016/j.nbt.2010.06.006.
24. C-J. Tsai, W-C. Chang, Chen C-H., H-Y. Lu and Chen M., 2008, **European polymer Journal**, Vol. 44, pp. 2339-2347
25. รศ.บรรเลง ศรีนิล, 2547, **เทคโนโลยีพลาสติก**, พิมพ์ครั้งที่ 2, สำนักพิมพ์ ส.ส.ท, กรุงเทพฯ, หน้า 57-68
28. พรรณทิพย์ ห่อศรีสัมพันธ์, 2548, FTIR เครื่องวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรด, LAB. today, ปีที่ 4, ฉบับที่ 29, หน้า 33-38

29. Weifu Dong, Ting Li, Shuangfei Xiang, Piming Ma and Mingqing Chen, Influence of Glutamic Acid on the Properties of Poly(xylitol glutamate sebacate) Bioelastomer, *polymers* ISSN 2073-4360
30. Chia-Jung Tsai, Wei-Che Chang, Chi-He Chen, Hsin-Ying Lu, Ming Chen :Synthesis and characterization of polyesters derived from succinic acid, ethylene glycol and 1,3-propanediol, *European Polymer Journal* 44 (2008) 2339–2347
31. Jian Yang, Antonio R. Webb, Samuel J. Pickerill, Gretchen Hageman, Guillermo A. Ameer, Synthesis and evaluation of poly(diols citrate) biodegradable elastomers, *Biomaterials* 27 (2006) 1889–1898
32. Lijuan Lei , Tao Ding , Rui Shi , Quanyong Liu, Liquan Zhang , Dafu Chen , Wei Tian : Synthesis, characterization and in vitro degradation of a novel degradable poly((1,2-propanediol-sebacate)-citrate) bioelastomer, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 389-396

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตาราง

ตารางที่ ก.1 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ในอัตราส่วน และระยะเวลาต่างๆ

No	Ratio	Macromonomer									
		1,3-propanediol (g)	Succinic acid (g)	1,3-propanediol (g)	L-Glutamic acid (g)	1,3-propanediol (g)	Sebacic acid (g)	Temp (°C)	Time (hr)		
การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบร่างแห ที่มี โครงสร้างแบบ Block											
1	2:1	31.1640(0.4mol)	23.618(0.2mol)					160	18		
2	2:1							15.5285(0.2mol)	14.713(0.1mol)	160	12
3	2:1							15.5285(0.2mol)	14.713(0.1mol)	160	18
4	2:1							15.5285(0.2mol)	14.713(0.1mol)	170	12
5	2:1							15.5285(0.2mol)	14.713(0.1mol)	170	18
6	2:1							15.5285(0.2mol)	14.713(0.1mol)	180	12
7	2:1							15.5285(0.2mol)	14.713(0.1mol)	180	18
8	2:1					15.5285(0.2mol)	20.225(0.1mol)	160	12		
9	2:1					15.5285(0.2mol)	20.225(0.1mol)	160	18		
10	2:1					15.5285(0.2mol)	20.225(0.1mol)	170	12		
11	2:1					15.5285(0.2mol)	20.225(0.1mol)	170	18		
12	2:1					15.5285(0.2mol)	20.225(0.1mol)	180	12		
13	2:1					15.5285(0.2mol)	20.225(0.1mol)	180	18		
การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบร่างแห ที่มี โครงสร้างแบบ Random											
14	2:0.5:0.5	15.5285(0.2mol)	6.2048(0.05mol)					160	12		
15	2:0.5:0.5	15.5285(0.2mol)	6.2048(0.05mol)					7.3565(0.05mol)	160	18	
16	2:0.5:0.5	15.5285(0.2mol)	6.2048(0.05mol)					7.3565(0.05mol)	170	12	

17	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)		7.3565(0.05mo l)			170	18
18	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)		7.3565(0.05mo l)			180	12
19	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)		7.3565(0.05mo l)			180	18
20	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)				10.3552(0.05mo l)	160	12
21	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)				10.3552(0.05mo l)	160	18
22	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)				10.3552(0.05mo l)	170	12
23	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)				10.3552(0.05mo l)	170	18
24	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)				10.3552(0.05mo l)	180	12
25	2:0.5:0. 5	15.5285(0.2mo l)	6.2048(0.05mo l)				10.3552(0.05mo l)	180	18

ตารางที่ ก.2 การย่อยสลายของพอลิเมอร์ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.2

es	น้ำหนักของสารตัวอย่าง (g) ในระยะเวลาในการย่อยสลาย (วัน) pH7.2										
	0		2	4	6	8	10	12	14	16	
PSu- PSeb	160 12	0.6523	0.5946	0.5128	0.4236	0.3162	0.2258	0.1358	0.0672	0.0095	0.0000
	170 12	0.6785	0.6035	0.5136	0.4268	0.3461	0.2548	0.1755	0.0984	0.0064	0.0000
	180 12	0.6612	0.5812	0.4996	0.4005	0.3120	0.2214	0.1335	0.0628	0.0102	0.0000
	160 18	0.6428	0.5954	0.5447	0.4684	0.4028	0.3147	0.1961	0.1027	0.0106	0.0000
	170 18	0.6041	0.5264	0.4873	0.4199	0.3214	0.2365	0.1524	0.0741	0.0213	0.0000
	180 18	0.6771	0.5952	0.5419	0.4763	0.3667	0.2754	0.1853	0.1008	0.0473	0.0000
PSu- Pglu	160 12	0.6754	0.6058	0.5318	0.4756	0.4023	0.3288	0.2347	0.1473	0.0644	0.0000
	170 12	0.7644	0.6941	0.6277	0.5873	0.5024	0.4126	0.3058	0.2098	0.1105	0.0000
	180 12	0.6923	0.6459	0.5872	0.5267	0.4763	0.4208	0.3418	0.2513	0.1632	0.0000
	160 18	0.6543	0.6077	0.5214	0.4523	0.3866	0.3258	0.2542	0.1754	0.1004	0.0000
	170 18	0.5947	0.5629	0.5377	0.5099	0.4532	0.4053	0.3577	0.2978	0.2278	0.0000
	180 18	0.7289	0.7064	0.6785	0.6357	0.6032	0.5503	0.5098	0.4588	0.4025	0.3333
PSS	160 12	0.5984	0.5183	0.4231	0.3362	0.2554	0.1750	0.1028	0.0436	0.0051	0.0000
	170 12	0.6748	0.6026	0.5388	0.4589	0.3784	0.3143	0.2254	0.1423	0.0740	0.0000
	180 12	0.5983	0.5736	0.5128	0.4452	0.3755	0.2910	0.2031	0.1195	0.0670	0.0000
	160 18	0.5772	0.5117	0.4231	0.3611	0.3009	0.2216	0.1327	0.0661	0.0096	0.0000
	170 18	0.6147	0.5288	0.4361	0.3451	0.2657	0.2015	0.1258	0.0642	0.0195	0.0000
	180 18	0.5967	0.5341	0.4708	0.4026	0.3572	0.3158	0.2672	0.2077	0.1405	0.0000
PSG	160 12	0.6107	0.5384	0.4392	0.3476	0.2298	0.1476	0.0912	0.0531	0.0206	0.0000
	170 12	0.5882	0.5216	0.4783	0.4028	0.3294	0.2663	0.2004	0.1258	0.0675	0.0000
	180 12	0.7618	0.7258	0.6941	0.6425	0.5981	0.5584	0.4985	0.4217	0.3014	0.2000
	160 18	0.6028	0.5098	0.4136	0.3247	0.2257	0.1428	0.0763	0.0397	0.0157	0.0000
	170 18	0.7004	0.6472	0.5992	0.5423	0.5007	0.4675	0.4078	0.3547	0.2894	0.2222
	180 18	0.5998	0.5542	0.5137	0.4786	0.4367	0.3970	0.3425	0.2871	0.2351	0.1333

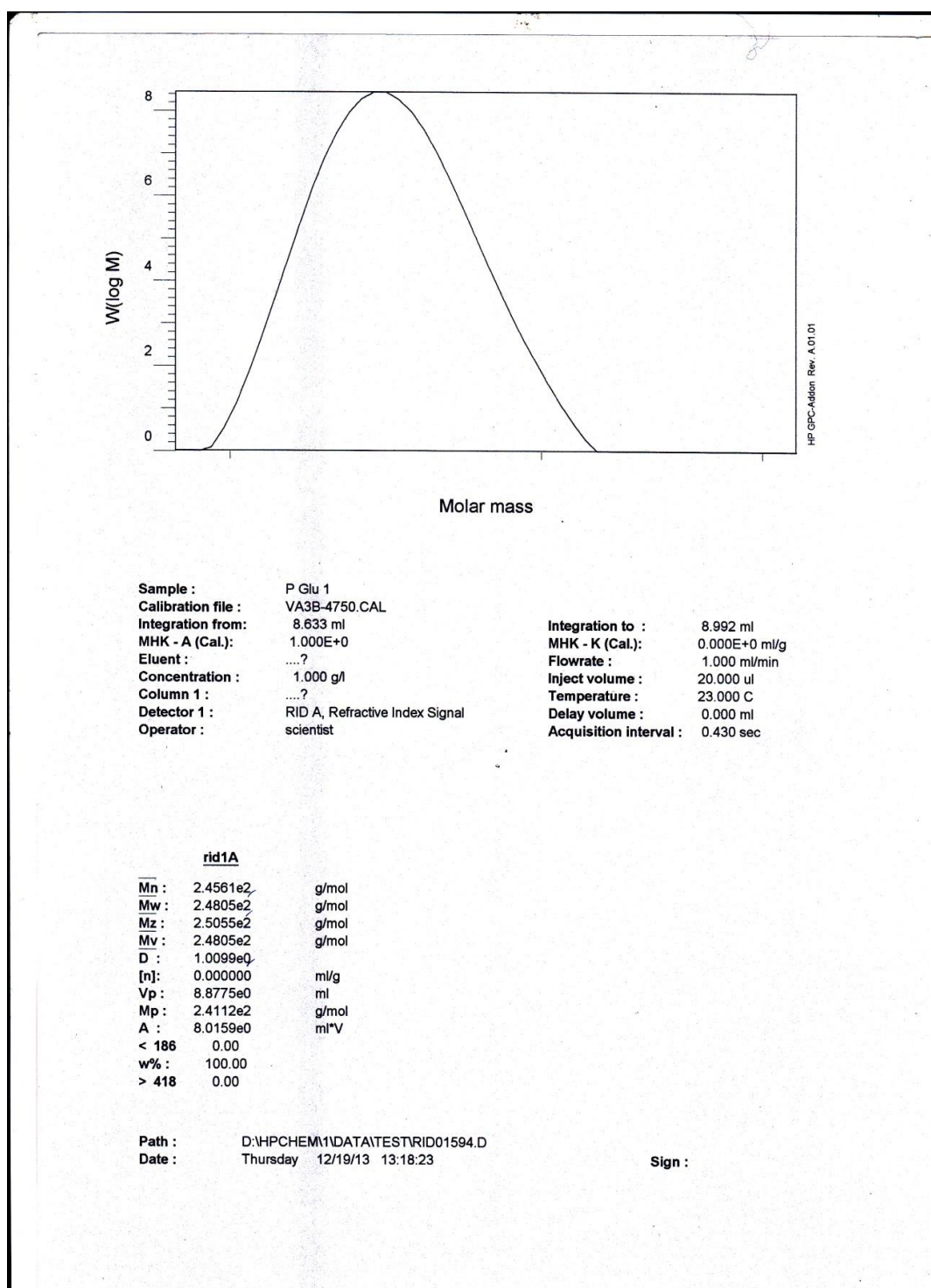
ตารางที่ ก.3 การย่อยสลายของพอลิเมอร์ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 11.5

Samples		น้ำหนักของสารตัวอย่าง (g) ในระยะเวลาในการย่อยสลาย (วัน) pH11.5					
		เริ่มต้น	2	4	6	8	10
PSu-Pseb	160 12	0.6028	0.5132	0.2871	0.1526	0.0657	0.0062
	170 12	0.6128	0.521	0.357	0.2278	0.1302	0.0317
	180 12	0.6475	0.5204	0.4138	0.2716	0.1773	0.0724
	160 18	0.6912	0.5254	0.4162	0.2754	0.0871	0.0157
	170 18	0.6148	0.4958	0.3382	0.2242	0.1068	0.0403
	180 18	0.6325	0.5218	0.3784	0.2947	0.1865	0.0892
PSu-Pglu	160 12	0.6912	0.5662	0.4562	0.3128	0.1562	0.0628
	170 12	0.6203	0.5314	0.4138	0.2986	0.1763	0.0913
	180 12	0.6004	0.5126	0.4288	0.3167	0.2372	0.142
	160 18	0.6234	0.5124	0.4096	0.2976	0.1673	0.0774
	170 18	0.6014	0.4997	0.3581	0.2267	0.1357	0.0762
	180 18	0.6320	0.5563	0.4523	0.3507	0.2463	0.1573
PSS	160 12	0.6621	0.5364	0.3653	0.2317	0.1252	0.0371
	170 12	0.6009	0.4961	0.3861	0.2753	0.1367	0.0507
	180 12	0.6013	0.5017	0.3928	0.2578	0.1675	0.0753
	160 18	0.6314	0.5261	0.3842	0.2763	0.1262	0.0531
	170 18	0.6412	0.5473	0.4361	0.3005	0.2004	0.1084
	180 18	0.6028	0.5164	0.4018	0.3125	0.2057	0.1362
PSG	160 12	0.6317	0.4851	0.3218	0.1963	0.0672	0.0164
	170 12	0.6217	0.4963	0.3572	0.1913	0.095	0.0327
	180 12	0.6325	0.5328	0.4285	0.3375	0.2017	0.1009
	160 18	0.6004	0.4528	0.2927	0.1986	0.0857	0.0238
	170 18	0.6513	0.5464	0.4126	0.3078	0.1974	0.1128
	180 18	0.6334	0.5227	0.4385	0.3306	0.2074	0.1364

ภาคผนวก ข

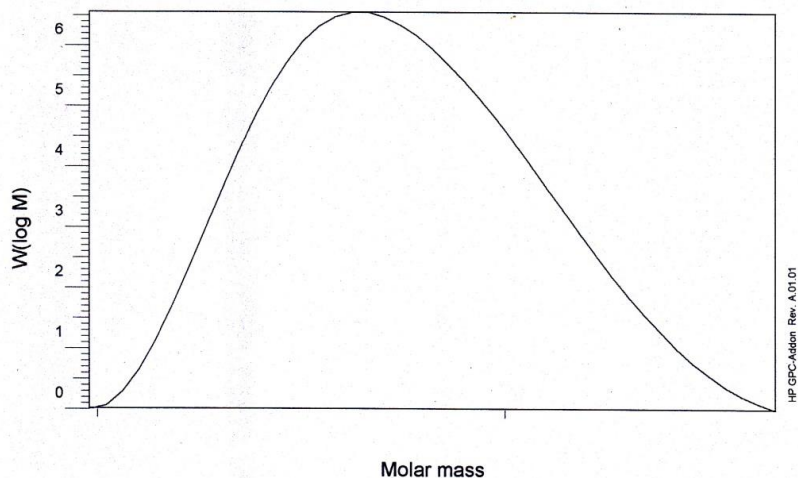
การวิเคราะห์สมบัติของพอลิเมอร์

1. การวิเคราะห์การนำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ด้วย GPC



รูปที่ ข.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample :	P Glu 2	Integration to :	8.964 ml
Calibration file :	VA3B-4750.CAL	MHK - K (Cal.):	0.000E+0 ml/g
Integration from:	8.661 ml	Flowrate :	1.000 ml/min
MHK - A (Cal.):	1.000E+0	Inject volume :	20.000 μ l
Eluent :	?	Temperature :	23.000 C
Concentration :	1.000 g/l	Delay volume :	0.000 ml
Column 1 :	?	Acquisition interval :	0.430 sec
Detector 1 :	RID A, Refractive Index Signal		
Operator :	scientist		

rid1A

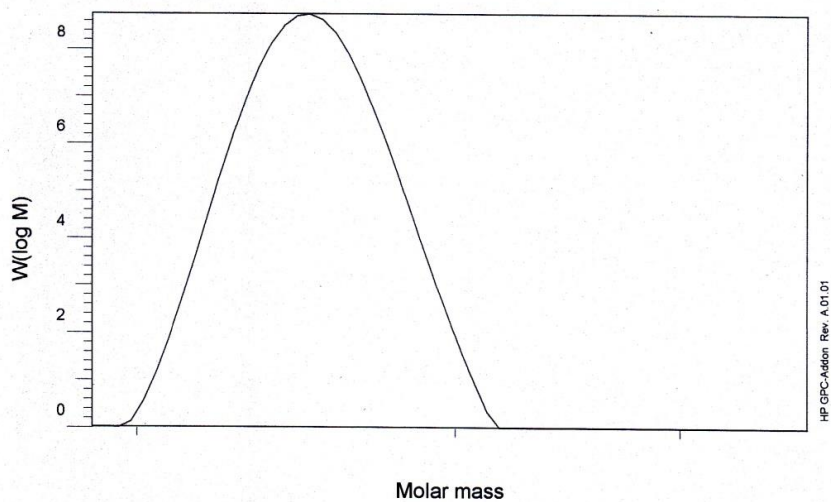
Mn :	2.6784e2	g/mol
Mw :	2.7231e2	g/mol
Mz :	2.7699e2	g/mol
Mv :	2.7231e2	g/mol
D :	1.0167e0	
[η]:	0.000000	ml/g
Vp :	8.8415e0	ml
Mp :	2.6150e2	g/mol
A :	8.1437e0	ml ² /V
< 198	0.00	
w% :	100.00	
> 392	0.00	

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01595.D
Date : Thursday 12/19/13 13:32:57

Sign :

รูปที่ ข.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



Sample :	P Glu 3	Integration to :	8.986 ml
Calibration file :	VA3B-4750.CAL	MHK - K (Cal.):	0.000E+0 ml/g
Integration from:	8.581 ml	Flowrate :	1.000 ml/min
MHK - A (Cal.):	1.000E+0	Inject volume :	20.000 μ l
Eluent :	?	Temperature :	23.000 C
Concentration :	1.000 g/l	Delay volume :	0.000 ml
Column 1 :	?	Acquisition interval :	0.430 sec
Detector 1 :	RID A, Refractive Index Signal		
Operator :	scientist		

rid1A

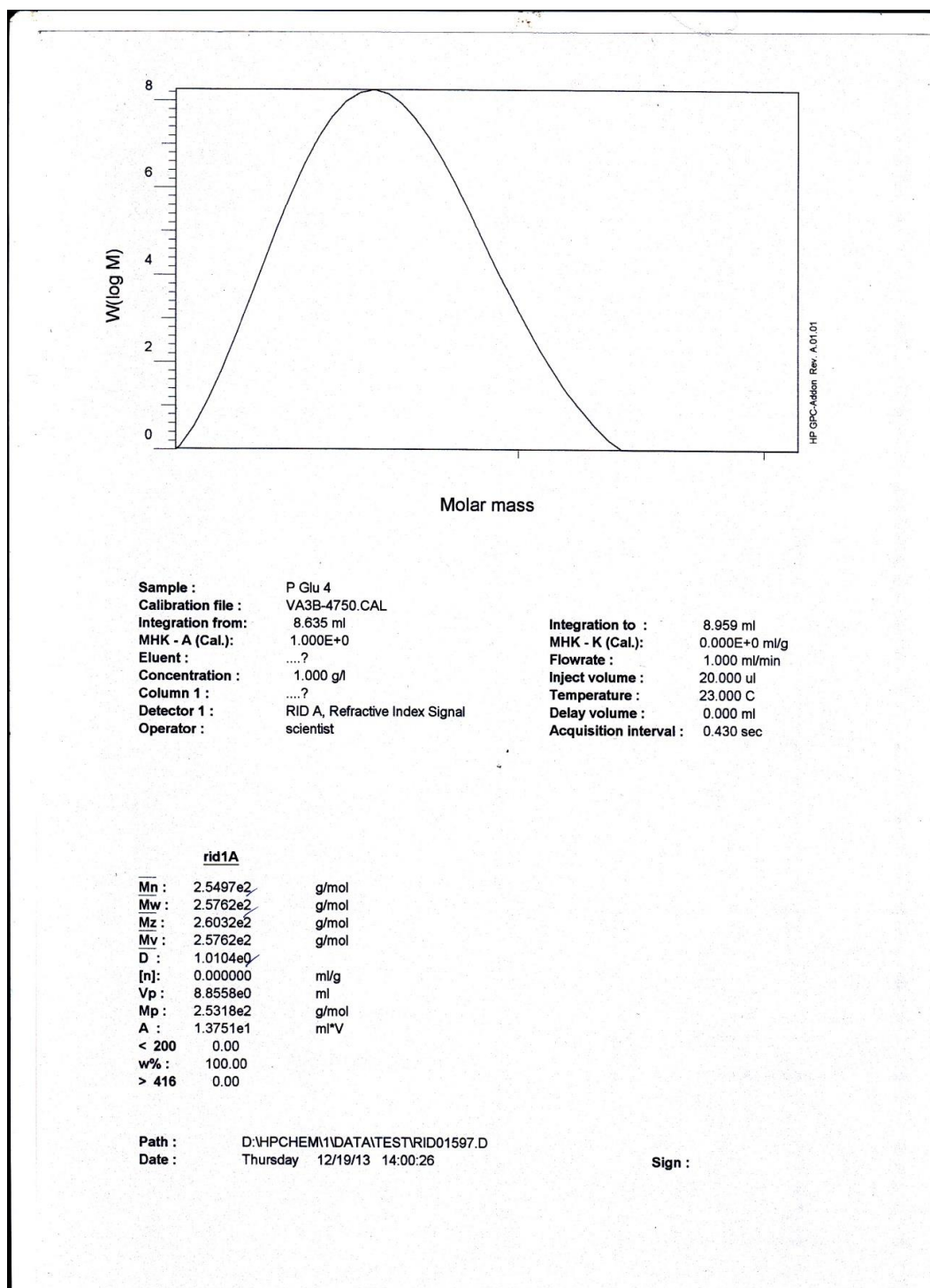
Mn :	2.4844e2	g/mol
Mw :	2.5066e2	g/mol
Mz :	2.5289e2	g/mol
Mv :	2.5066e2	g/mol
D :	1.0089e0	
[η]:	0.000000	ml/g
Vp :	8.8632e0	ml
Mp :	2.4903e2	g/mol
A :	1.2111e1	ml ² /V
< 188	0.00	
w% :	100.00	
> 470	0.00	

Path : D:\HPCHEM1\DATA\TEST\RID01596.D
 Date : Thursday 12/19/13 13:47:35

Sign :

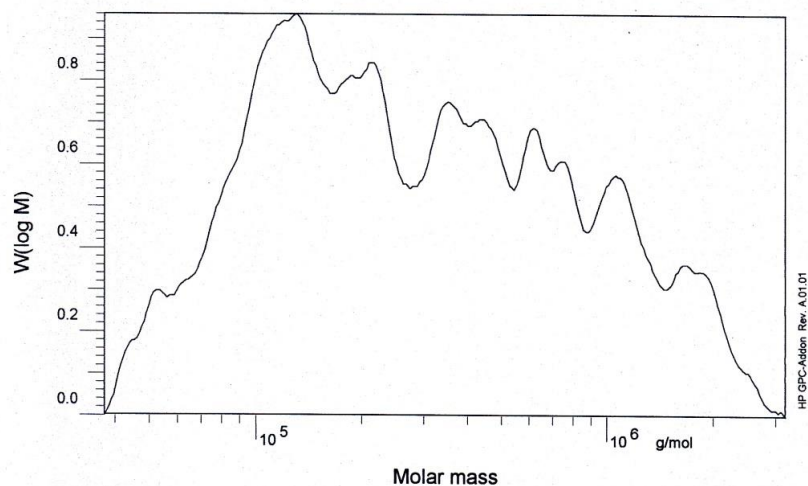
รูปที่ ข.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ ข.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



Sample : PGlu12
Calibration file : PS 1660-483000.CAL
Integration from: 4.468 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : scientist

Integration to : 6.588 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 μ l
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

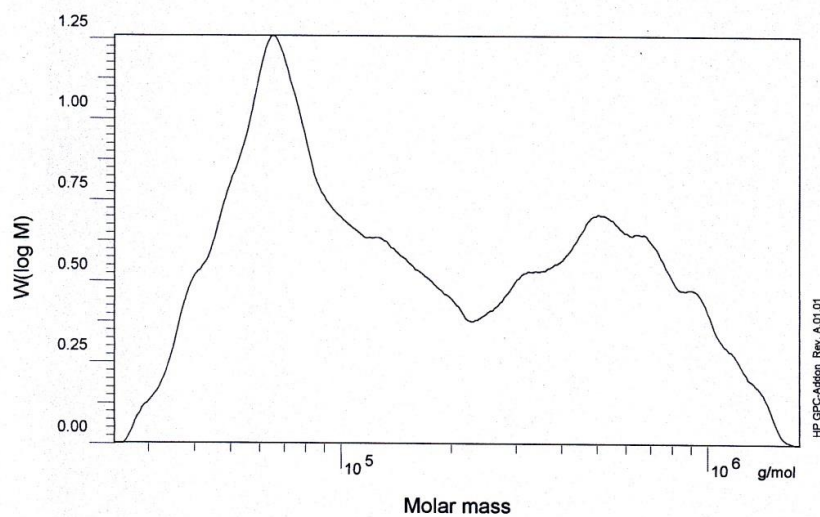
Mn : 1.8691e5 g/mol
Mw : 4.7910e5 g/mol
Mz : 1.0249e6 g/mol
Mv : 4.7910e5 g/mol
D : 2.5633e0
[n] : 0.000000 ml/g
Vp : 5.9975e0 ml
Mp : 1.2897e5 g/mol
A : 1.1681e1 ml*V
< 37277 0.00
w% : 100.00
> 32154 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01669.D
Date : Wednesday 05/28/14 16:27:51

Sign :

รูปที่ ข.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่

อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample : PGlu18
Calibration file : PS 1660-483000.CAL
Integration from: 4.749 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : scientist

Integration to : 6.792 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 μ l
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

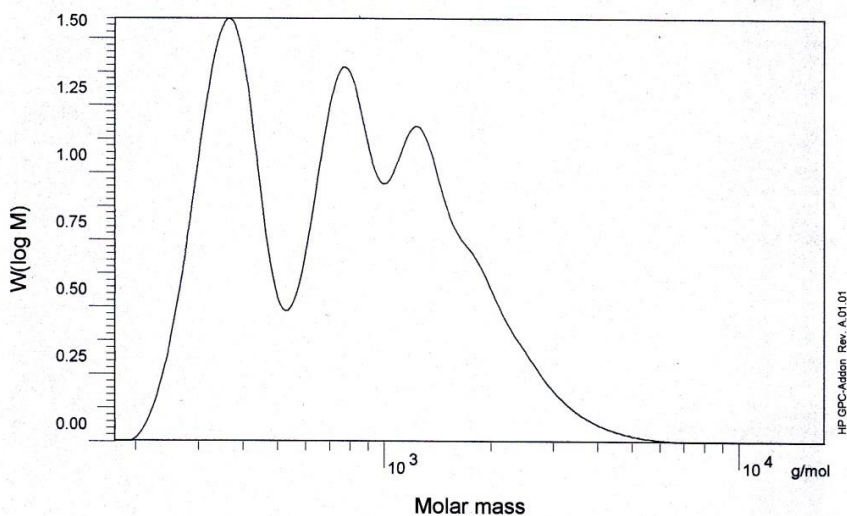
Mn : 1.0911e5 g/mol
Mw : 2.9658e5 g/mol
Mz : 6.2661e5 g/mol
Mv : 2.9658e5 g/mol
D : 2.7182e0
[η]: 0.000000 ml/g
Vp : 6.3215e0 ml
Mp : 6.5247e4 g/mol
A : 1.7087e1 ml*V
< 24258 0.00
w% : 100.00
> 17810 0.00

Path : D:\HPCHEM1\DATA\TEST\RID01670.D
Date : Wednesday 05/28/14 16:50:31

Sign :

รูปที่ ข.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่

อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



Sample : PSeb1
 Calibration file : VA3B-4750.CAL
 Integration from: 6.978 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 9.019 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 μ l
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

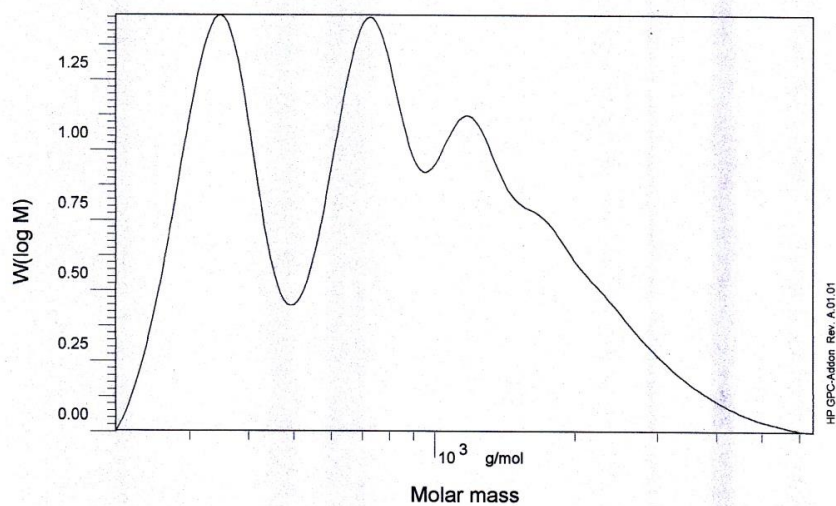
Mn : 6.1161e2 g/mol
 Mw : 9.5975e2 g/mol
 Mz : 1.5018e3 g/mol
 Mv : 9.5975e2 g/mol
 D : 1.5692e0
 [n]: 0.000000 ml/g
 Vp : 8.6903e0 ml
 Mp : 3.6762e2 g/mol
 A : 1.0677e3 ml*V
 < 175 0.00
 w% : 100.00
 > 17410 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01603.D
 Date : Thursday 12/19/13 15:24:05

Sign :

รูปที่ ข.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดเซบาซิค ที่

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample : PSeb2
 Calibration file : VA3B-4750.CAL
 Integration from: 7.420 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 8.940 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

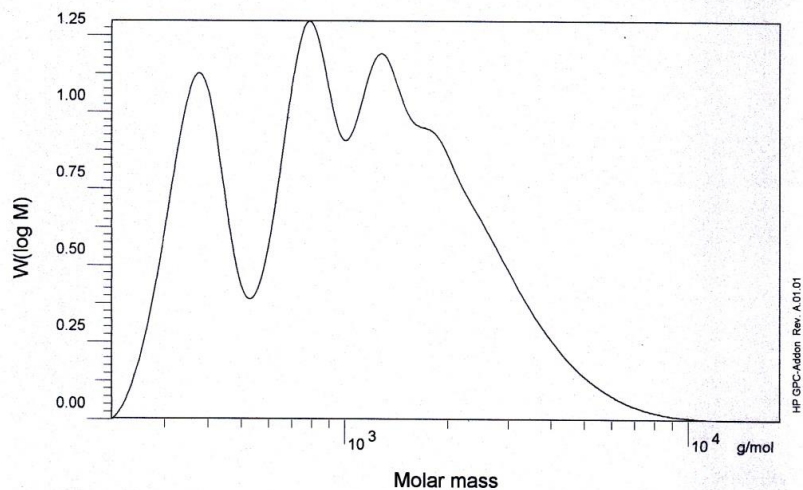
Mn : 6.2989e2 g/mol
 Mw : 1.0188e3 g/mol
 Mz : 1.6331e3 g/mol
 Mv : 1.0188e3 g/mol
 D : 1.6175e0
 [n] : 0.000000 ml/g
 Vp : 8.7118e0 ml
 Mp : 3.5023e2 g/mol
 A : 4.7985e2 ml*V
 < 210 0.00
 w% : 100.00
 > 6440 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01607.D
 Date : Friday 12/20/13 13:33:37

Sign :

รูปที่ ข.8 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่

อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



Sample : PSeb3
Calibration file : VA3B-4750.CAL
Integration from: 6.951 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : scientist

Integration to : 8.937 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 μ l
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

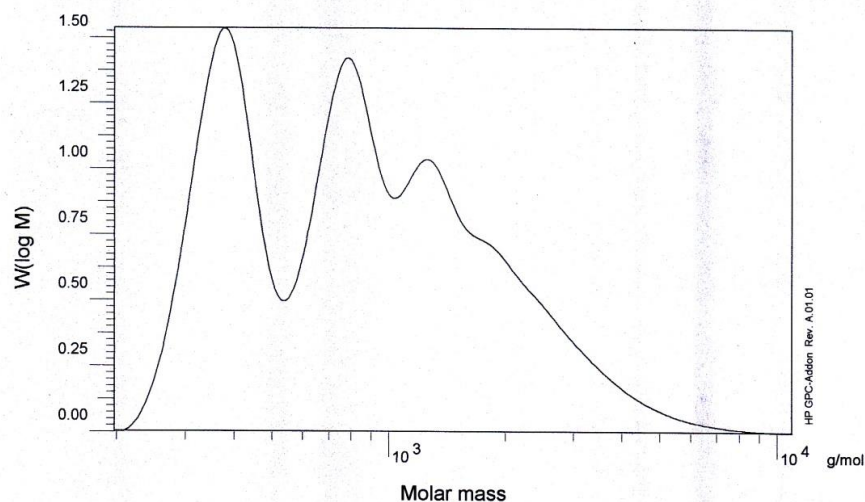
Mn : 7.7582e2 g/mol
Mw : 1.3575e3 g/mol
Mz : 2.3301e3 g/mol
Mv : 1.3575e3 g/mol
D : 1.7497e0
[n]: 0.000000 ml/g
Vp : 8.3518e0 ml
Mp : 7.8824e2 g/mol
A : 9.2681e2 ml*V
< 210 0.00
w% : 100.00
> 18527 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01604.D
Date : Thursday 12/19/13 15:38:28

Sign :

รูปที่ ข.9 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่

อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample :	PSeb4	Integration to :	8.966 ml
Calibration file :	VA3B-4750.CAL	MHK - K (Cal.):	0.000E+0 ml/g
Integration from:	7.184 ml	Flowrate :	1.000 ml/min
MHK - A (Cal.):	1.000E+0	Inject volume :	20.000 ul
Eluent :	?	Temperature :	23.000 C
Concentration :	1.000 g/l	Delay volume :	0.000 ml
Column 1 :	?	Acquisition interval :	0.430 sec
Detector 1 :	RID A, Refractive Index Signal		
Operator :	scientist		

rid1A

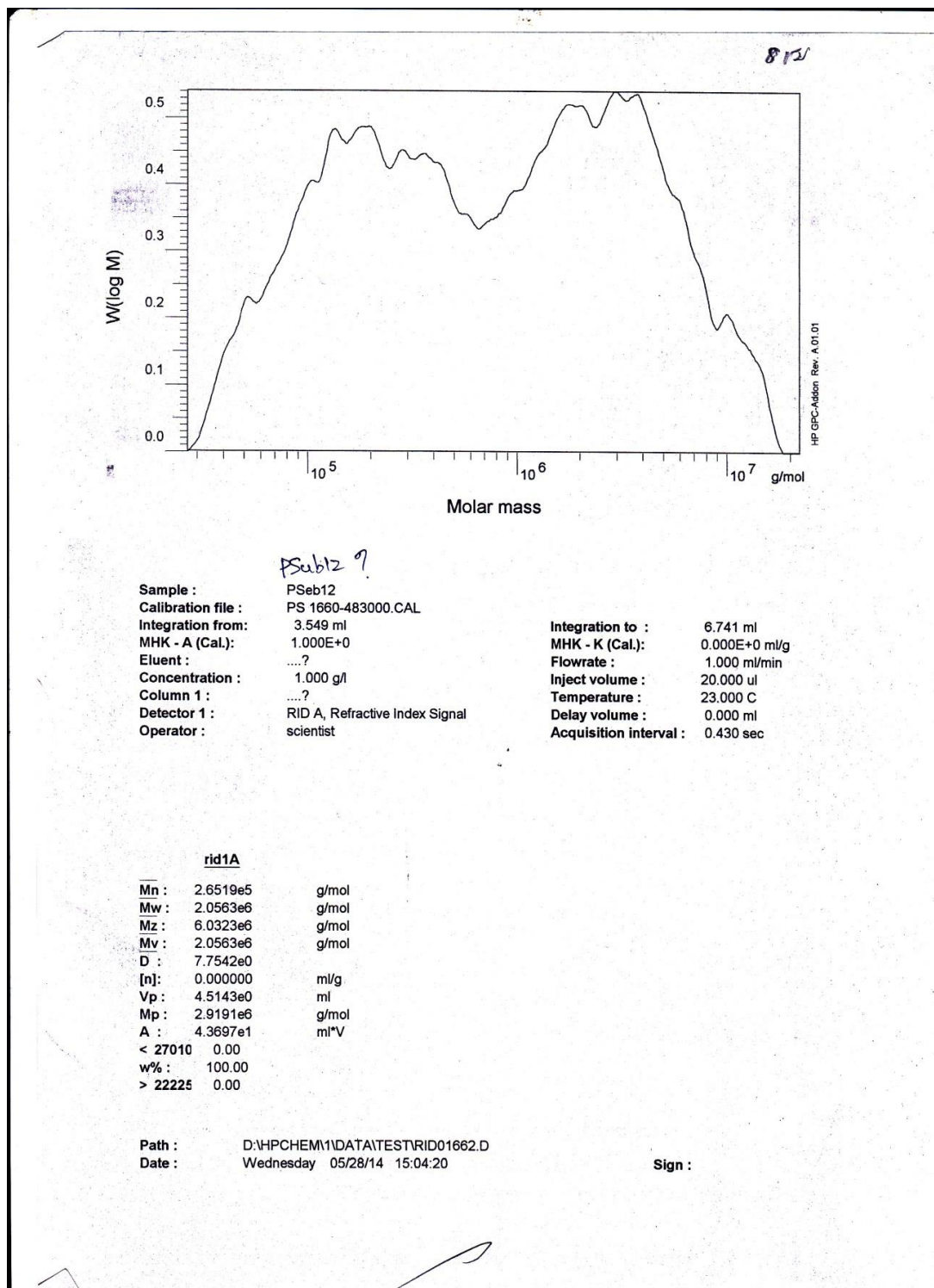
Mn :	6.6901e2	g/mol
Mw :	1.1252e3	g/mol
Mz :	1.9577e3	g/mol
Mv :	1.1252e3	g/mol
D :	1.6819e0	
[η] :	0.000000	ml/g
Vp :	8.6758e0	ml
Mp :	3.7983e2	g/mol
A :	6.1948e2	ml*V
< 197	0.00	
w% :	100.00	
> 10955	0.00	

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01605.D
 Date : Friday 12/20/13 13:38:09

Sign :

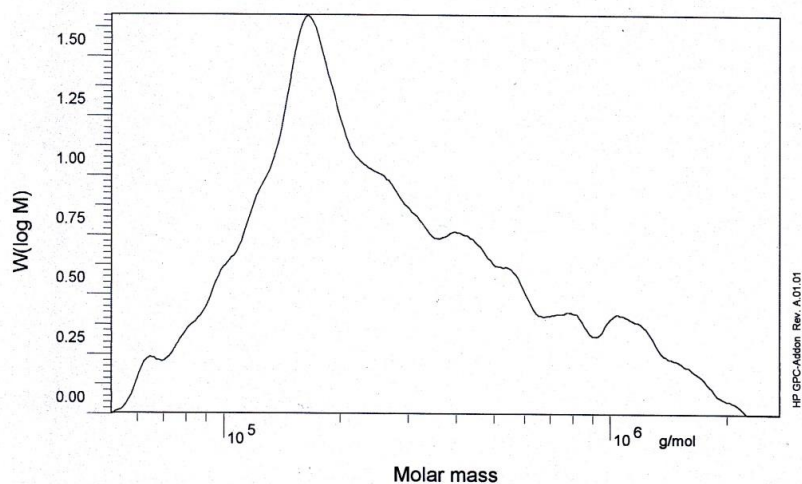
รูปที่ ข.10 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออก-กรดเซบาซิค

ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



รูปที่ ข.11 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดเซบาซิก

ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample : PSeb18
Calibration file : PS 1660-483000.CAL
Integration from: 4.545 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : scientist

Integration to : 6.434 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 μ l
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

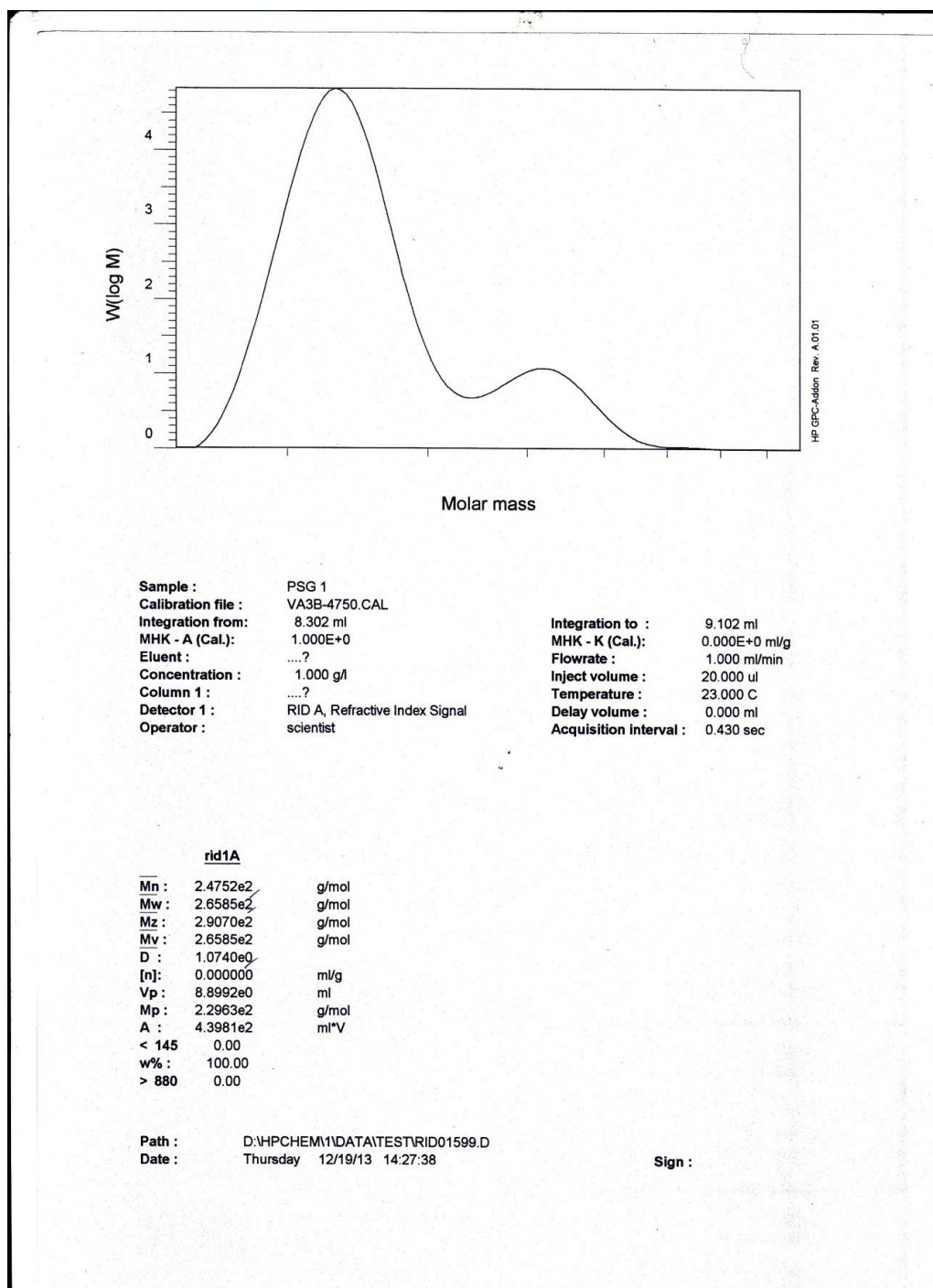
Mn : 2.0428e5 g/mol
Mw : 3.7064e5 g/mol
Mz : 7.0636e5 g/mol
Mv : 3.7064e5 g/mol
D : 1.8144e0
[n] : 0.000000 ml/g
Vp : 5.8823e0 ml
Mp : 1.6432e5 g/mol
A : 1.3102e1 ml²/V
< 51450 0.00
w% : 100.00
> 27369 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01663.D
Date : Wednesday 05/28/14 15:15:53

Sign :

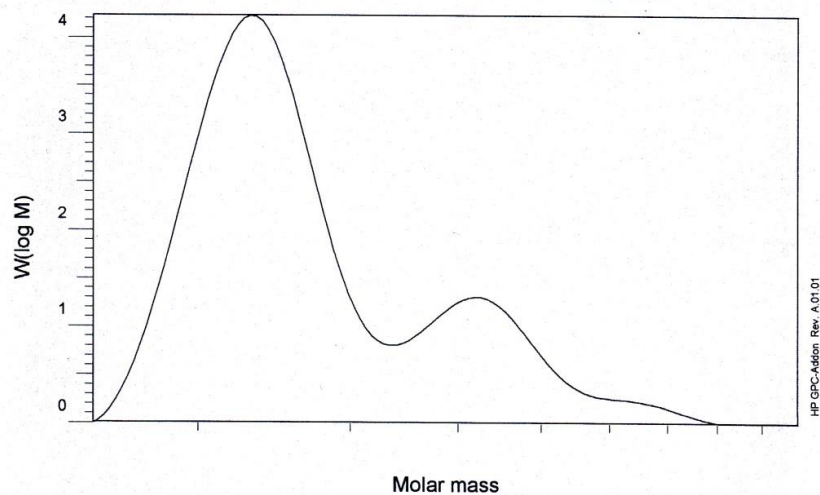
รูปที่ ข.12 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดเซบาซิก

ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



รูปที่ ข.13 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample :	PSG 2	Integration to :	9.084 ml
Calibration file :	VA3B-4750.CAL	MHK - K (Cal.):	0.000E+0 ml/g
Integration from:	8.250 ml	Flowrate :	1.000 ml/min
MHK - A (Cal.):	1.000E+0	Inject volume :	20.000 μ l
Eluent :	?	Temperature :	23.000 C
Concentration :	1.000 g/l	Delay volume :	0.000 ml
Column 1 :	?	Acquisition interval :	0.430 sec
Detector 1 :	RID A, Refractive Index Signal		
Operator :	scientist		

rid1A

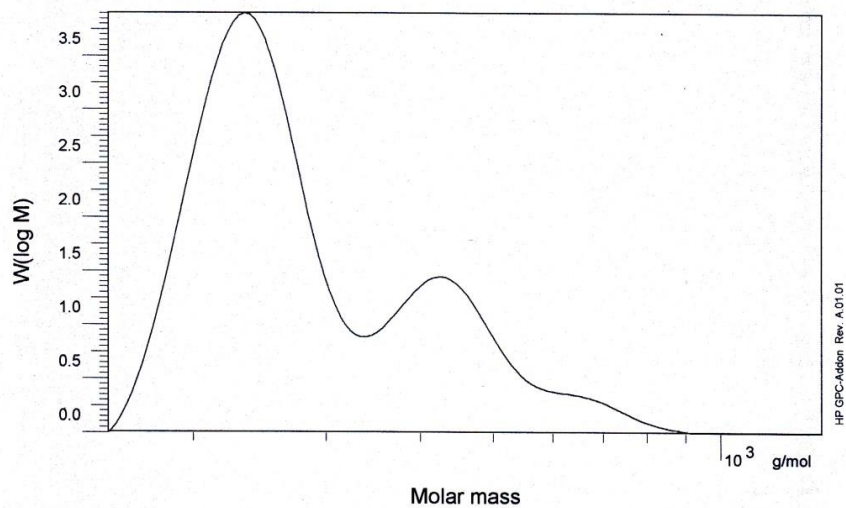
Mn :	2.5832e2	g/mol
Mw :	2.8632e2	g/mol
Mz :	3.2611e2	g/mol
Mv :	2.8632e2	g/mol
D :	1.1084e0	ml/g
[η]:	0.000000	ml/g
Vp :	8.8992e0	ml
Mp :	2.2963e2	g/mol
A :	6.9723e2	ml ² /V
< 150	0.00	
w%:	100.00	
> 990	0.00	

Path : D:\HPCHEM1\DATA\TEST\RID01600.D
Date : Thursday 12/19/13 14:43:49

Sign :

รูปที่ ข.14 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



Sample : PSG 3
 Calibration file : VA3B-4750.CAL
 Integration from: 8.109 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 9.075 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 μ l
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

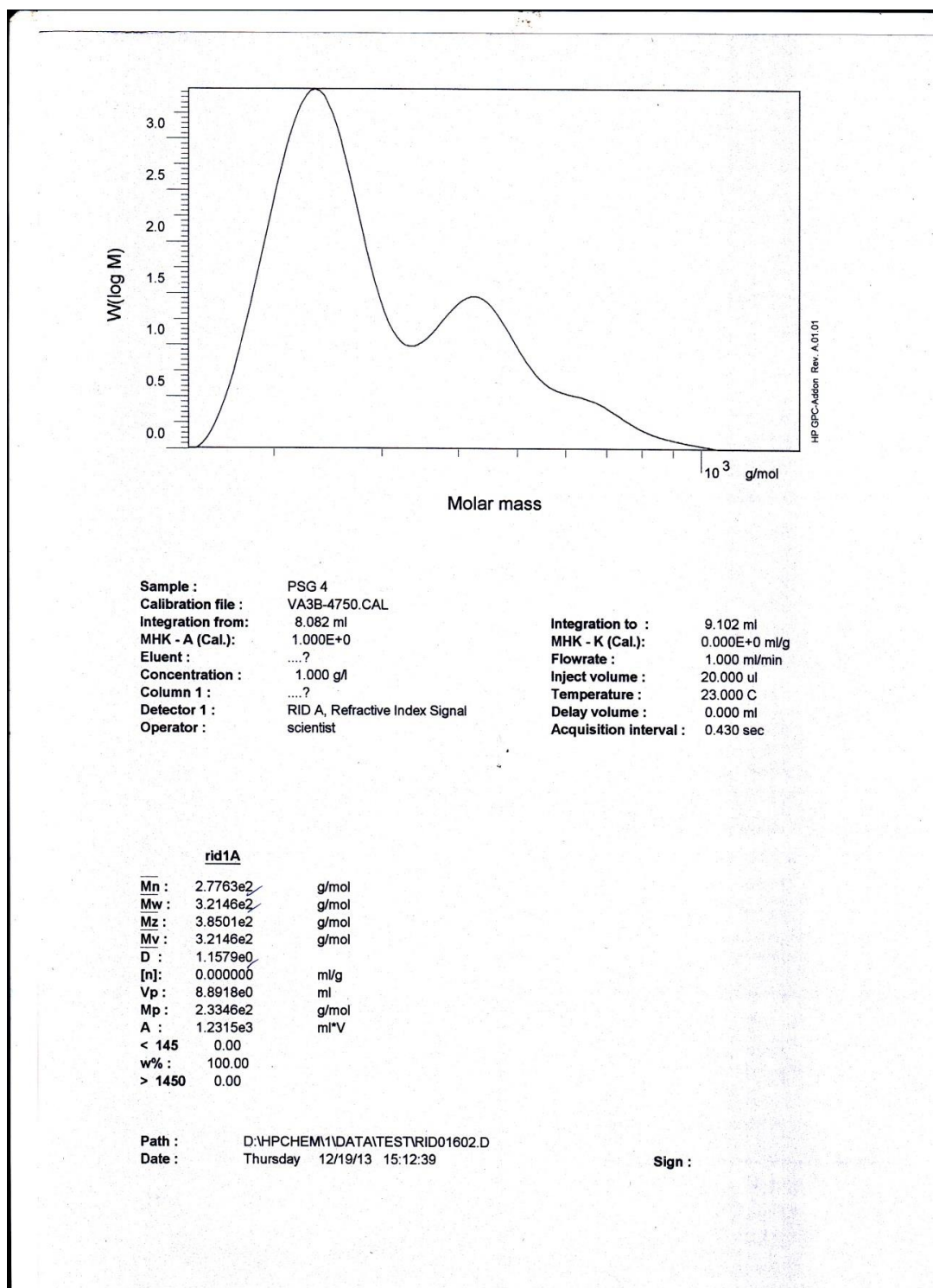
rid1A
 Mn : 2.7001e2 g/mol
 Mw : 3.0486e2 g/mol
 Mz : 3.5464e2 g/mol
 Mv : 3.0486e2 g/mol
 D : 1.1291e0
 [n] : 0.000000 ml/g
 Vp : 8.8918e0 ml
 Mp : 2.3346e2 g/mol
 A : 3.1461e2 ml*V
 < 154 0.00
 w% : 100.00
 > 1360 0.00

Path : D:\HPCHEM1\DATA\TEST\RID01601.D
 Date : Thursday 12/19/13 14:57:30

Sign :

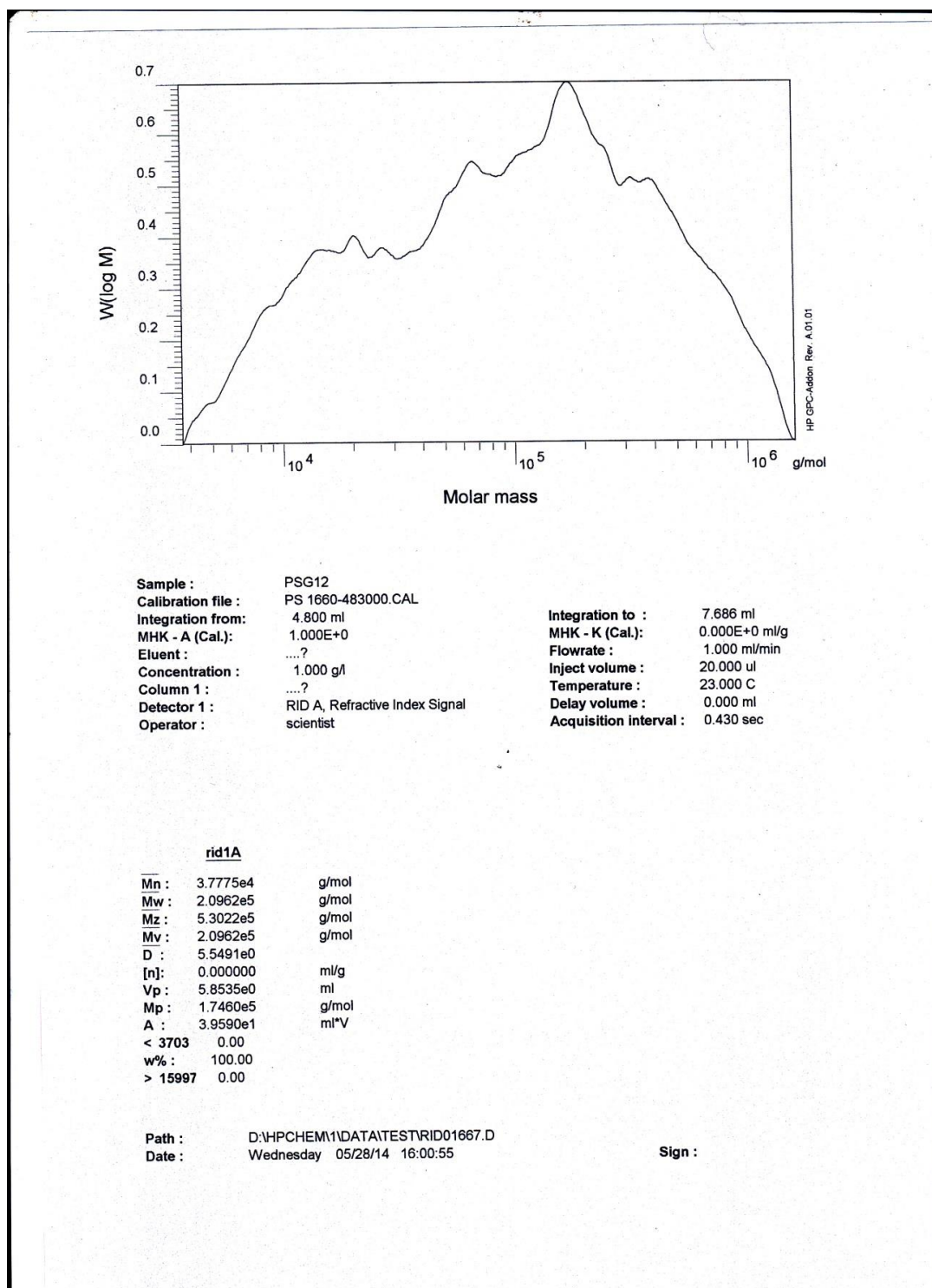
รูปที่ ข.15 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



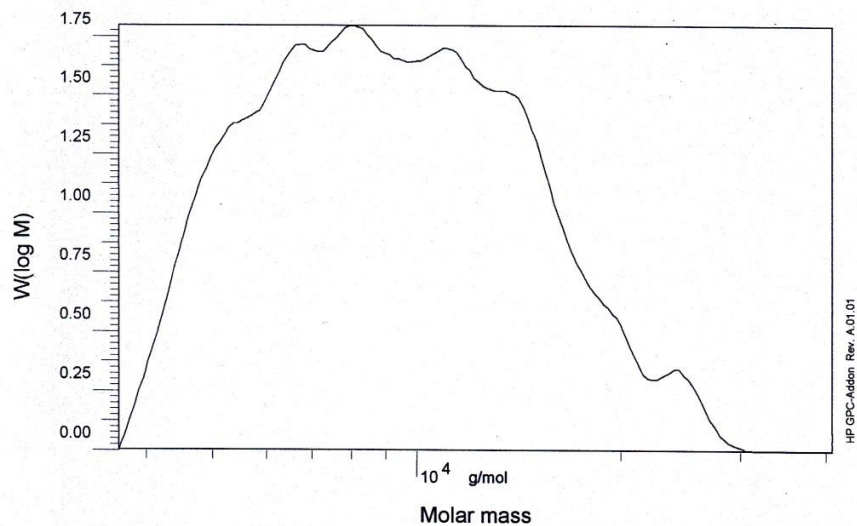
รูปที่ ข.16 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



รูปที่ ข.17 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample : PSG18
 Calibration file : PS 1660-483000.CAL
 Integration from: 6.542 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 7.693 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

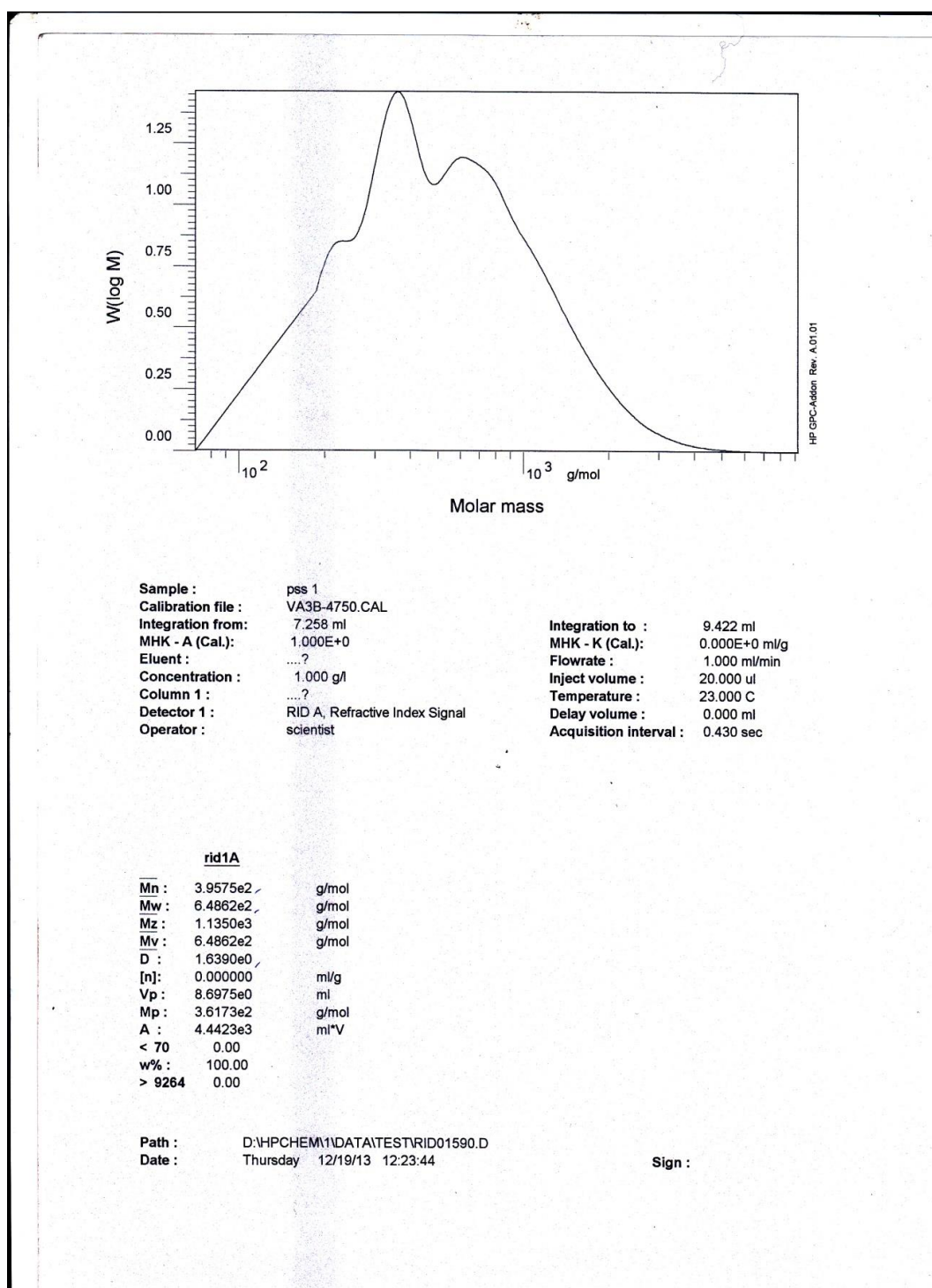
Mn :	8.3756e3	g/mol
Mw :	1.0180e4	g/mol
Mz :	1.2401e4	g/mol
Mv :	1.0180e4	g/mol
D :	1.2154e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	7.3152e0	ml
Mp :	8.0710e3	g/mol
A :	7.0344e0	ml*V
< 3650	0.00	
w% :	100.00	
> 40993	0.00	

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01668.D
 Date : Wednesday 05/28/14 16:14:56

Sign :

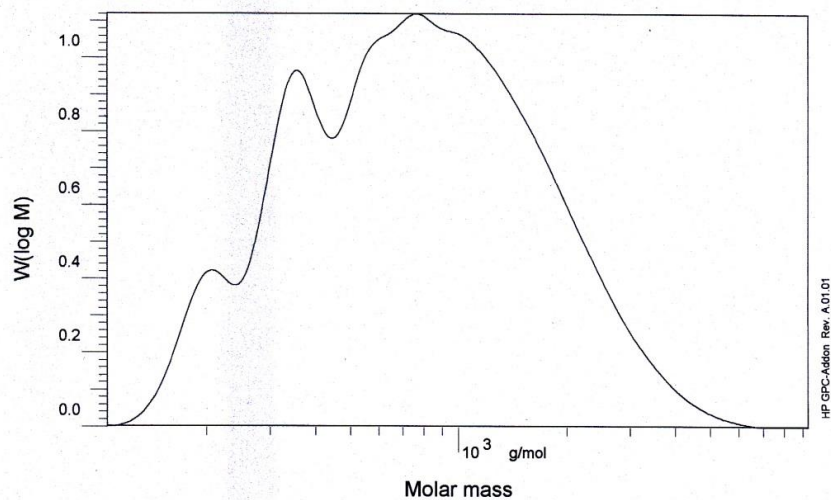
รูปที่ ข.18 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



รูปที่ ข.19 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดเซบาชิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample : pss 2
 Calibration file : VA3B-4750.CAL
 Integration from: 7.254 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 9.240 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 μ l
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

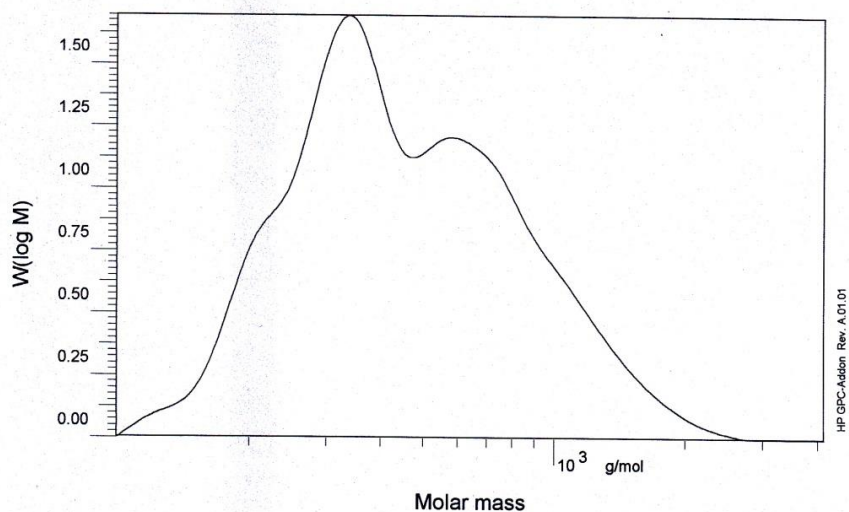
Mn : 5.6984e2, g/mol
 Mw : 9.9431e2, g/mol
 Mz : 1.6320e3, g/mol
 Mv : 9.9431e2, g/mol
 D : 1.7449e0,
 [n]: 0.000000 ml/g
 Vp : 8.3663e0 ml
 Mp : 7.6291e2 g/mol
 A : 2.0988e3 ml*V
 < 106 0.00
 w% : 100.00
 > 9352 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01591.D
 Date : Thursday 12/19/13 12:39:21

Sign :

รูปที่ ข.20 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



Sample : pes 3
 Calibration file : VA3B-4750.CAL
 Integration from: 7.615 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 9.268 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 μ l
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

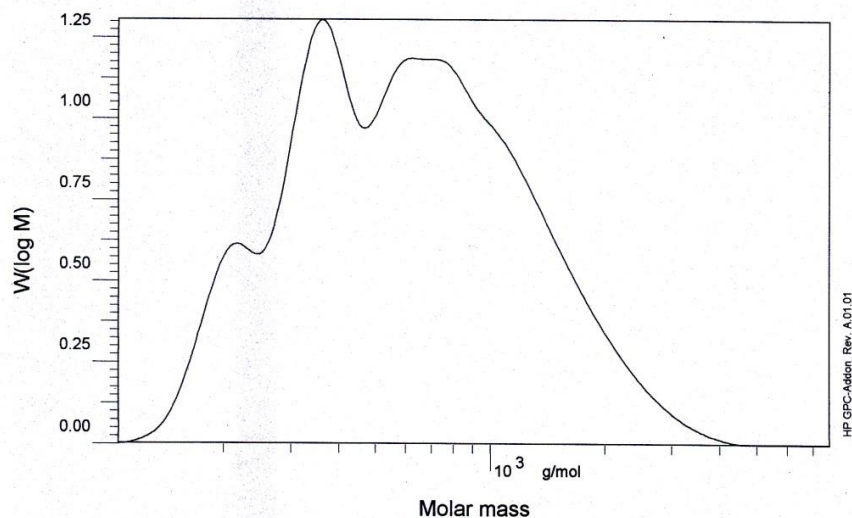
rid1A
 Mn : 3.8625e2 g/mol
 Mw : 5.4723e2 g/mol
 Mz : 7.8260e2 g/mol
 Mv : 5.4723e2 g/mol
 D : 1.4168e0
 [n]: 0.000000 ml/g
 Vp : 8.7263e0 ml
 Mp : 3.3898e2 g/mol
 A : 1.6771e3 ml*V
 < 100 0.00
 w% : 100.00
 > 4142 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01592.D
 Date : Thursday 12/19/13 12:51:25

Sign :

รูปที่ ข.21 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample : pss 4
 Calibration file : VA3B-4750.CAL
 Integration from: 7.337 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 9.240 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 μ l
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

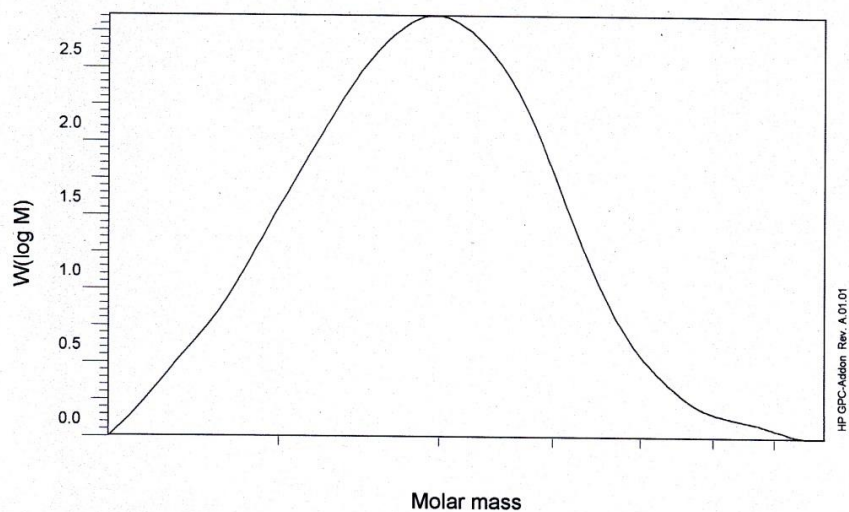
Mn : 4.8143e2 g/mol
 Mw : 7.6271e2 g/mol
 Mz : 1.1852e3 g/mol
 Mv : 7.6271e2 g/mol
 D : 1.5843e0
 [n]: 0.000000 ml/g
 Vp : 8.6975e0 ml
 Mp : 3.6173e2 g/mol
 A : 1.9163e3 ml*V
 < 106 0.00
 w% : 100.00
 > 7760 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01593.D
 Date : Thursday 12/19/13 13:04:16

Sign :

รูปที่ ข.22 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



Sample : PSS 12
 Calibration file : PS 1660-483000.CAL
 Integration from: 6.227 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 7.087 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 μ l
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

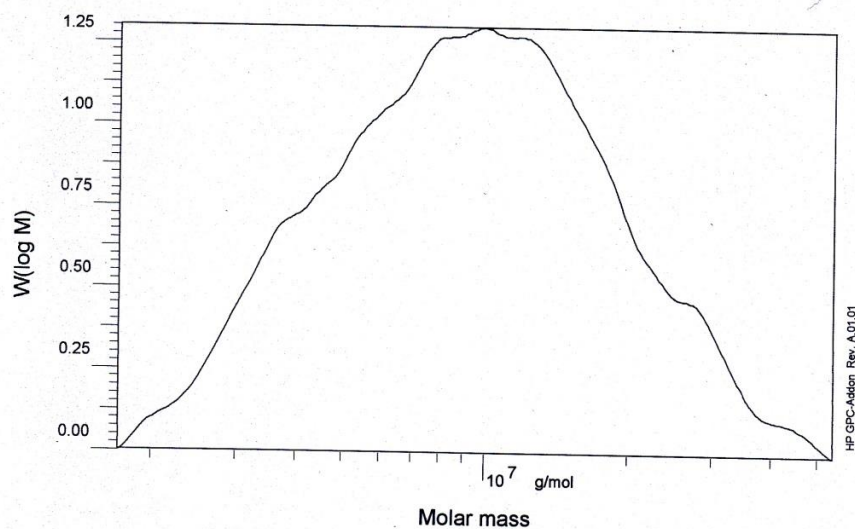
rid1A
 Mn : 2.7480e4 g/mol
 Mw : 3.0173e4 g/mol
 Mz : 3.3124e4 g/mol
 Mv : 3.0173e4 g/mol
 D : 1.0980e0
 [n] : 0.000000 ml/g
 Vp : 6.6960e0 ml
 Mp : 2.9681e4 g/mol
 A : 2.1384e1 ml²/V
 < 13035 0.00
 w% : 100.00
 > 79527 0.00

Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01665.D
 Date : Wednesday 05/28/14 15:30:42

Sign :

รูปที่ ข.23 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



Sample : PSS 18
 Calibration file : PS 1660-483000.CAL
 Integration from: 3.127 ml
 MHK - A (Cal.): 1.000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : scientist

Integration to : 4.768 ml
 MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 μ l
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

Mn : 7.4301e6 g/mol
 Mw : 1.1409e7 g/mol
 Mz : 1.6826e7 g/mol
 Mv : 1.1409e7 g/mol
 D : 1.5355e0
 [n] : 0.000000 ml/g
 Vp : 3.9383e0 ml
 Mp : 9.8035e6 g/mol
 A : 2.5771e1 ml*V
 < 17112 0.00
 w% : 100.00
 > 54040 0.00

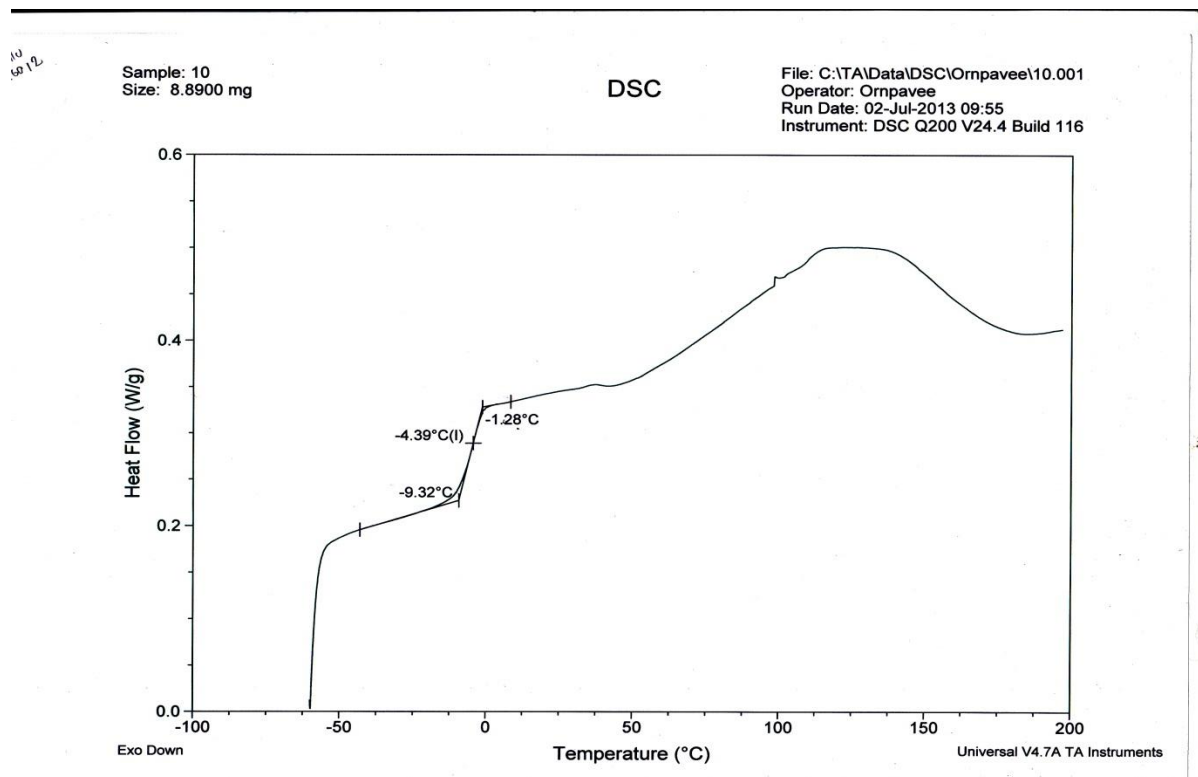
Path : D:\HPCHEM\1\DATA\TEST\RID01666.D
 Date : Wednesday 05/28/14 15:46:34

Sign :

รูปที่ ข.24 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

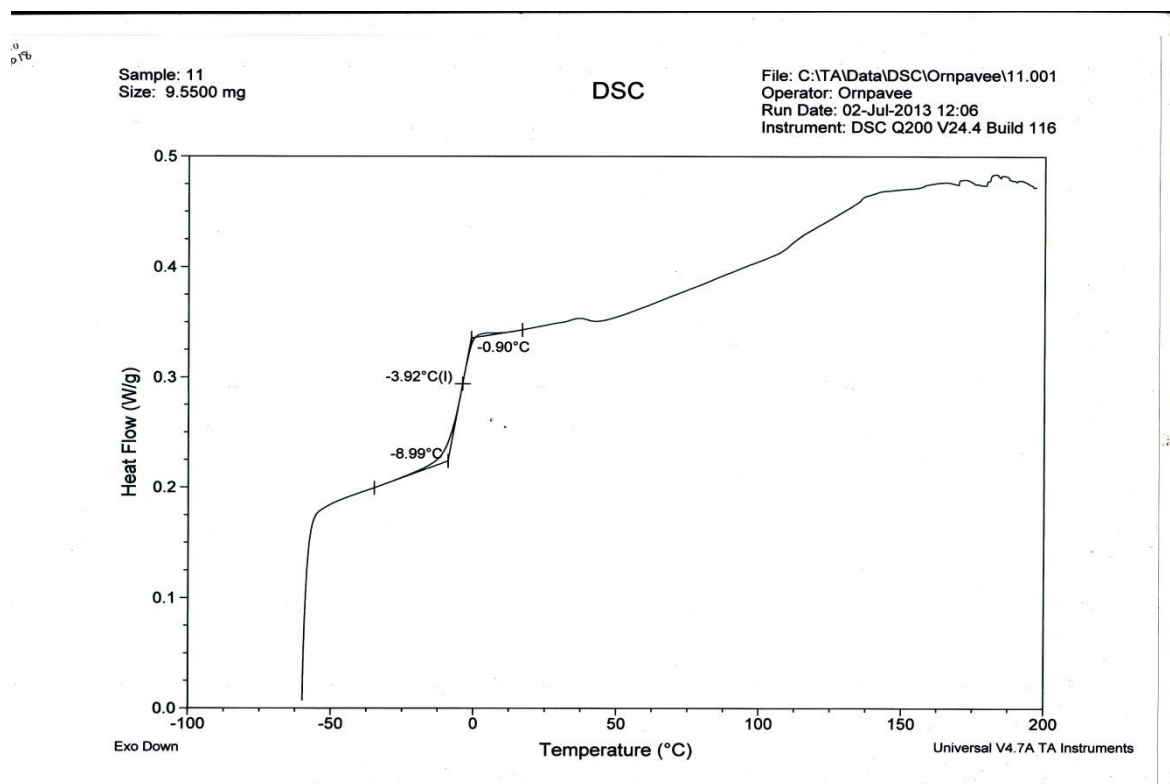
กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง

2.การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเตอร์โดยเทคนิค DSC



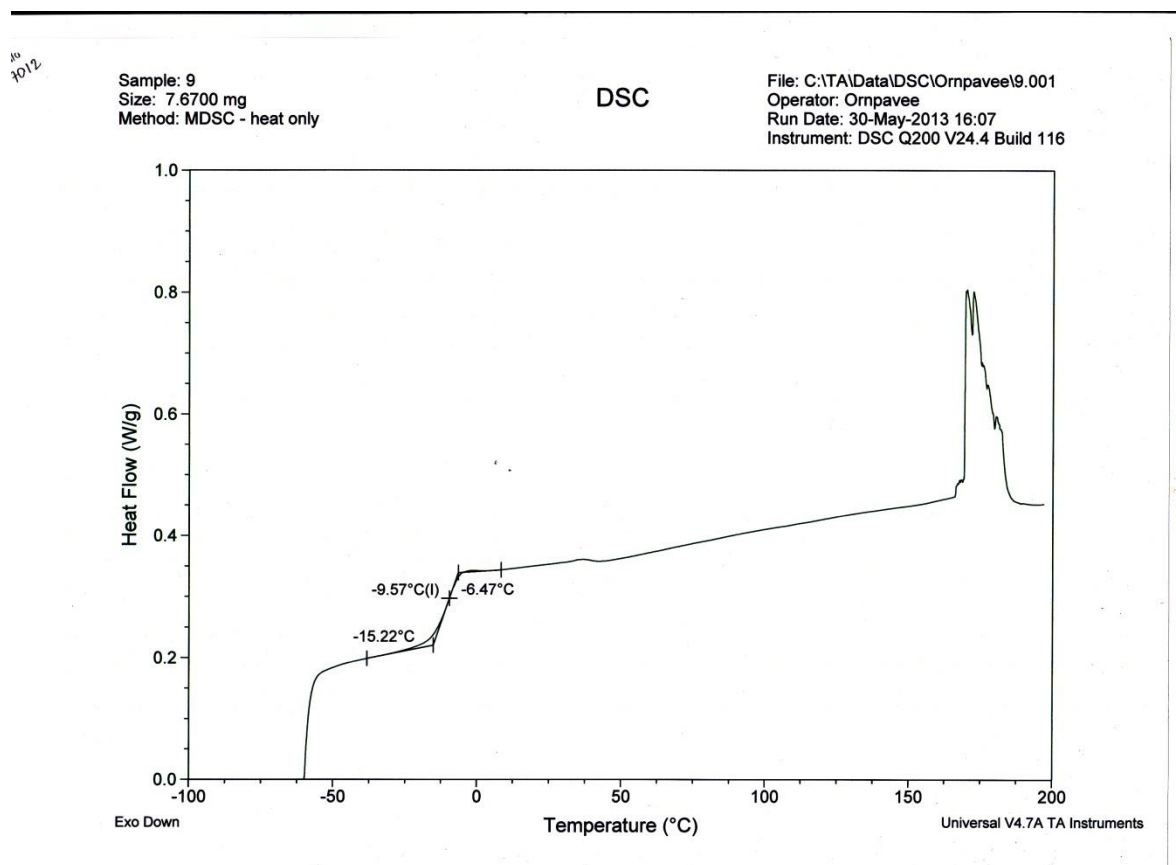
รูปที่ ข.25 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



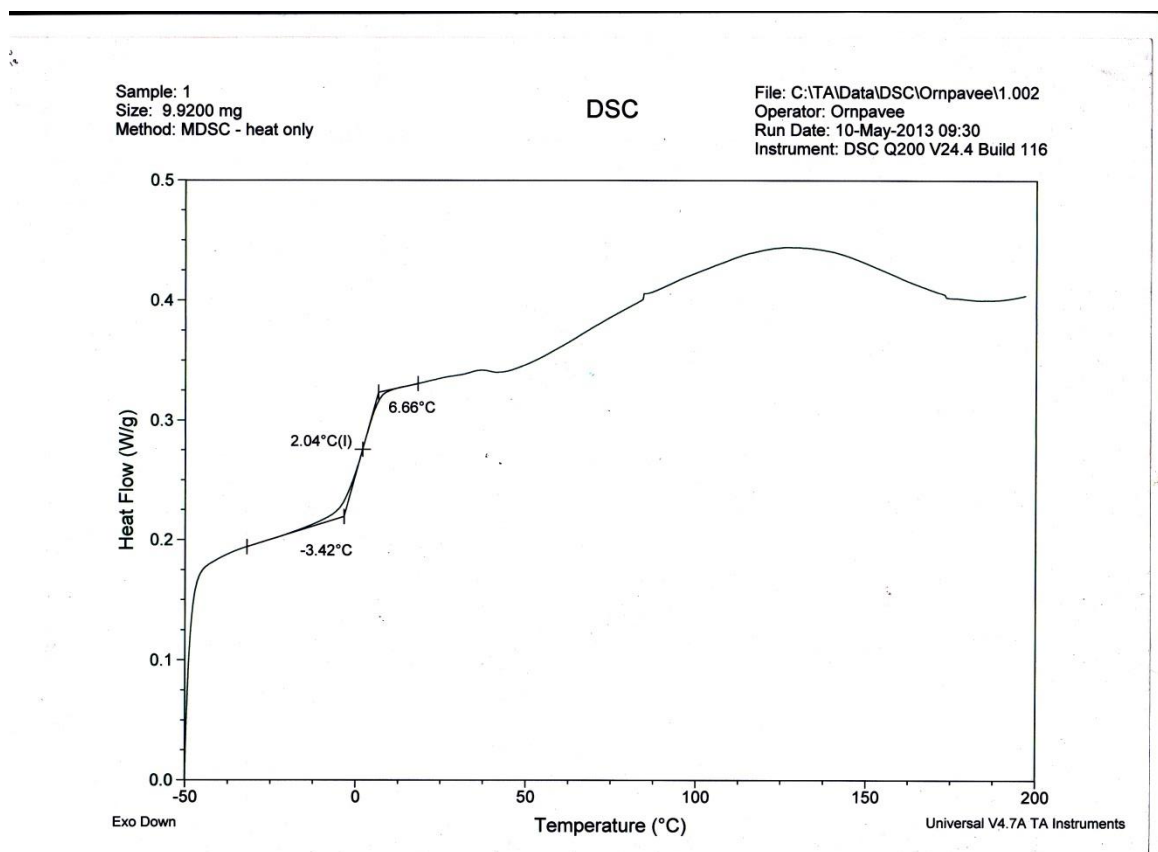
รูปที่ ข.26 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



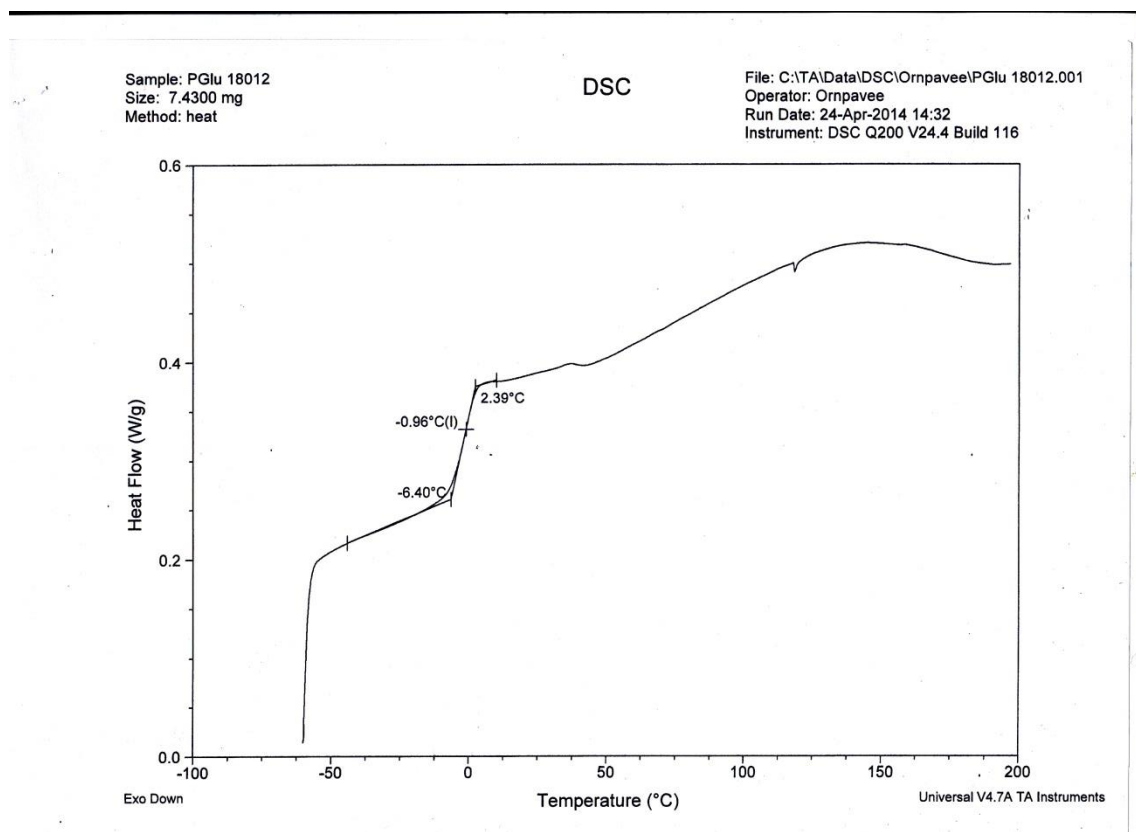
รูปที่ ข.27 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



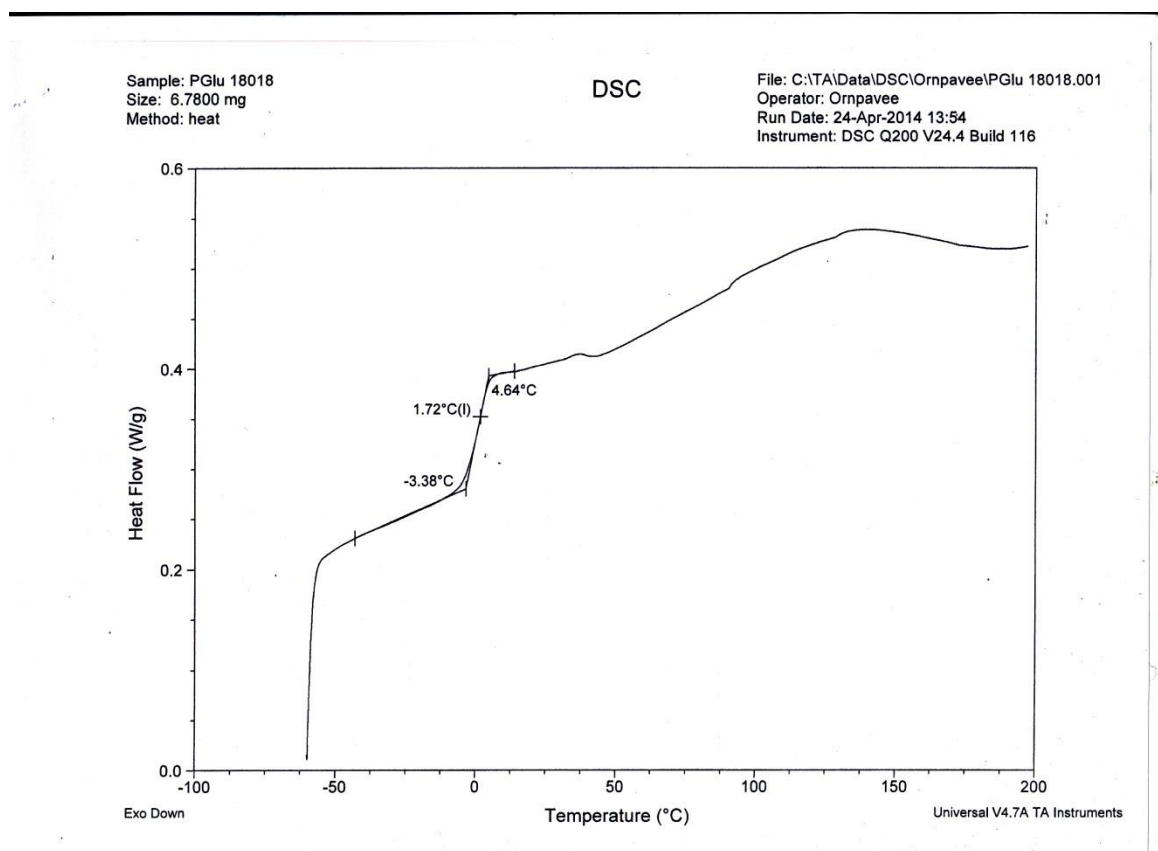
รูปที่ ข.28 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



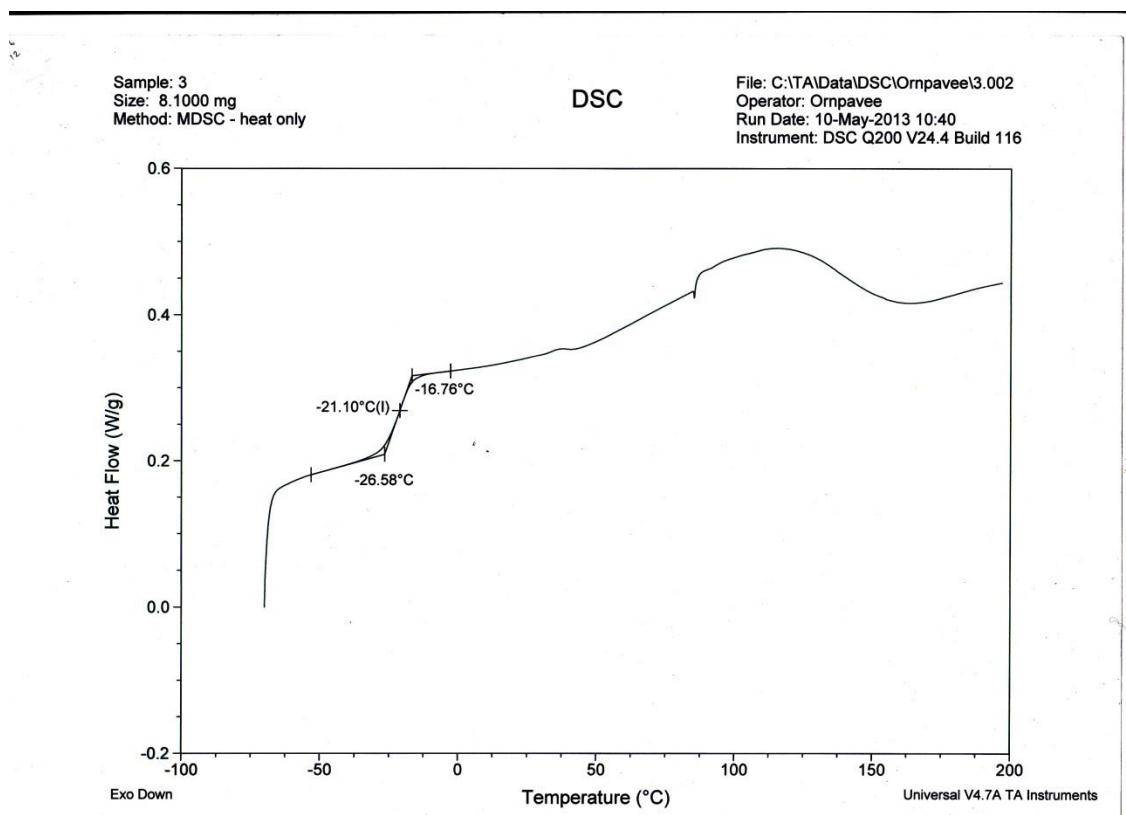
รูปที่ ข.29 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



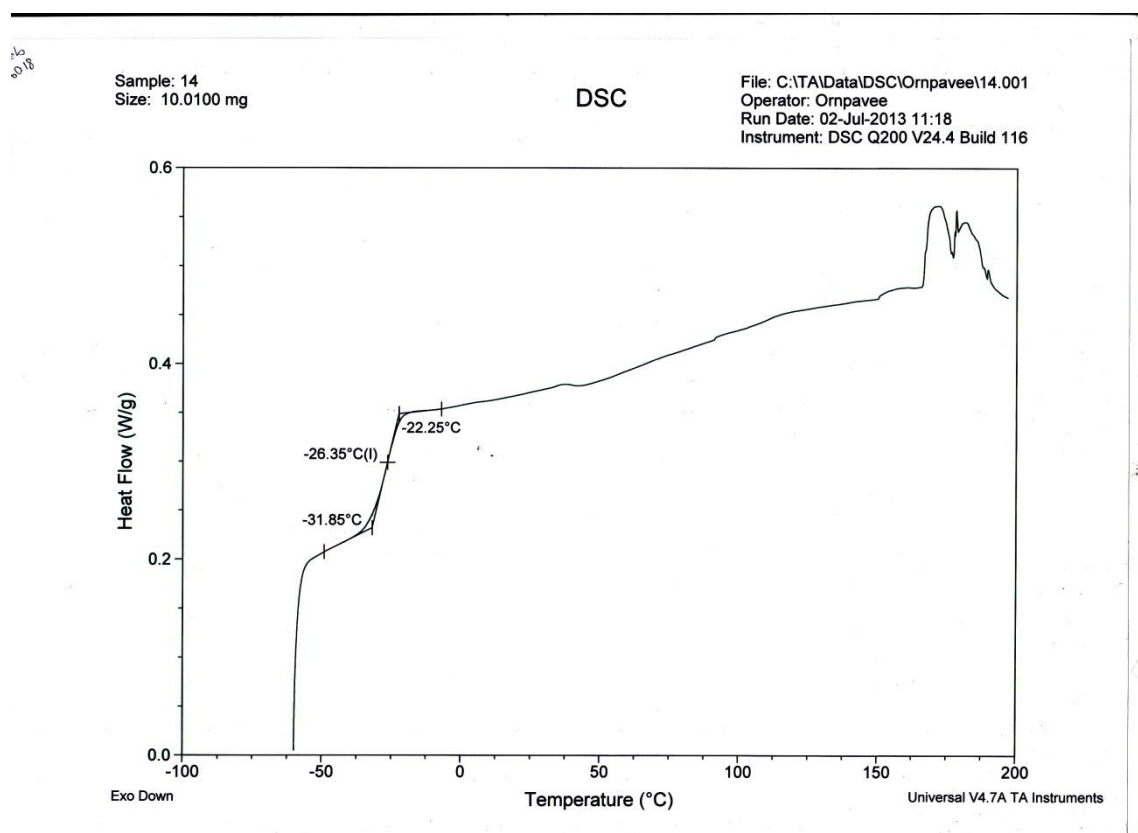
รูปที่ ข.30 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



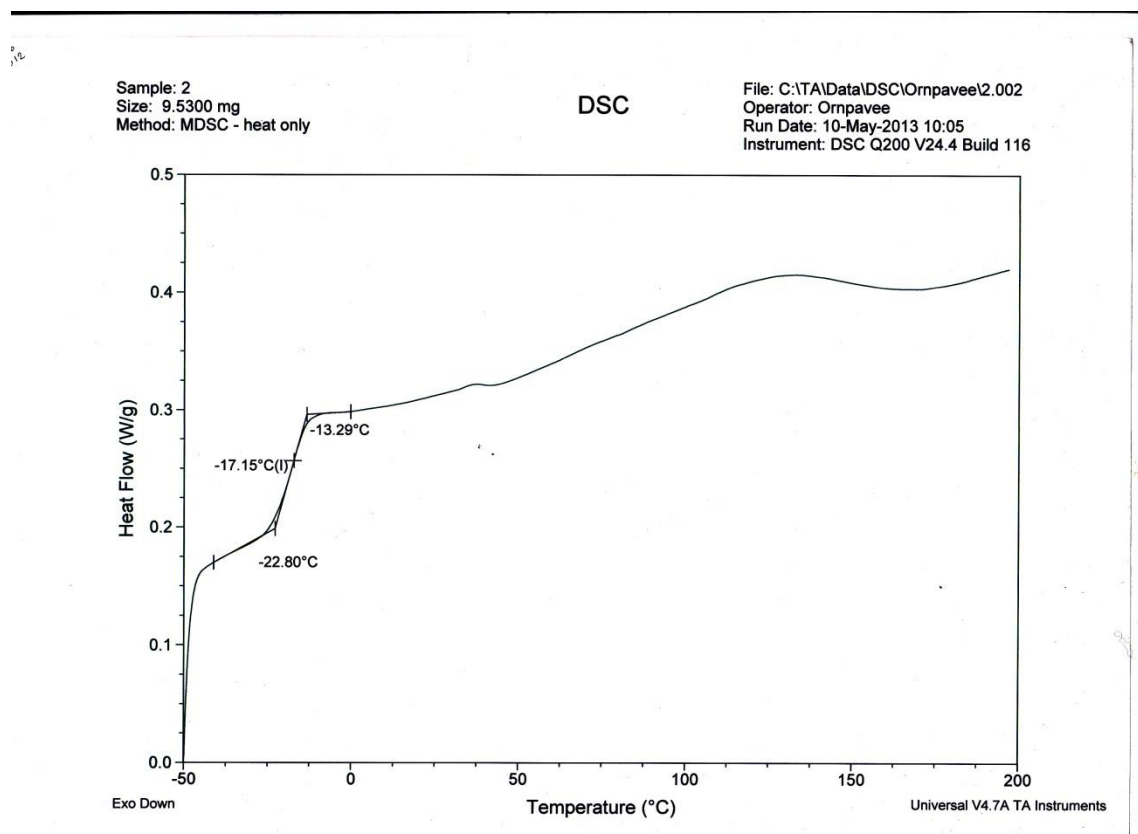
รูปที่ ข.31 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



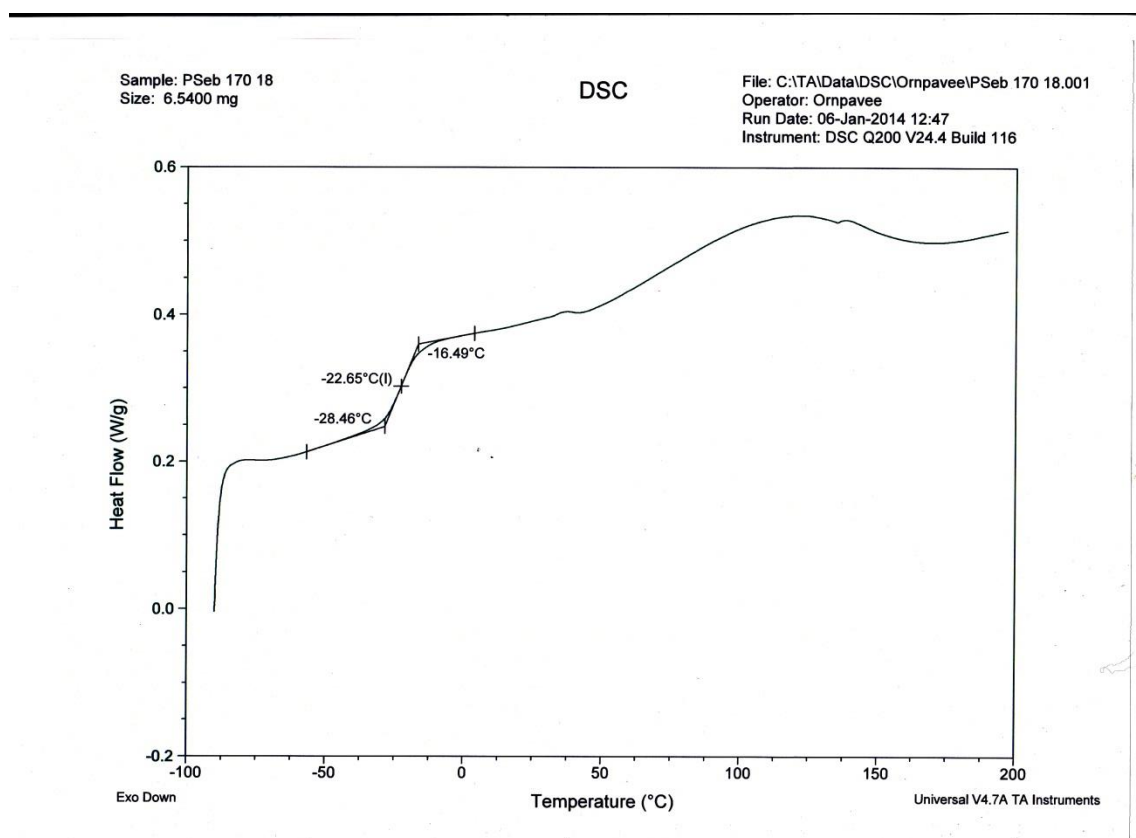
รูปที่ ข.32 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



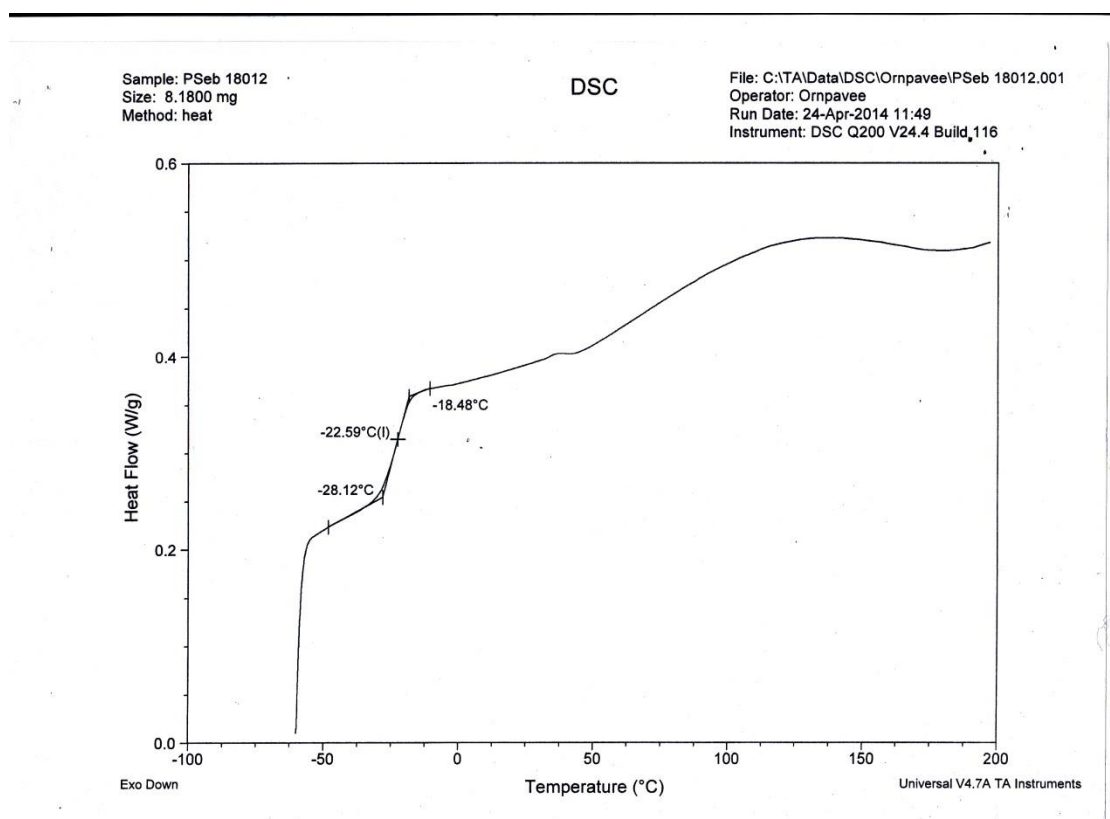
รูปที่ ข.33 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



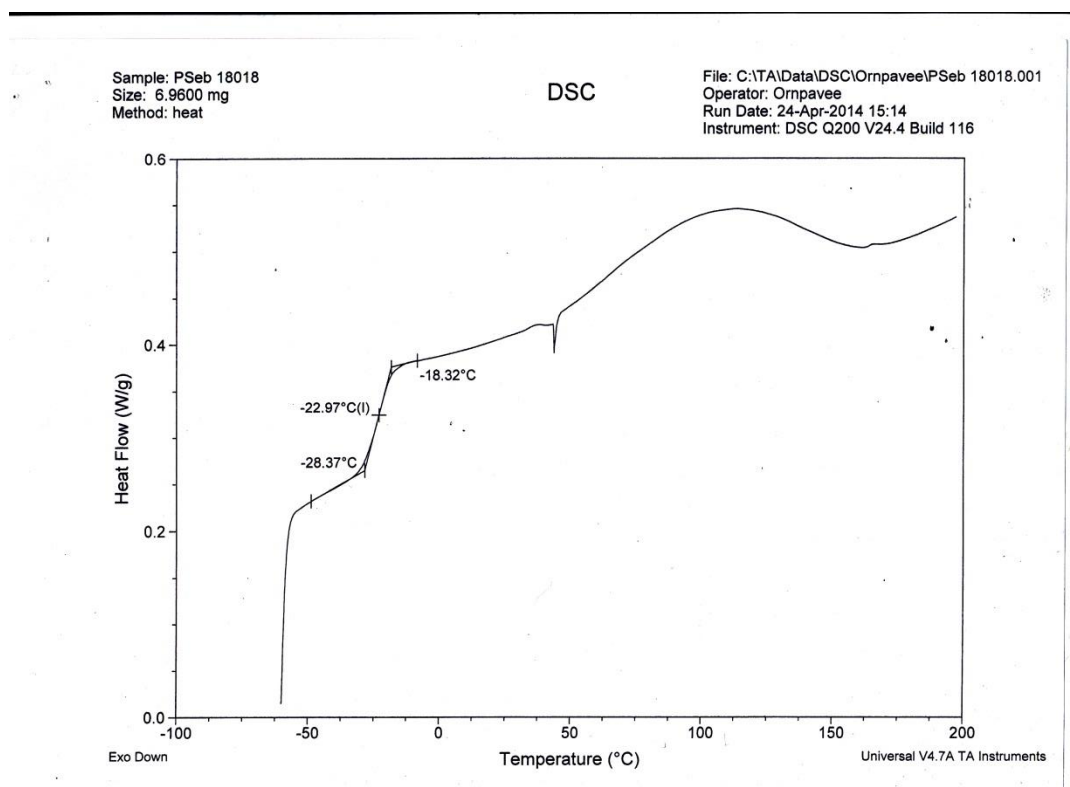
รูปที่ ข.34 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



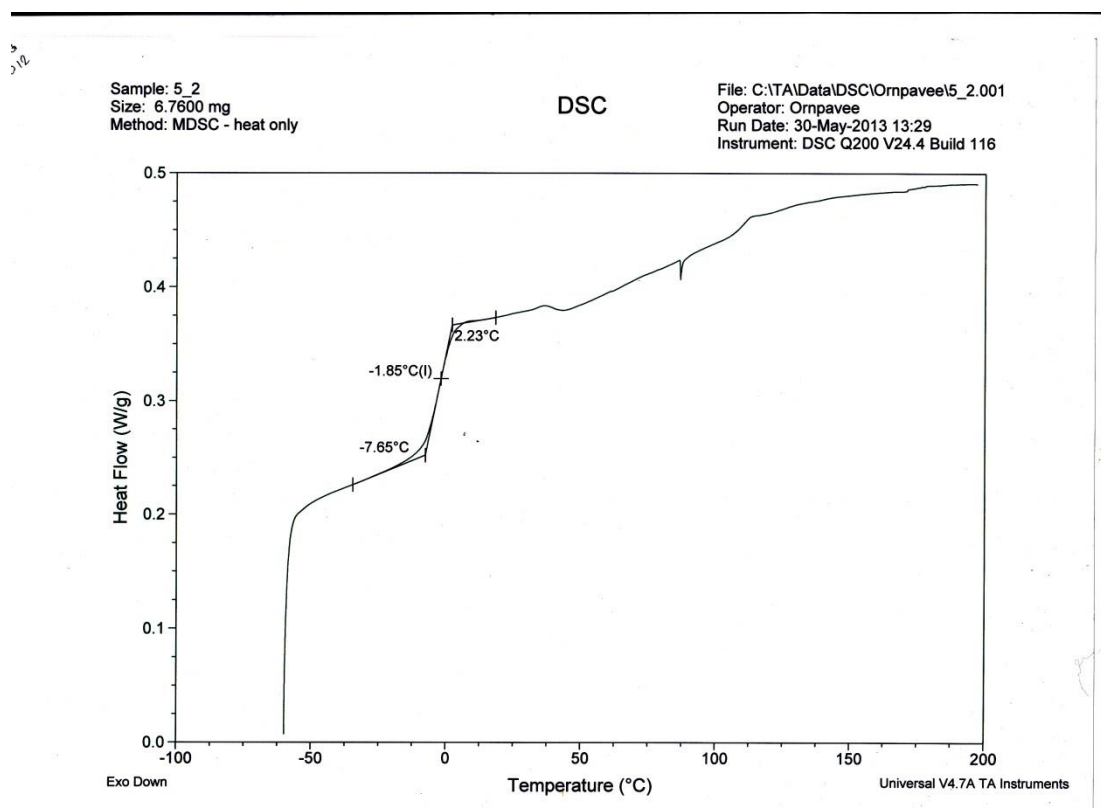
รูปที่ ข.35 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



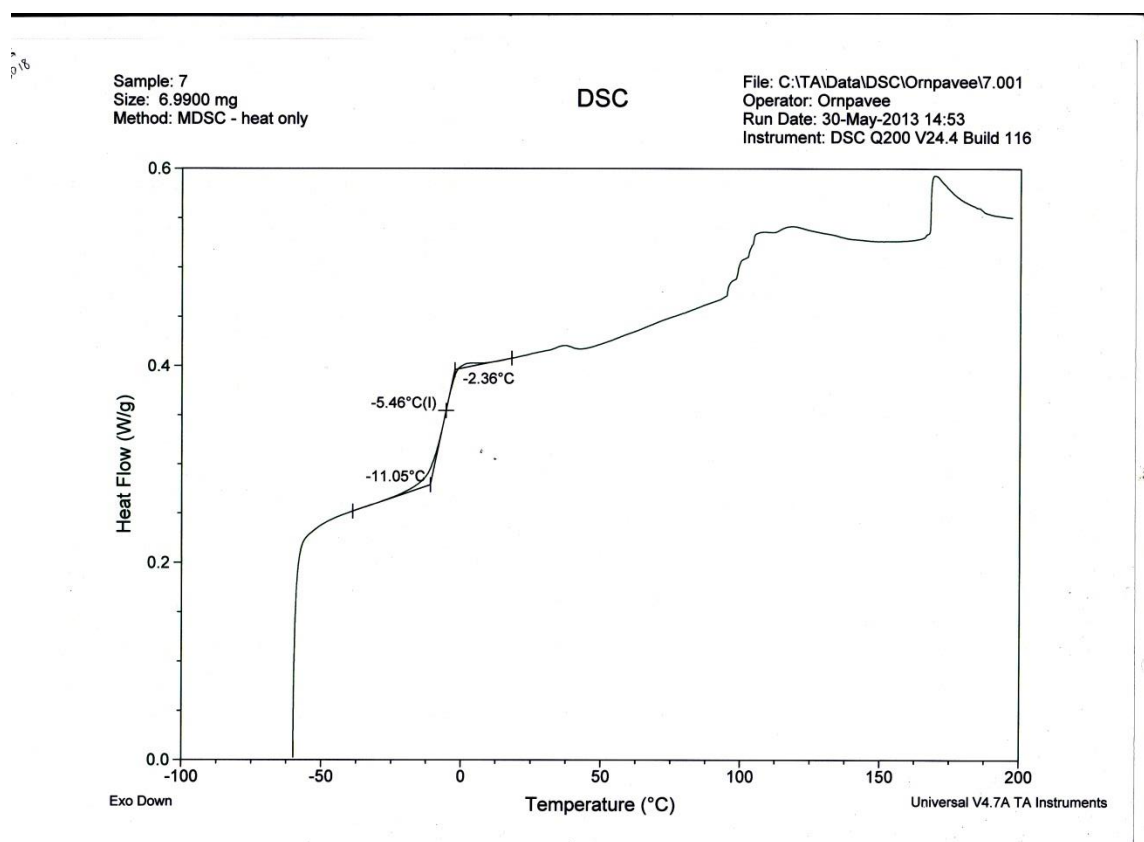
รูปที่ ข.36 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก

กับ 1,3-โพรเพนไดออล-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



รูปที่ ข.37 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออก-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



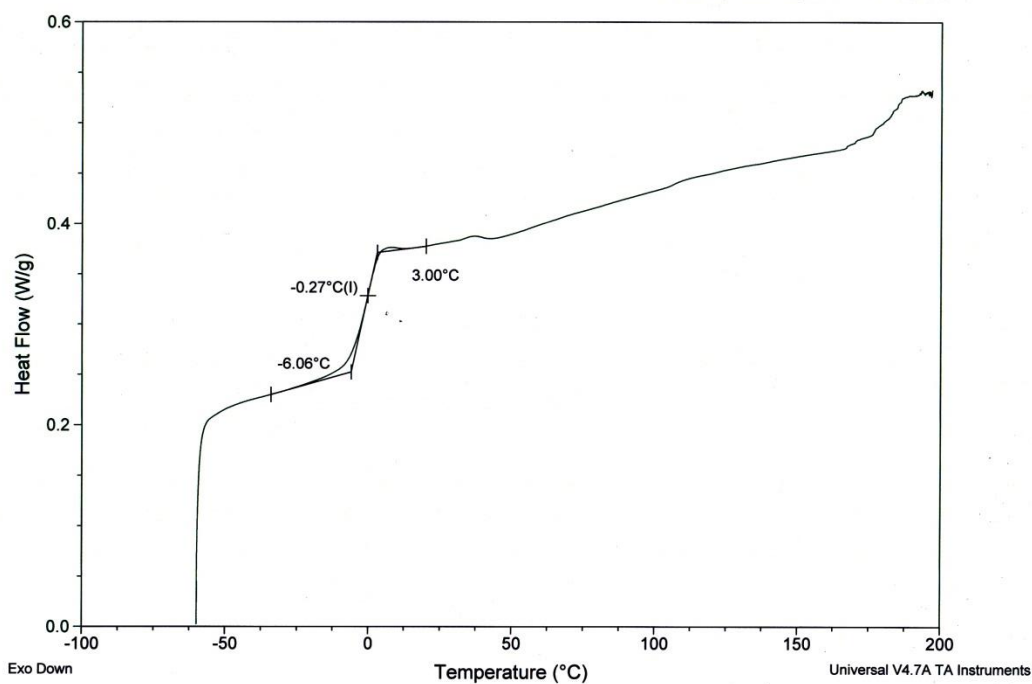
รูปที่ ข.38 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง

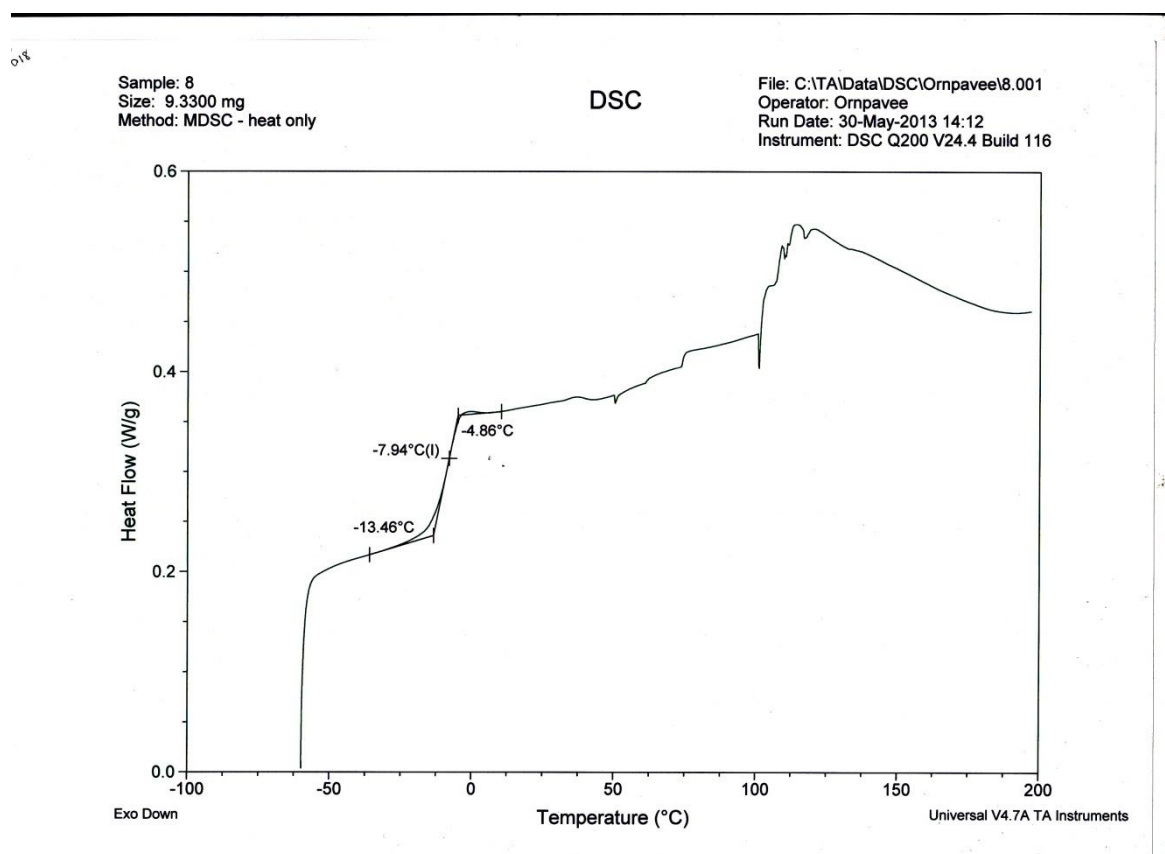
Sample: 6
Size: 8.7600 mg
Method: MDSC - heat only

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Ompavee\6.001
Operator: Ompavee
Run Date: 30-May-2013 15:31
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116

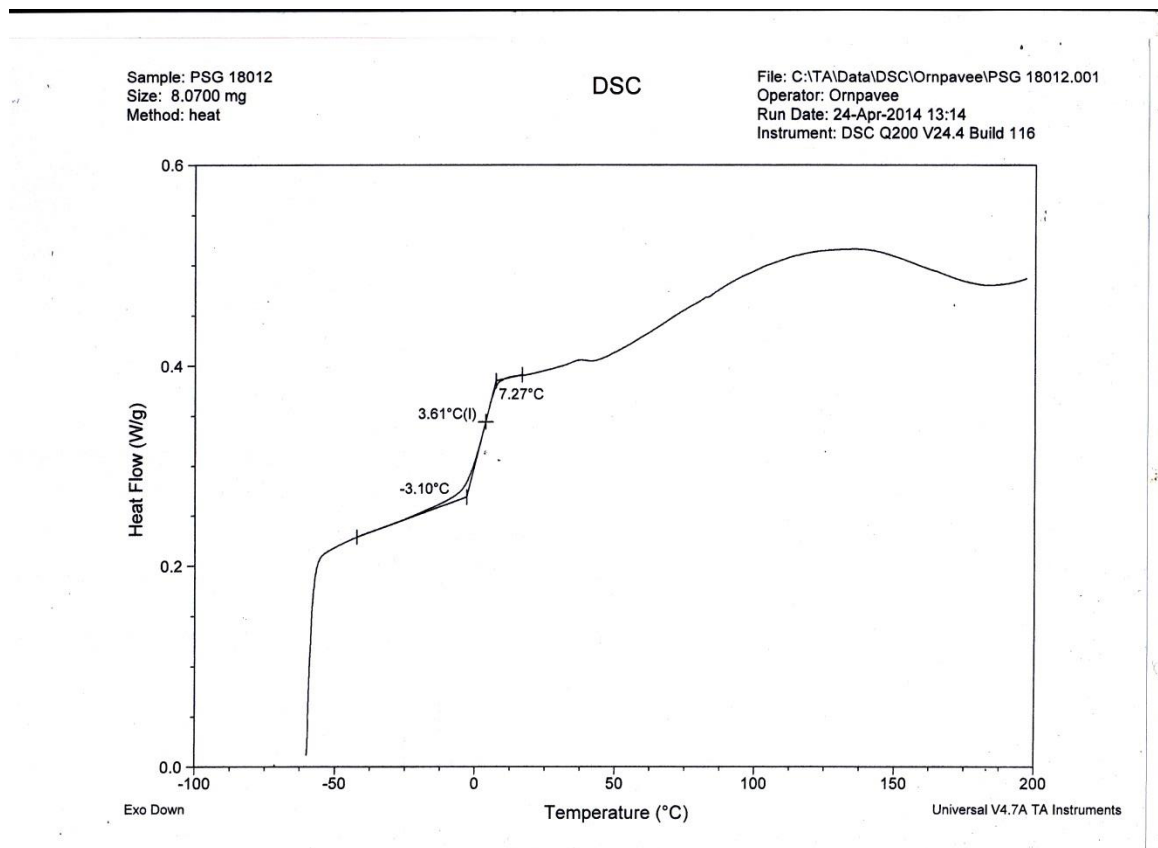


รูปที่ ข.39 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



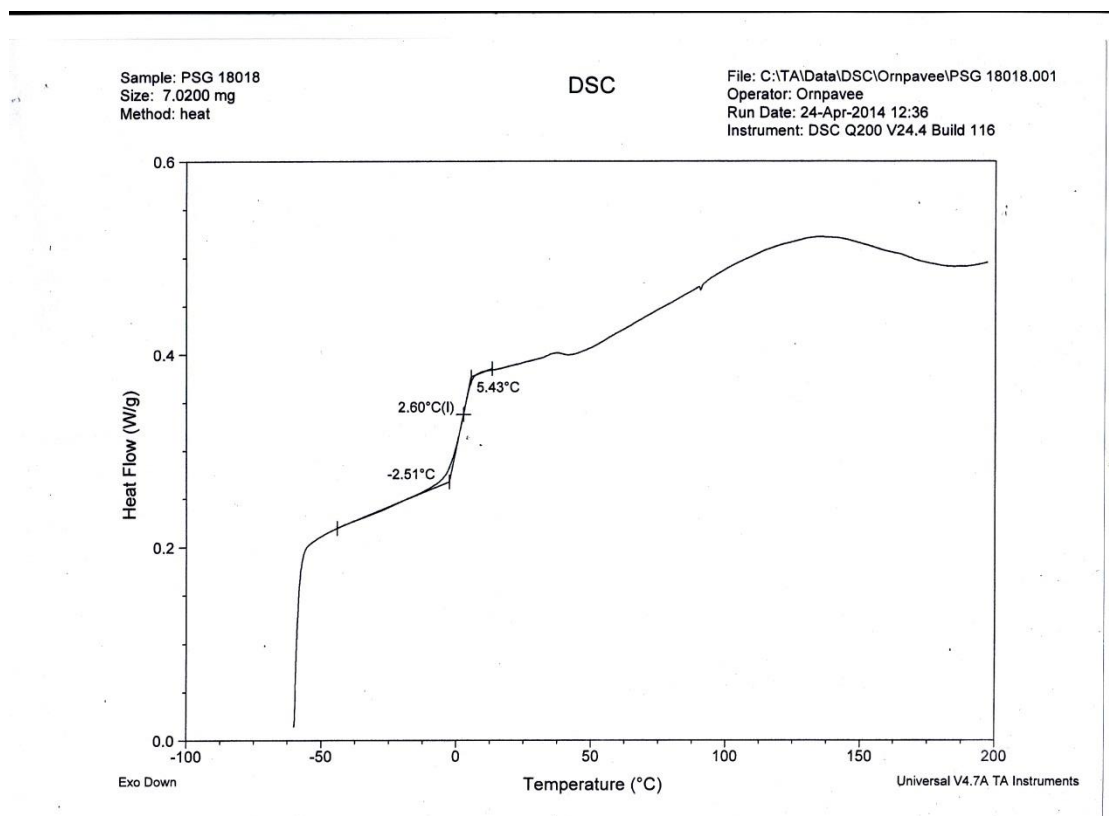
รูปที่ ข.40 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



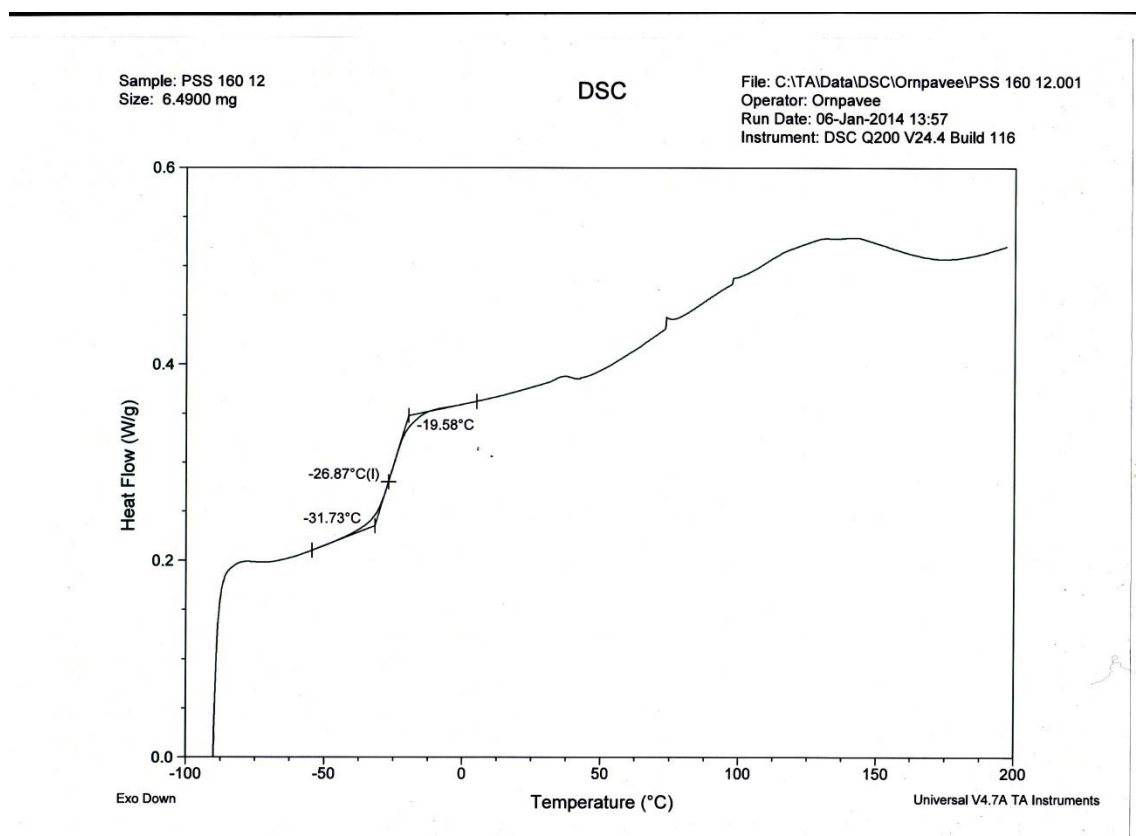
รูปที่ ข.41 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซักซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



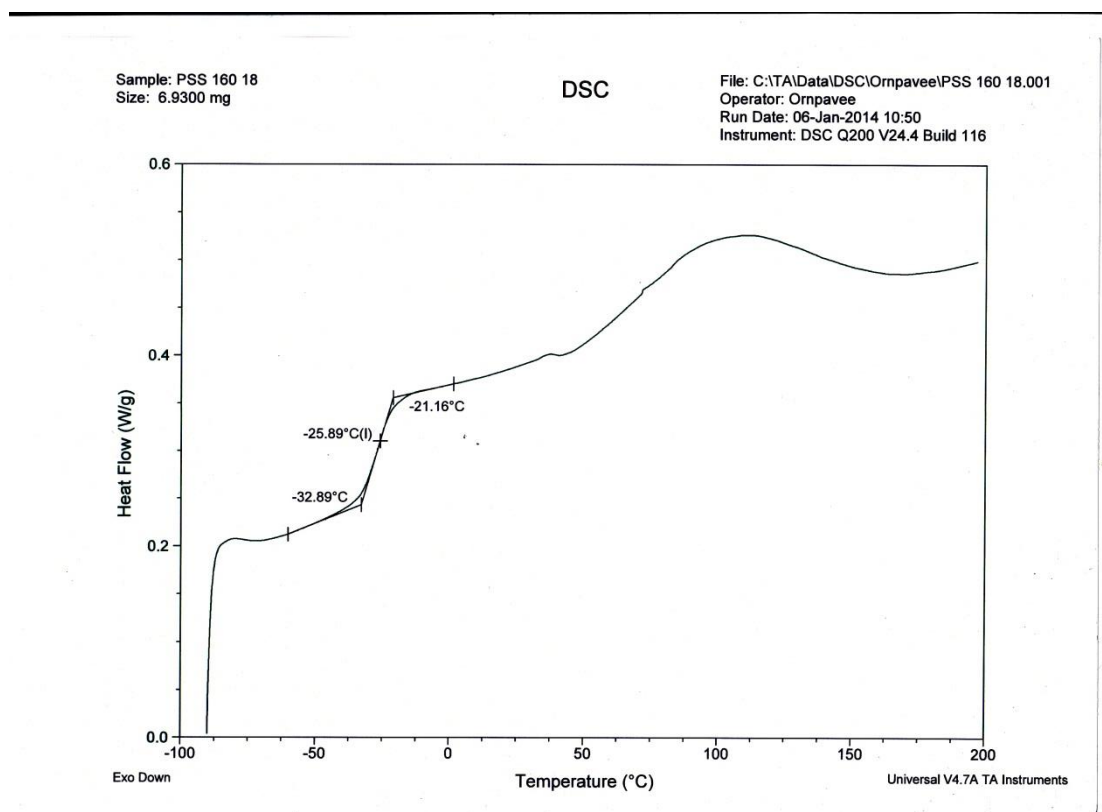
รูปที่ ข.42 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซักซินิก-

กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



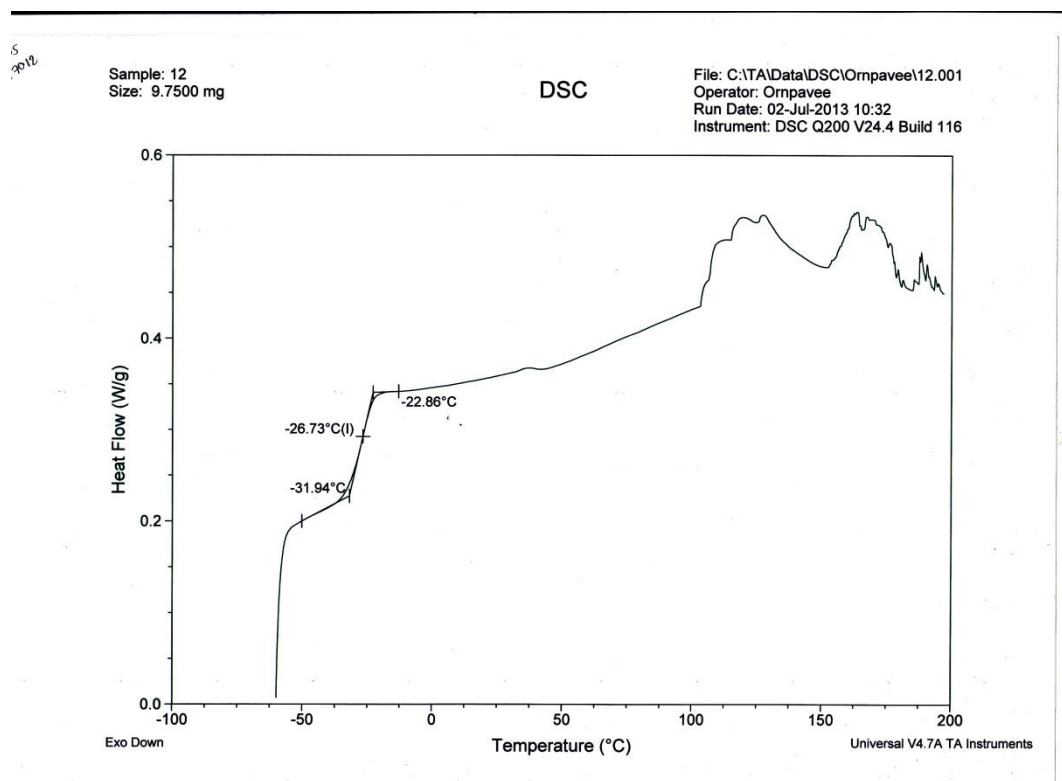
รูปที่ ข.43 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



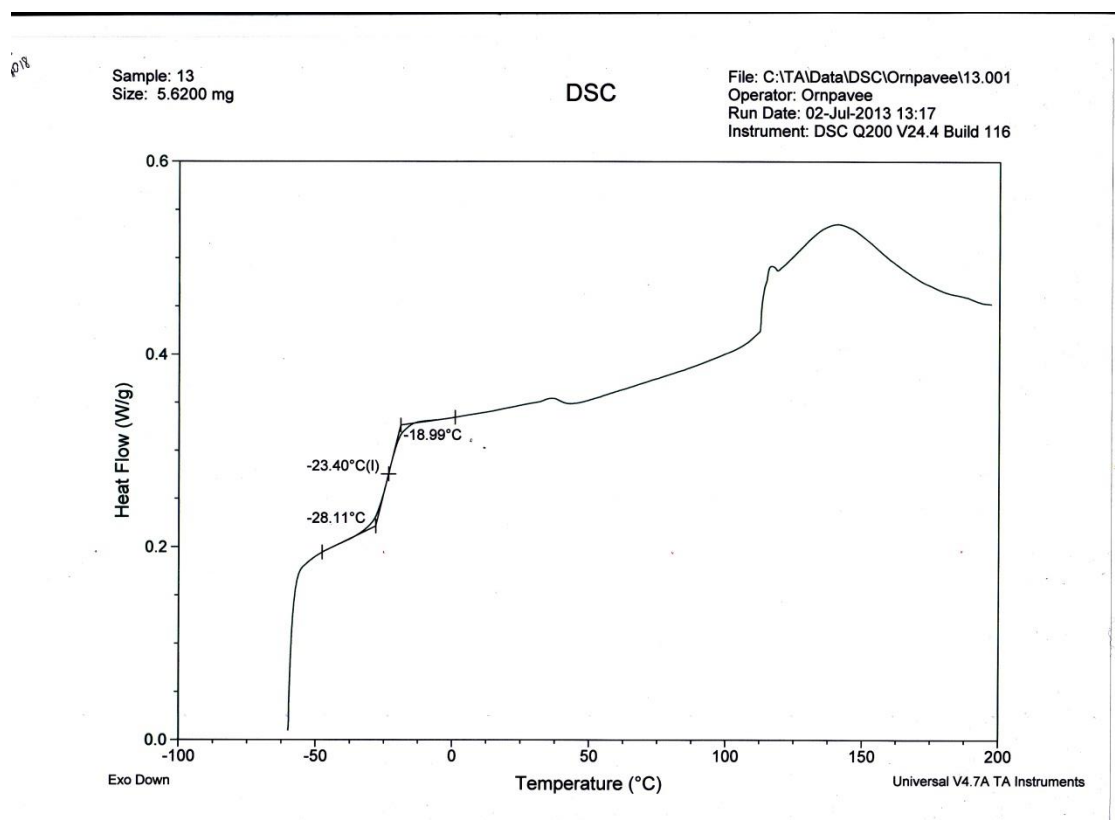
รูปที่ ข.44 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซักซินิก-

กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง

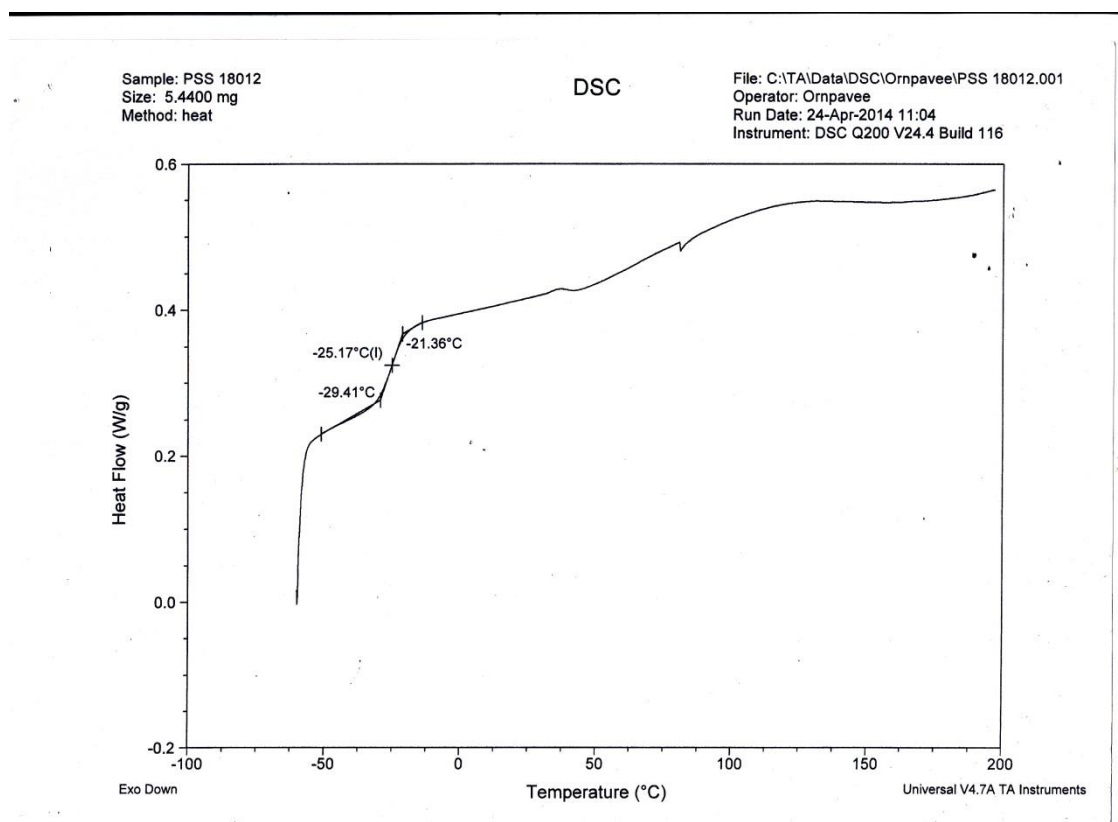


รูปที่ ข.45 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-

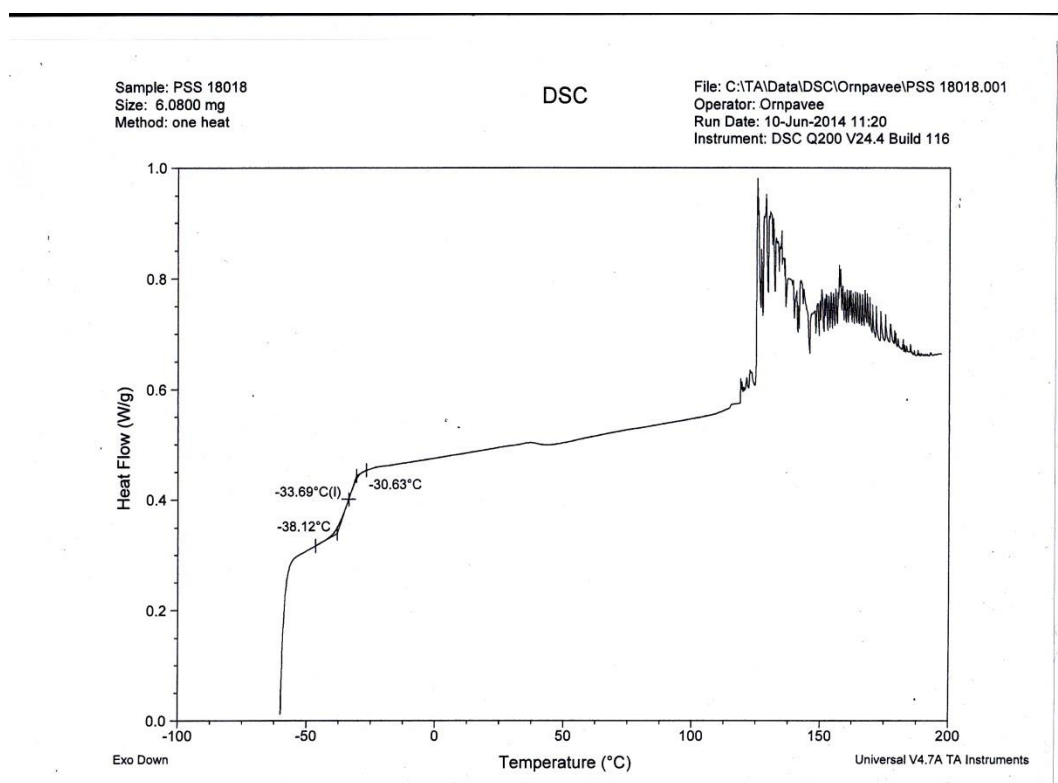
กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ ข.46 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



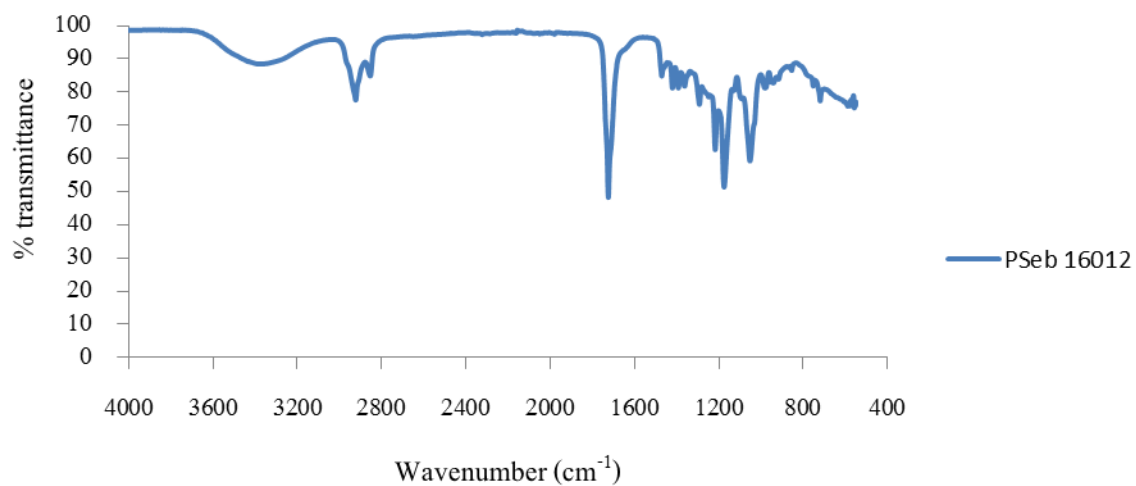
รูปที่ ข.47 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



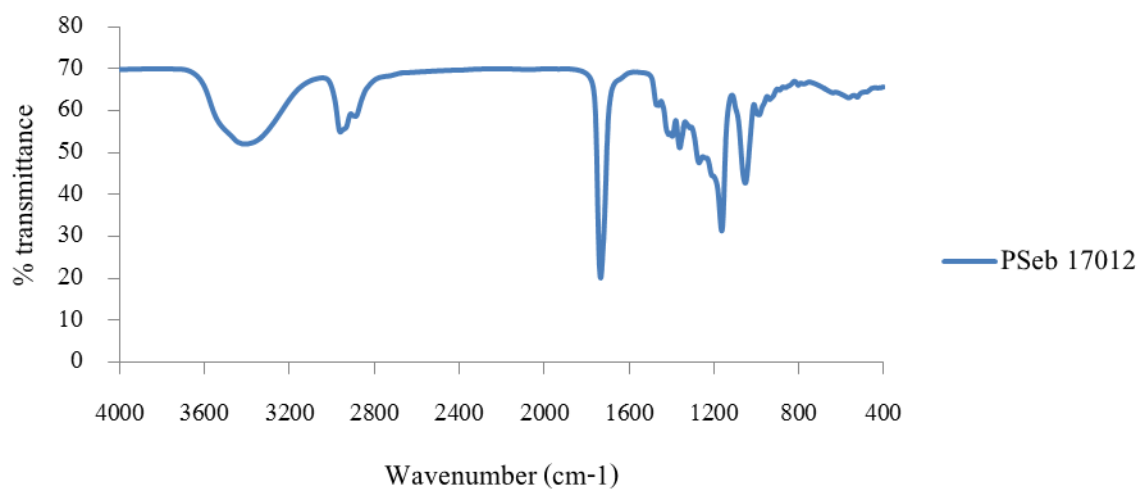
รูปที่ ข.48 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซักซินิก-

กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง

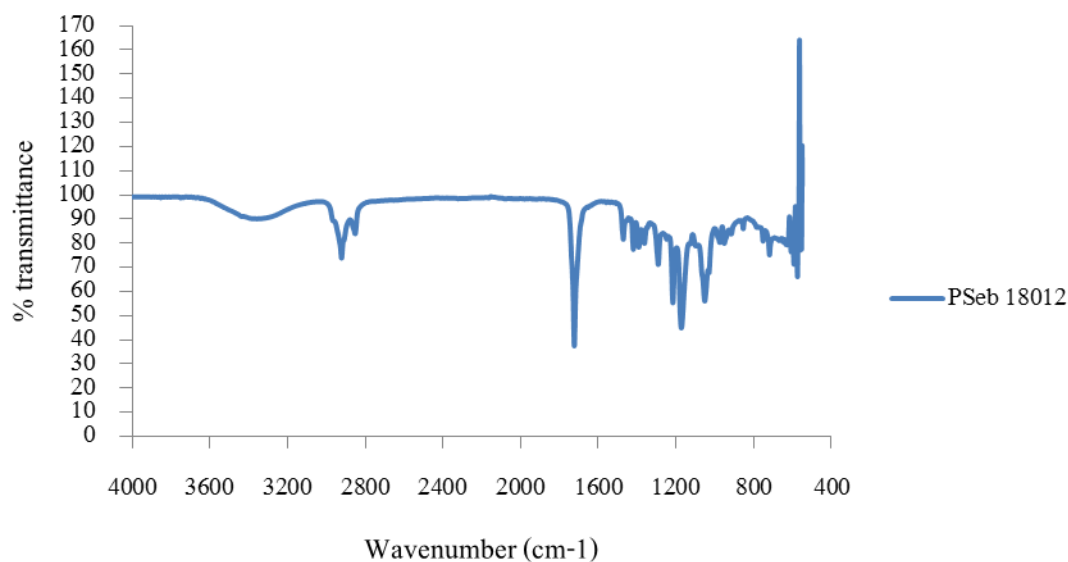
3. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์โดยเทคนิค FT-IR



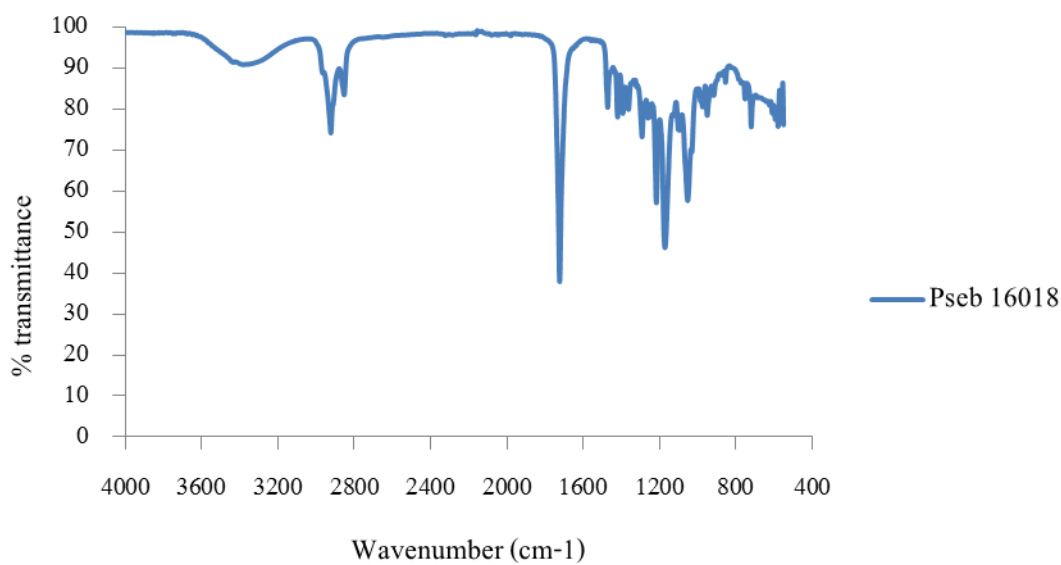
รูปที่ ข.49 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก
ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



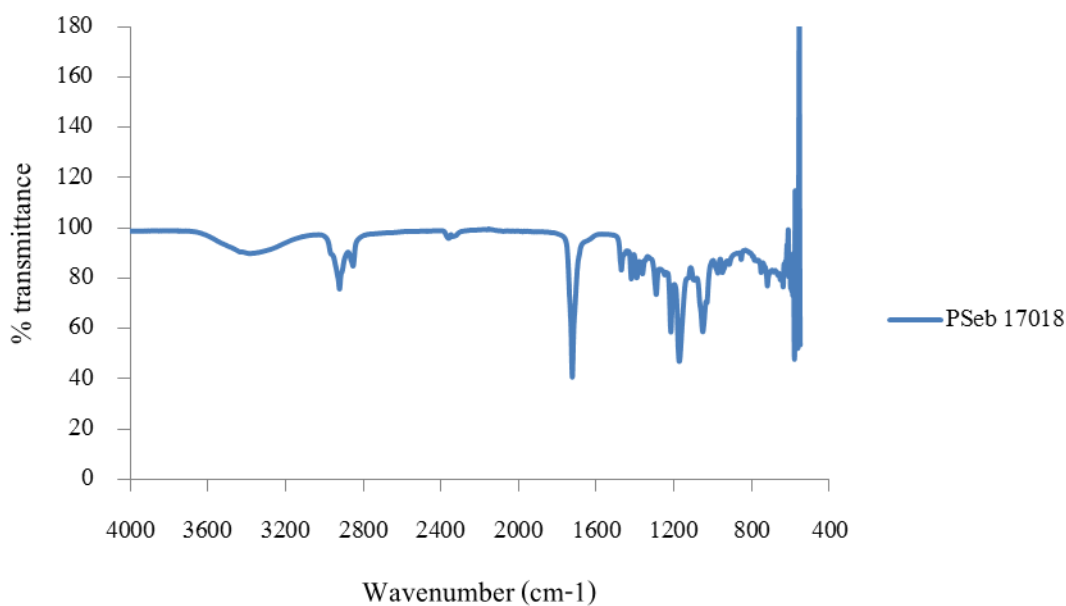
รูปที่ ข.50 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



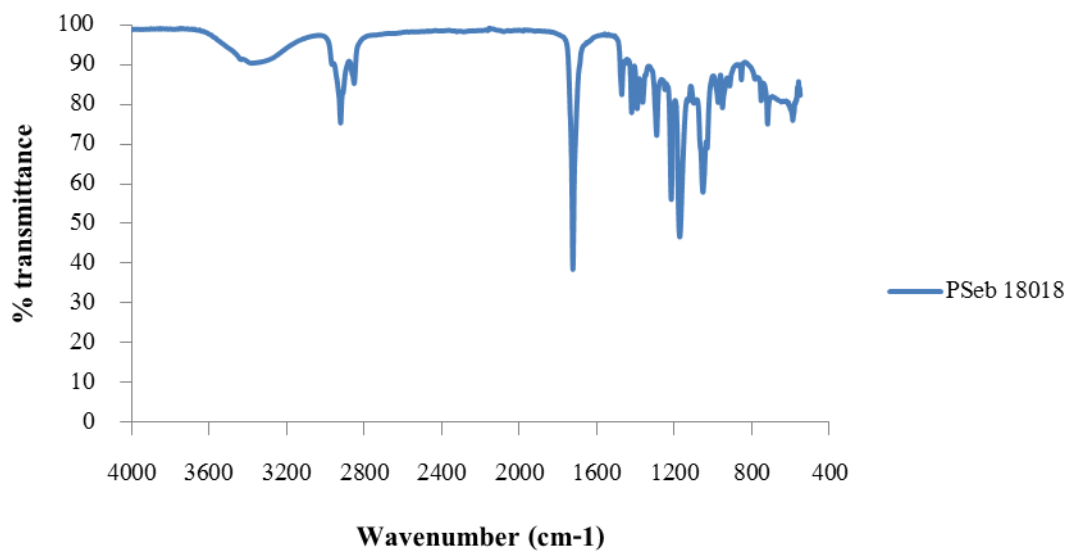
รูปที่ ข.51 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



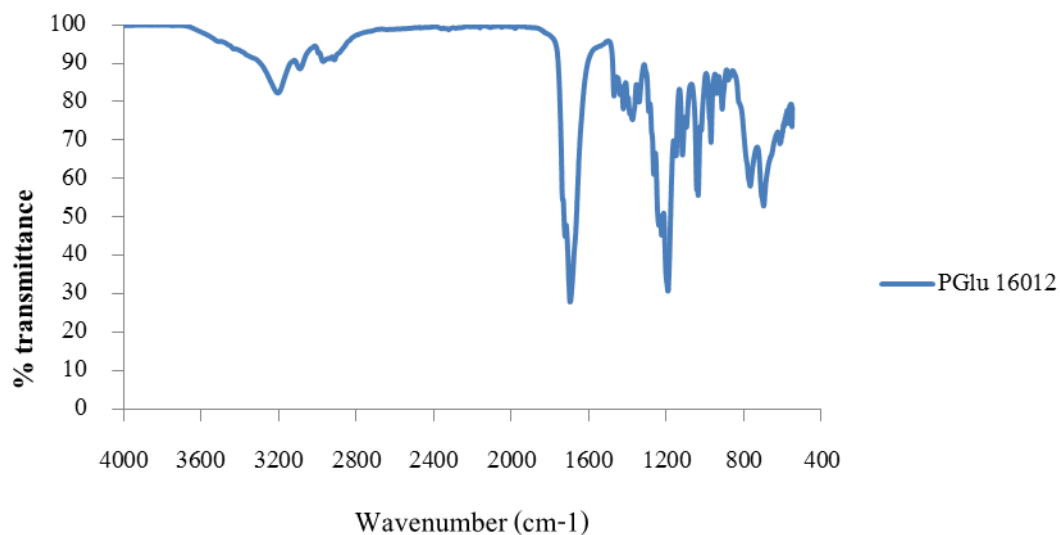
รูปที่ ข.52 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



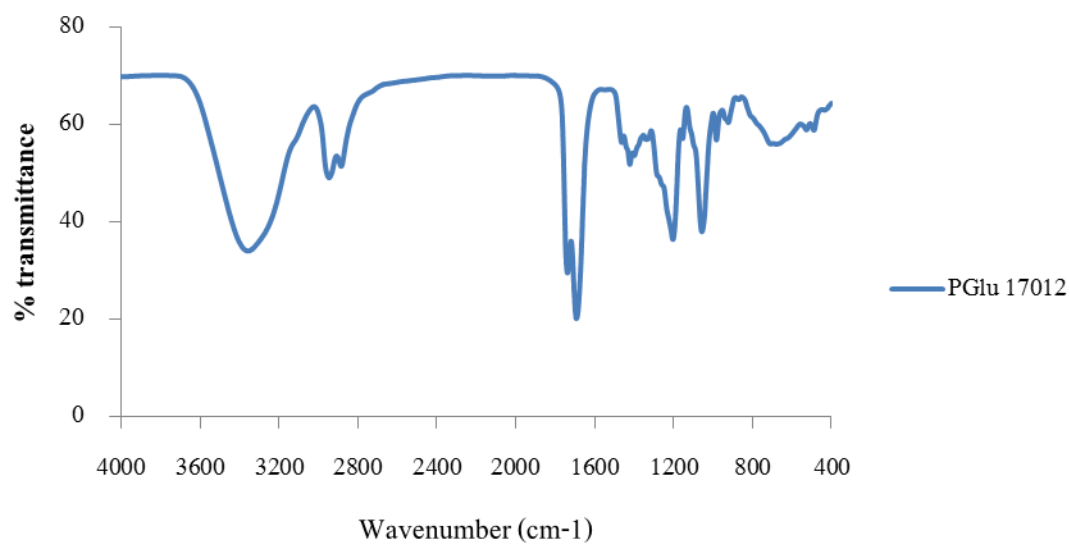
รูปที่ ข.53 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



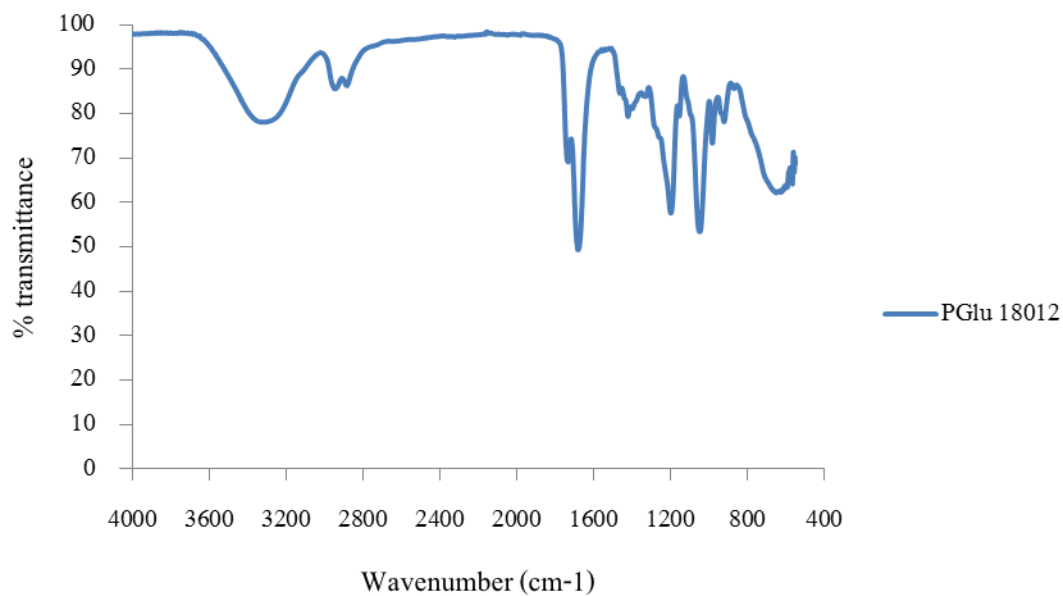
รูปที่ ข.54 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



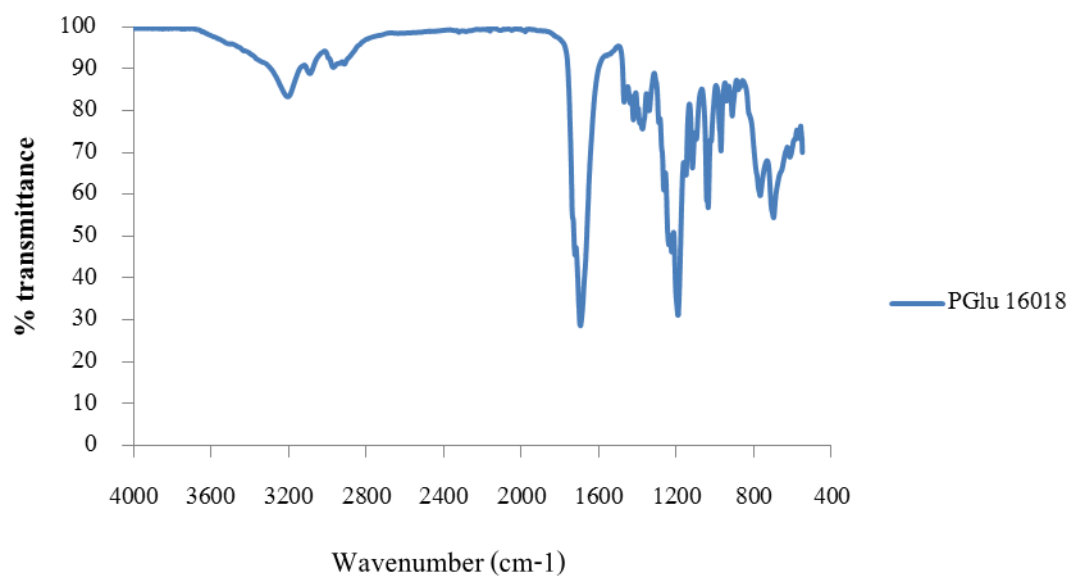
รูปที่ ข.55 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



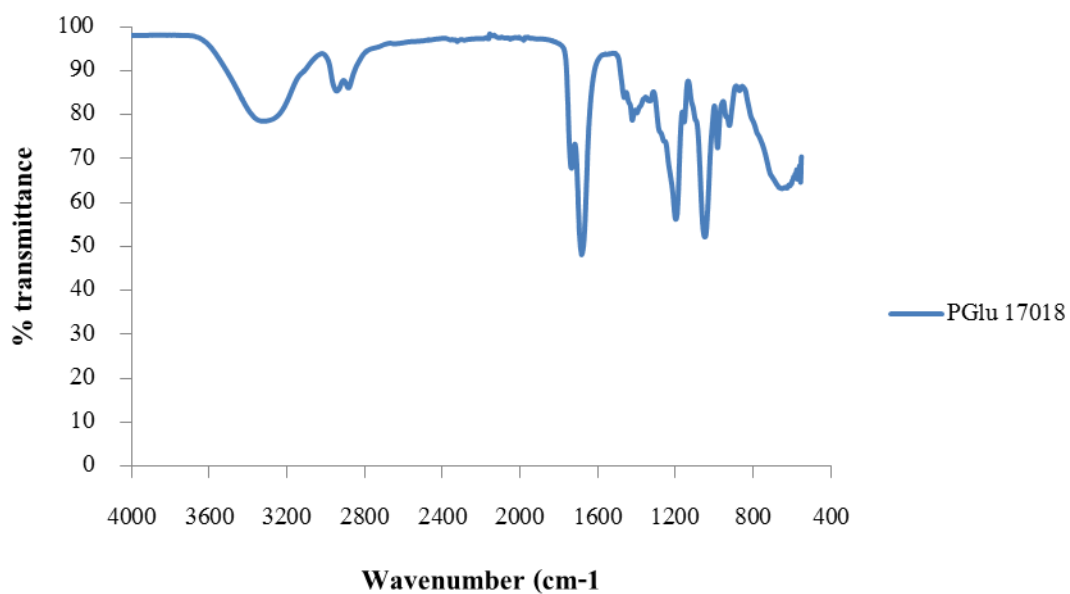
รูปที่ ข.56 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



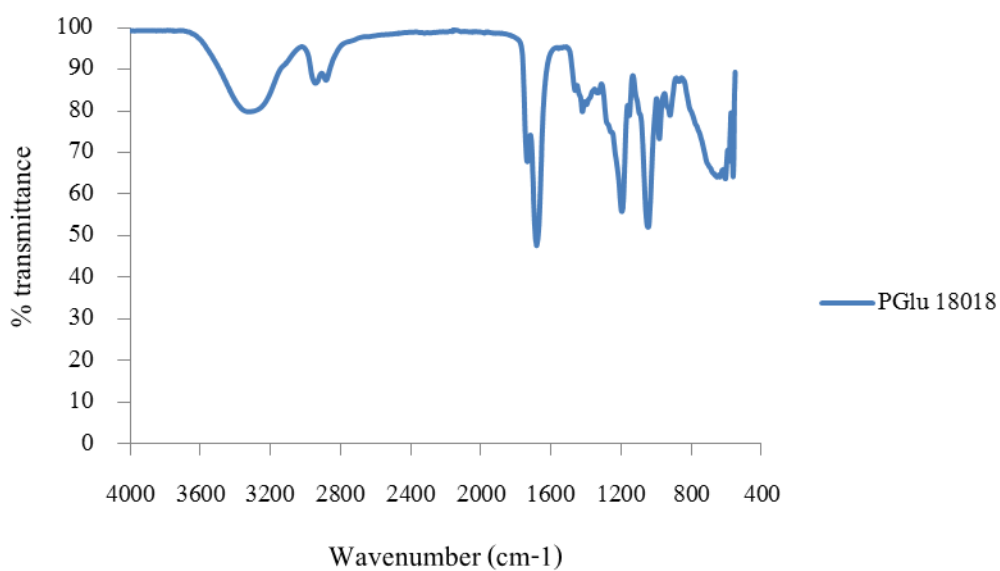
รูปที่ ข.57 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



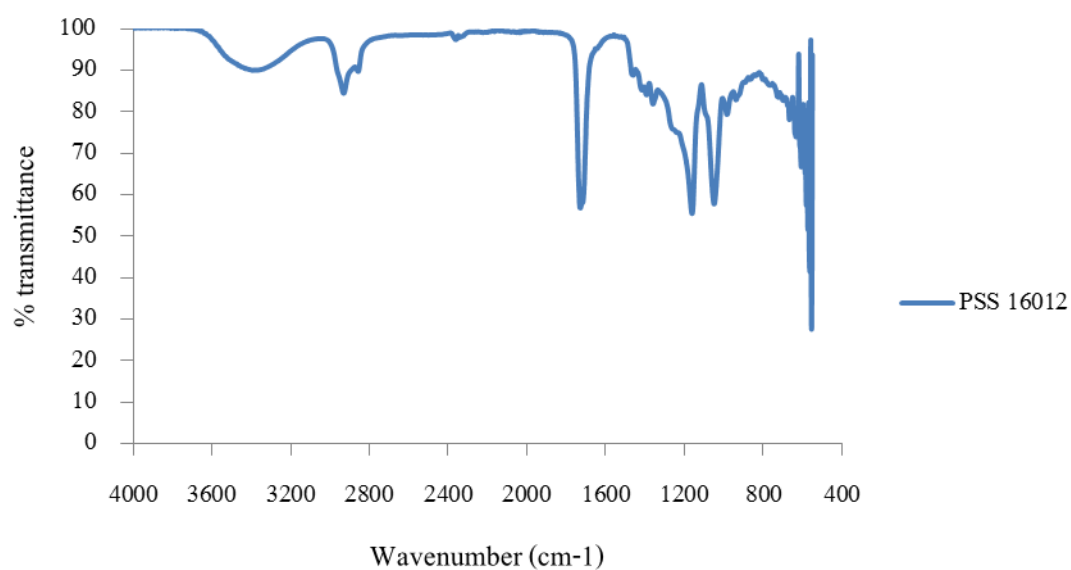
รูปที่ ข.58 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



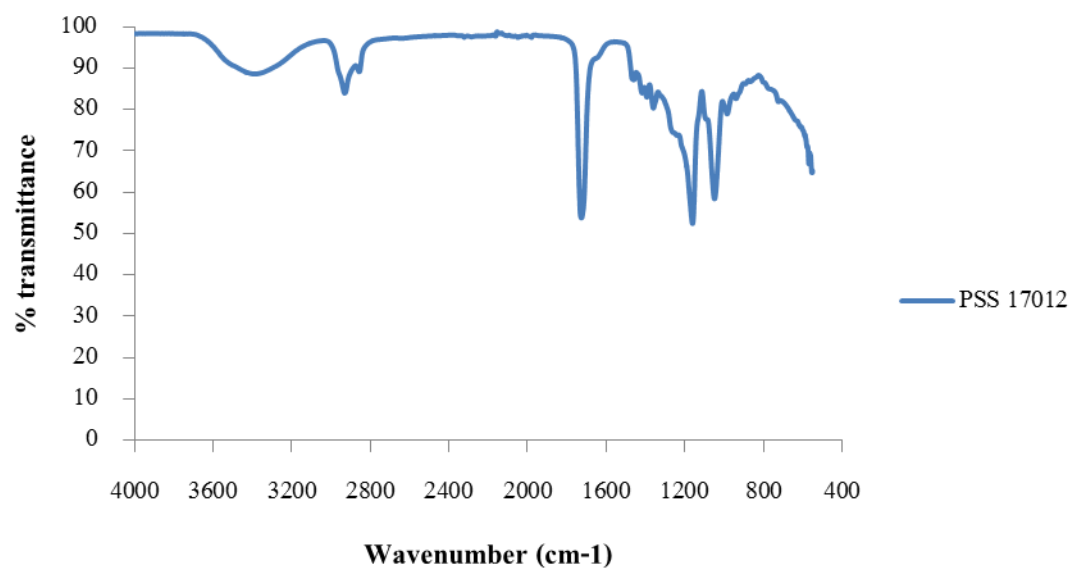
รูปที่ ข.59 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



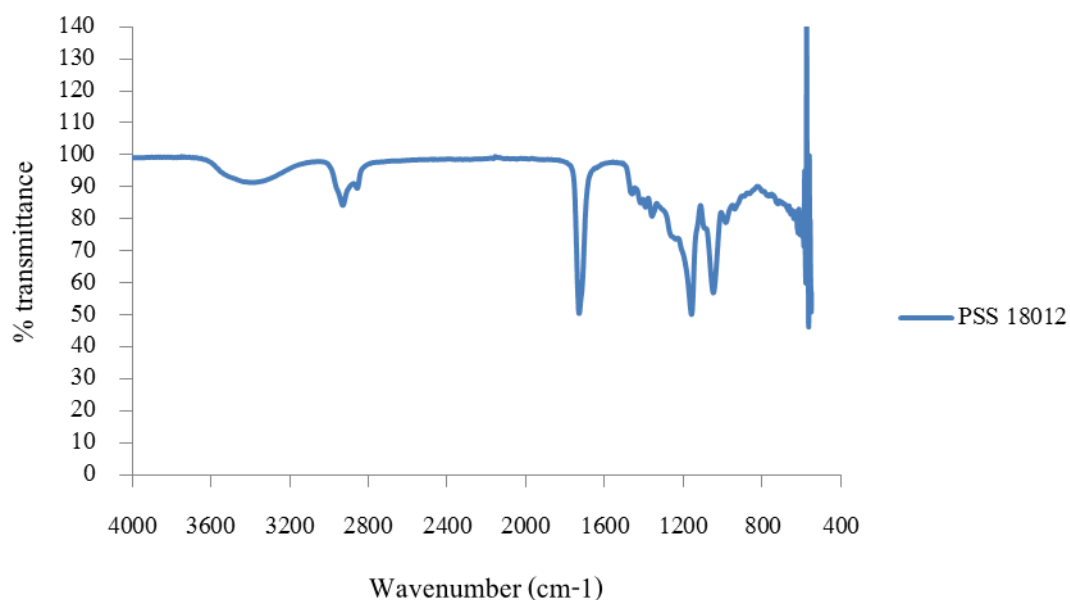
รูปที่ ข.60 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และกรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



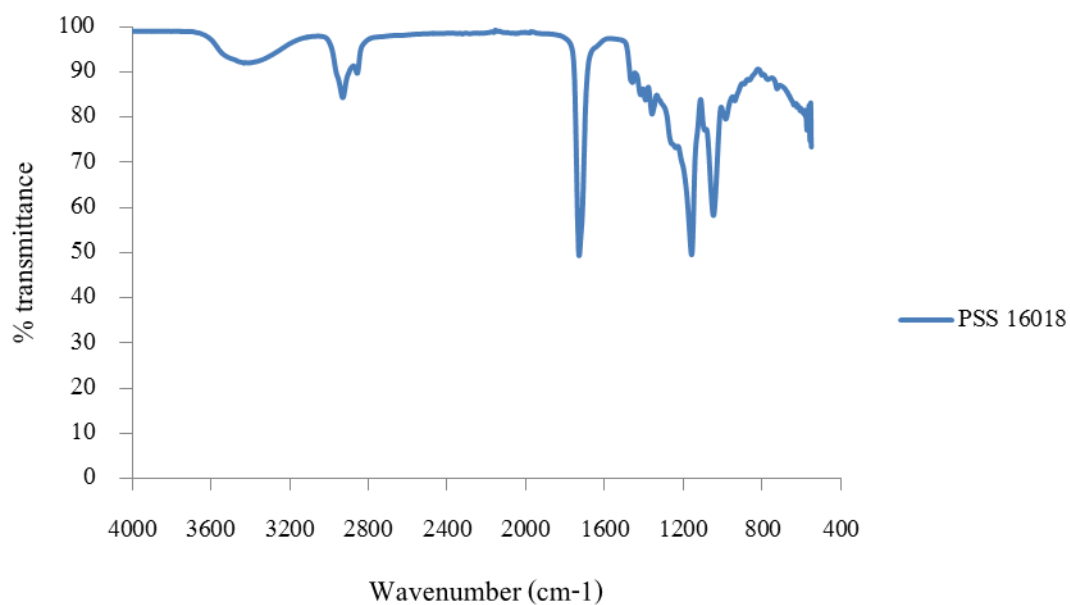
รูปที่ ข.61 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรด
เซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



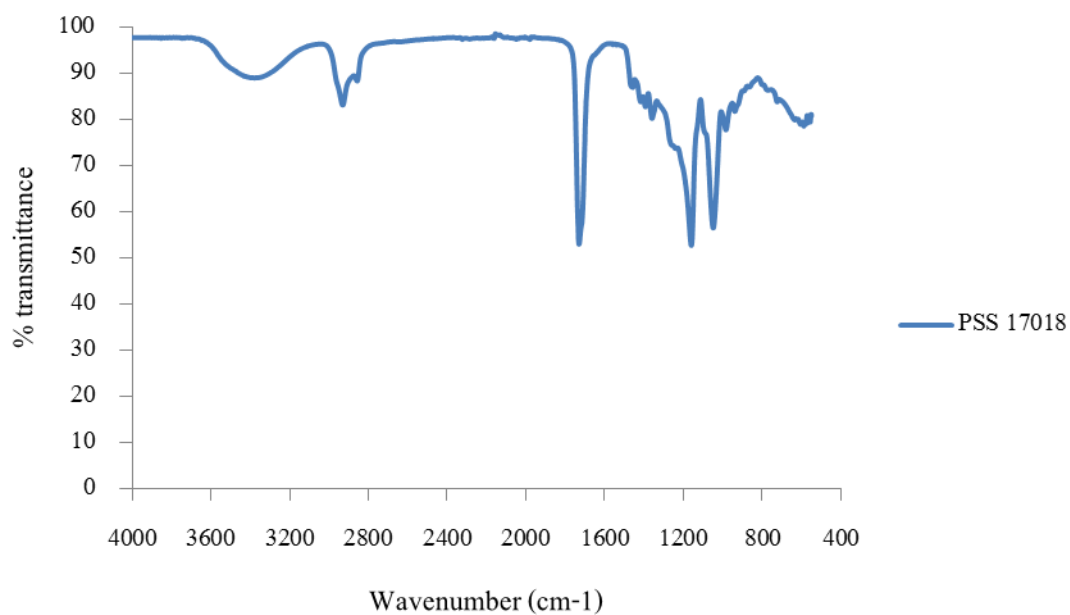
รูปที่ ข.62 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรด
เซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



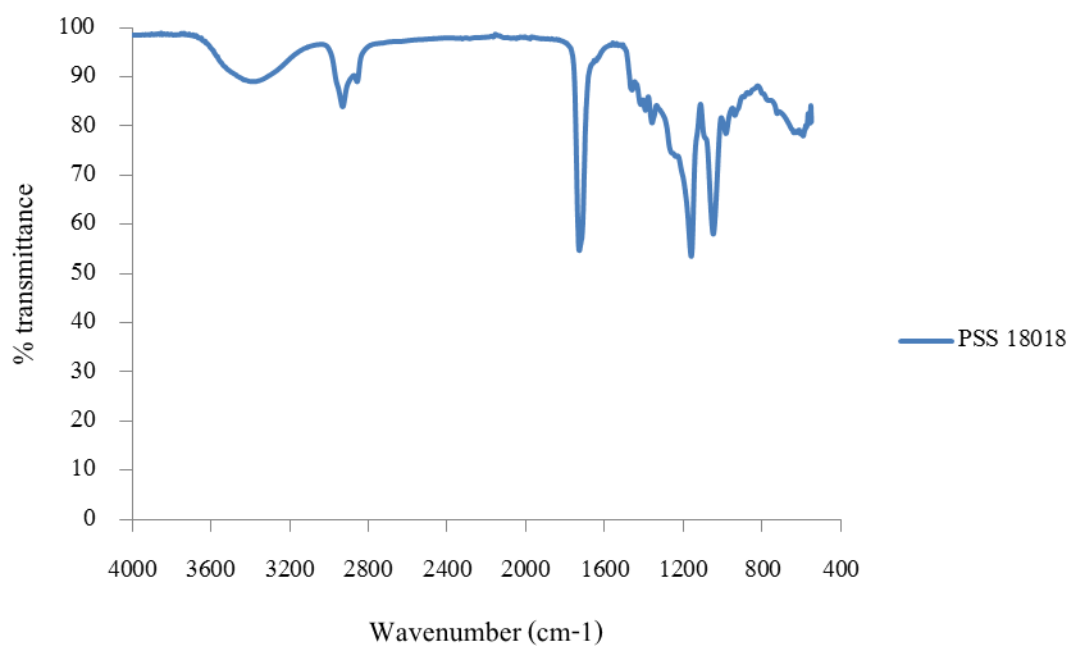
รูปที่ ข.63 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรด
เซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



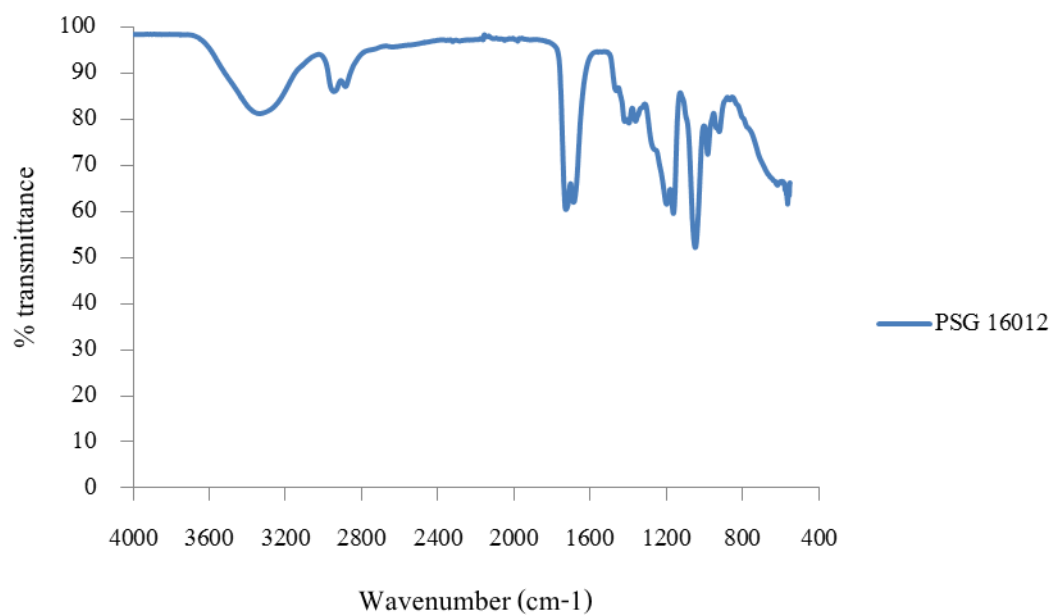
รูปที่ ข.64 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรด
เซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



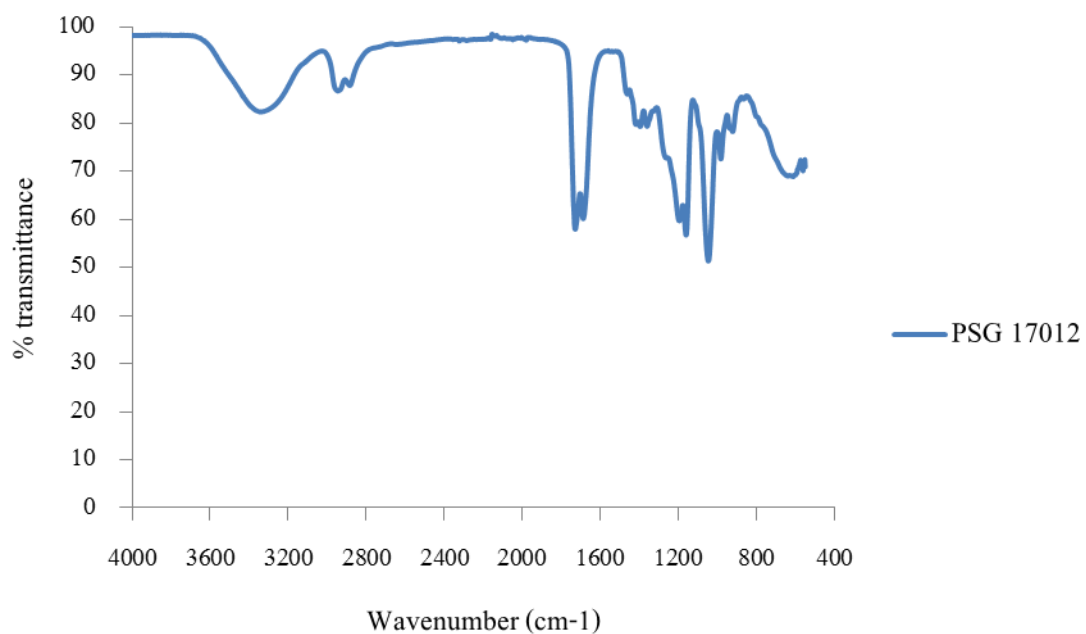
รูปที่ ข.65 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรด
เซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



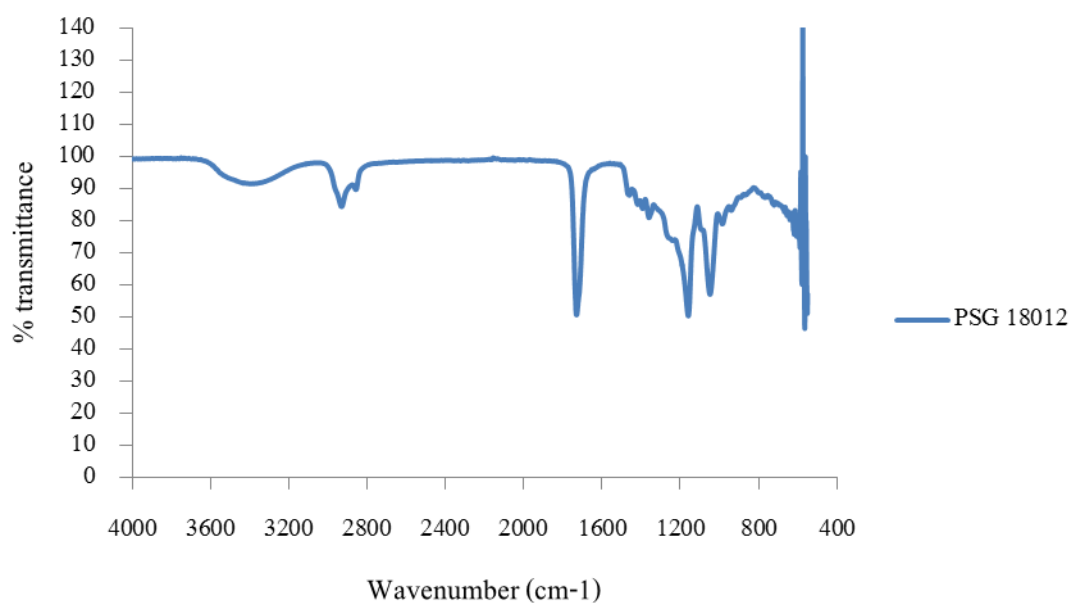
รูปที่ ข.66 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรด
เซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



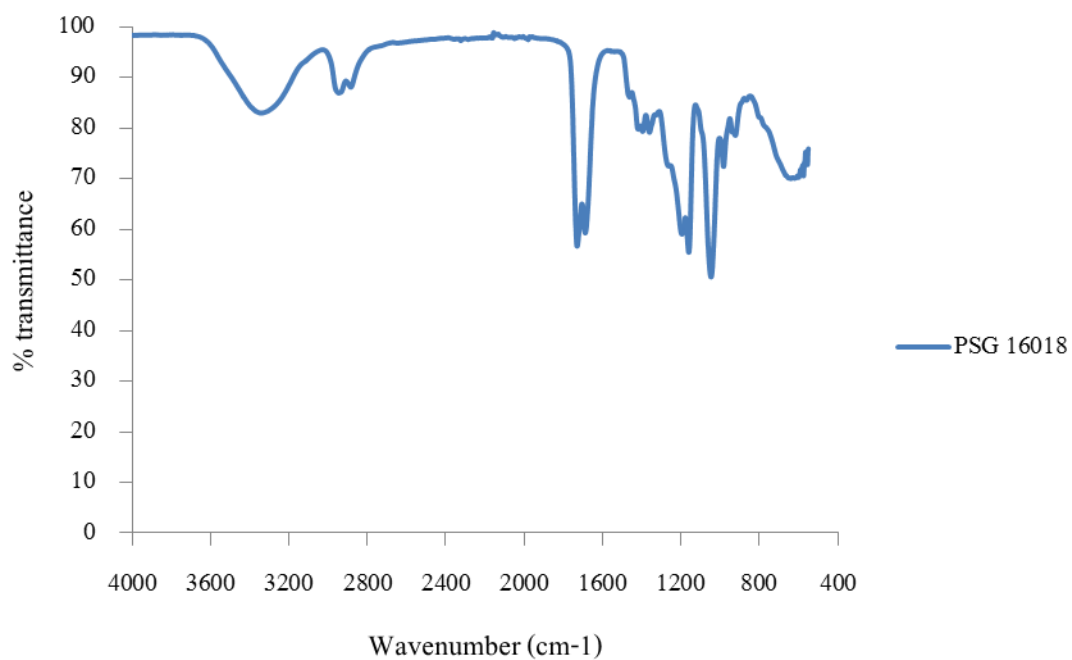
รูปที่ ข.67 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



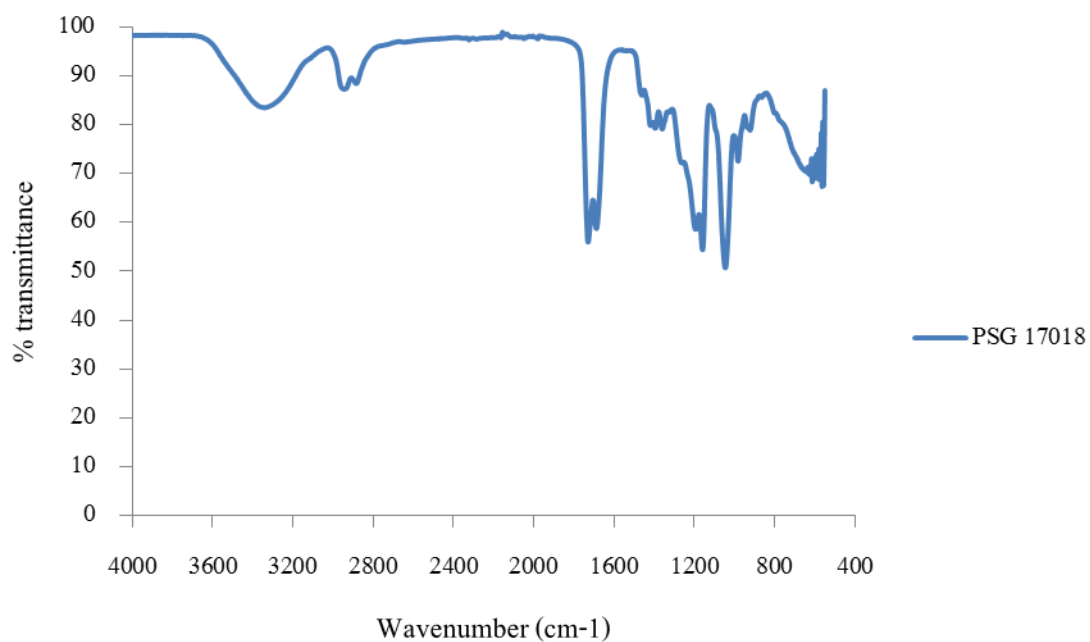
รูปที่ ข.68 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



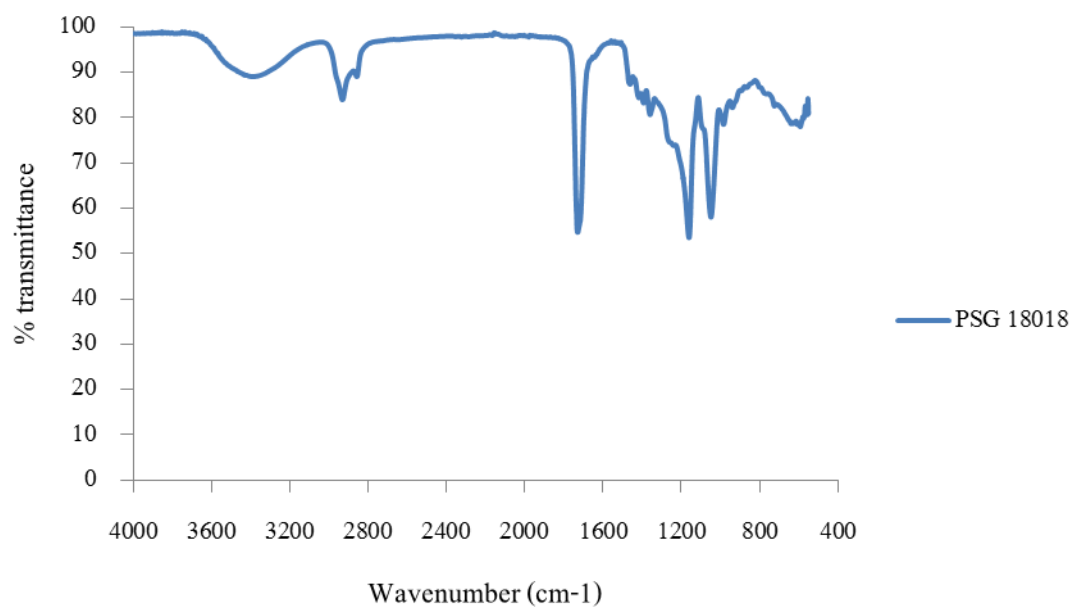
รูปที่ ข.69 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



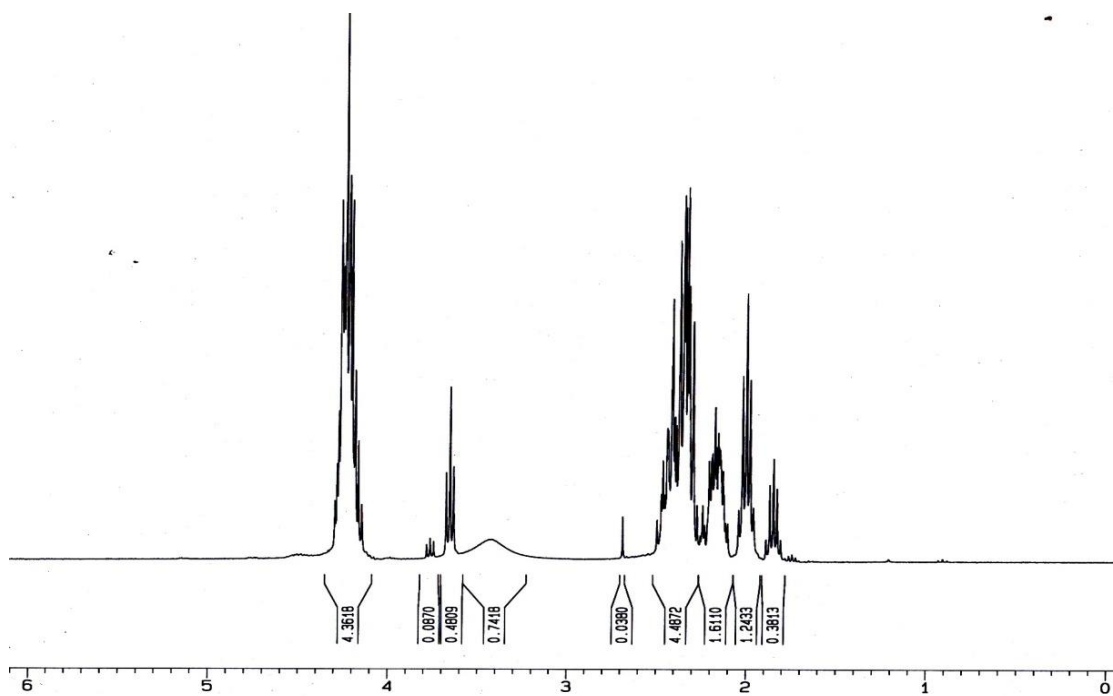
รูปที่ ข.70 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



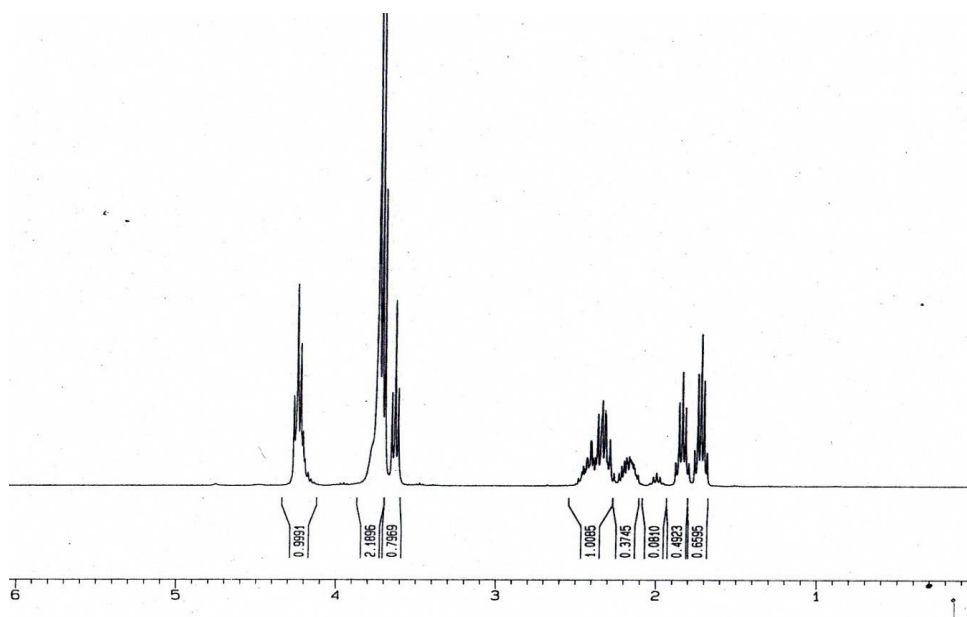
รูปที่ ข.71 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



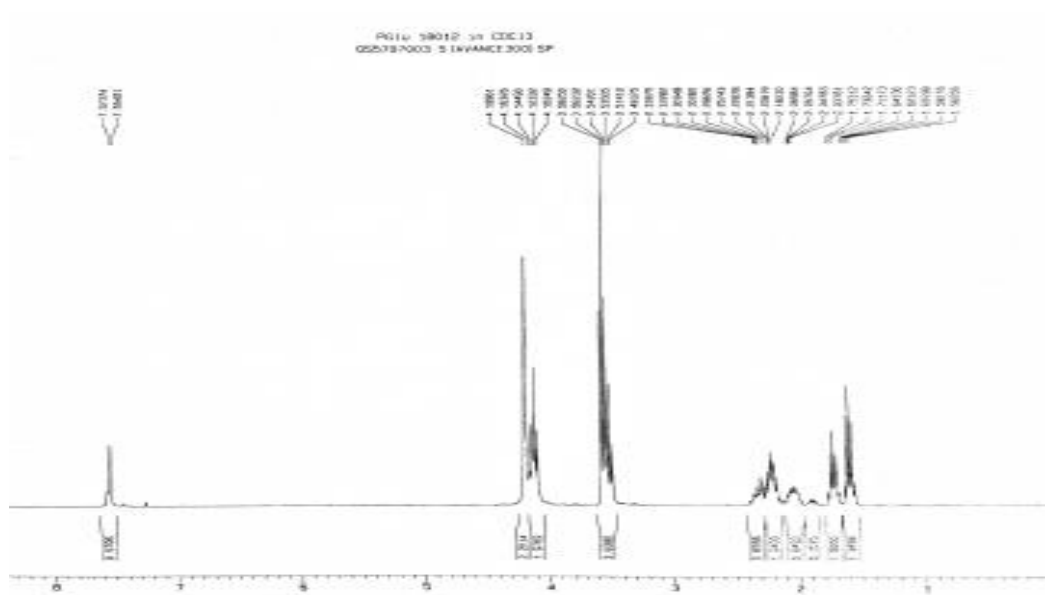
รูปที่ ข.72 FT-IR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



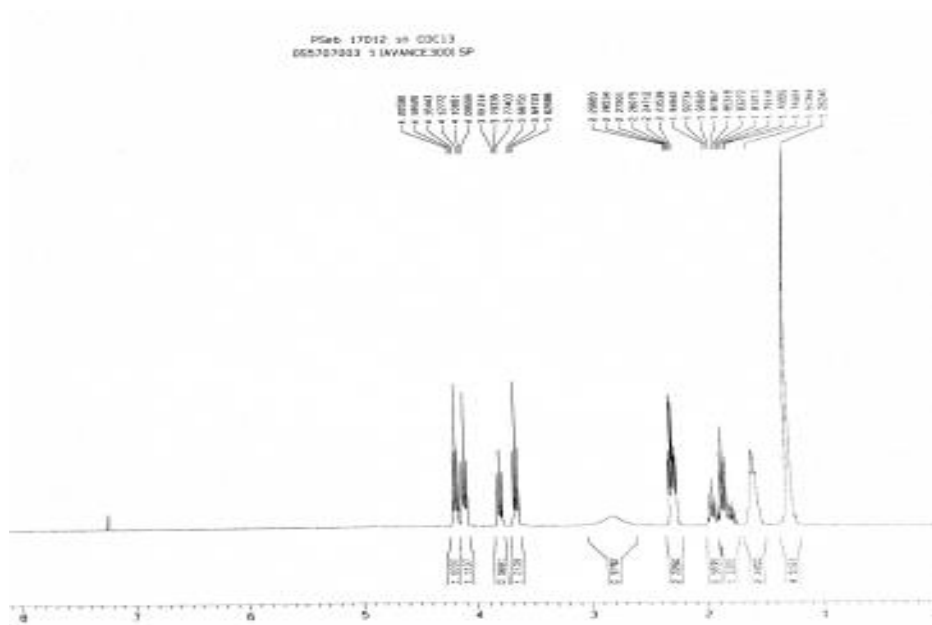
รูปที่ ข.75 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดกลูตามิกที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



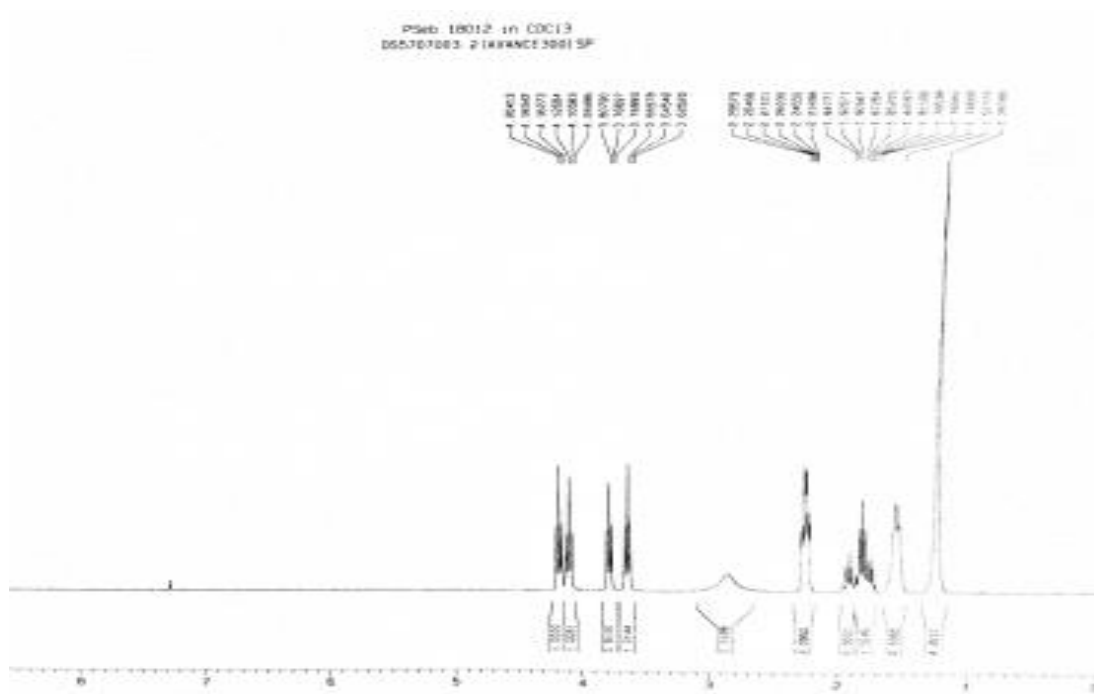
รูปที่ ข.76 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดกลูตามิกที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



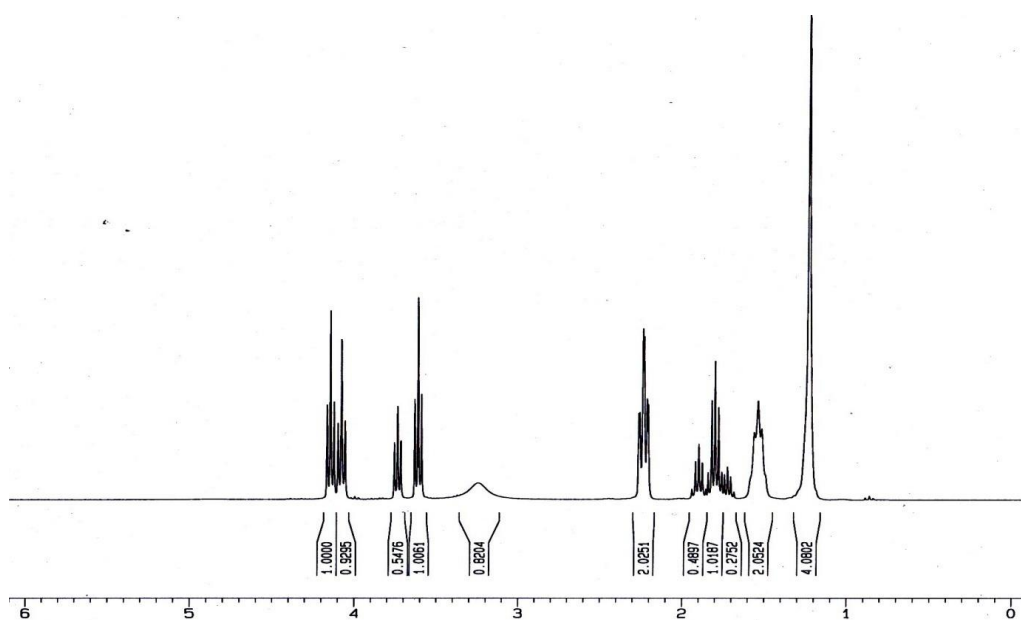
รูปที่ ข.77 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



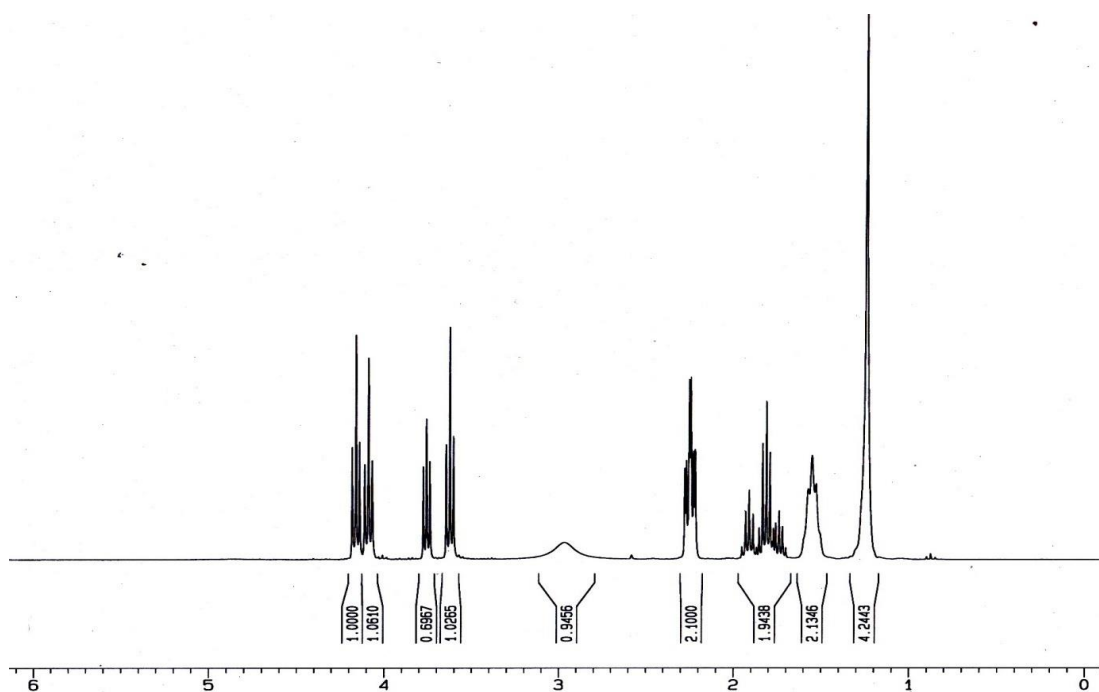
รูปที่ ข.78 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



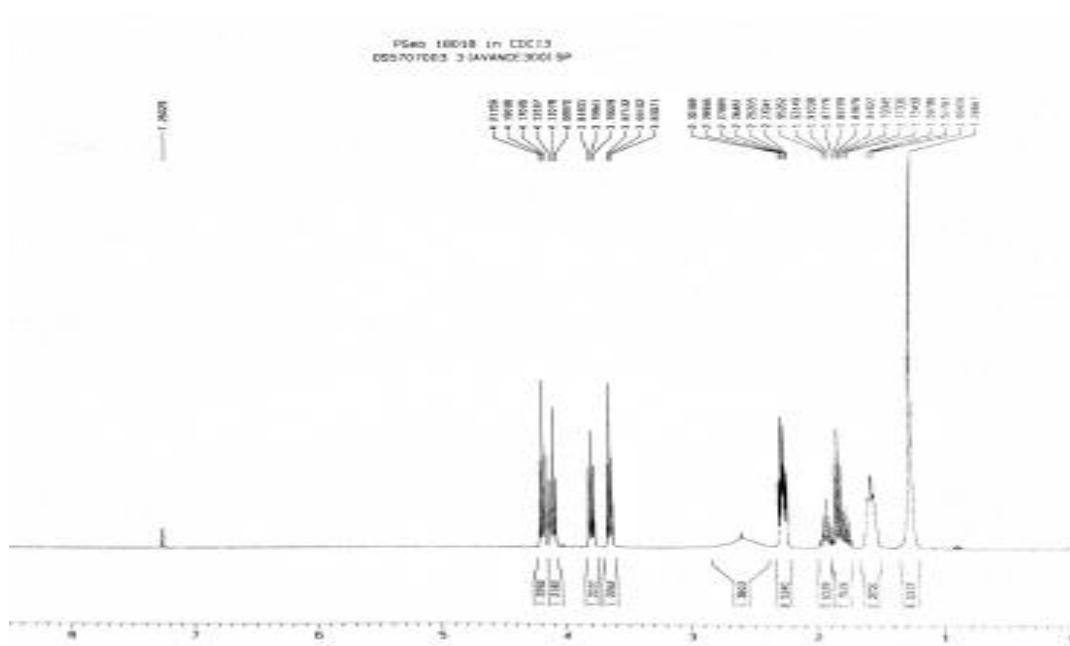
รูปที่ ข.79 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



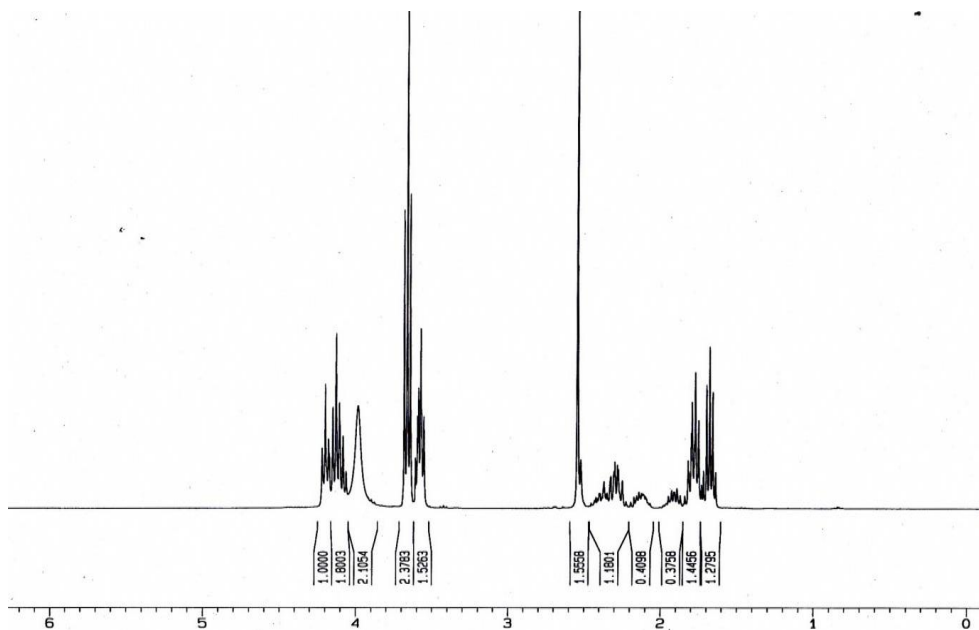
รูปที่ ข.80 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



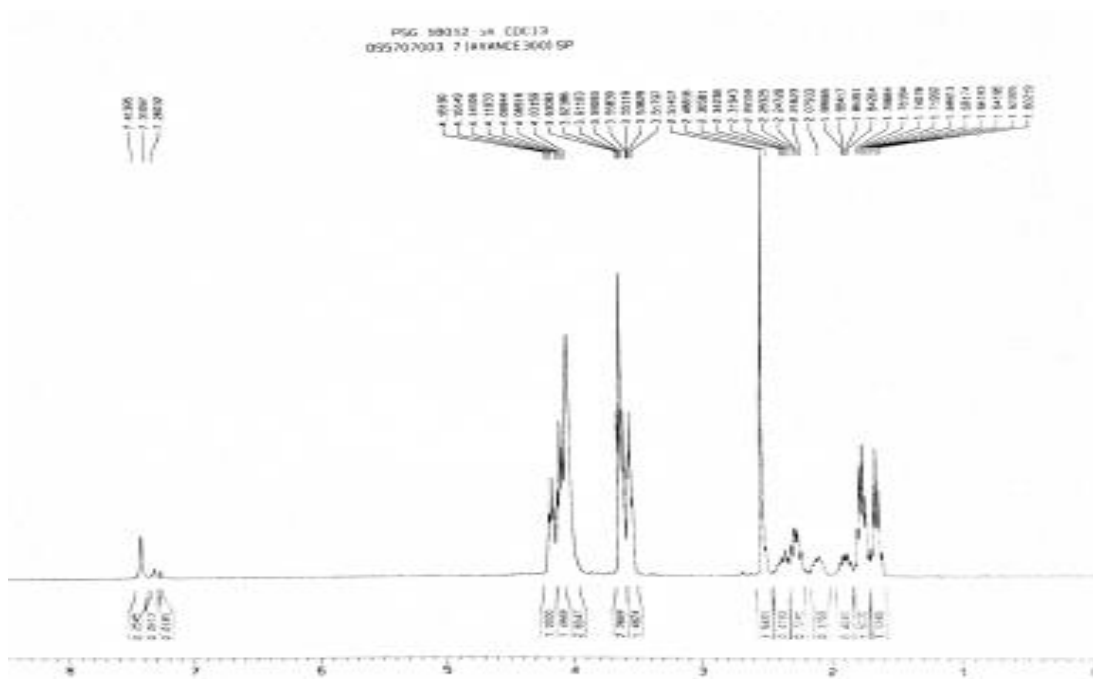
รูปที่ ข.81 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



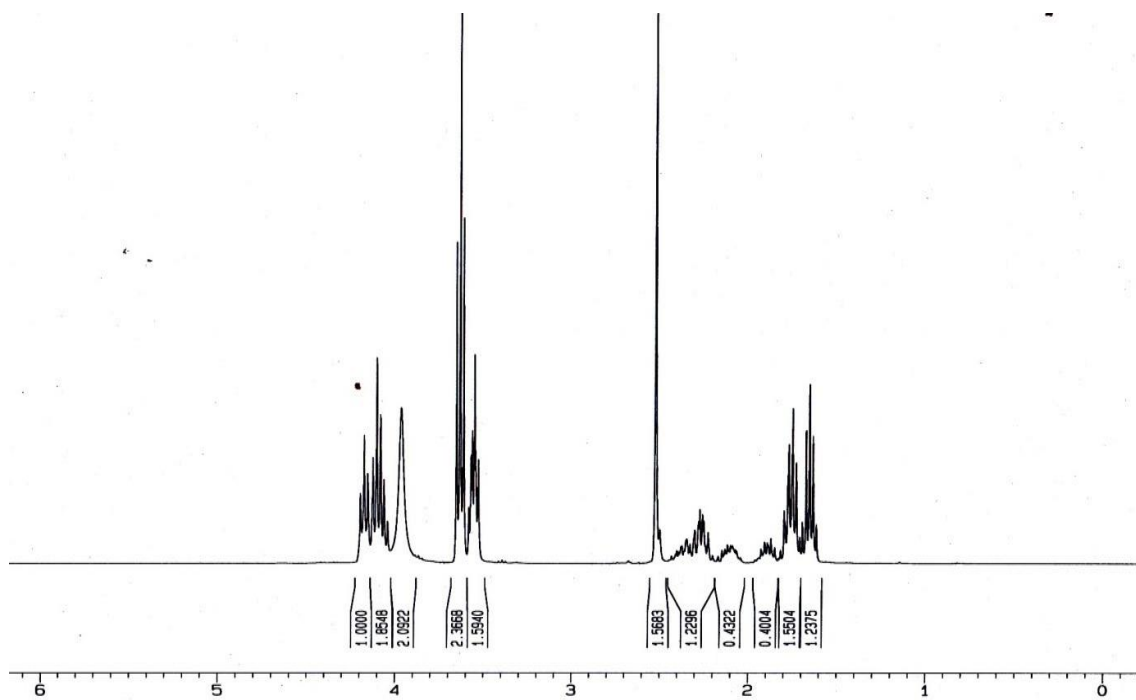
รูปที่ ข.82 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล และ กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



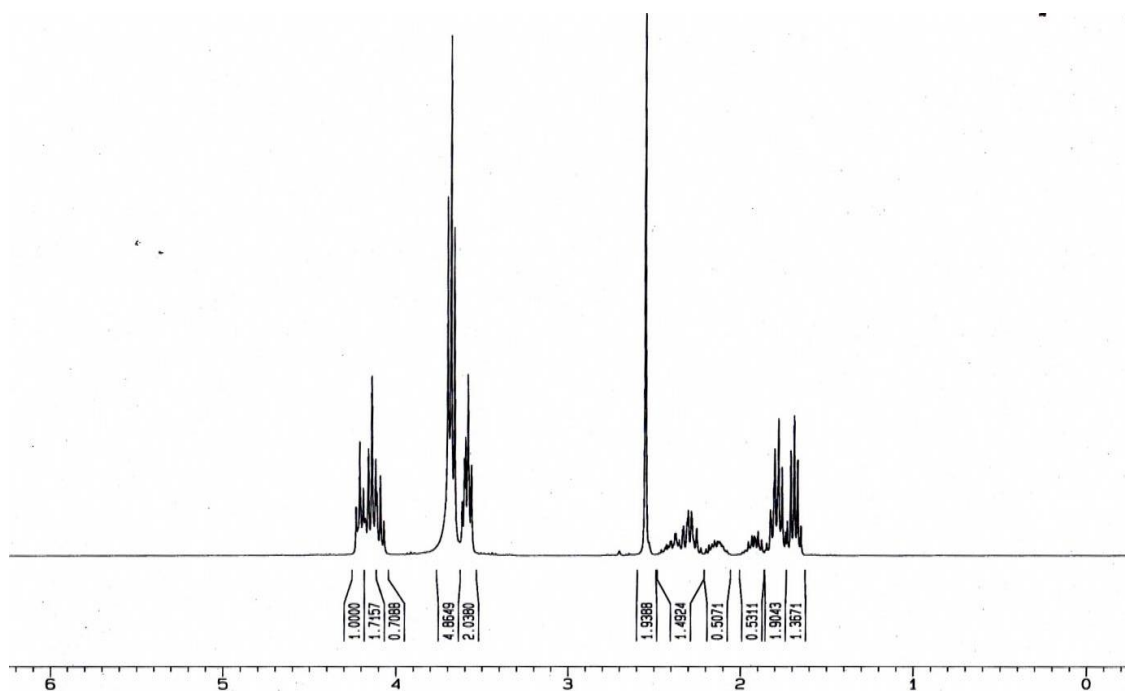
รูปที่ ข.83 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



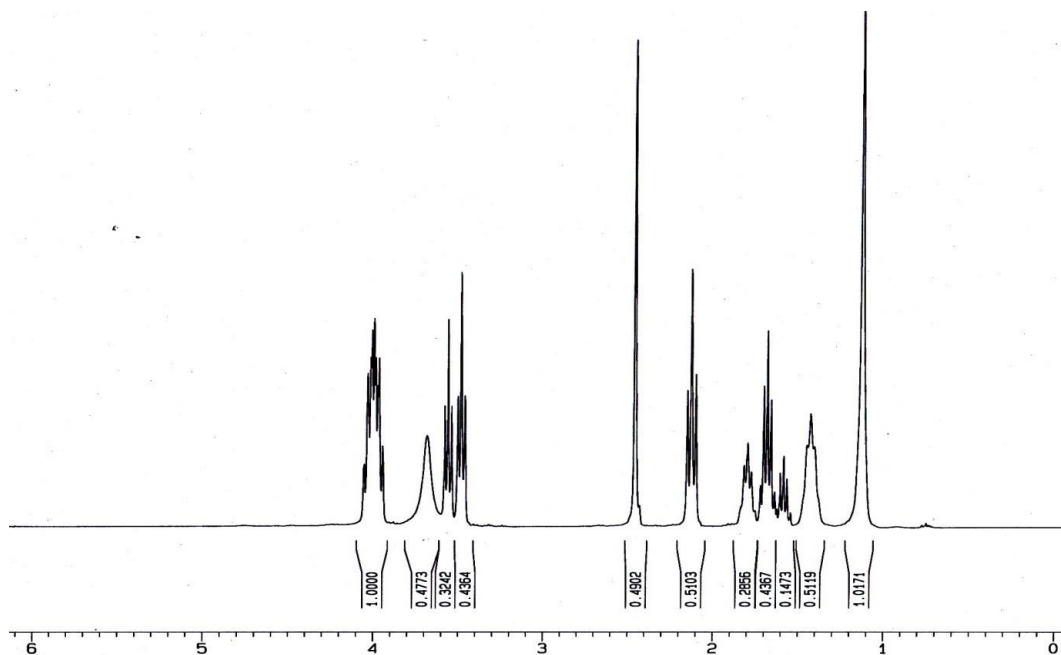
รูปที่ ข.84 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง



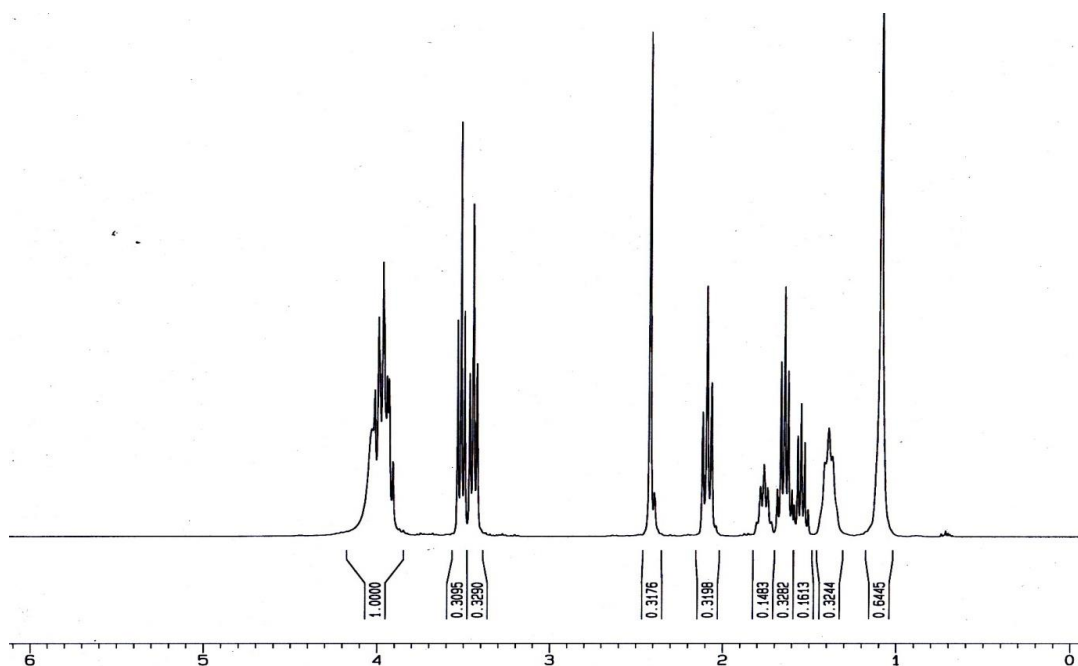
รูปที่ ข.85 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



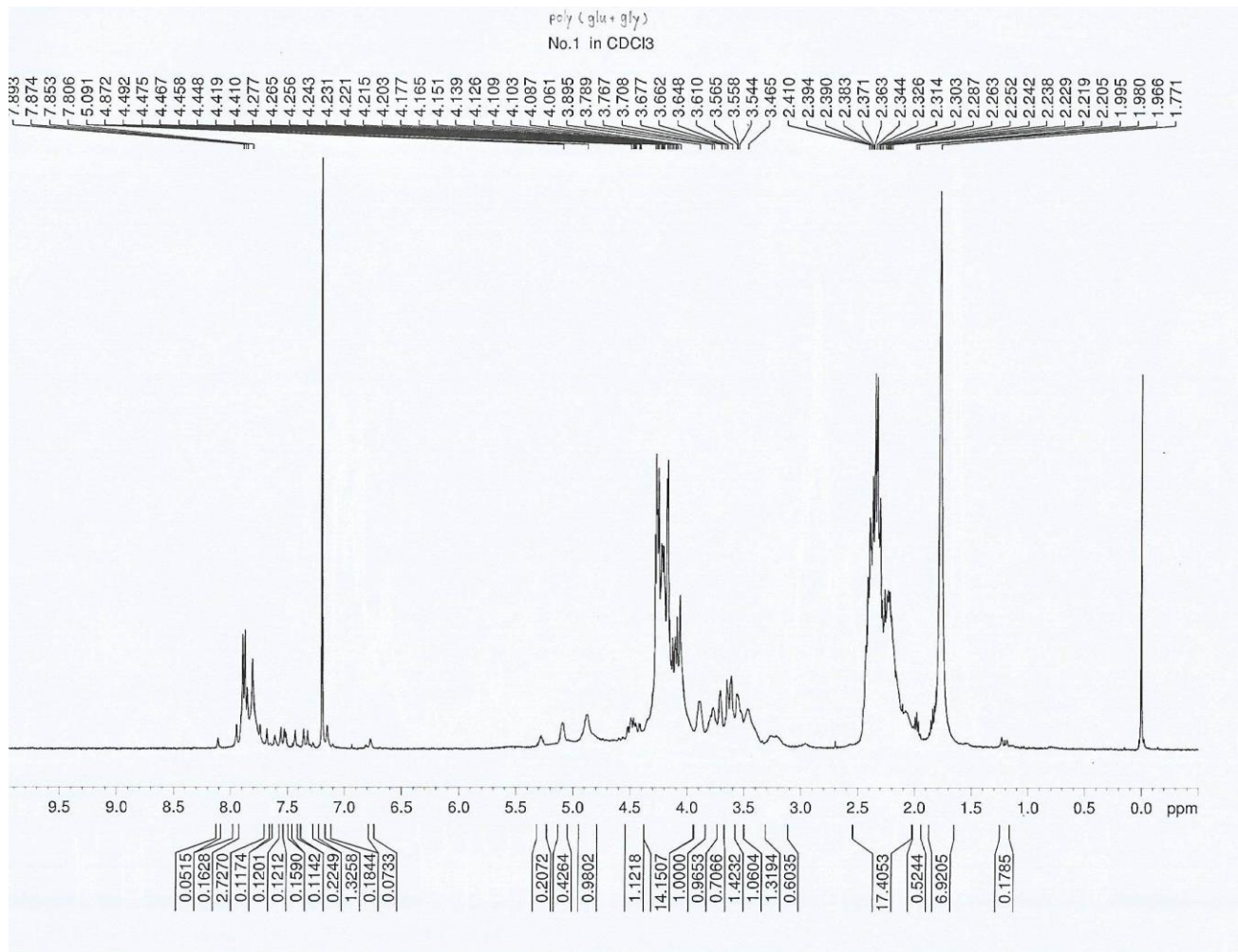
รูปที่ ข.86 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดกลูตามิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



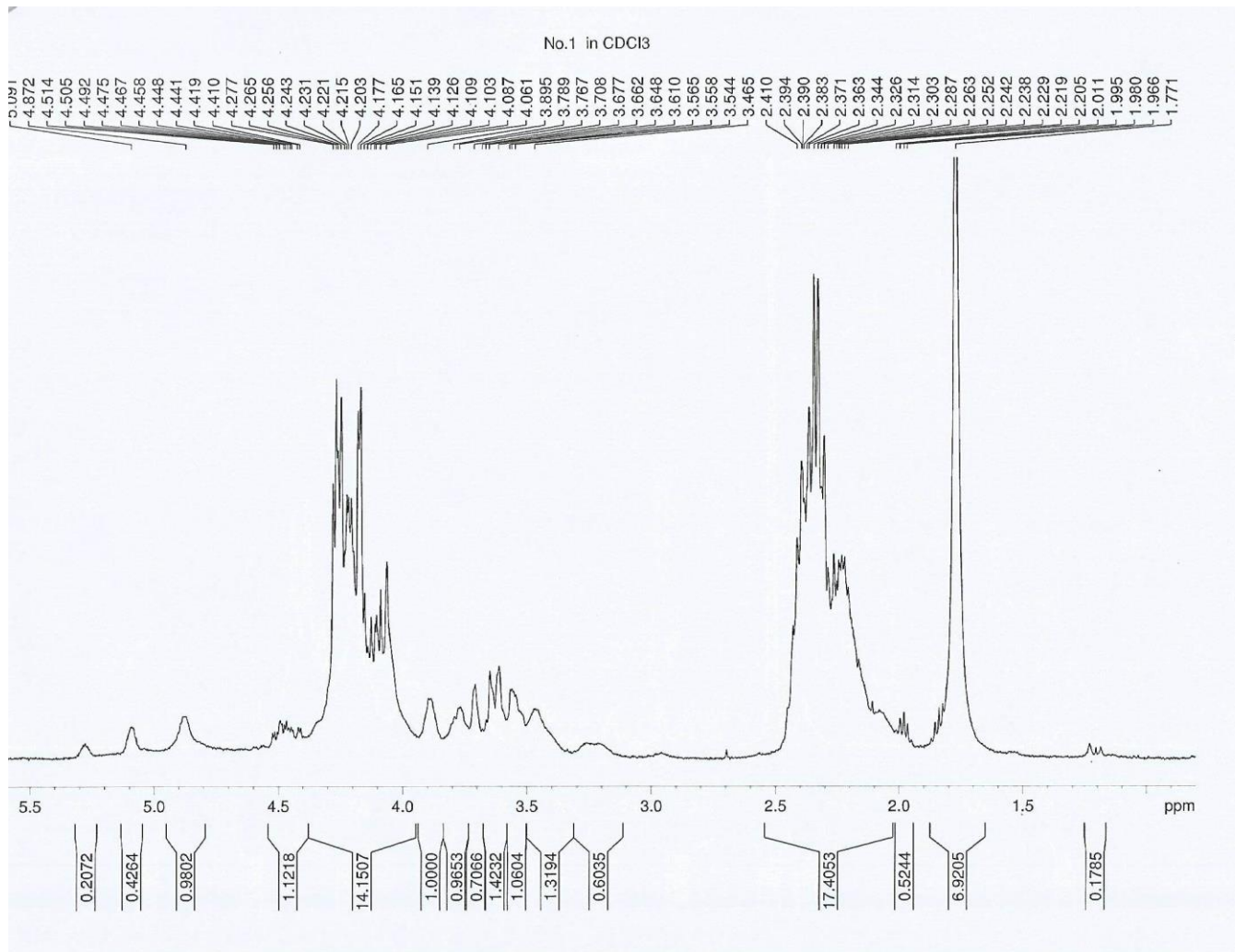
รูปที่ ข.89 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



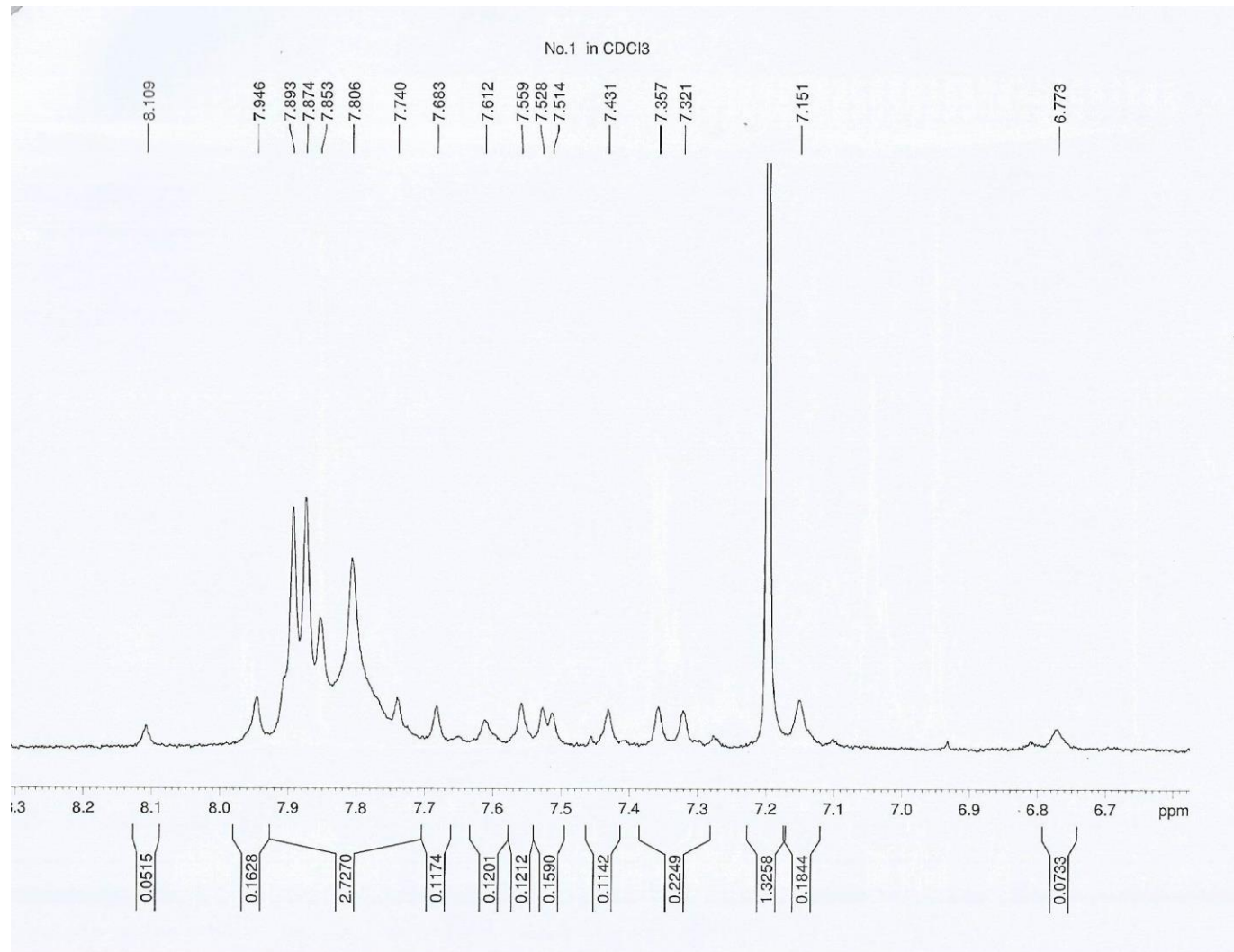
รูปที่ ข.90 ^1H NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก 1,3-โพรเพนไดออล-กรดซัคซินิก-กรดเซบาซิก ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เวลา 18 ชั่วโมง



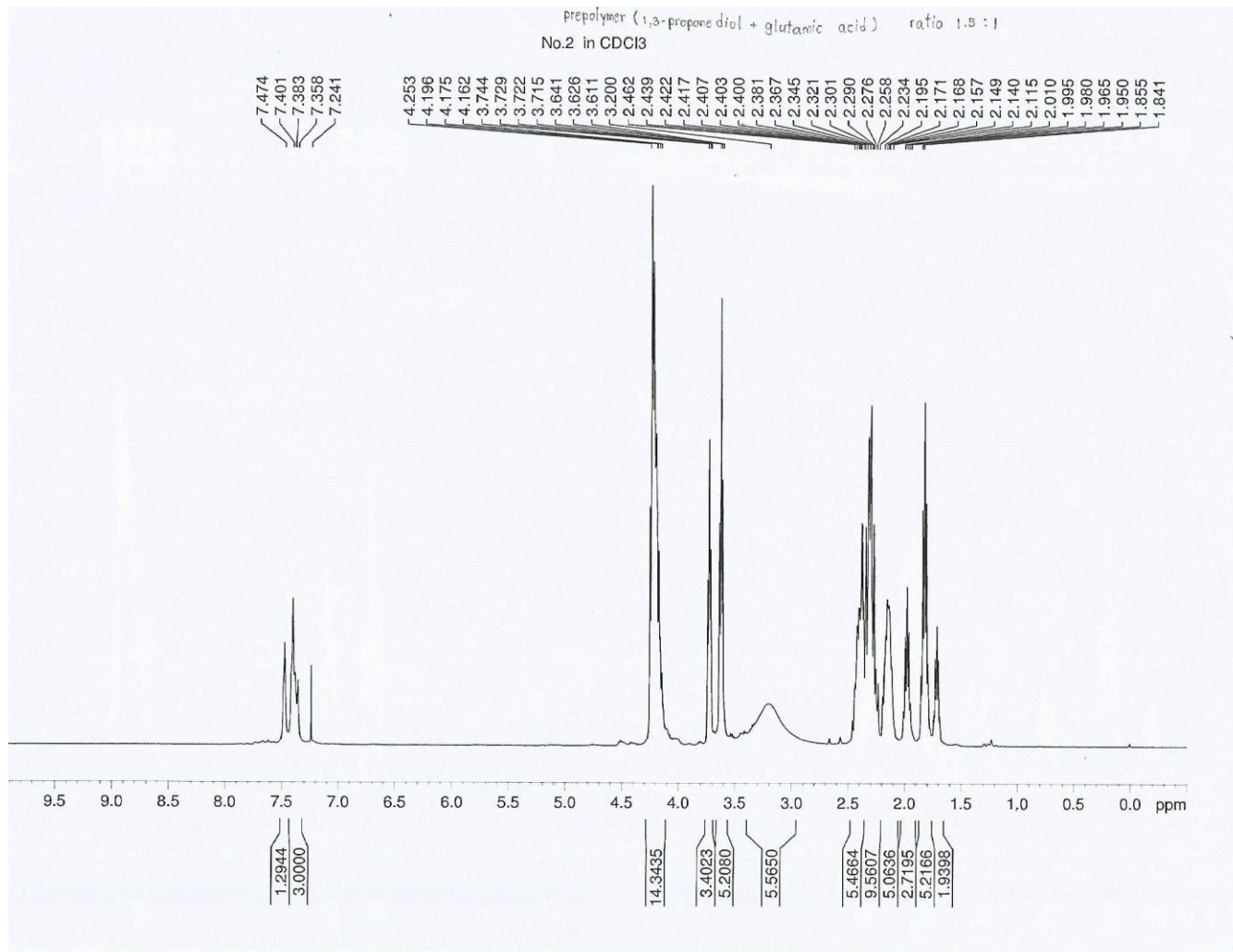
รูปที่ ข 91 แสดง ^1H NMR สเปกตรัมของ PGG3



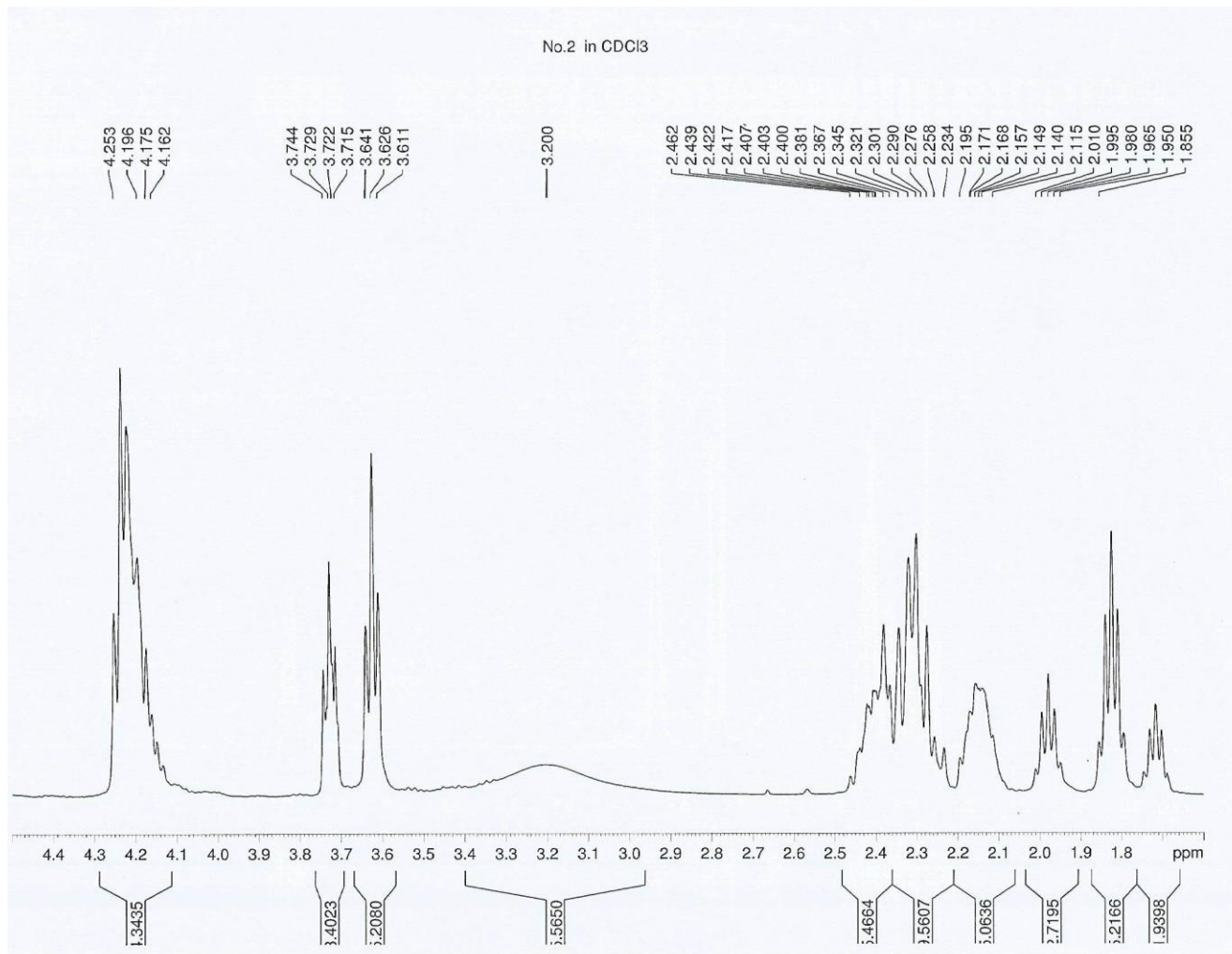
รูปที่ ข 92 แสดงภาพขยาย ^1H NMR สเปกตรัมของ PGG3 ช่วง 1.5-5.5 ppm



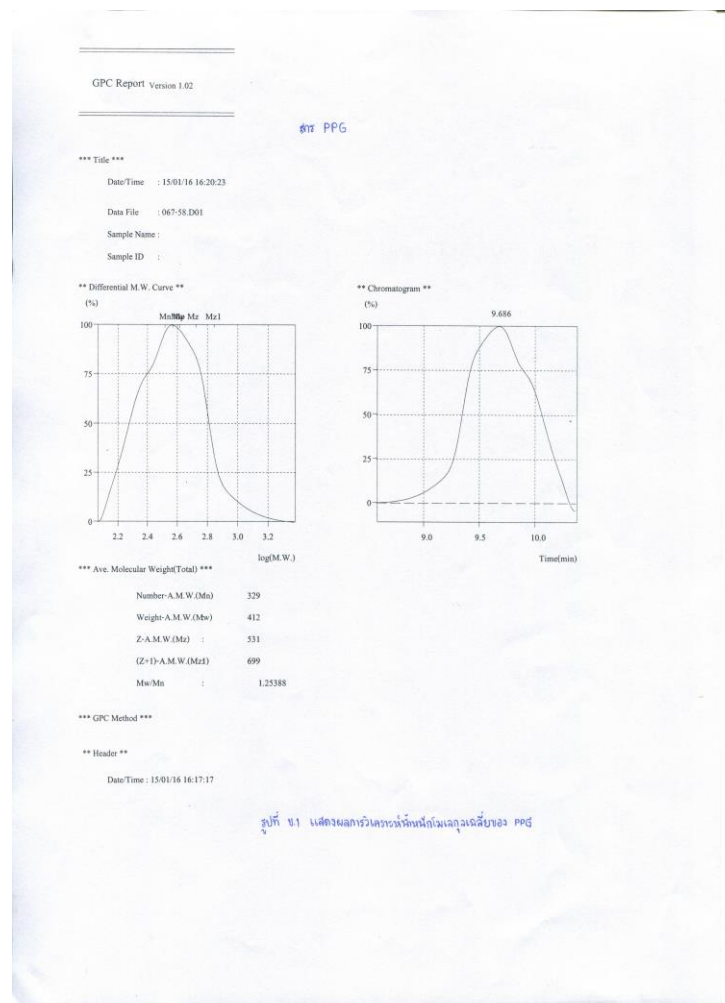
รูปที่ ข 93 แสดงภาพขยาย ^1H NMR สเปกตรัมของ PGG3 ช่วง 6.7-8.3 ppm



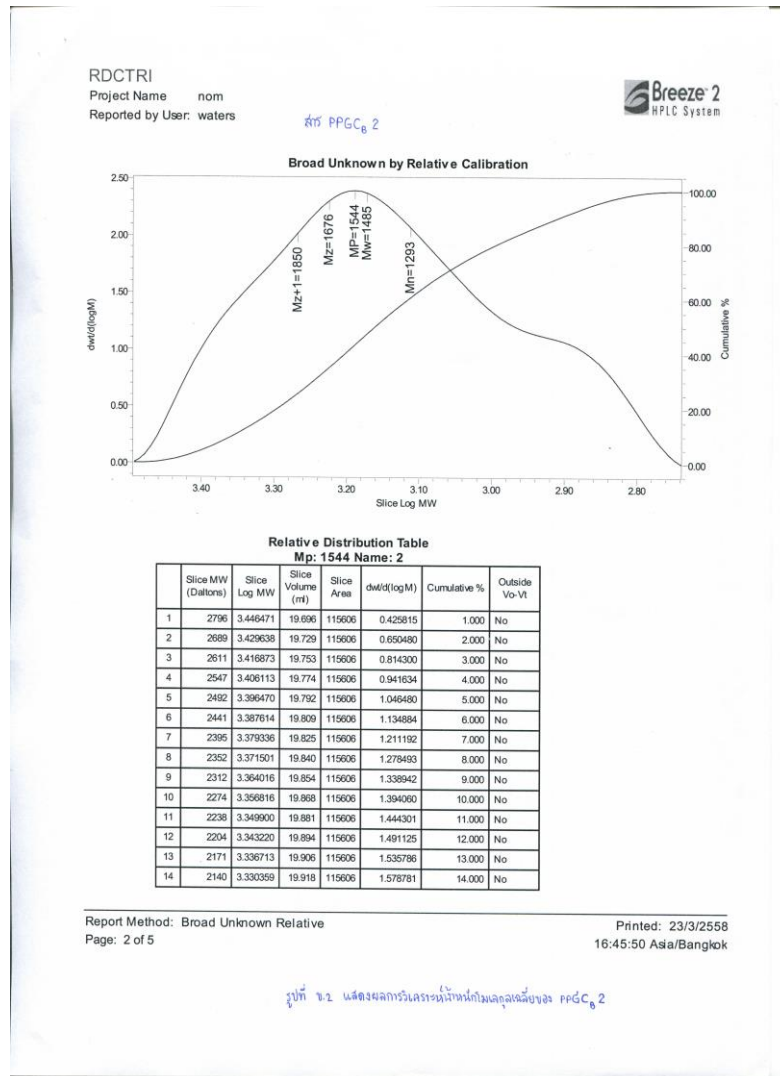
รูปที่ ข 94 แสดง ^1H NMR สเปกตรัมของ PPG



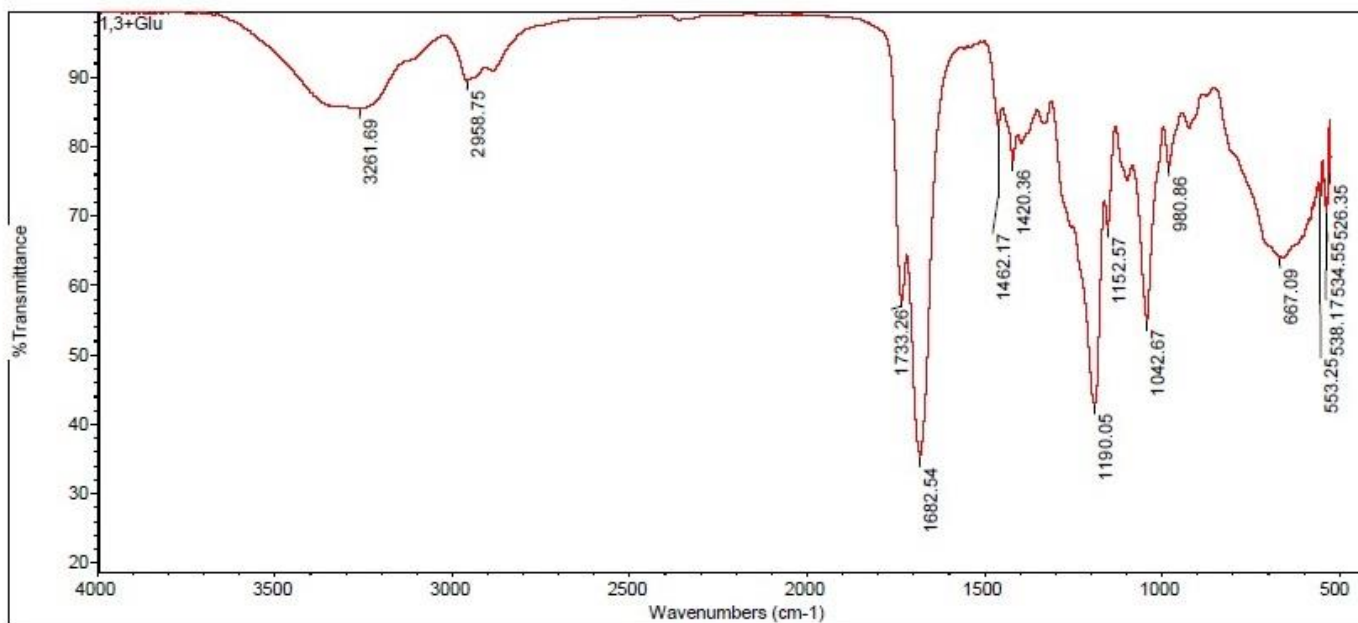
รูปที่ ข 95 แสดงภาพขยาย ^1H NMR สเปกตรัมของ PPG ช่วง 1.8-4.4 ppm



รูปที่ ข 96 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PPG



รูปที่ ข 97 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PPGC₈2



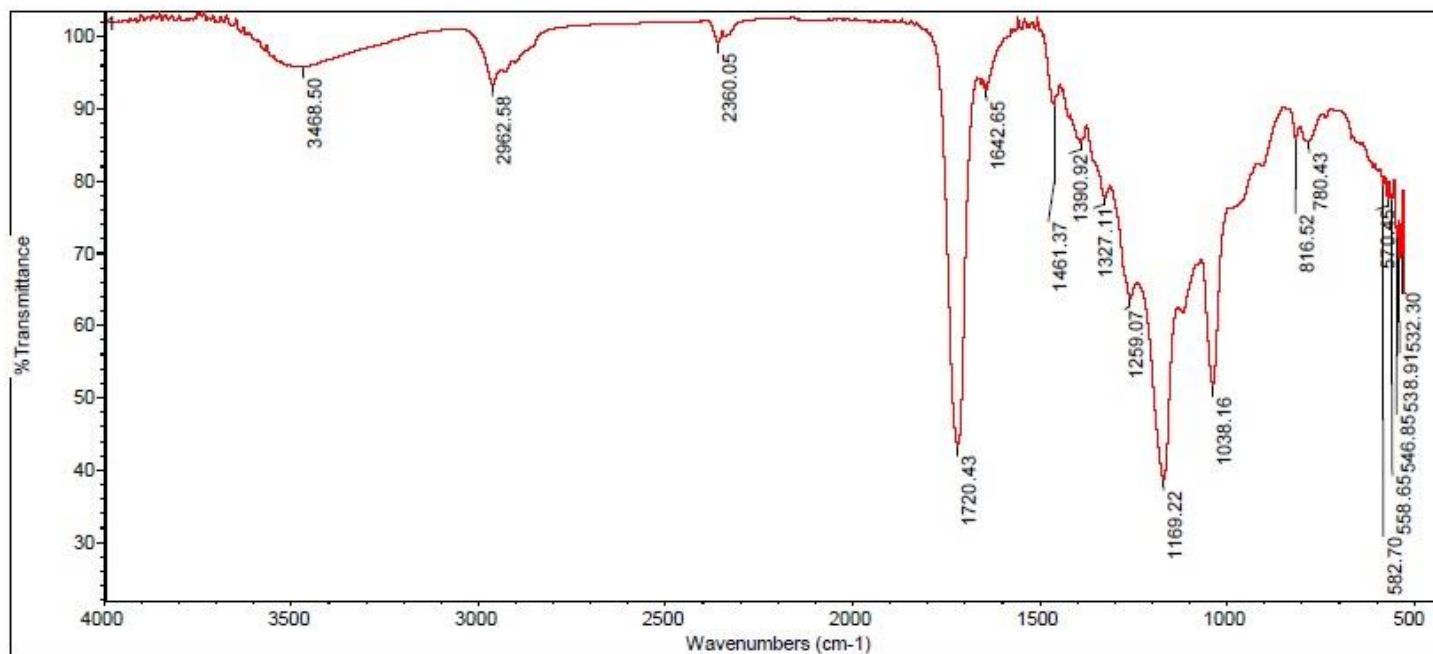
Wed Mar 11 10:55:18 2015 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: 1,3+Glu
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 98.983
 Sensitivity: 50
 Peak list:

Position:	526.35	Intensity:	75.904
Position:	534.55	Intensity:	70.133
Position:	538.17	Intensity:	70.442
Position:	553.25	Intensity:	72.675
Position:	667.09	Intensity:	63.899
Position:	980.86	Intensity:	77.180
Position:	1042.67	Intensity:	54.998

รูปที่ ข 98 FT-IR สเปกตรัมของ PPG



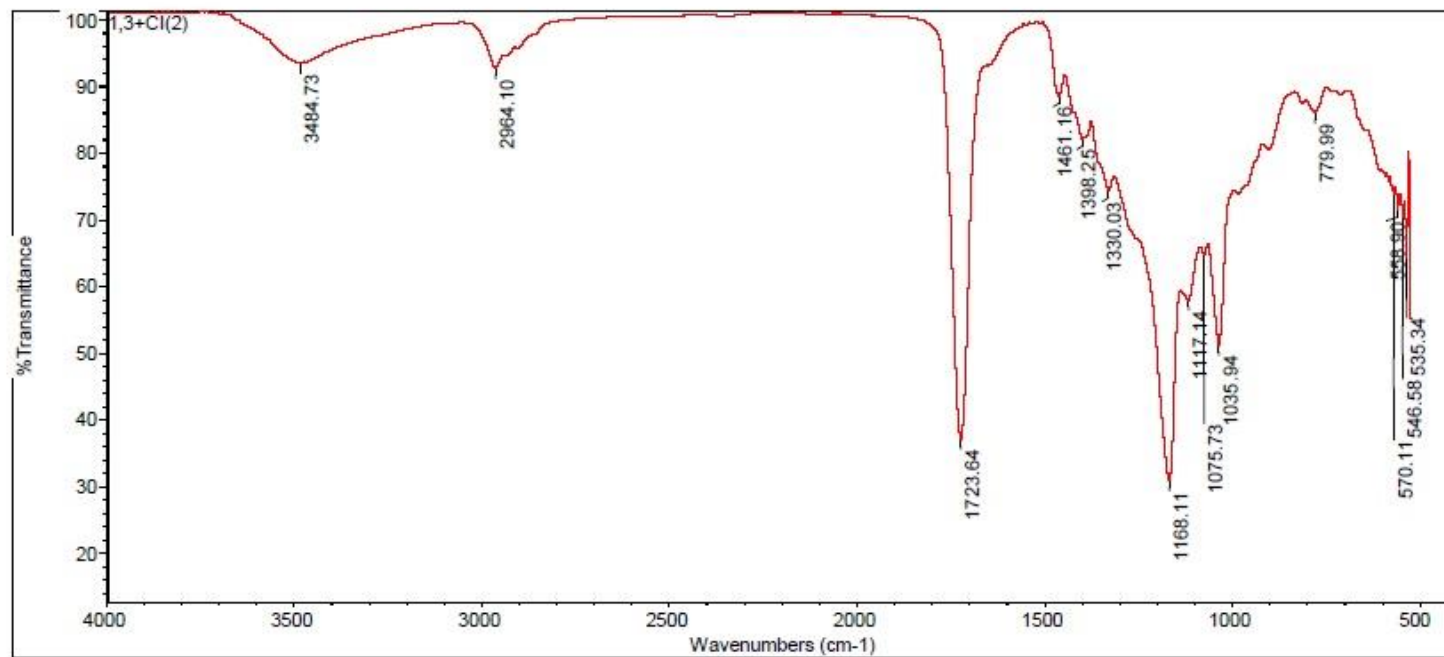
Tue Feb 03 15:02:55 2015 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: 1
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 100.635
 Sensitivity: 65
 Peak list:

Position:	Intensity:
532.30	69.660
538.91	69.134
546.85	72.184
558.65	77.387
570.45	77.495
582.70	79.431
780.43	85.480

รูปที่ ข 99 FT-IR สเปกตรัมของ PPC1



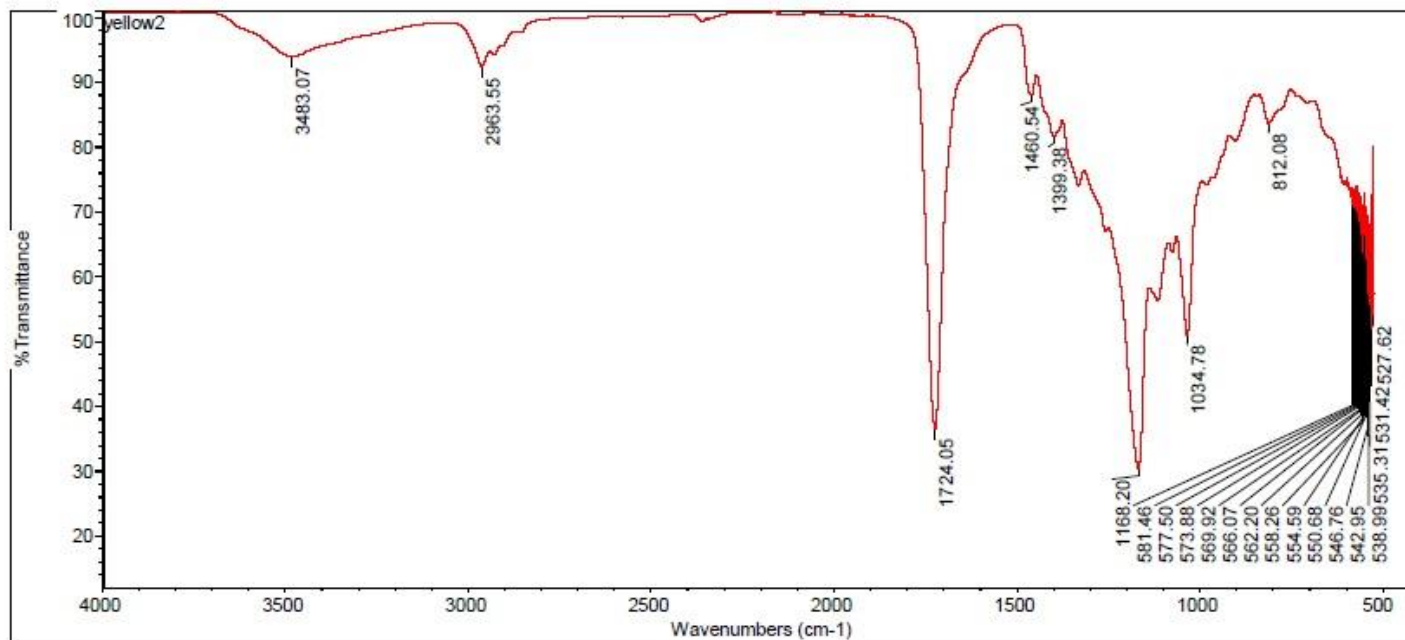
Tue Feb 03 14:33:55 2015 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: 1,3+Cl(2)
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 98.244
 Sensitivity: 65
 Peak list:

Position	Intensity
535.34	63.629
546.58	70.151
558.90	71.402
570.11	73.899
779.99	86.080
1035.94	51.182
1075.73	64.660

รูปที่ ข 100 FT-IR สเปกตรัมของ PPC2



Wed Apr 22 17:01:24 2015 (GMT+07:00)

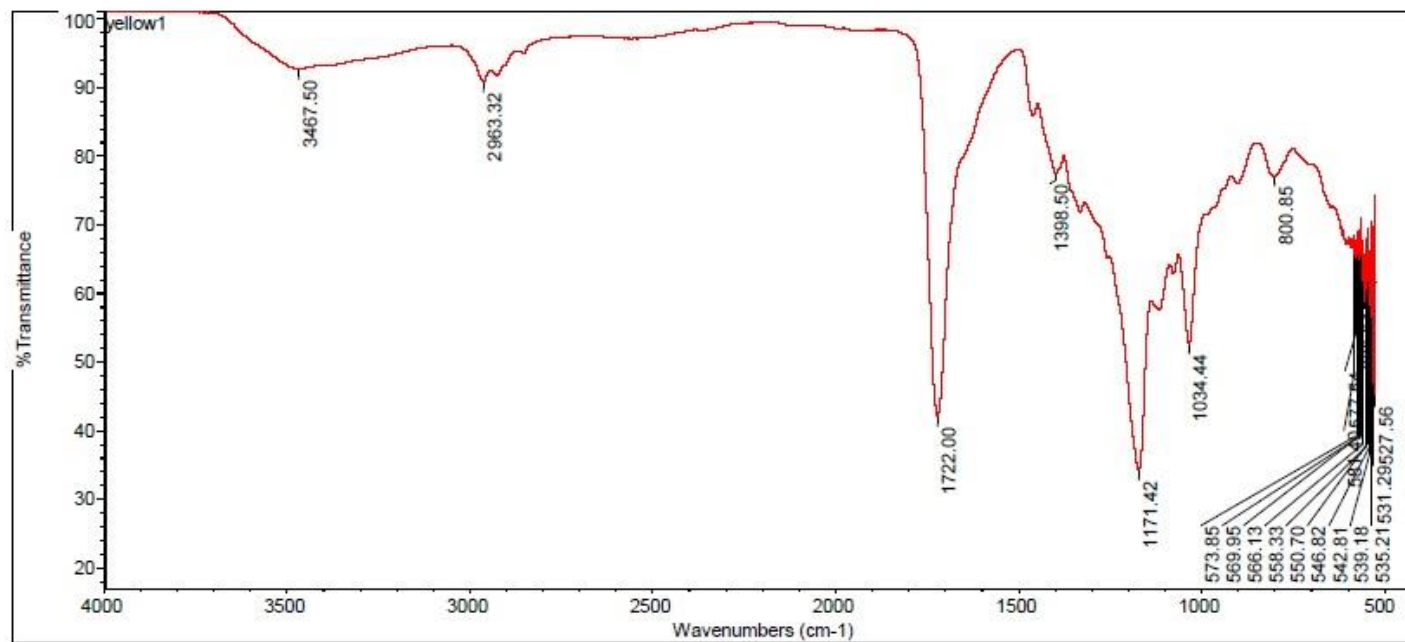
FIND PEAKS:

Spectrum: yellow2
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 98.053
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	Intensity:
527.62	53.347
531.42	50.399
535.31	53.607
538.99	56.772
542.95	59.255
546.76	64.889
550.68	65.700

รูปที่ ข 101 FT-IR สเปกตรัมของ PPC3



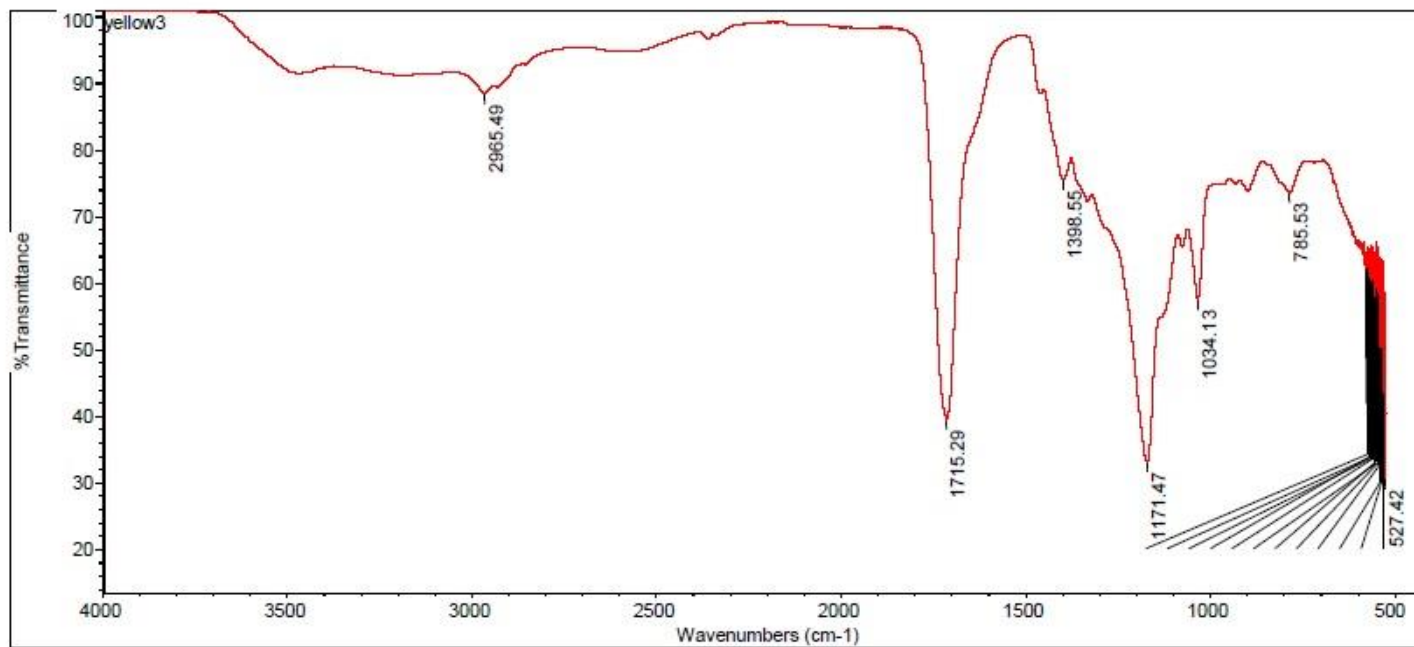
Wed Apr 22 17:04:49 2015 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: yellow1
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 98.704
 Sensitivity: 50
 Peak list:

Position:	527.56	Intensity:	44.658
Position:	531.29	Intensity:	44.931
Position:	535.21	Intensity:	53.840
Position:	539.18	Intensity:	57.445
Position:	542.81	Intensity:	59.439
Position:	546.82	Intensity:	60.927
Position:	550.70	Intensity:	59.848

รูปที่ ข 102 FT-IR สเปกตรัมของ PPC4



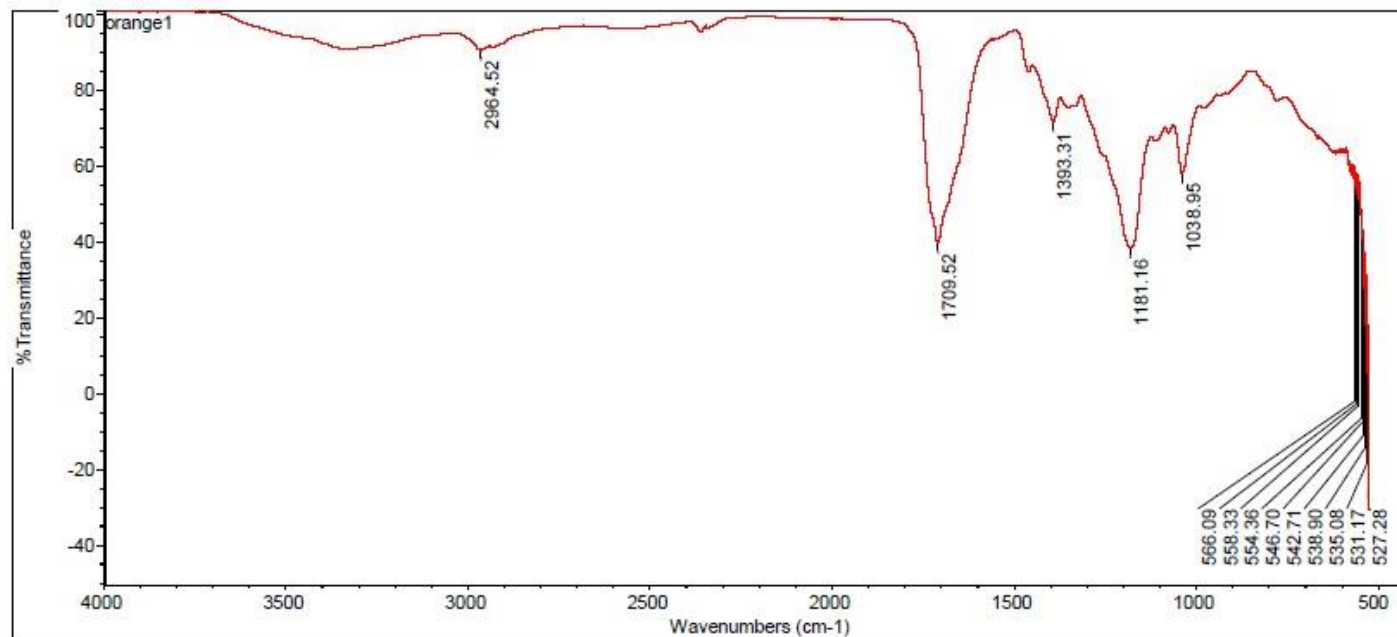
Wed Apr 22 17:04:17 2015 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: yellow3
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 98.708
 Sensitivity: 50
 Peak list:

Position	Intensity
527.42	30.579
531.32	41.827
535.16	48.193
539.05	49.630
542.89	57.031
546.73	57.320
550.76	58.512

รูปที่ ข 103 FT-IR สเปกตรัมของ PPC5



Wed Apr 22 17:02:32 2015 (GMT+07:00)

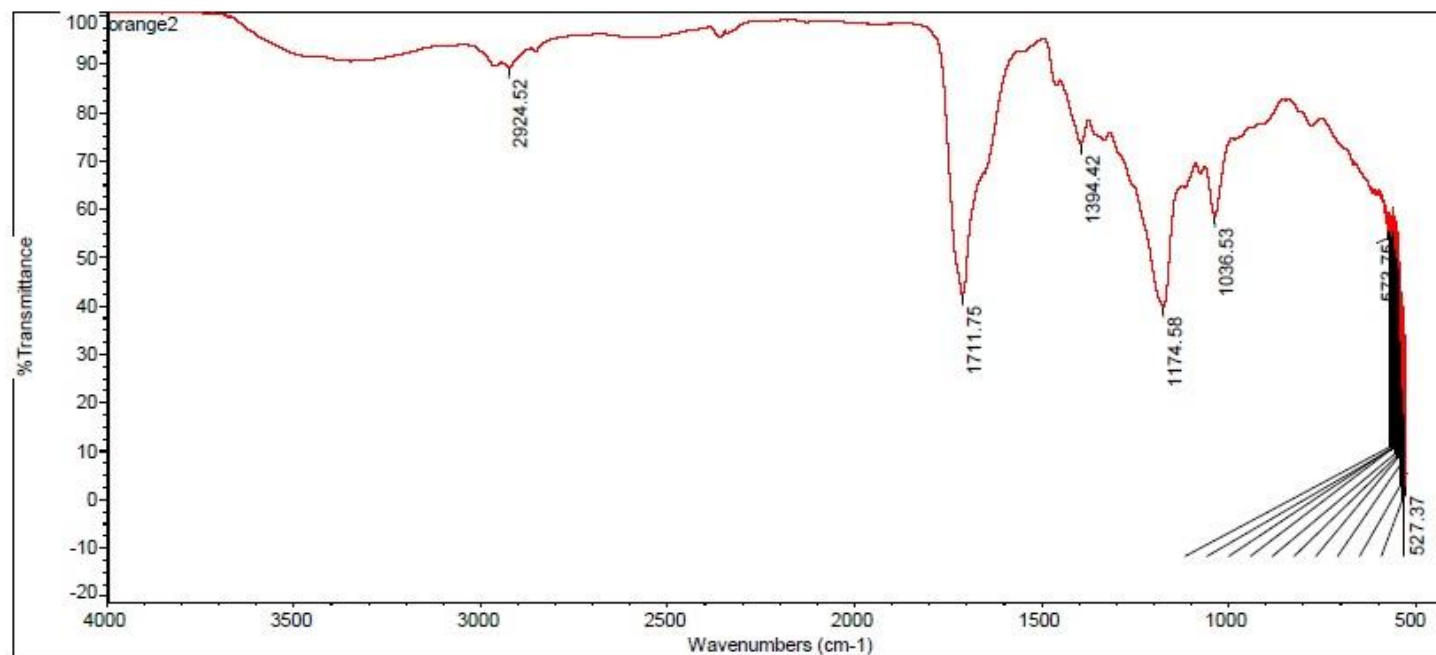
FIND PEAKS:

Spectrum: orange1
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 98.957
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	527.28	Intensity:	-15.281
Position:	531.17	Intensity:	2.409
Position:	535.08	Intensity:	15.951
Position:	538.90	Intensity:	27.612
Position:	542.71	Intensity:	37.530
Position:	546.70	Intensity:	39.593
Position:	554.36	Intensity:	50.911

รูปที่ ข 104 FT-IR สเปกตรัมของ PPGC_R1



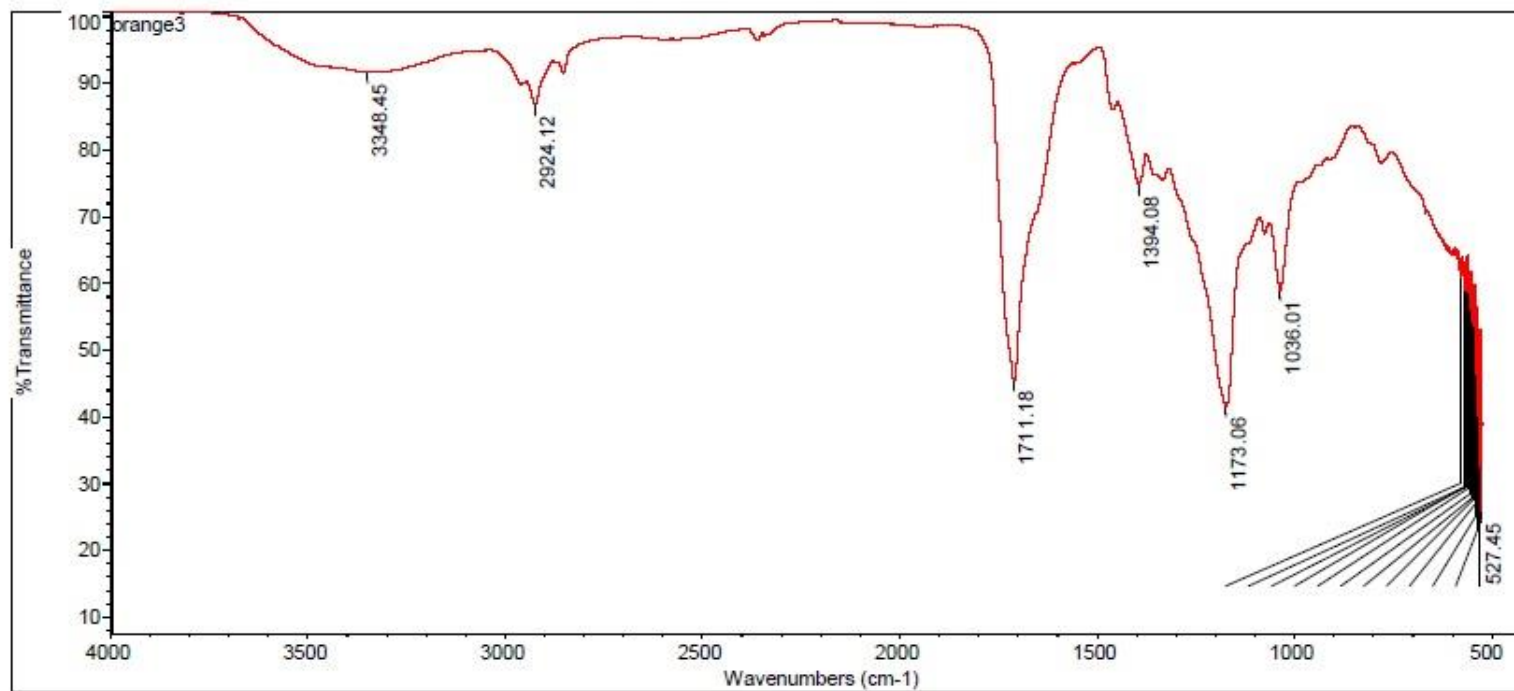
Wed Apr 22 17:03:46 2015 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: orange2
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 100.318
 Sensitivity: 50
 Peak list:

Position	Intensity
527.37	2.613
531.26	15.511
535.12	20.418
538.93	32.126
542.73	43.313
546.67	47.844
550.63	49.407

รูปที่ ข 105 FT-IR สเปกตรัมของ PPGC_R2



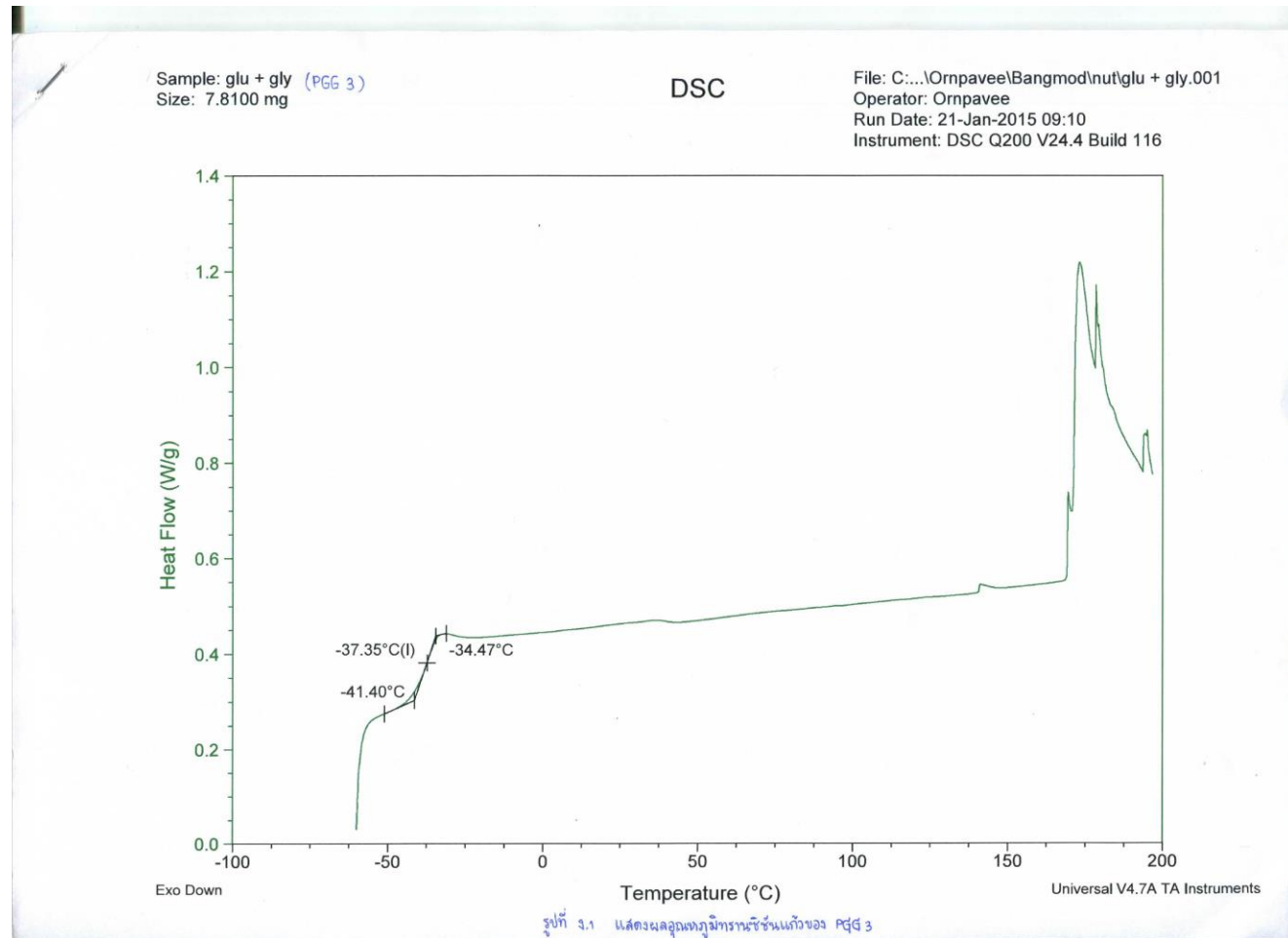
Wed Apr 22 17:05:21 2015 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

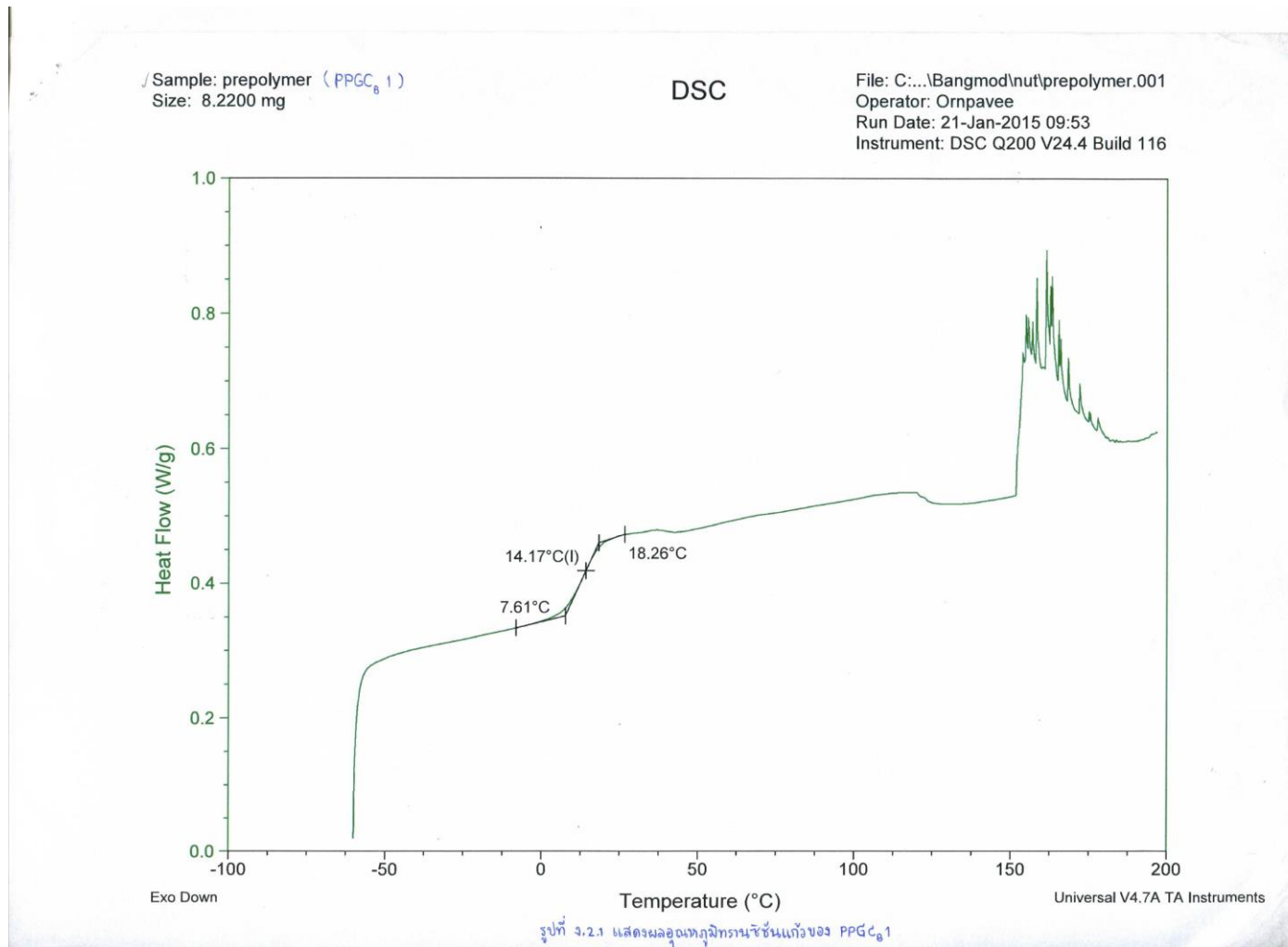
Spectrum: orange3
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 97.028
 Sensitivity: 50
 Peak list:

Position:	527.45	Intensity:	25.746
Position:	531.32	Intensity:	30.777
Position:	535.11	Intensity:	38.097
Position:	538.94	Intensity:	45.890
Position:	542.93	Intensity:	50.821
Position:	546.64	Intensity:	52.479
Position:	550.64	Intensity:	53.414

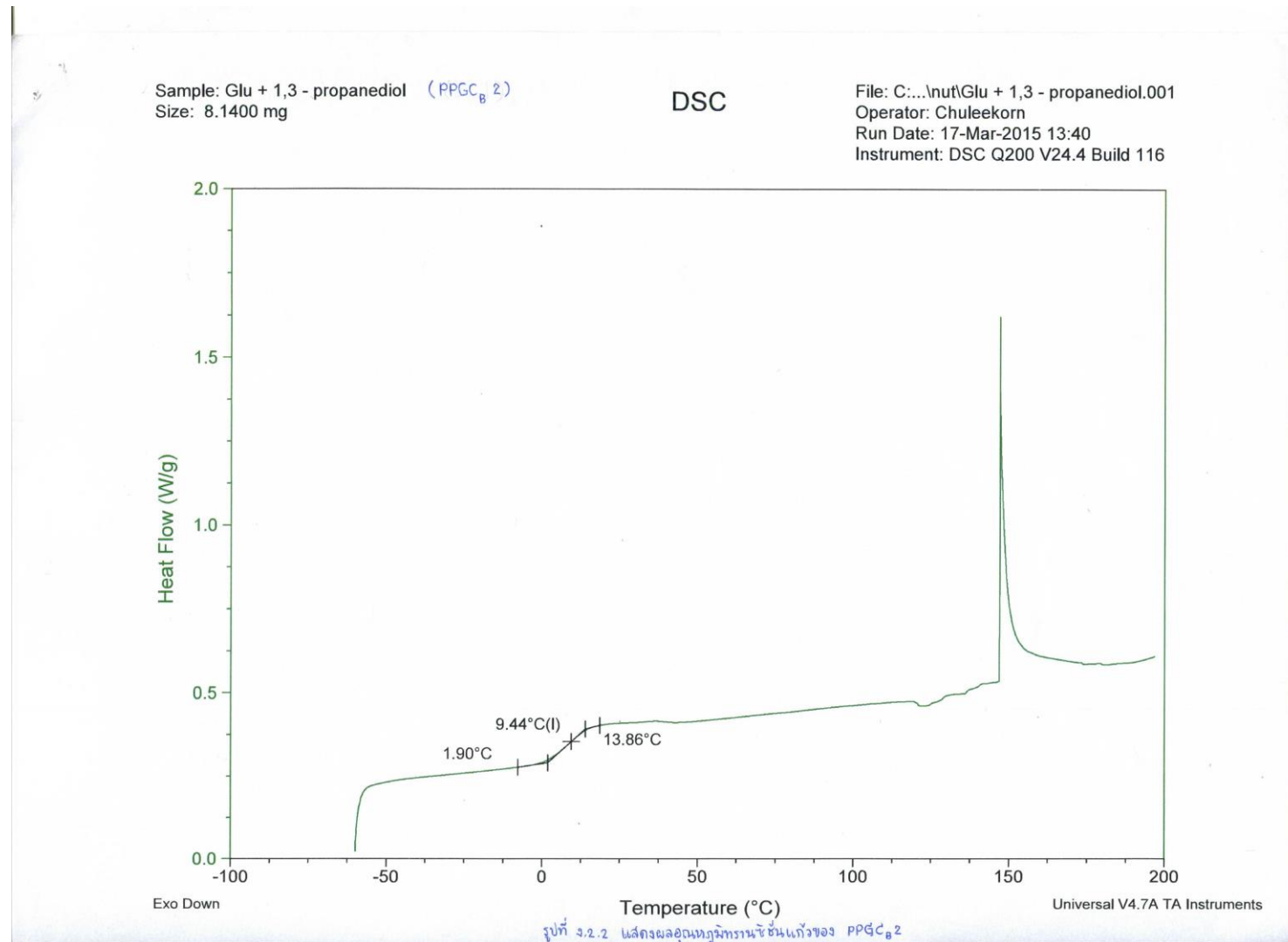
รูปที่ ข 106 FT-IR สเปกตรัมของ PPGC_{R3}



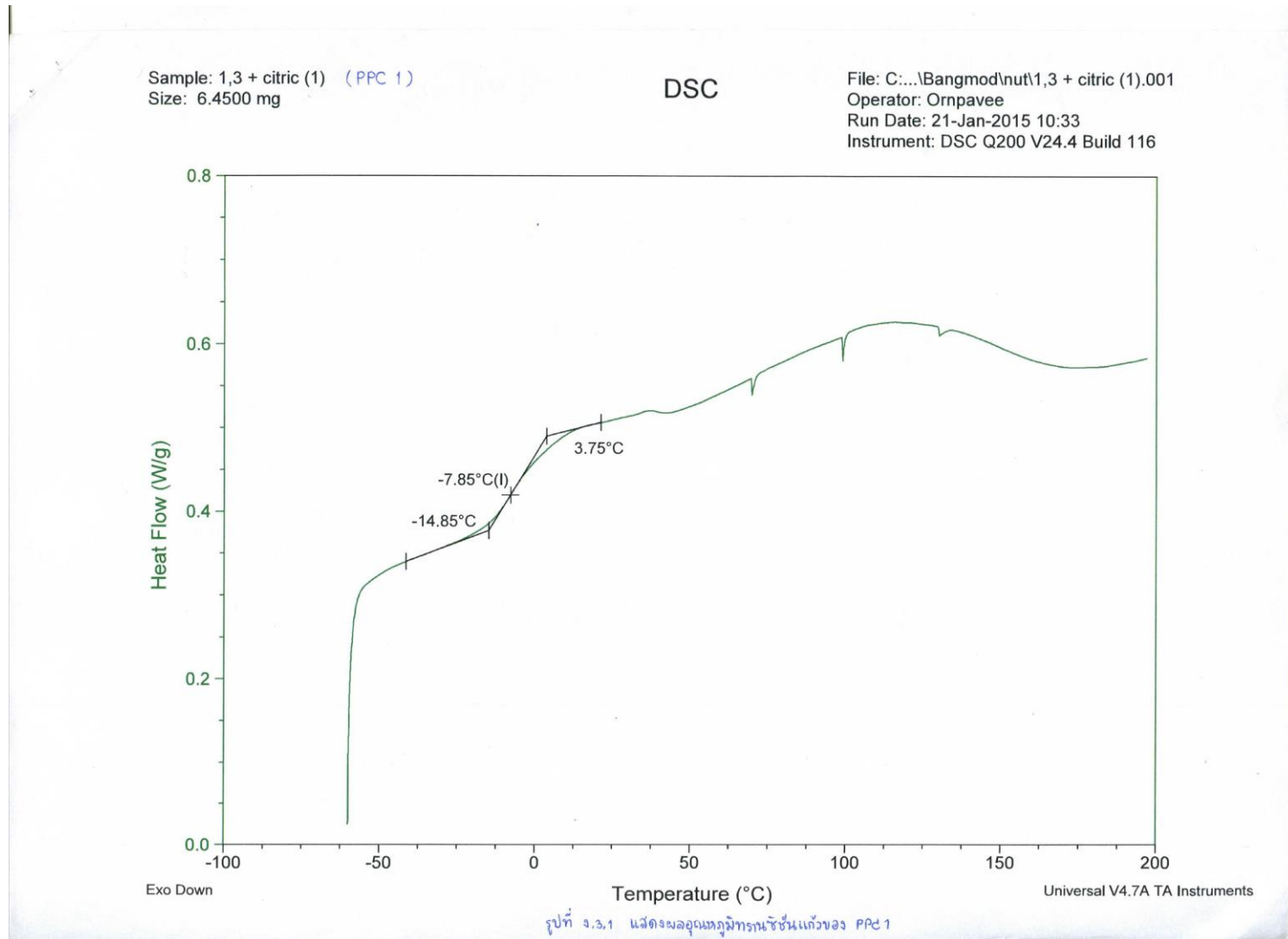
รูปที่ ข 107 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PGG3



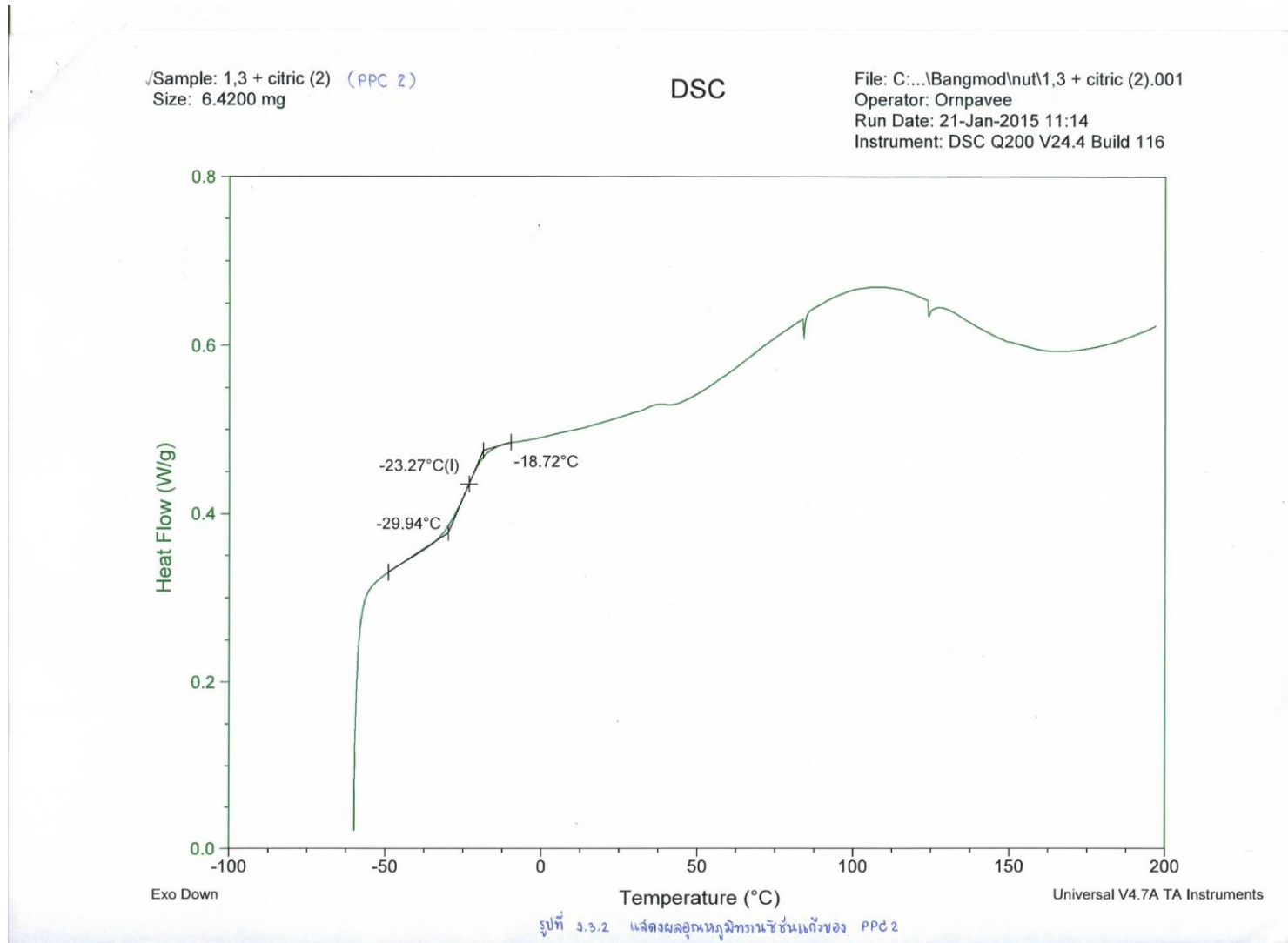
รูปที่ ข 108 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPGC_B 1



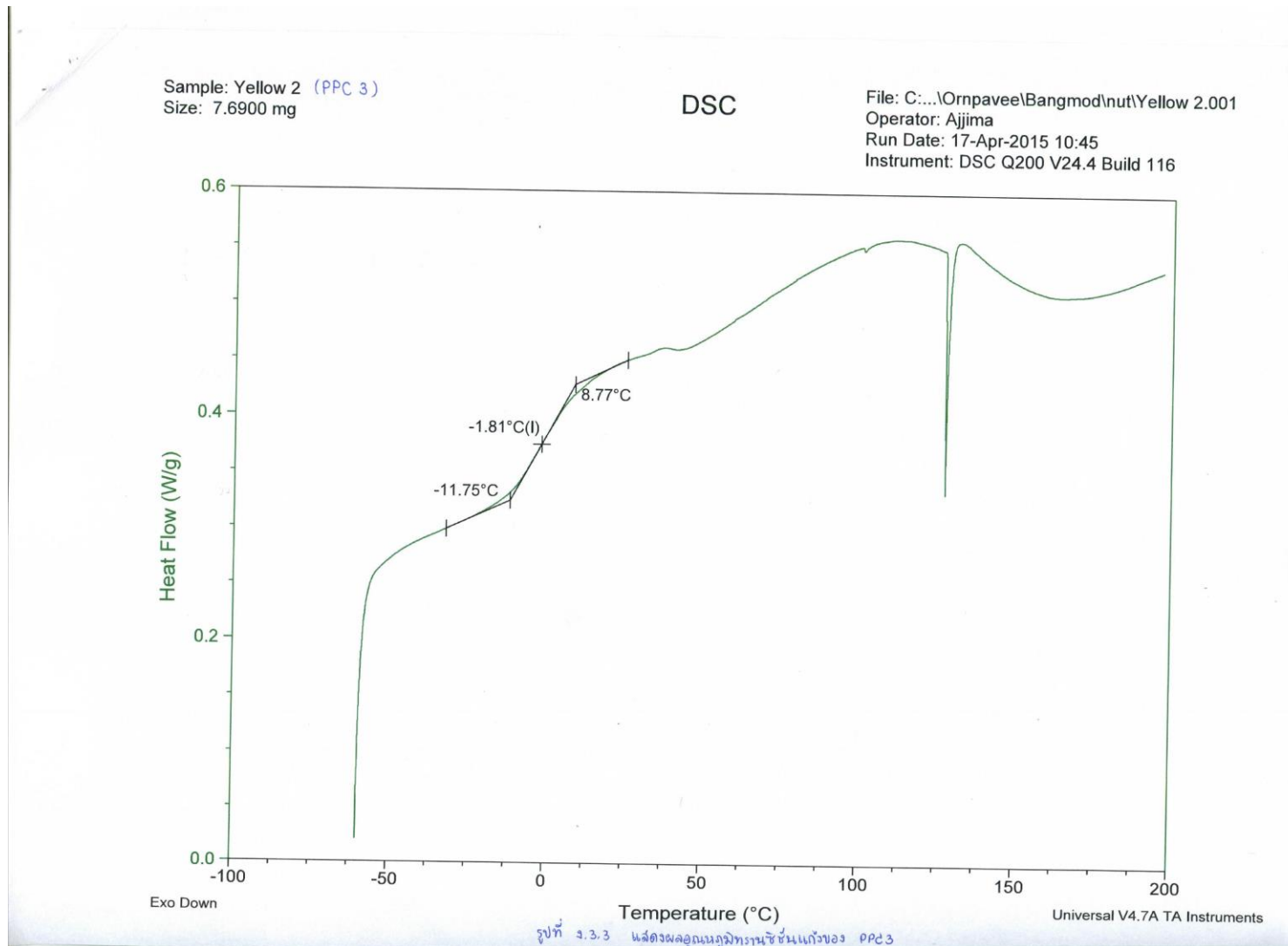
รูปที่ ข 109 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPGC_B2



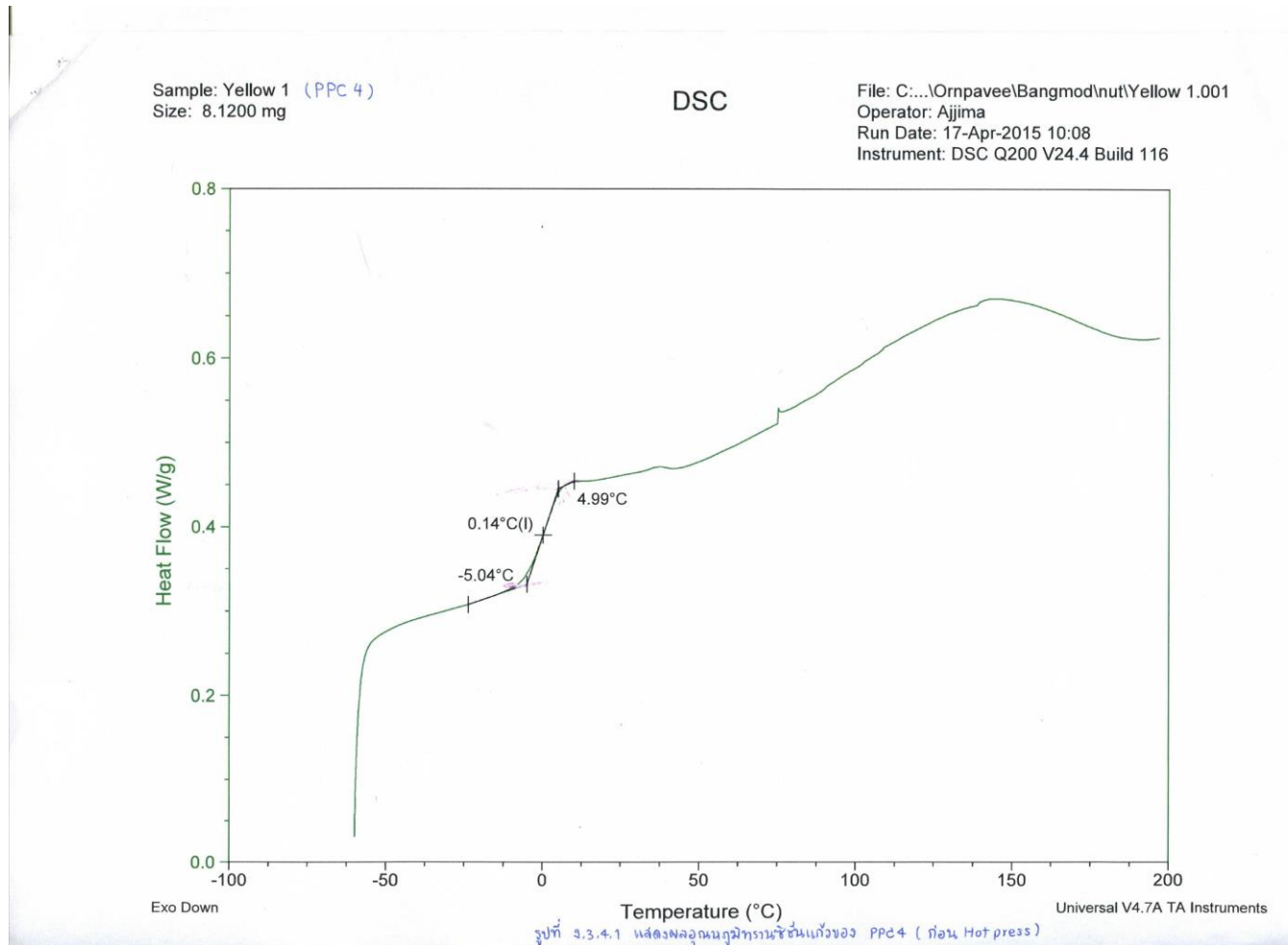
รูปที่ ข 110 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPC1



รูปที่ ข 111 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPC2



รูปที่ ข 112 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPC3

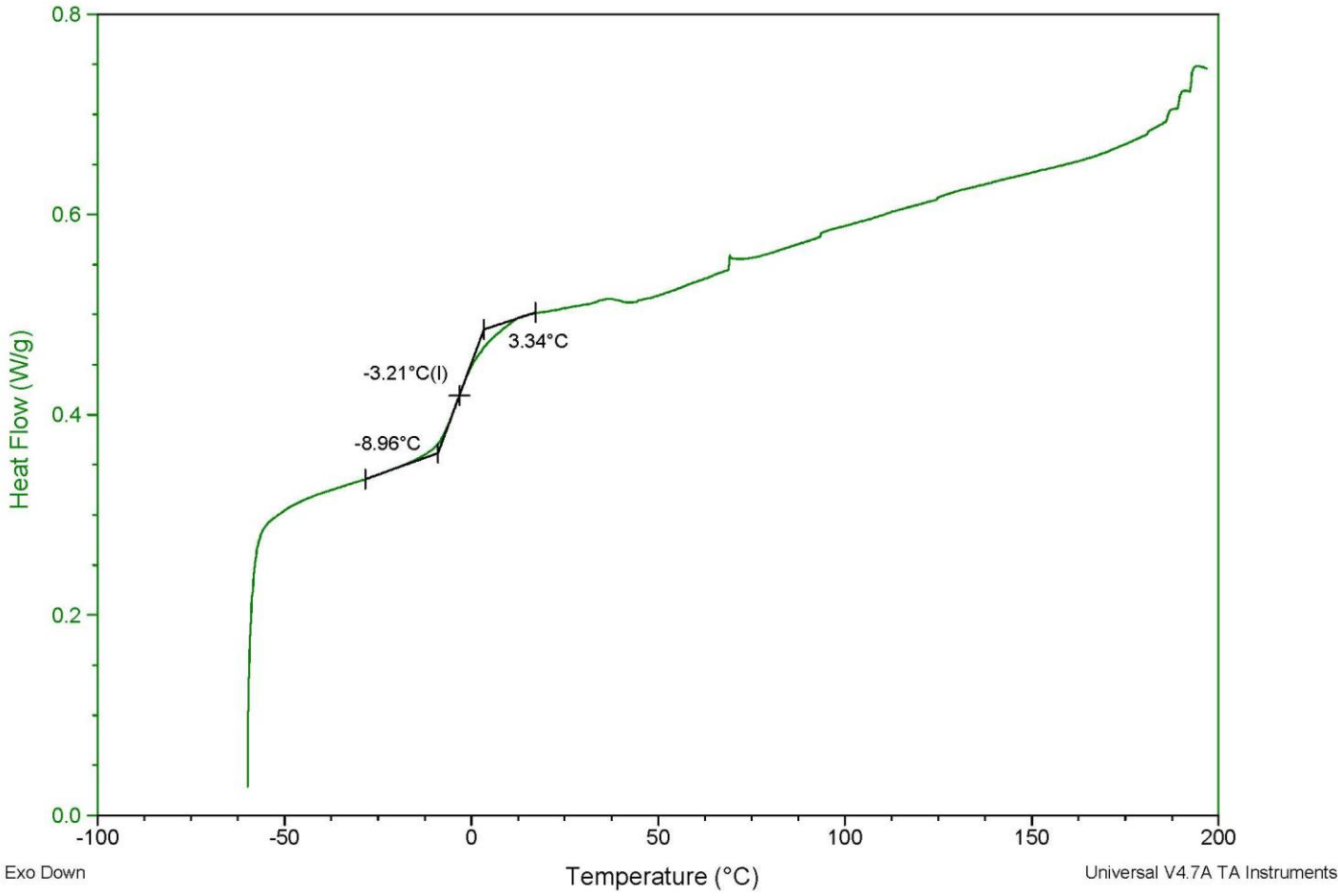


รูปที่ ข 113 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPC4 (ก่อน hot press)

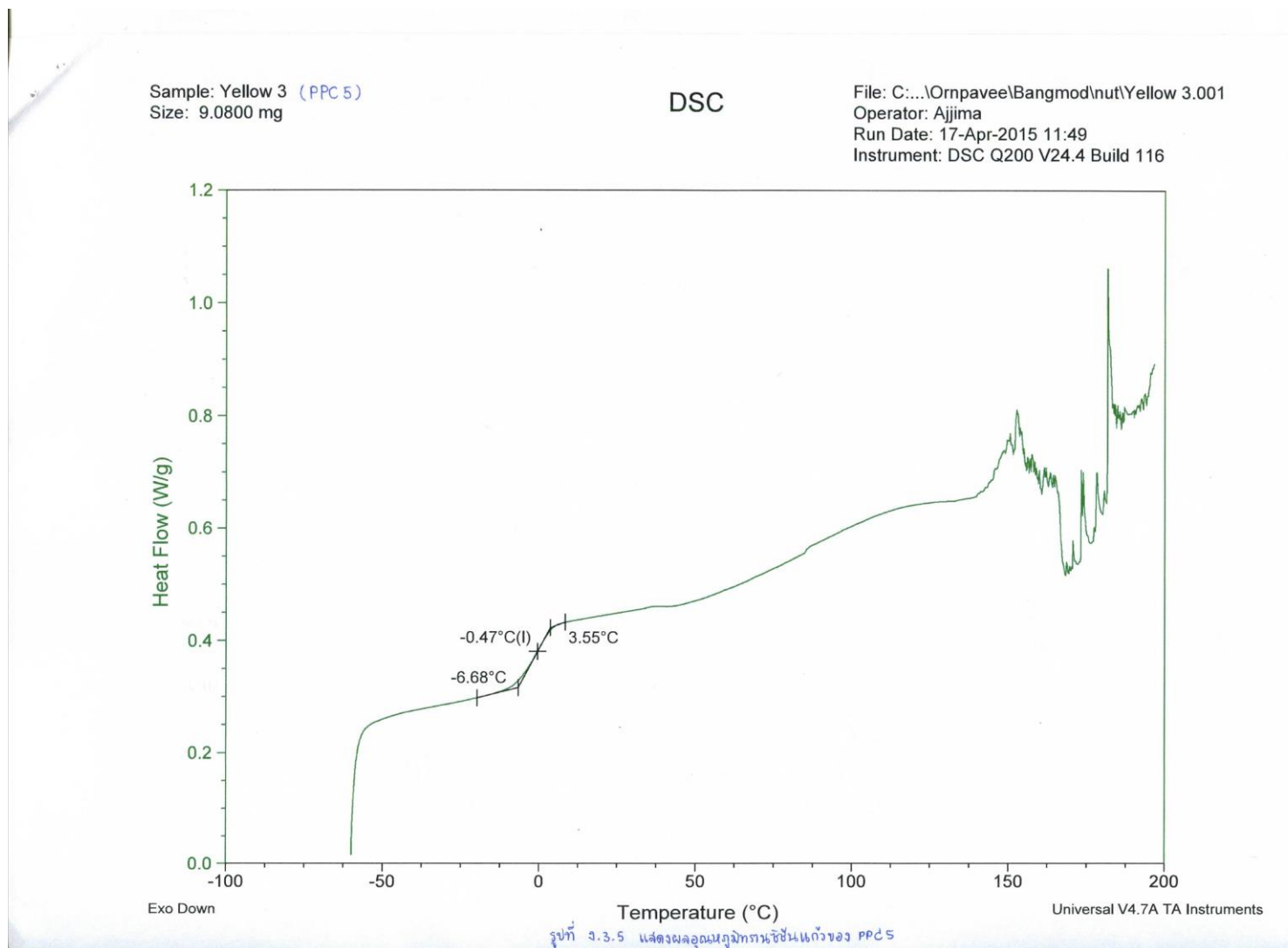
Sample: Yellow 1 hot
Size: 6.5100 mg

DSC

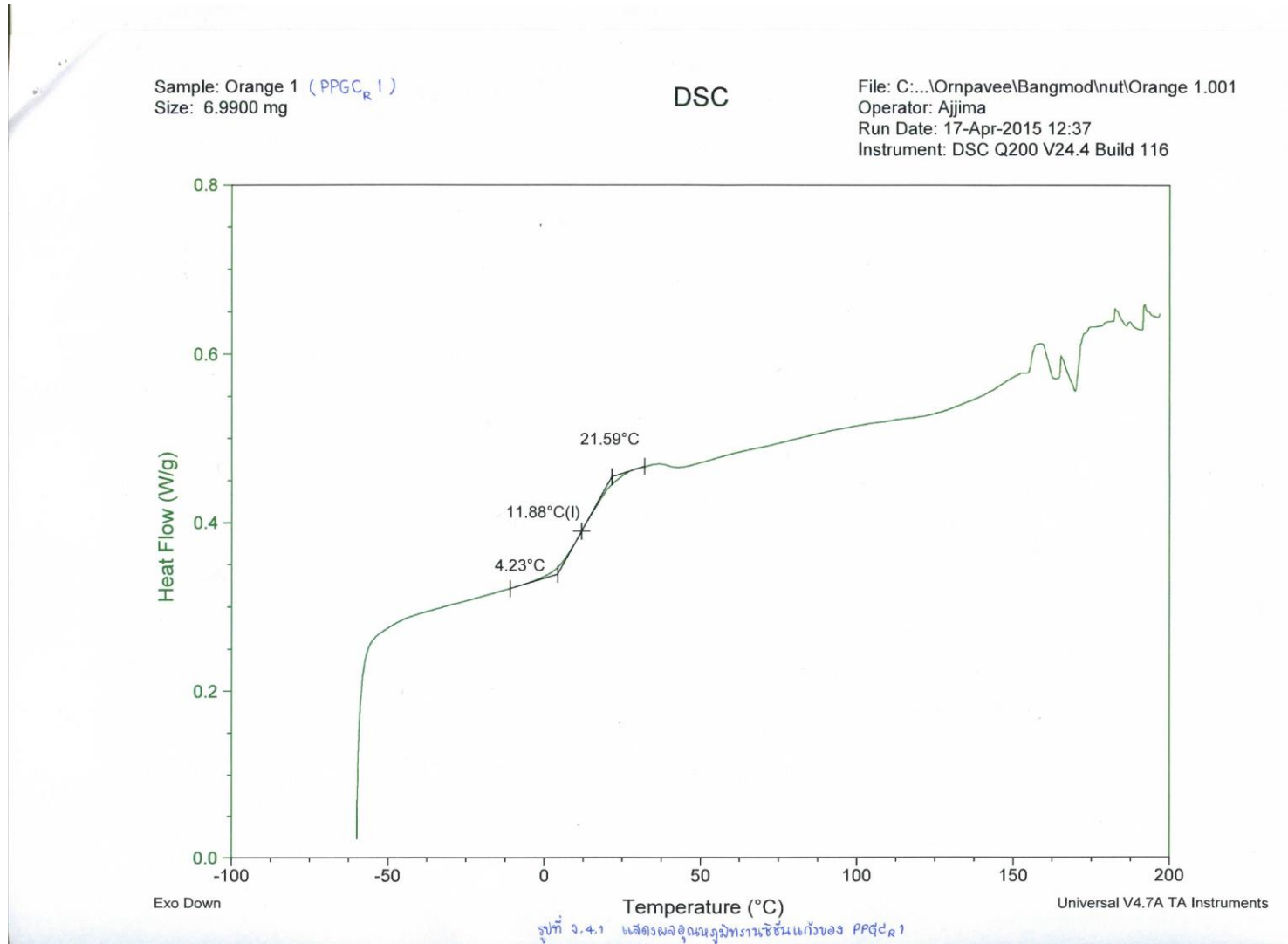
File: C:\...\Bangmod\nut\Yellow 1 hot.001
Operator: Ajjima
Run Date: 23-Apr-2015 10:49
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116



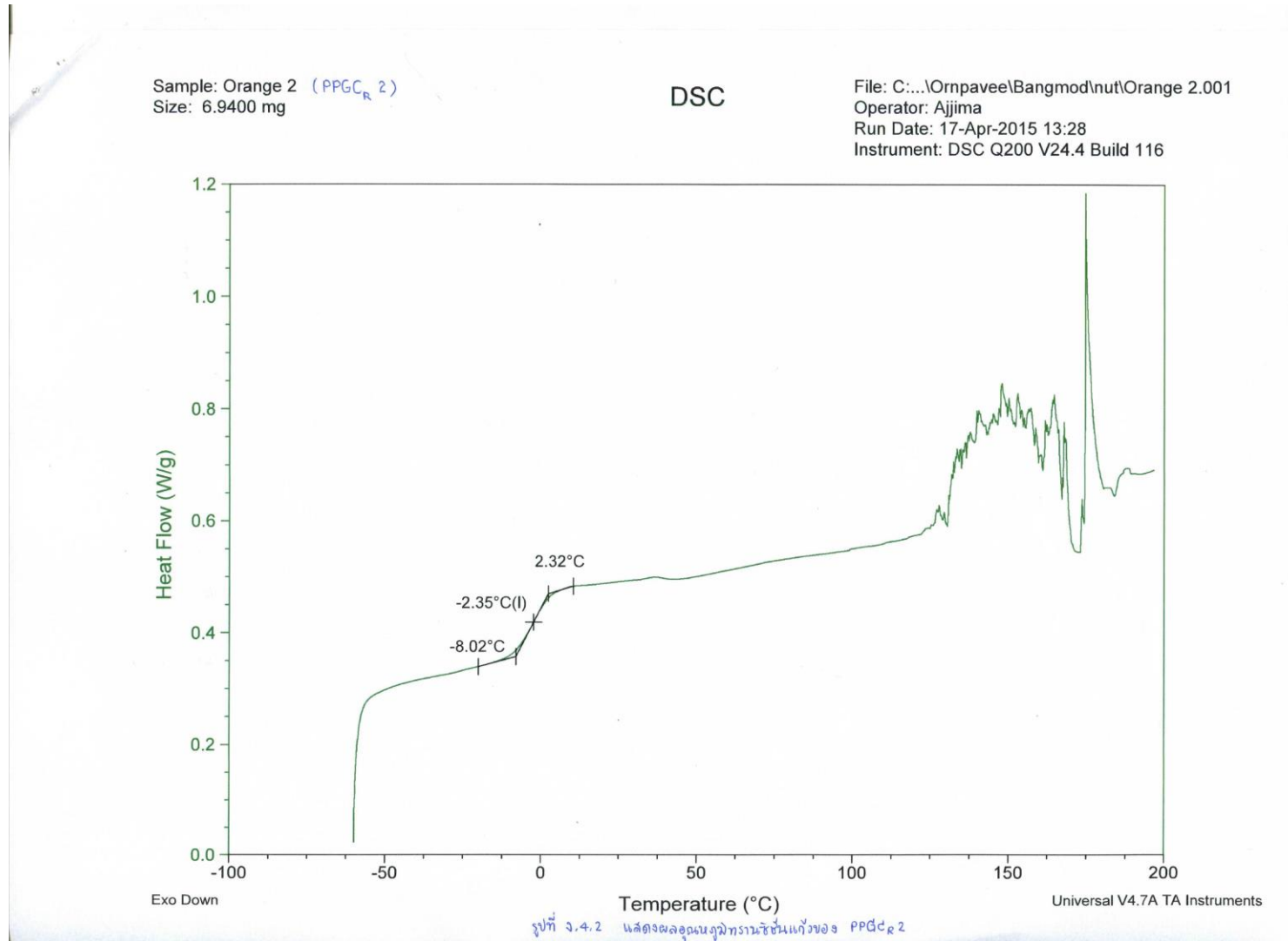
รูปที่ ข 114 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPC4 (หลัง hot press)



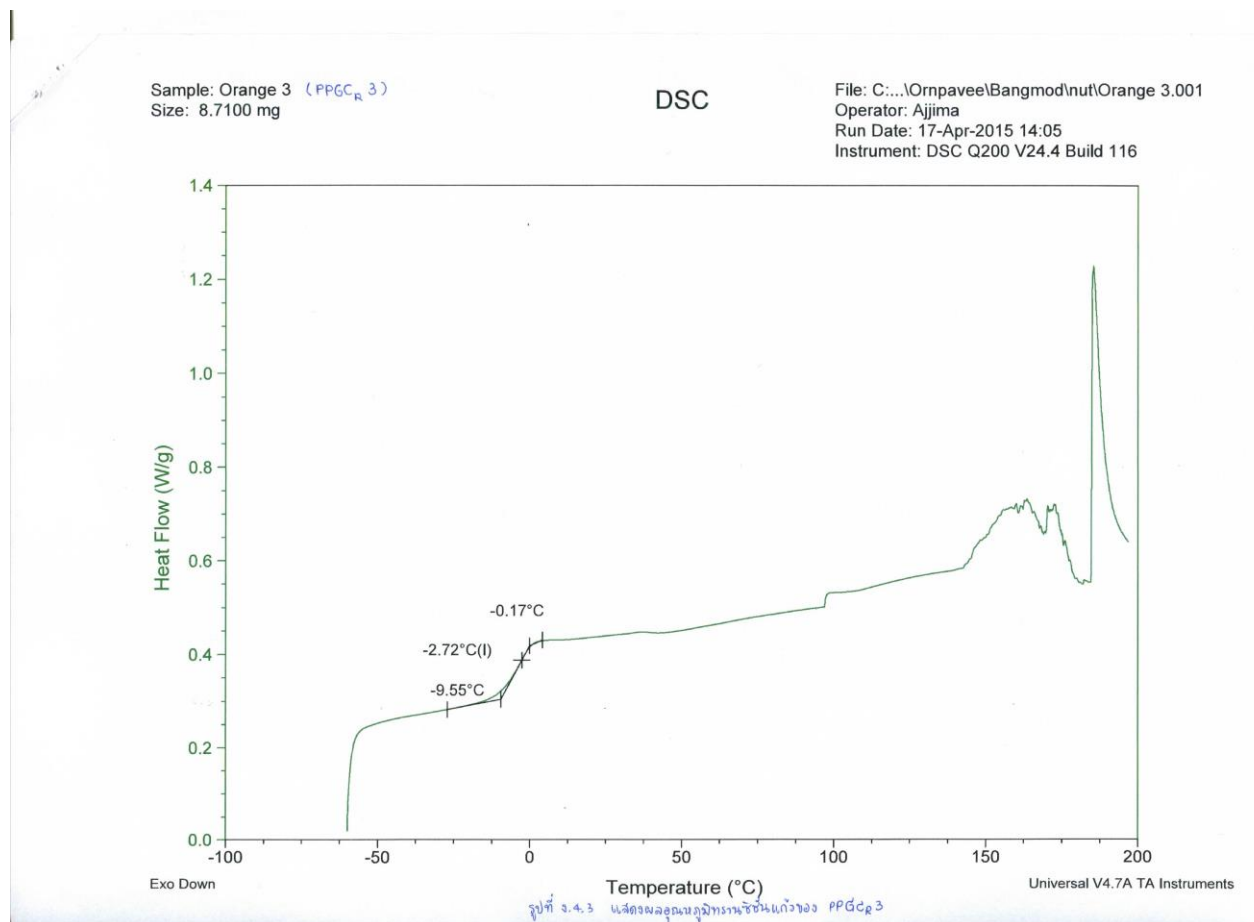
รูปที่ ข 115 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPC5



รูปที่ ข 116 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPGC_R1



รูปที่ ข 117 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPGC_{R2}



รูปที่ ข 118 แสดงผลอุณหภูมิทรานซิชันแก้วของ PPGC_{R3}



รายงานผลการวิเคราะห์

ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ดินพืชและวัสดุเกษตร ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยและเรือนปลูกพืชทดลอง
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน จังหวัดนครปฐม โทร. 0 3428 1092 ต่อ 481,464,458

รายงานเลขที่ SF2557/387

ชื่อ : คุณพิชชา สิทธิญาณชัย

ที่อยู่ : 122/206 ม. 3 ซ.ประชาอุทิศ 76 ถ.ประชาอุทิศ เขตทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140

วันที่ 29 เดือน มกราคม พ.ศ.2558

Sample Name ชื่อตัวอย่าง	Lab Code รหัสตัวอย่าง	pH(1:1)	ECe (dS/m)	OM ¹ (%)	ปริมาณธาตุอาหารที่เป็นประโยชน์ (mg/kg)			
					P ²	K ³	Ca ³	Mg ³
ดิน ชื่อมาจากสวนจตุจักร	57-12-22-57	7.55	2.24	2.26	38.19	226.91	10,844.67	811.67
ผู้วิเคราะห์		สุรินทร์	ขวัญ	สุรินทร์	ขวัญ	วรรณจิต สมปอง		

เทียบกับ น้ำหนักตากแห้ง

1 = Walkley and Black 2 = Bray II extraction, Spectroscopy 3 = NH₄OAc extraction, Atomic spectroscopy

(นายธนภัทร ปลื้มพวง)

ผู้ตรวจสอบผล

หมายเหตุ : ผลการวิเคราะห์นี้ใช้ได้เฉพาะตัวอย่างที่ส่งมาและตัวอย่างนี้จะเก็บรักษาไว้ภายใน 3 เดือนเท่านั้น



(นางจันทร์จรัส วีรสาร)

หัวหน้าห้องปฏิบัติการ

รูปที่ ๑.1 แสดงผลการวิเคราะห์ดิน.

รูปที่ ข 119 แสดงผลการวิเคราะห์ดิน