

รายงานวิจัย

โครงการวิจัยพอลิเมอร์ผสมจากวัสดุทดแทนได้

(การเตรียมสารช่วยผสมพอลิแล็กติกแอซิด-g-มาเลอิกแอนไฮไดรด์)
(Preparation of Polylactic Acid-g-Maleic Anhydride Compatibilizer)

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะผู้วิจัย

รศ. ดร. กาวี ศรีภูถกกิจ

รศ. ดร. ประณัฐ โพธิยะราช

รศ. ดร. ดวงดาว อัจจงค์

31 ส.ค. 2554

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ภายใต้โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัย
เชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูงที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่เอื้อเฟื้อสถานที่สำหรับทำการวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้
ด้วยดี

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิแล็กติกแอซิด (Maleic anhydride grafted Poly(lactic acid), MAH-g-PLA) โดยการทำปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีดเกลียวคู่ (Twin screw extruder) ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide) ซึ่งเป็นสารริเริ่ม (Initiator) และ ปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาการกราฟท์ จากการสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิแล็กติกแอซิด โดยเทคนิคแบบหลอมเหลว ปฏิกิริยาการกราฟท์สามารถยืนยันได้จาก FTIR และ NMR ผลจาก FTIR พบว่าปรากฏพีค (Peak) ที่ตำแหน่ง $1,759\text{ cm}^{-1}$ และ $3,300 - 3,600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคของหมู่คาร์บอนิลในหมู่เอสเทอร์และพีคการสั่นแบบ stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ในหมู่คาร์บอกซิลิก ผลการวิเคราะห์จาก NMR ซึ่งปรากฏค่าเคมีลิตซ์ (Chemical shift) ที่ประมาณ 3.9 และ 4.7 ppm ซึ่งเป็นค่าเคมีลิตซ์ของหมู่เมทิลีนในมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นมา จากการหาค่าของกรดโดยการไทเทรตแบบย้อนกลับพบว่าได้ปริมาณการกราฟท์ที่ 1.6% และ 3.29% เมื่อใช้ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ 2.5% และ 5% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณการกราฟท์ และจากการวิเคราะห์ผลโดย GPC พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กติกแอซิดลดลงเนื่องมาจากปฏิกิริยาการตัดขาดของสายโซ่ หรือการเสื่อมสลาย (Degradation) ของสายโซ่ที่เรียกว่า β -Scission

Abstract

The synthesis of maleic anhydride grafted poly(lactic acid) (MAH-g-PLA) was successfully achieved by reactive extrusion using a twin screw extruder. The effects of initiator (dicumyl peroxide) and maleic anhydride contents on grafting efficiency were investigated. By reactive extrusion method, grafting reaction was achieved after confirming by FTIR and NMR. FTIR spectra showed absorption bands at 1,759 cm⁻¹ and 3,300 - 3,600 cm⁻¹, corresponding to carbonyl ester group and OH stretching of pendant carboxylic group. From NMR spectra of grafted PLA, chemical shifts at 3.9 and 4.7 ppm were observed which were responsible for the methylene protons of the maleic anhydride moiety. The quantitative analysis by back titration revealed that the grafting degrees of 1.6 % and 3.29 % were obtained for 2.5 wt% and 5 wt% maleic anhydride, respectively. On the other hand, the amount of dicumyl peroxide had insignificant effect on the degree of grafting when compared to maleic anhydride. However, GPC results showed that the molecular weight of PLA substantially decreased due to the side reaction of β -Scission.

Key words : maleic anhydride grafted poly(lactic acid), dicumyl peroxide, and reactive extrusion

บทที่ 1

บทนำ

Introduction

1.1 มุมเหตุจูงใจ และที่มาของงานวิจัย

เป็นที่ทราบกันทั่วไปว่าพลาสติกสังเคราะห์เป็นสาเหตุหนึ่งของปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมจึงทำให้เกิดการรณรงค์เกี่ยวกับการลดการใช้ผลิตภัณฑ์จากพลาสติกสังเคราะห์อย่างต่อเนื่อง ในปัจจุบันนี้ความสนใจทางด้านพลาสติกชีวภาพจึงมีมากขึ้นทั้งทางด้านงานวิชาการและทางด้านอุตสาหกรรม ทีมผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการนำเสนอโครงการงานวิจัยเกี่ยวกับพอลิแล็กติกแอซิดซึ่งเป็นพลาสติกชีวภาพที่สามารถย่อยสลายได้โดยธรรมชาติ

ดังเป็นที่ทราบกันแพร่หลายว่าพอลิเมอร์ที่จัดเป็นพลาสติกชีวภาพคือพอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic acid) ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นจากสารตั้งต้นที่หาได้จากธรรมชาติทั้งสิ้นเช่น ข้าวโพด อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น มีสมบัติเด่นคือ สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และมีความเป็นพิษต่ำ ปัจจุบันมีผลงานทางด้านวิชาการมากมายได้ศึกษาและให้ความสนใจพอลิเมอร์ชนิดนี้ อีกทั้งยังมีการผลิตพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าออกมาจำหน่าย เช่น พอลิแล็กติกแอซิดที่ผลิตโดย Cargill Dow เป็นต้น การผลิตพอลิแล็กติกแอซิดสามารถทำได้โดยกระบวนการหมักบ่มแป้งด้วยจุลินทรีย์ได้แล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันเป็นพอลิเมอร์ ถึงแม้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสมบัติเชิงกลที่ดี สามารถนำไปใช้งานได้ดีในระดับหนึ่ง แต่อย่างไรก็ตามพอลิแล็กติกแอซิดยังคงมีจุดด้อย คือ มีความแข็งแรงเปราะ จึงไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานบางประเภท เช่น การใช้งานที่ต้องการความยืดหยุ่น เป็นต้น ทีมผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดที่จะปรับปรุงสมบัติที่ยังเป็นข้อด้อยของพอลิแล็กติกแอซิดให้เหมาะสมกับการใช้งานและสามารถนำไปใช้งานได้อย่างแพร่หลายมากขึ้น โดยแนวทางที่สามารถใช้ในการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์มีด้วยกันหลายวิธีรวมทั้ง การทำพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) ซึ่งในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมนั้นจำเป็นต้องอาศัยตัวช่วยผสม (compatibilizer) และตัวช่วยผสมสำหรับนำมาใช้กับพอลิแล็กติกแอซิดก็คือพอลิแล็กติกแอซิดดัดแปร (modified PLA) นั่นเอง ซึ่งในปัจจุบันพอลิแล็กติกแอซิดดัดแปรยังไม่มีจำหน่ายในทาง

การค้าและยังเป็นหัวข้อในความสนใจของนักวิจัยที่ทำงานด้านการพัฒนาพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นทีมผู้วิจัยจึงสนใจในการการพัฒนาสารช่วยผสมพอลิเล็กทิกแอซิดคัดแปรเพื่อนำไปใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเล็กทิกแอซิดและสารตัวเติมจากธรรมชาติ เช่น ไคโตซาน เซลลูโลส หรือ แป้งมันสำปะหลัง เป็นต้น โดยสารช่วยผสมที่จะทำการพัฒนาขึ้นคือ มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิด (Maleic anhydride grafted Polylactic acid, MAH grafted PLA)

ขอบเขตหลักของงานวิจัยนี้เน้นการเตรียมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิด (Maleic anhydride grafted Polylactic acid, MAH grafted PLA) โดยศึกษาผลของปริมาณสารริเริ่ม (Initiator) เวลา และ ปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ต่อประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาการกราฟท์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมสารช่วยผสม (Compatibilizer) มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิด (Maleic anhydride grafted Polylactic acid, MAH grafted PLA) เพื่อใช้เป็นสารช่วยผสมในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเล็กทิกแอซิดกับไคโตซานหรือสารตัวเติมจากธรรมชาติชนิดอื่นๆ โดยศึกษาผลของปริมาณสารริเริ่ม (initiator) เวลา และปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อประสิทธิภาพการกราฟท์

1.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 สามารถสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิด โดยวิธีการทำปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีดเกลียวคู่ (reactive extrusion)

บทที่ 2

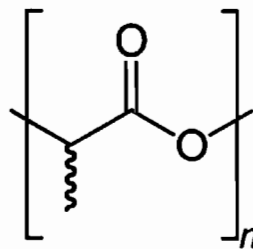
วารสารปริทัศน์

Literature Survey

2.1 พอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic acid, PLA)

พอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) หรือพอลิแล็กไทด์ (Polylactide) เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Carothers ในปี ค.ศ. 1932 แต่เนื่องจากพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในขณะนั้นมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้

ในปัจจุบันความสนใจด้านสิ่งแวดล้อมมีมากขึ้นทำให้พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่ได้มาจากสารตั้งต้นจากธรรมชาติ คือ แล็กติกแอซิด (Lactic acid) ที่ได้มาจากกระบวนการหมักแป้ง เช่น แป้งข้าวโพด แป้งมันสำปะหลัง ทำให้พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และสารข้างเคียงที่เกิดขึ้นเป็นพิษต่ำ [1]

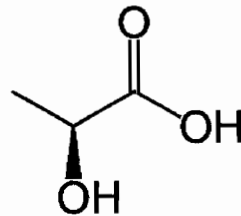


รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิแล็กติกแอซิด

(http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid)

2.1.1 แล็กติกแอซิด (Lactic acid) และแล็กไทด์ (Lactide)

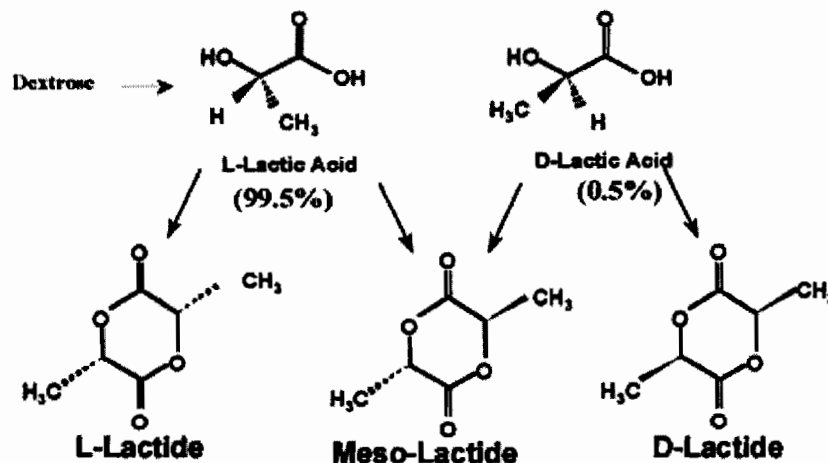
แล็กติกแอซิด หรือ 2-hydroxypropionic acid ได้จากการหมักบ่มแป้งด้วยจุลินทรีย์ แล็กติกแอซิดประกอบด้วย 2 ไอโซเมอร์ คือ ดี-แล็กติกแอซิด และ แอล-แล็กติกแอซิด โดยส่วนใหญ่จะพบ แอล-แล็กติกแอซิดมากถึง 99.5% และพบดี-แล็กติกแอซิดเพียง 0.5% [2]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของแล็กติกแอซิด

(<http://saragron.wordpress.com/>)

แล็กไทด์ (Lactide) คือ วงแหวนไดเมอร์ของแล็กติกแอซิดที่เกิดจากการรวมตัวกันของแล็กติกแอซิด 2 โมเลกุล แล็กไทด์ประกอบด้วย 3 ไอโซเมอร์ คือ แอล-แล็กไทด์, ดี-แล็กไทด์ และ เมโซ-แล็กไทด์ โดยแล็กไทด์สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization) ของพอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ได้เป็นของผสมของแล็กไทด์ทั้ง 3 ไอโซเมอร์[3]



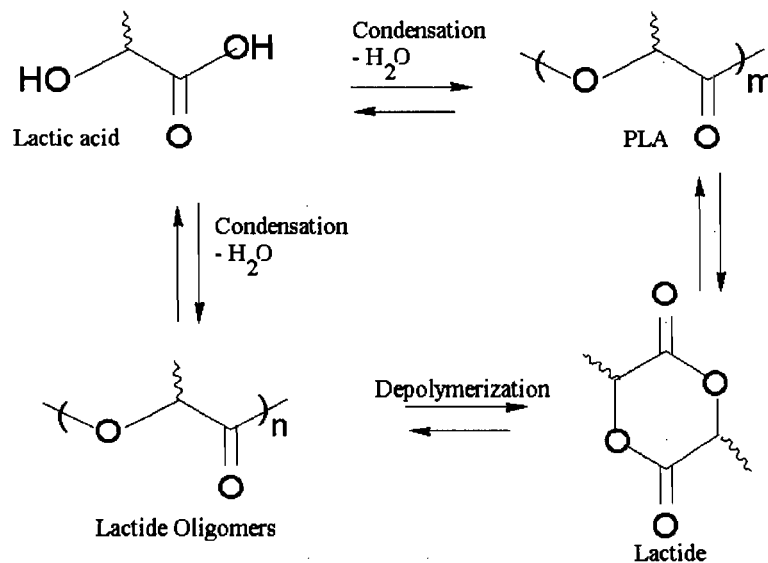
รูปที่ 2.3 แอล-แล็กไทด์ เมโซ-แล็กไทด์ และ ดี-แล็กไทด์

(<http://www.nonwoven.co.uk/reports/Prague%202000.html>)

2.1.2 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด (Synthesis of polylactic acid)

การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นหรือDirect condensation polymerization โดยใช้แล็กติกแอซิดเป็นสารตั้งต้น พอลิเมอร์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีความเปราะ
2. การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring opening polymerization) ของแล็กไทด์ (Cyclic lactide dimer) โดยมี ทินออกโทเอต (Tin octoate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พอลิเมอร์ที่ได้อาจเรียกว่า พอลิแล็กไทด์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ [1]



รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด

(http://polylactide.chemvista.net/Polylactide_commercial-Production.html)

2.1.3 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่อยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิห้อง มีโครงสร้างได้ทั้งพอลิเมอร์ออสัณฐานและพอลิเมอร์กึ่งผลึกขึ้นอยู่กับสเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) และ thermal history [1] โดยพอลิแล็กติกแอซิดที่มีโครงสร้างอสัณฐานจะมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันประมาณ 58 °C และมีอุณหภูมิหลอมเหลวประมาณ 148 °C ส่วนพอลิแล็กติกแอซิดที่มีโครงสร้าง

เป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตจะมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันประมาณ 62 °C และมีอุณหภูมิหลอมเหลวประมาณ 151 °C ทั้งนี้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิหลอมเหลวขึ้นอยู่กับโครงสร้างของ พอลิเมอร์ด้วย [4]

สมบัติเชิงกลของพอลิแล็กติกแอซิดขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและสเตอริโอเคมีคัล (stereochemical) พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลดี มีความแข็งแรงเชิงกลสูง และสามารถนำไปใช้งานได้ดีเทียบเท่าหรือดีกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเลียม อีกทั้งยังมีสมบัติการสกัดกั้นการผ่านของรสและกลิ่นได้ดีเทียบเท่ากับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) จึงสามารถใช้เป็นผลิตภัณฑ์ในการบรรจุอาหาร พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีความแข็งแรงและเปราะจึงไม่ค่อยมีการนำไปใช้งานมากนัก ส่วนพอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะสามารถนำไปใช้งานได้ พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic polymer) แต่ความไม่ชอบน้ำจะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลลดลง[5]

อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้จากพอลิแล็กติกแอซิดยังคงมีลักษณะทางกายภาพที่แข็งและเปราะ อีกทั้งยังมีราคาแพง ดังนั้นอาจมีการปรับปรุงสมบัติ เพิ่มสมบัติอื่นๆ และลดต้นทุนการผลิตของพอลิแล็กติกแอซิดโดยอาจทำการผสมกับพอลิเมอร์ธรรมชาติตัวอื่นๆเช่น ไคโตซาน (สมบัติด้านเชื้อจุลินทรีย์) แป้ง หรือ เซลลูโลส (ลดต้นทุน) เป็นต้น

2.1.4 การปรับปรุงสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด (Modification of Polylactic acid)

พอลิแล็กติกแอซิดมีสมบัติคือ เป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็ง เปราะ ขาดความเหนียว การยืดตัว ณ จุดขาดน้อยกว่า 10% ทำให้ไม่เหมาะกับการใช้งานที่ต้องการความเหนียวสูง จากข้อจำกัดดังกล่าว จึงทำให้ต้องมีการปรับปรุงสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดเพื่อให้สามารถใช้งานได้คล้ายกับพลาสติกสังเคราะห์ทั่วไป โดยอาศัยวิธีการดังต่อไปนี้

2.1.4.1 การทำโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization)

พอลิแล็กติกแอซิดสามารถเตรียมในรูปแบบของโคพอลิเมอร์ จากการทำโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างแล็กติกแอซิดและมอนอเมอร์ชนิดอื่นๆโดยกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (Polycondensation copolymerization) ของแล็กติกแอซิดกับมอนอเมอร์ชนิดอื่นซึ่งทำให้ได้โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และกระบวนการโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบ

เปิดวง (ring opening copolymerization) ของแล็กไทด์กับมอนอเมอร์วงแหวน มอนอเมอร์เชิงเส้น หรือเฮดเทอโรไซคลิกมอนอเมอร์ เช่น คาโพรแลคโตน (caprolactone) ก็สามารถใช้เป็นโคมอนอเมอร์กับพอลิแล็กติกแอซิดได้ การเตรียมโคพอลิเมอร์แบบนี้ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

กระบวนการโคพอลิเมอร์ไรเซชันทำให้ได้พอลิแล็กติกแอซิดที่มีสมบัติเชิงกล โดยเฉพาะความเหนียวและความสามารถในการขึ้นรูปดีขึ้น[6]

2.1.4.2 วิธีการพลาสติกไซเซชัน (Plasticization)

พอลิแล็กติกแอซิดมีข้อด้อยหลัก คือ เป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งและเปราะ ปัจจัยที่ทำให้พอลิแล็กติกแอซิดมีความแข็งและเปราะคือปริมาณการเกิดผลึก ซึ่งจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของไอโซเมอร์ต่างๆของแล็กติกแอซิด วิธีการทำพลาสติกไซเซชันจะสามารถช่วยให้สมบัติความแข็งและเปราะของพอลิแล็กติกแอซิดลดลง แต่ต้องพิจารณาถึงปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแล็กติกแอซิดเนื่องจากความเป็นผลึกจะไปลดความสามารถในการเข้ากันได้ของพลาสติกไซเซอร์กับพอลิแล็กติกแอซิดทำให้ประสิทธิภาพของพลาสติกไซเซอร์ลดลง และเกิดการแยกเฟสขึ้น

แล็กไทด์สามารถใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่มีประสิทธิภาพของพอลิแล็กติกแอซิดได้ แต่อาจก่อให้เกิดปัญหาการเคลื่อนที่ (Migration) ของพลาสติกไซเซอร์เนื่องจากการที่แล็กไทด์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้การใช้โอลิโกเมอร์แล็กติกแอซิด (Oligomeric lactic acid, OLA) ก็สามารถใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่มีประสิทธิภาพได้ โดยการใส่ OLA ปริมาณ 20% โดยน้ำหนัก ในพอลิแล็กติกแอซิดที่ประกอบด้วย แอล-แล็กไทด์ 92% และ ดี-แล็กไทด์ 8% จะทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันลดลงถึง 20°C และ มอดูลัสลดลงถึง 63%

การปรับปรุงสมบัติความยืดหยุ่นของพอลิแล็กติกแอซิดอาจทำได้โดยการนำพอลิแล็กติกแอซิดไปทำปฏิกิริยากับสารกลุ่มซิเตรต (Citrate) และมาเลเอต (Maleate) จะทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันลดลงและสมบัติเชิงกลดีขึ้น การใช้พลาสติกไซเซอร์ชนิดนี้สามารถเติมเข้าไปในพอลิแล็กติกแอซิดได้มากถึง 25% โดยมวล อีกทั้งการใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ พอลิโพรพิลีนไกลคอล และกรดไขมันก็สามารถใช้เป็น พลาสติกไซเซอร์ที่เข้ากันได้ดีกับพอลิแล็กติกแอซิดอีกด้วย

2.1.4.3 การทำพอลิเมอร์ผสมและการใช้สารช่วยผสม

(Blend and compatibilization)

การปรับปรุงสมบัติของพอลิเล็กทิกแอซิดที่มีการศึกษากันมากคือการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเล็กทิกแอซิดและพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เช่น การทำพอลิเมอร์ผสมพอลิเล็กทิกแอซิดกับแป้ง การทำพอลิเมอร์ผสมพอลิเล็กทิกแอซิดกับไคโตซาน เป็นต้น กระบวนการนี้จะสามารถช่วยลดต้นทุนการผลิตโดยไม่มีผลต่อความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์และยังสามารถคงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ไว้ได้

การทำพอลิเมอร์ผสมของพอลิเล็กทิกแอซิดกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆจะต้องพิจารณาความเข้ากันได้และความสามารถยึดติดระหว่างพอลิเมอร์โดยสามารถปรับปรุงความสามารถในการยึดติดระหว่างเฟสด้วยการทำคอมแพททิบิไรเซชัน (Compatibilization) ด้วยการเติมสารช่วยผสม (Compatibilizer) เข้าไปในพอลิเมอร์ผสม

ตัวอย่างในกรณีของการทำพอลิเมอร์ผสมแป้งกับพอลิเล็กทิกแอซิดสามารถทำคอมแพททิบิไรเซชันได้ 4 ประเภท คือ

1. การดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน (Functionalization) ของพอลิเล็กทิกแอซิดด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์
2. การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของแป้งด้วยสารที่มีหมู่ฟังก์ชันประเภทยูรีเทน (Urethane)
3. การทำการเชื่อมขวางแป้งกับพอลิเอสเทอร์ (Starch-polyester crosslinking) ด้วยสารประสาน (Coupling agent) เช่น เปอร์ออกไซด์ เป็นต้น
4. การทำโคพอลิเมอร์ เช่น แป้งกราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิด (Starch-graft PLA)

การทำพอลิเมอร์ผสมพอลิเล็กทิกแอซิดและพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆจะช่วยปรับปรุงสมบัติของพอลิเล็กทิกแอซิด โดยจะทำให้ความแข็งแรงอีลาสติก (Elastic modulus), ความเค้น ณ.จุดคราก (Stress at yield) และ ความเค้น ณ.จุดแตกหัก (Stress at break) ลดลง อีกทั้งยังทำให้การยืดตัว ณ. จุดขาด (Elongation at break) เพิ่มขึ้น

2.1.4.4 การทำไบโอคอมโพสิต และนาโน-ไบโอคอมโพสิต (Biocomposites and nano-biocomposites)

จากการศึกษาการใส่สารเติมแต่ง เช่น แคลเซียมฟอสเฟส หรือทัลค์ เข้าไปในพอลิเล็กทิกแอซิดพบว่าสารเติมแต่งทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเล็กทิกแอซิดดีขึ้นเมื่อพิจารณาการใช้สารเติมแต่งอนินทรีย์เช่น โพลีเอทิลีน ไททาเนต อลูมิเนียมบอเรต พบว่าเมื่อใส่สารเติมแต่งเข้าไปสารเติมแต่งจะไปช่วยเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์อย่างมาก และการใช้เส้นใยคาร์บอนและเส้นใยแก้วจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเล็กทิกแอซิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้ามีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยก็จะทำให้เกิดการยึดติดระหว่างเส้นใยกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่แข็งแรงมากยิ่งขึ้น

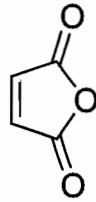
การทำไบโอคอมโพสิตระหว่างพอลิเล็กทิกแอซิดกับสารอื่นๆที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นก็สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับพอลิเล็กทิกแอซิดให้ดีขึ้นได้เช่นกัน นอกจากนี้การทำนาโน-ไบโอคอมโพสิตเช่น พอลิเล็กไทด์/ซิลิกา/นาโน-ไบโอคอมโพสิต โดยการใช้สารเสริมแรงที่มีขนาดเล็กมากซึ่งจะทำให้พื้นที่ผิวของสารเสริมแรงมีมากขึ้นจึงมีพื้นที่ผิวในการยึดติดกับพอลิเล็กทิกแอซิดเพิ่มขึ้นซึ่งสามารถช่วยปรับปรุงความแข็งแรงเชิงกล เสถียรภาพทางความร้อน พฤติกรรมการเกิดผลึก สมบัติการสกัดกั้นการซึมผ่านของแก๊ส และความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพให้ดีขึ้น [3]

นอกจากวิธีดังกล่าวมาแล้วอาจสามารถปรับปรุงสมบัติของพอลิเล็กทิกแอซิดด้วยวิธีการอื่นๆอีก เช่น การปรับแต่งพื้นผิวของพอลิเล็กทิกแอซิดเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ช่วยให้พอลิเล็กทิกแอซิดมีสมบัติที่ชอบน้ำมากขึ้น การกราฟท์หมู่ฟังก์ชันที่ต้องการบนพื้นผิวของพอลิเล็กทิกแอซิดโดยวิธีใช้แสง (photo grafting) เพื่อให้ได้สมบัติที่ต้องการ เป็นต้น[6]

2.2 มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride)

มาเลอิกแอนไฮไดรด์ หรือ cis-butenedioic anhydride, Toxic anhydride, Dihydro-2,5-dioxofuran (CAS No. 108-31-6) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรทางเคมีคือ $C_4H_2O_3$ โดยมาเลอิกแอนไฮไดรด์บริสุทธิ์จะมีลักษณะเป็นของแข็งไม่มีสีหรือมีสีขาว และมักมีกลิ่นฉุนรุนแรง มีจุดเดือด

202 °C และมีจุดหลอมเหลว 53 °C นิยมใช้เป็นสารตัดแปรในพอลิเมอร์ เช่น การตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ให้มีสภาพขบหน้ำมากขึ้น เป็นต้น [7]

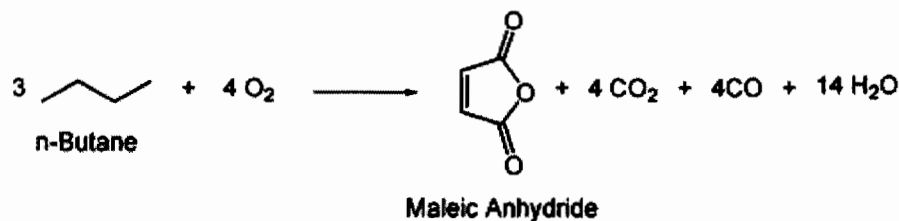


รูปที่ 2.5 โครงสร้างของมาเลอิกแอนไฮไดรด์

(http://en.wikipedia.org/wiki/Maleic_anhydride)

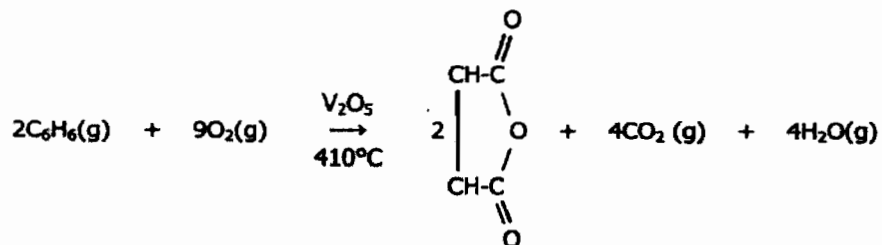
2.2.1 การสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์

มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในทางการค้าสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน(Oxidation) ของเบนซีน (benzene) หรือบิวเทน (butane) โดยส่วนใหญ่่มักจะใช้กระบวนการสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์จากบิวเทนเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ได้ผลิตภัณฑ์ออกมามากกว่า แต่ถึงอย่างไรก็ตามกระบวนการสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์จากเบนซีนก็คงยังมีใช้อยู่ [8]



รูปที่ 2.6 กระบวนการสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์จากบิวเทน

(<http://www.ineostechnologies.com/77-process.htm>)

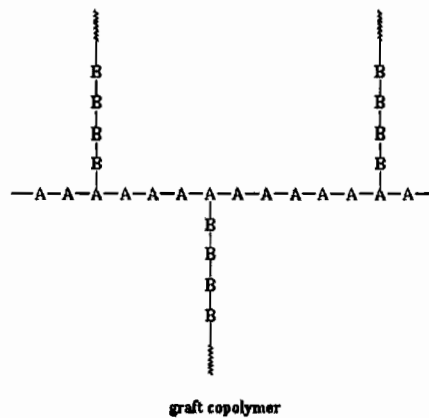


รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซีน

(<http://www.chembook.co.uk/chap21.htm>)

2.3 กราฟท์โคพอลิเมอร์ (Graft copolymer)

กราฟท์โคพอลิเมอร์ คือ โคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นกิ่งแยกออกมาจากสายโซ่หลัก โดยกิ่งที่แยกออกมาจะต้องมีโครงสร้างที่แตกต่างจากสายโซ่หลัก กิ่งที่แยกออกมามีส่วนสำคัญในการจำแนกชนิดของกราฟท์โคพอลิเมอร์ เช่น มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิโพรพิลีน มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กติกแอซิด กิ่งที่แยกออกมาคือ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ เป็นต้น



รูปที่ 2.8 กราฟท์โคพอลิเมอร์

(<http://pslc.ws/macrogcss/copoly.html>)

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กราฟท์โคพอลิเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไป คือ ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล (Free-radical polymerization) ซึ่งในขั้นริเริ่มอาจใช้การฉายรังสี หรือ สารริเริ่มในการทำให้เกิดฟรีเรดิคัลขึ้นในสายโซ่โมเลกุล สารริเริ่มที่นิยมใช้ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzyl peroxide) ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide) เป็นต้น [10]

2.5 สารช่วยผสม (Compatibilizer)

โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่ได้จากการผสมพอลิเมอร์ 2 ชนิด ด้วยวิธีแบบหลอมเหลว จะมีสมบัติที่เปราะและไม่แข็งแรง เนื่องจากมีความเค้นตึงภายในชิ้นงานและมีการยึดเกาะระหว่างพื้นผิวไม่ดี ซึ่งสามารถแก้ไขให้วัสดุมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยเติมองค์ประกอบที่ 3 เข้าไประหว่างการทำพอลิเมอร์ผสมเพื่อให้เกิดสารช่วยผสม โดยส่วนมากแล้วสารช่วยผสมจะมีผลต่อพอลิเมอร์ผสม ดังนี้

- ลดแรงตึงระหว่างพื้นผิวขณะทำการหลอมเหลวพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้

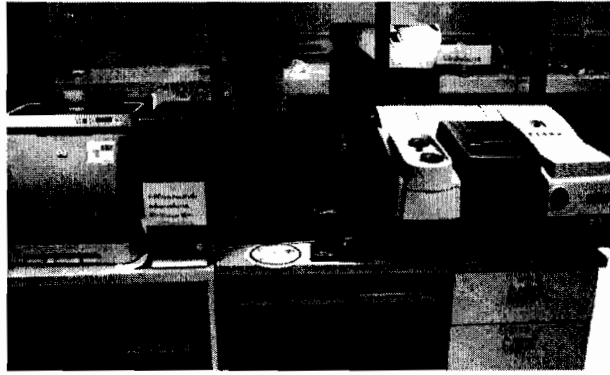
คิสเฟิร์ตเฟส มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น

- เพิ่มการยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของพอลิเมอร์ทำให้มีการกระจายแรงได้ดีขึ้น (Stress transfer) และทำให้พื้นผิวของวัสดุเมื่ออยู่ในสถานะของแข็งมีความแข็งแรงมากขึ้น
- ช่วยให้คิสเฟิร์ตเฟสกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอโดยลดอัตราการรวมตัวของพอลิเมอร์แต่ละชนิดในระหว่างกระบวนการหลอมเหลวและอบอ่อน (Annealing)[10-11]

2.6 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบ พิสูจน์ และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือ ก๊าซ ข้อมูลที่ได้จากวิธีนี้ เป็นข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการสั่น (Vibration) และการหมุน (Rotation) ของโมเลกุล โมเลกุลของสารเคมีจะดูดกลืนแสงในช่วงของอินฟราเรด โมเลกุลจะถูกกระตุ้นเป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าที่อยู่สถานะพื้น ซึ่งเป็นพลังงานพอที่จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นและเกิดการหมุนได้

การศึกษาเอกลักษณ์ของสารตัวอย่างเชิงคุณภาพ ด้วยเครื่อง FTIR เพื่อให้ทราบหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญภายในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ วิธีเริ่มจากการนำสารตัวอย่าง มาบดกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium Bromide, KBr) โดยใช้ปริมาณของ KBr ต่อสารตัวอย่างเท่ากับ 9:1 อัดสารตัวอย่างให้เป็นแผ่นบางๆเพื่อให้แสงผ่านได้ จากนั้นนำไปใส่ใน sample holder นำไปวัดด้วยเครื่อง FTIR โดยศึกษาในช่วงความยาวคลื่น $400-4,000\text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 2.9 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี



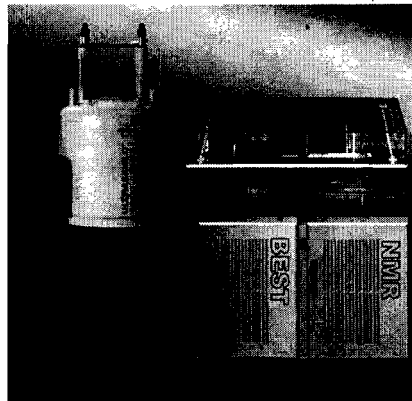
รูปที่ 2.10 เครื่องอัดสารที่ใช้เตรียมตัวอย่างเพื่อใช้กับ
เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

2.7 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance, NMR)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (NMR Spectroscopy) มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบ โดยการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุ กับนิวเคลียสที่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆ ในโมเลกุลขณะวางอยู่ในสนามแม่เหล็ก นิวเคลียสเหล่านี้มีสมบัติทางสนามแม่เหล็กต่างกัน เนื่องจากมีสภาวะแวดล้อมทางเคมีต่างกัน แต่มีข้อจำกัดว่านิวเคลียสที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กได้ต้องมีเลขสปินควันตัม

(Spin quantum number , $I > 0$) มากกว่าศูนย์ ดังนั้นเมื่อนำสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างเข้าเครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์ จะได้สเปกตรัมซึ่งเป็นผลของการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่ต่างๆ ผลของ NMR สเปกตรัมจะบอกได้ว่านิวเคลียสที่ถูกดูดกลืนพลังงานนั้นมีสถานะแวดล้อมทางเคมีอย่างไร หรืออีกนัยหนึ่งนิวเคลียสนั้นๆอยู่ที่ตำแหน่งใดในโมเลกุล รวมทั้งสามารถบอกจำนวนนิวเคลียสที่อยู่ในตำแหน่งนั้นๆได้ด้วยจากการที่ NMR สเปกตรัม สามารถที่จะบอกจำนวนนิวเคลียสที่อยู่ในตำแหน่งต่างๆนั้นได้ ทำให้สามารถใช้ NMR สเปกโตรมิเตอร์ หาปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ในสารผสมใดๆ โดยการหาจากพื้นที่ใต้พีคของนิวเคลียสนั้นๆในสารละลายมาตรฐาน (Internal standard) ที่เหมาะสมได้ ในการใช้ NMR สเปกโตรมิเตอร์ พิสูจน์หรือหาปริมาณของสารอินทรีย์สามารถใช้ได้ทั้งสารอินทรีย์ที่ละลายได้ในตัวทำละลายชนิดดิวเทอเรต (Deuterated solvent) และใช้กับกรณีที่เป็นของแข็ง เช่น Cellulose starch และอื่นๆ ขึ้นอยู่กับ Probe ที่ใช้วัดสเปกตรัม

การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ผ่านการตัดแปรแล้วจะใช้ตัวทำละลายชนิดดิวเทอเรต คลอโรฟอร์ม : อะซิโตน ในอัตราส่วน 3:1 ละลายสารตัวอย่างจนหมด จะได้สารละลายใส จากนั้นนำสารละลายเทใส่ในเซลล์วัด ทำการวัดโดยใช้ชนิดโปรตอน NMR spectrum

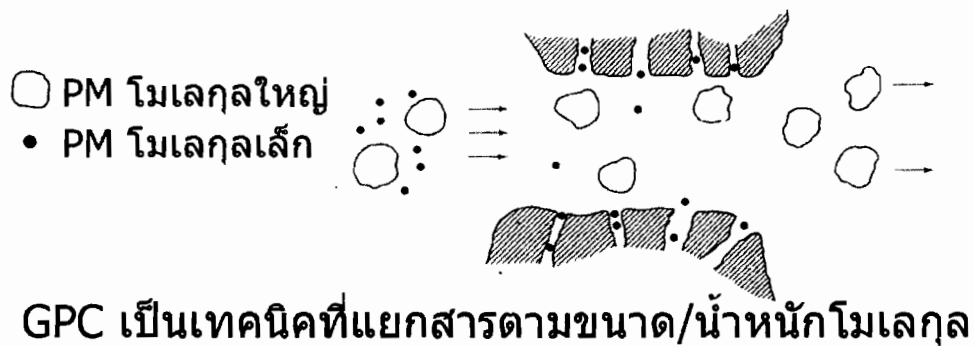


รูปที่ 2.11 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

(<http://www.bruker-biospin.com/best.html>)

2.8 เครื่องเจลเพอเมอชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography, GPC)

เป็นเครื่องมือเพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์โดยศึกษาการกระจายตัวของขนาดของพอลิเมอร์ ใช้หลักการแยกทางกลิตวิดโครมาโตกราฟี โดยการแยกที่คอลัมน์เป็นการแยกโดยขนาดของสารและตรวจวัด โดยหลักการหักเหของสาร นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์หาสารชนิดอื่นๆ ได้โดยเปลี่ยนคอลัมน์ที่ใช้แยก และใช้เครื่องตรวจวัดชนิดดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตคอลัมน์แทน โดยวิธีแยกและตรวจหาสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง คอลัมน์ที่ใช้บรรจุด้วยอนุภาคที่มีขนาดของรูพรุน ต่าง ๆ กัน การเลือกขนาดของรูของตัว Packing ขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของโมเลกุลของตัวถูกละลายที่ต้องการแยก ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ใช้ได้ทั้งของแข็งและของเหลว แต่ถ้าเป็นของแข็งต้องนำมาละลายในตัวทำละลายให้เป็นสารละลายก่อน



รูปที่ 2.12 หลักการทำงานของเครื่องเจลเพอเมอชันโครมาโทกราฟี

(http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/a_kongdee/CH411-Chapter-6.pdf)

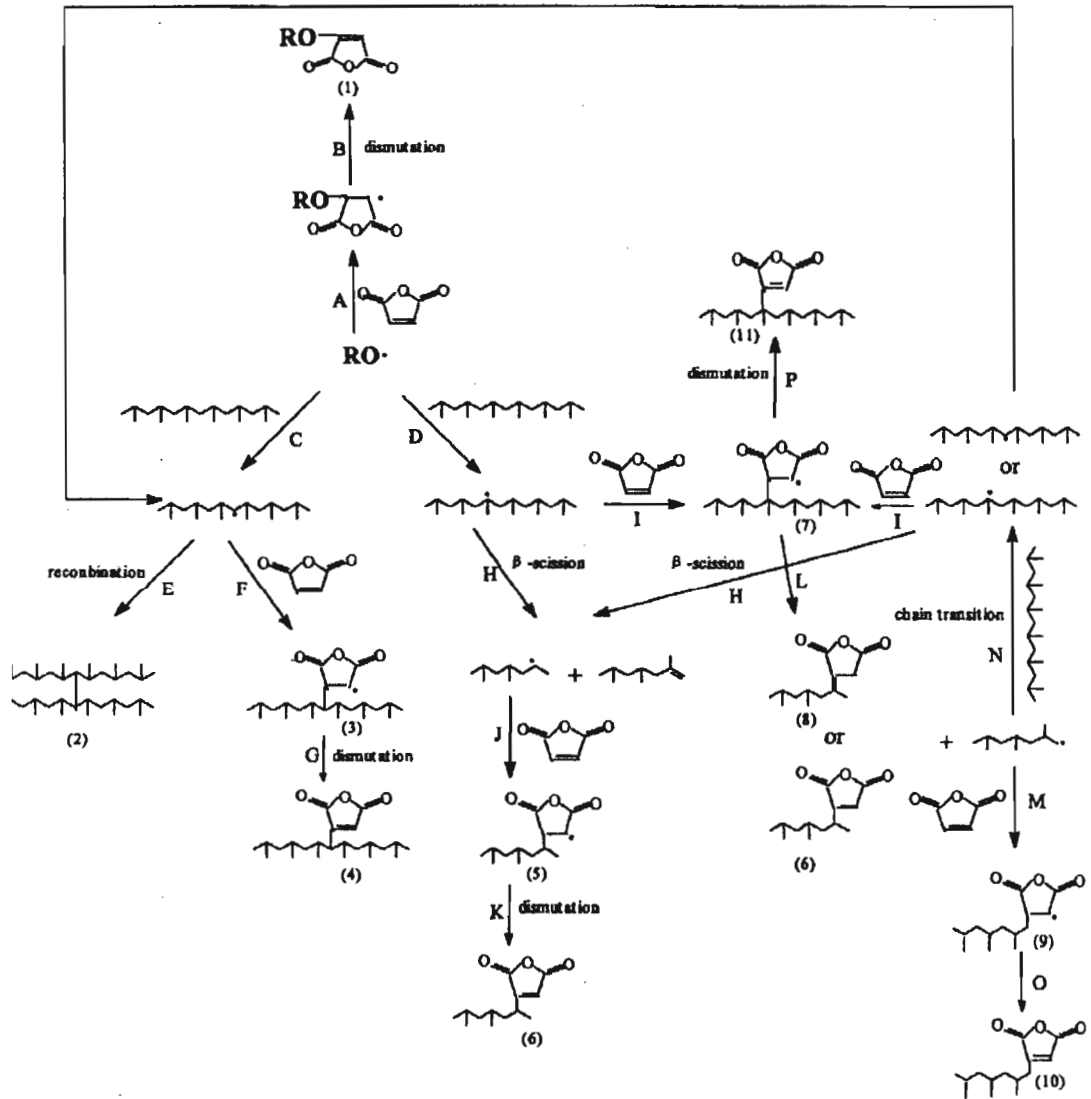


รูปที่ 2.13 เครื่องเจลาเพอเมอชั่น โครมาโทกราฟี

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2001 Dean Shi และคณะ[12] ได้ทำการศึกษากลไกการตัดแปรรวมฟังก์ชันของ ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์แบบหลอมเหลวโดยใช้การอัดรีดซึ่งการตัดแปรรวได้ใช้ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide) เป็นสารริเริ่มและทำการเตรียมพอลิโพรพิลีน กราฟท์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PP-g-MAH) โดยใช้เครื่องอัดรีดเกลียวคู่ (Twin screw extruder) จากนั้นนำ PP-g-MAH ไปทำให้บริสุทธิ์แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณการกราฟท์, วิเคราะห์หาลูกประกอบและโครงสร้างของ PP-g-MAH ด้วย ESI-Mass spectrometry และวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PP-g-MAH แสดงดังรูป 2.11

กลไกเริ่มจากการเกิดเรดิคัลเริ่มต้น (Initial radical) จากสารริเริ่ม Dicumyl peroxide ซึ่งจะเข้าไปทำปฏิกิริยารวมตัวได้ดีกับทั้งมาเลอิกแอนไฮไดรด์และ โมเลกุลของพอลิโพรพิลีนได้เป็นมาเลอิกแอนไฮไดรด์เรดิคัลและพอลิโพรพิลีนเรดิคัล มาเลอิกแอนไฮไดรด์เรดิคัลที่เกิดขึ้นจะไม่เกิดโซโมพอลิเมอร์เชนภายใต้เงื่อนไขที่ใช้ โดยมาเลอิกแอนไฮไดรด์เรดิคัลจะทำหน้าที่เป็น Chain transfer agent พอลิโพรพิลีนเรดิคัลที่เกิดขึ้นจะเกิด β -scission แล้วเกิดปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ได้เป็น PP-g-MAH หรือพอลิโพรพิลีนเรดิคัลที่เกิดขึ้นเข้าร่วมตัวกับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ได้เป็น PP-g-MAH โครงสร้างของ PP-g-MAH ที่เกิดจากการกราฟท์แบบหลอมเหลวโดยใช้การอัดรีดเป็นไปตามโครงสร้าง 4, 6, 8, 10 และ 11 ในรูปที่ 2.11 และปริมาณการกราฟท์จะเพิ่มขึ้นเมื่อการเกิดปฏิกิริยา F และ I เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์

ในปี ค.ศ. 2003 Chaoqin Li และคณะ[13] ได้ทำการศึกษาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับพอลิโพรพิลีนด้วยวิธีหลอมเหลวและใช้ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide) เป็นสารริเริ่ม งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเปรียบเทียบกับกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนพอลิเมอร์ผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับพอลิโพรพิลีน (90/10) อีกทั้งยังศึกษาผลของความเข้มข้นของ Dicumyl peroxide และ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อปริมาณการกราฟต์และความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว

การทดลองเริ่มจากการนำมาเลิกแอนไฮโดรด์และ Dicumyl peroxide ละลายในอะซิโตน จากนั้นนำไปผสมกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (หรือพอลิเมอร์ผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับพอลิโพรพิลีน) แล้วนำไปหลอมและขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดรีดเกลียวคู่ (Twin screw extruder) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปศึกษาปริมาณการกราฟท์ด้วยการทำไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back-titration), วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และวัดความหนืดด้วย Capillary rheometer พบว่าในการกราฟท์มาเลิกแอนไฮโดรด์บนพอลิเมอร์ผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับพอลิโพรพิลีน ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวจะลดลงตามปริมาณพอลิโพรพิลีนที่เพิ่มขึ้นและปริมาณการกราฟท์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเพียงอย่างเดียว ความเข้มข้นของ Dicumyl peroxide มีผลเพียงเล็กน้อยต่อความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว ปริมาณการกราฟท์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Dicumyl peroxide เพิ่มขึ้นจาก 0.5 เป็น 1.0 phr แต่ที่ความเข้มข้นมากกว่านี้ ปริมาณการกราฟท์จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ความเข้มข้นของมาเลิกแอนไฮโดรด์มีผลต่อความหนืดคือ ความหนืดจะลดลงเมื่อปริมาณมาเลิกแอนไฮโดรด์เพิ่มขึ้นในการกราฟท์บนพอลิเมอร์ผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับพอลิโพรพิลีน แต่ความหนืดจะเพิ่มขึ้นในการกราฟท์บนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ อีกทั้งปริมาณการกราฟท์เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของมาเลิกแอนไฮโดรด์เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.1 ผลของปริมาณโคคิวมิวเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาณการกราฟท์

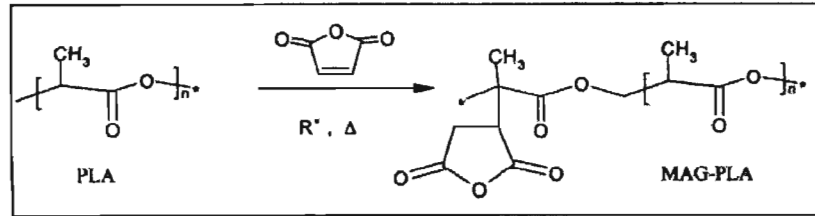
MAH	DCP	Grafting degree (%)	
		MAH-g-LDPE	MAH-g-LDPE/PP (90/10) blend
1.5	0.05	0.42	0.47
1.5	0.1	0.69	0.71
1.5	0.2	0.71	0.74
1.5	0.3	0.68	0.79

ตารางที่ 2.2 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อปริมาณการกราฟท์

MAH	DCP	Grafting degree (%)	
		MAH-g-LDPE	MAH-g-LDPE/PP (90/10) blend
0.75	0.1	0.51	0.54
1.5	0.1	0.77	0.81
3	0.1	0.90	0.98

ในปี ค.ศ. 2006 Jean-Marie Raquez และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการเตรียมวัสดุที่ย่อยสลายได้เองโดยธรรมชาติโดยวิธีการทำปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีด (Reactive extrusion) เพื่อตรวจสอบว่า Reactive extrusion (REx) จะเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ได้หรือไม่ โดยทำการศึกษากาสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง, การปรับปรุงสมบัติทางเคมีของพอลิเอสเทอร์ด้วยการทำ Self-branching และการตัดแปรรวมฟังก์ชันโดยการกราฟท์สายโซ่พอลิเอสเทอร์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleation) และการทำพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอสเทอร์ด้วยพอลิเมอร์ธรรมชาติชนิดอื่นๆ ซึ่งพอลิเอสเทอร์ที่ใช้ในการศึกษาคือ พอลิแล็กติกแอซิด โดยในการตัดแปรรวมฟังก์ชันโดยการกราฟท์สายโซ่พอลิแล็กติกแอซิดด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleation) ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีด (REx) สามารถทำได้โดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบฟรีแรดิคัล ใช้อุณหภูมิ 180°C และใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2% โดยน้ำหนัก สารริเริ่ม (Initiator) คือ อลูมิเนียมแอลกอฮอล์ ใช้ปริมาณตั้งแต่ 0-0.5% โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration) ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เพื่อตรวจสอบปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟท์ลงบนสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิด

จากการศึกษาสรุปได้ว่าการเตรียมวัสดุที่ย่อยสลายได้เองโดยธรรมชาติโดยวิธีการทำปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีด (Reactive extrusion) อย่างต่อเนื่องในขั้นตอนเดียวนั้นสามารถทำได้จริง ในการเตรียมทำได้โดยการเลือกกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม และปรับตัวแปรต่างๆ ในการอัดรีดให้เหมาะสม



รูปที่ 2.15 ปฏิกริยาการกราฟท์มาเลอิก แอนไฮโดรด์ลงบนพอลิแล็กติกแอซิด

โดยผ่านกลไกแบบฟรีเรดิคัล (Free radical)[14]

ในปี ค.ศ.2007 Michel A. Huneault และคณะ[15] ได้ทำการศึกษาสมบัติและการตัดแปรพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมของพอลิแล็กติกแอซิด และ Glycerol-plasticized thermoplastic starch (TPS) ซึ่งการทำพอลิเมอร์ผสมพอลิแล็กติกแอซิดและ TPS ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวคู่ เมื่อนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาของTPS/PLAผสมด้วย SEM พบว่าขนาดของอนุภาคของTPSจะอยู่ระหว่าง 5-30 ไมโครเมตรซึ่งเป็นขนาดที่หยาบ จึงได้ทดลองการตัดแปรพื้นผิวโดยใช้มาเลอิกแอนไฮโดรด์กราฟท์บนพอลิแล็กติกแอซิดแล้วจึงนำไปทำปฏิกริยากับโมเลกุลของแป้ง เมื่อนำไปตรวจสอบอีกครั้งพบว่าขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นในช่วง 1-5 ไมโครเมตรและสามารถช่วยแก้ไขเรื่องความเปราะลงได้

การทดลองจะใช้เครื่องอัดรีดเกลียวคู่ (Co-rotating twin-screw extruder) โดยในช่วงแรกของสกรูจะเป็นการเตรียม Plasticized starch สกรูจะช่วยผสมแป้งให้กระจายตัวเข้ากับกลีเซอรอลและน้ำ ทำให้กลายเป็นเจลขึ้นก่อนภายใต้ความดันและอุณหภูมิ130°C เพื่อทำลายโครงสร้างของTPS น้ำที่ผสมอยู่จะระเหยออกไปทางช่องระบายที่อยู่กลางสกรูเหลือเพียงเจลของ Glycerol-plasticized thermoplastic starch (TPS) สัดส่วนของกลีเซอรอลที่อยู่ในTPS คือ 36%โดยน้ำหนักซึ่งเป็นความเข้มข้นมาตรฐาน จากนั้นในช่วงที่สองของสกรูเป็นการใส่พอลิแล็กติกแอซิดที่กราฟท์ด้วยมาเลอิกแอนไฮโดรด์เข้าไปผสมกับ TPS โดยใช้อุณหภูมิ180°C เพื่อทำการผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน อัดผ่านหัวตาย และตัดเม็ดแล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ Tensile strength, Tensile Modulus, Elongation at break และนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM พบว่าการกราฟท์มาเลอิกแอนไฮโดรด์บนพอลิแล็กติกแอซิดแล้วนำไปผสมกับTPS จะช่วยปรับปรุงความอ่อนตัวได้อย่างมาก การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) ของสารตัดแปรผสมสูงถึง 100-200% เมื่อเทียบกับ 5-20% ของพอลิ

เล็กติกแอซิดบริสุทธิ์ การปรับปรุงวิธีนี้จะช่วยให้การผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีขึ้น และขนาดอนุภาค มีขนาดเล็กกลง และช่วยปรับปรุงรอยต่อระหว่างเฟสของTPSกับพอลิเล็กติกแอซิดได้ดีขึ้น โดยขนาด ของเฟสจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ Glycerol plasticizer การยืดตัว ณ. จุดขาดจะสูงขึ้นเมื่อใช้ปริมาณกลี เซอรอล 36% หรือมากกว่า ซึ่งที่ปริมาณของกลีเซอรอลน้อยๆ จะทำให้ TPSเฟสขาดความอ่อนตัวและ ความแข็งแรง

ในปี ค.ศ.2009 Chin-San Wu และคณะ[16] ได้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระหว่างเส้นใย ธรรมชาติที่ใช้แล้ว คือ Green coconut fiber (GCF) กับพอลิเล็กติกแอซิดซึ่งเป็นวัสดุเชิงประกอบที่ สามารถย่อยสลายได้ด้วยแบคทีเรียพร้อมทั้งศึกษาคุณสมบัติและความสามารถในการย่อยสลายของ วัสดุเชิงประกอบดังกล่าว โดยได้ทำการเตรียมมาเลอิกแอนไฮโดรด์กราฟท์พอลิเล็กติกแอซิดก่อน แล้วจึงนำไปผสมกับ GCF เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างส่วนประกอบทั้งสอง ทำให้เกิดการเชื่อม ขวางเป็น โมเลกุลใหญ่ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลของมาเลอิกแอนไฮโดรด์กราฟท์พอลิเล็กติกแอซิดและ หมู่ไฮดรอกซิลของGCF

การทดลองเริ่มจากการเตรียมพอลิเล็กติกแอซิดกราฟท์มาเลอิกแอนไฮโดรด์ โดยใช้เบน โซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่ม และทำปฏิกิริยาการกราฟท์มาเลอิกแอนไฮโดรด์ลงบนพอลิเล็กติก แอซิดที่ละลายอยู่ในเทตระไฮโดรฟูเรน (THF) จากนั้นทำการผสมมาเลอิกแอนไฮโดรด์กราฟท์พอลิ เล็กติกแอซิด กับ GCF โดยอัตราส่วนการผสม GCF ต่อ มาเลอิกแอนไฮโดรด์ที่ 5/95, 10/90, 15/85, และ20/80 ตามลำดับแล้วนำตัวอย่างไปทำการอัดรีดให้เป็นแผ่นบาง นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR, FTIR, XRD, DSC, GPC พบว่าวัสดุเชิงประกอบของ GCF กับมาเลอิกแอนไฮโดรด์ กราฟท์พอลิ เล็กติกแอซิดจะมีจุดหลอมเหลวลดลงเมื่อปริมาณของGCFเพิ่มขึ้น อุณหภูมิกลาสทรานซิชันของ มาเลอิกแอนไฮโดรด์กราฟท์พอลิเล็กติกแอซิดกับGCF จะสูงกว่าพอลิเล็กติกแอซิดผสมกับGCF ธรรมดา นอกจากนี้มาเลอิกแอนไฮโดรด์กราฟท์พอลิเล็กติกแอซิดยังทำให้กระบวนการผลิตทำได้ ง่ายขึ้นและใช้เทอร์คในการผสมลดลง โครงสร้างสัณฐานวิทยาของทั้งสองส่วนมีการเชื่อมกันได้ดีขึ้น และมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น และการย่อยสลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของGCFเพิ่มขึ้น แต่น้ำหนัก โมเลกุล และความหนืดจะลดลง

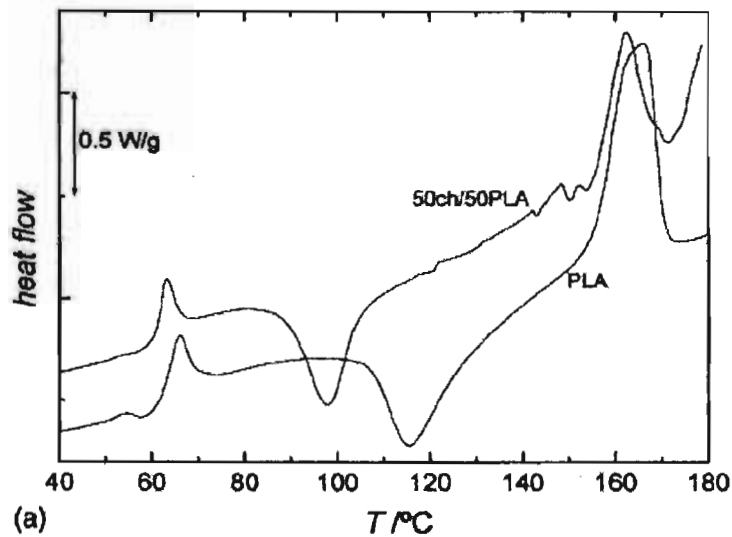
ในปี ค.ศ.2005 Cheng chen และคณะ[17] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่สามารถย่อยสลาย ได้ระหว่างพอลิแอล-เล็กไทด์(แอล-พอลิเล็กติกแอซิด)/ไคโตซาน โดยการนำ พอลิเล็กติกแอซิดมาละลายใน DMSO ที่ความเข้มข้น 2 % น้ำหนัก/ปริมาตร และละลายไคโตซาน

ในอะซิติกแอซิดกับDMSO (ในอัตราส่วน 1:100 ปริมาตร/ปริมาตร) 1%น้ำหนัก/ปริมาตร เมื่อสารละลายทั้งสองละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วนำสารละลายโคโคซานไปผสมกับสารละลายของพอลิเล็กติกแอซิดทิ้งไว้ 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิปกติ จากนั้นนำไปตกตะกอนในอะซิโตน นำตะกอนไปวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR, XPS, DSC, WAXD พบว่า ผลการวิเคราะห์จาก FTIR และ XPS แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของทั้งสองส่วนประกอบและยังแสดงผลซึ่งเกิดระหว่างหมู่คาร์บอนิลของพอลิเล็กติกแอซิดและหมู่เอมิโนของโคโคซาน ในส่วนที่เป็นอสัณฐานหลังการผสมกับโคโคซานจุดหลอมเหลว, อุณหภูมิการเกิดผลึก, ความเป็นผลึกของ พอลิเล็กติกแอซิดจะลดลงเมื่อปริมาณของโคโคซานเพิ่มขึ้น

ในค.ศ 2005 V.M. Correlo และคณะ[18] ได้ทำการศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมโคโคซานและอะซิติกพอลิเอสเทอร์ชนิดต่างๆด้วยกระบวนการหลอมเหลวซึ่งเป็นการศึกษาเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิเมอร์ผสมโคโคซานกับพอลิคาโปแล็กโตน พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต พอลิเล็กติกแอซิด พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตอะดิเพต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพต โดยใช้เครื่องอัดรีดในการทำพอลิเมอร์ผสมแล้วนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล คือ ความทนแรงดึง (Tensile strength) และ ความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากการดึง (Tensile modulus) และวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค DSC, Light microscopy, SEM, SAXS และ WAXS พบว่าในพอลิเมอร์ผสมของโคโคซานกับพอลิเล็กติกแอซิดรวมทั้งในอะซิติกพอลิเอสเทอร์ชนิดอื่นๆ การเติมโคโคซานเข้าไปทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิการเกิดผลึกลดลง ความทนแรงดึง (Tensile strength) ลดลงและความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากการดึง (Tensile modulus) เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโคโคซานเพิ่มขึ้น ปริมาณโคโคซานเพียงเล็กน้อยจะทำให้การยึดตัวลดลงโดยเฉพาะพอลิเล็กติกแอซิด ความทนแรงดึงจะลดลงอย่างมากเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่สลายตัวได้ง่ายระหว่างกระบวนการผลิต และจากการที่ความทนแรงดึงลดลงนั้นทำให้การยึดติดระหว่างโคโคซานและพอลิเอสเทอร์ลดลง นอกจากนี้การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วย SEM พบว่าโคโคซานที่ใส่เข้าไปผสมเข้ากับพอลิเอสเทอร์เกิดการจับตัวเป็นก้อน และเนื่องจากแรงยึดติดระหว่างเมทริกซ์ของโคโคซานและพอลิเอสเทอร์ต่ำทำให้เกิดช่องว่างระหว่างเมทริกซ์เป็นผลให้เกิดความเค้นระหว่างการผลิตส่งผลให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างขึ้น

ตารางที่ 2.3 ความทนแรงดึงและความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากการดึงของพอลิเอสเตอร์ชนิดต่างๆเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมไคโตซาน/พอลิเอสเตอร์ชนิดต่างๆ

Materials	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation (%)
PBS (1050)	38.6 ± 1.3	0.611 ± 0.01	264 ± 29
PLA	82 ± 2.1	2.4 ± 0.13	6.18 ± 1.1
PCL	27.3 ± 0.8	0.378 ± 0.016	674 ± 36
PBTA	20.2 ± 0.3	0.0817 ± 0.0011	1075 ± 37
PBSA (3001)	41.4 ± 1.1	0.348 ± 0.008	311 ± 20
PBS/Chitosan (75:25)	28.7 ± 0.8	1.11 ± 0.023	6.4 ± 0.6
PBS/Chitosan (50:50)	30.5 ± 0.8	1.98 ± 0.03	2.66 ± 0.21
PBS/Chitosan (30:70)	21.3 ± 1.6	3.2 ± 0.14	1.37 ± 0.036
PCL/Chitosan (50:50)	21.1 ± 0.9	1.84 ± 0.069	5 ± 0.28
PBTA/Chitosan (50:50)	17.9 ± 0.18	0.722 ± 0.024	8.05 ± 0.88
PLA/Chitosan (50:50)	54.3 ± 7.5	3.74 ± 0.19	1.97 ± 0.37
PBSA/Chitosan (50:50)	26.4 ± 2.3	1.74 ± 0.041	4.33 ± 3.05



รูปที่ 2.16 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแล็กติกแอซิด

เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมไคโตซาน 50%/พอลิแล็กติกแอซิด 50%

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

Experimental

3.1 ขอบเขตงานวิจัย

3.1.1 สังเคราะห์มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิแล็กติกแอซิด (Maleic anhydride grafted Polylactic acid, MAH-grafted-PLA) ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีดหรือ Reactive extrusion (ศึกษาผลของปริมาณสารริเริ่ม (Initiator) และปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ต่อประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาการกราฟท์)

3.2 วัสดุ สารเคมี อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองและเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.2.1 วัสดุและสารเคมี

3.2.1.1 พอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic acid) เกรด PLA 2002D มีค่า Melt flow index (MFI) เท่ากับ 4-8g /10 min ของบริษัท Nature Works Co., Ltd

3.2.1.2 มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) ของบริษัท Fluka

3.2.1.3 ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide) ของบริษัท Fluka

3.2.1.4 ไคลอโรมีเทน (Dichloromethane) เกรดการค้า ของบริษัท แล็บซีสเต็มส์ จำกัด

3.2.1.5 เมทานอล (Ethanol) เกรดการค้า ของบริษัท แล็บซีสเต็มส์ จำกัด

3.2.1.6 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide) ของบริษัท Univar

3.2.1.7 ไฮโดรคลอริก (Hydrochloric) ของบริษัท RCL Labscan limited

3.2.1.8 ไทมอลบลู (Thymol blue) ของบริษัท Fluka

3.2.2 อุปกรณ์

- 3.2.2.1 เครื่องชั่ง
- 3.2.2.2 เครื่องอัดรีดเกลียวคู่ (Twin-Screw Extruder)
- 3.2.2.3 เครื่องผสมความเร็วสูง (High speed mixer)
- 3.2.2.4 เครื่องปั่น
- 3.2.2.5 อุปกรณ์เครื่องแก้วพื้นฐาน

3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- 3.2.3.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)
- 3.2.3.2 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance, NMR)
- 3.2.3.3 เครื่องเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography, GPC)

3.3 วิธีการทดลอง

การเตรียมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิดประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 : การละลายให้เป็นเนื้อเดียวกันระหว่างพอลิเล็กทิกแอซิด, มาเลอิกแอนไฮ

และไดควิมิวเปอร์ออกไซด์

ขั้นตอนที่ 2 : การทำปฏิกิริยาการกราฟท์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนพอลิเล็กทิกแอซิด
ด้วยเทคนิคการทำปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีด (Reactive extrusion)

เพื่อทำการศึกษาผลของปริมาณสารริเริ่ม (initiator) และ ปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ต่อประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาการกราฟท์จึงทำการเตรียมสารช่วยผสมในอัตราส่วนของมาเลอิกแอนไฮไดรด์และไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ดังตารางที่ 3.1 วิธีการทดลองมีรายละเอียดดังนี้

3.3.1 นำมาเลอิกแอนไฮไดรด์และไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ละลายในไดคลอโรมีเทน แล้วเทสารละลายทั้งสองผสมเข้าด้วยกัน โดยใช้อัตราส่วนตามตารางที่ 3.1

3.3.2 นำพอลิเล็กทิกแอซิด 50 กรัม ใส่ลงในสารละลายผสมคนให้ทั่ว ตั้งทิ้งไว้โดยปิดด้วยแผ่นฟอยด์เพื่อป้องกันการระเหยของไดคลอโรมีเทน (ตัวทำละลาย) จนกระทั่งพอลิเล็กทิกแอซิดละลายหมด

3.3.3 เมื่อพอลิเล็กทิกแอซิดละลายหมดแล้ว ให้นำสารละลายไปทำการปั่นกวนให้สารต่างๆกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอด้วยเครื่องผสมความเร็วสูง จากนั้นนำสารผสมเทลงบนกระดาษฟอยด์แล้วปาดให้เป็นแผ่นฟิล์มฟิล์มบาง ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้ไดคลอโรมีเทนระเหยจนหมด

3.3.4 นำแผ่นฟิล์ม ไปตัดและปั่นหยาบด้วยเครื่องปั่นให้มีขนาดเล็กใกล้เคียงกับเม็ดของพอลิเล็กทิกแอซิด แล้วนำไปผสมกับเม็ดของพอลิเล็กทิกแอซิดอีก 150 กรัม

3.3.5 นำของผสมที่ได้มาหลอมเหลวและเกิดปฏิกิริยาการกราฟท์ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวคู่ (Twin screw extruder) โดยใช้อุณหภูมิในการผสมตั้งแต่ Feed zone คือ 120°C 140°C 150°C 160°C และ 155°C ตามลำดับ และใช้ความเร็วรอบของสกรูที่ 30 รอบต่อนาที (rpm) ได้เป็นสารช่วยผสมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิด (Maleic anhydride grafted Polylactic acid, MAH -grafted- PLA)

3.3.6 นำมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิดไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการตกตะกอนในเมทานอล โดยการนำมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิด 3 กรัม ละลายในไดคลอโรมีเทนจากนั้นนำไปตกตะกอนในเมทานอล พร้อมกับกวนของผสมอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาทีแล้วจึงนำไปกรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยเมทานอลอย่างน้อย 3 ครั้ง

3.3.7 นำมาเลกเอนไฮโดรด์กราฟท์พอลิเล็กทิกแอซิดที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้วไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ดังนี้

3.3.6.1 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดย FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

3.3.6.2 วิเคราะห์โครงสร้างโดย NMR (Nuclear magnetic resonance)

3.3.6.3 หาค่าของกรดด้วยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back-titration)

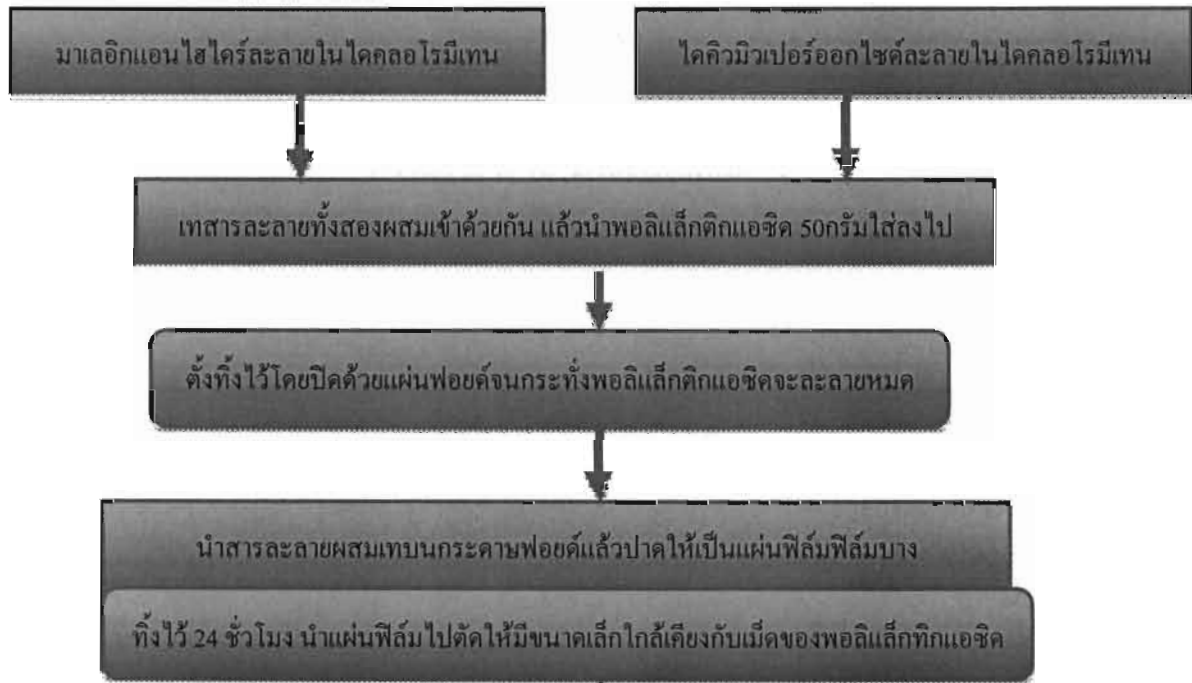
3.1.6.4 หาน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดโดย GPC (Gel permeation chromatography)

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมมาเลกเอนไฮโดรด์(MAH) และไดควิมิวเปอร์ออกไซด์(DCP)

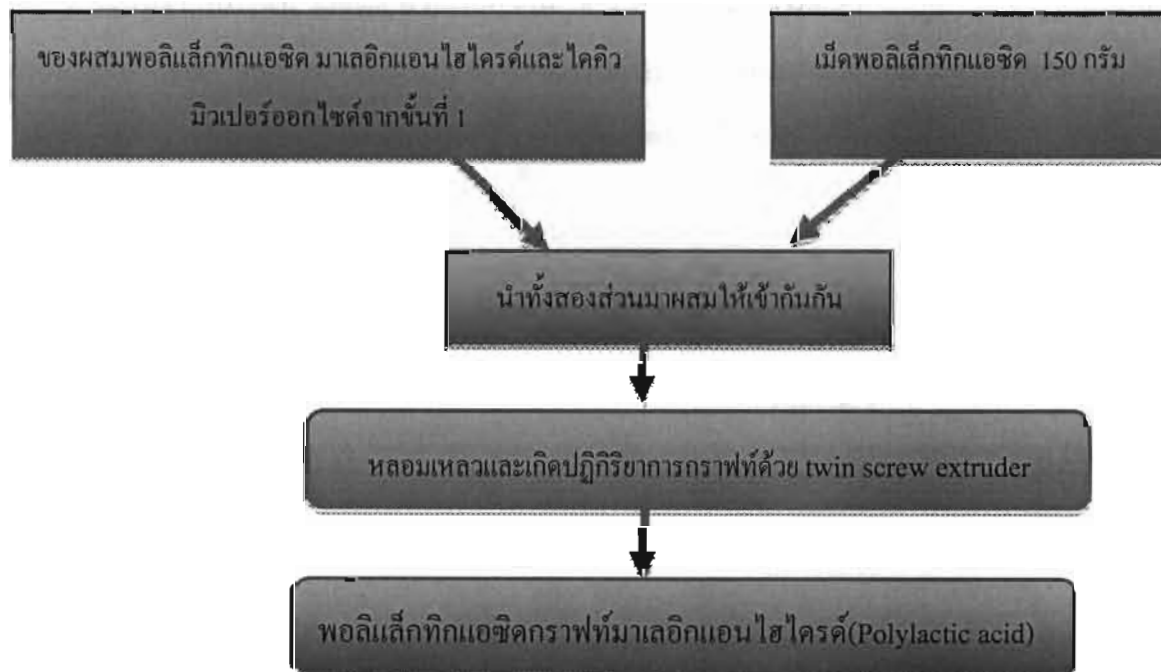
ต่อพอลิเล็กทิกแอซิด(PLA) 200 กรัม

มาเลกเอนไฮโดรด์ (กรัม)	ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ (กรัม)
5 (2.5% ของ PLA)	0.1 (2% ของ MAH) MAH-g-PLA 1
	0.25 (5% ของ MAH) MAH-g-PLA 2
	0.5 (10% ของ MAH) MAH-g-PLA 3
10 (5% ของ PLA)	0.2 (2% ของ MAH) MAH-g-PLA 4
	0.5 (5% ของ MAH) MAH-g-PLA 5
	1 (5% ของ MAH) MAH-g-PLA 6

ขั้นตอนที่ 1



ขั้นตอนที่ 2



บทที่ 4

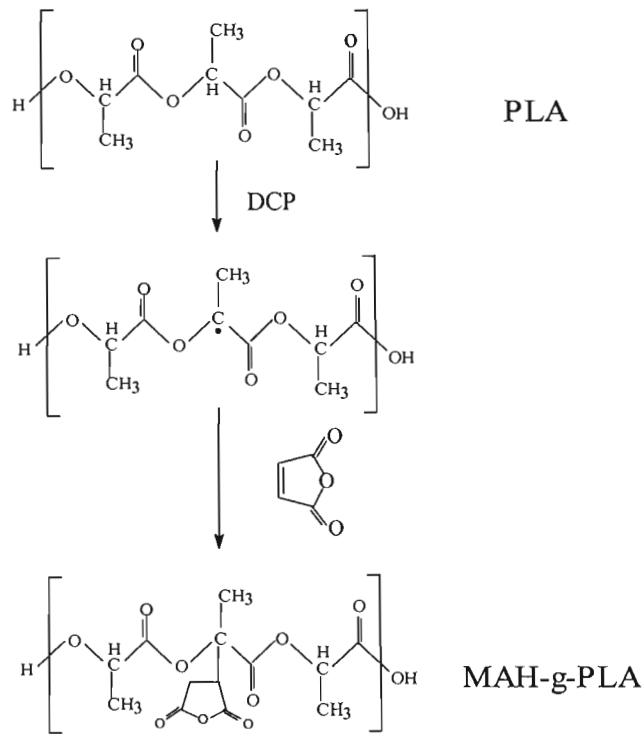
ผลการทดลอง

Results and Discussion

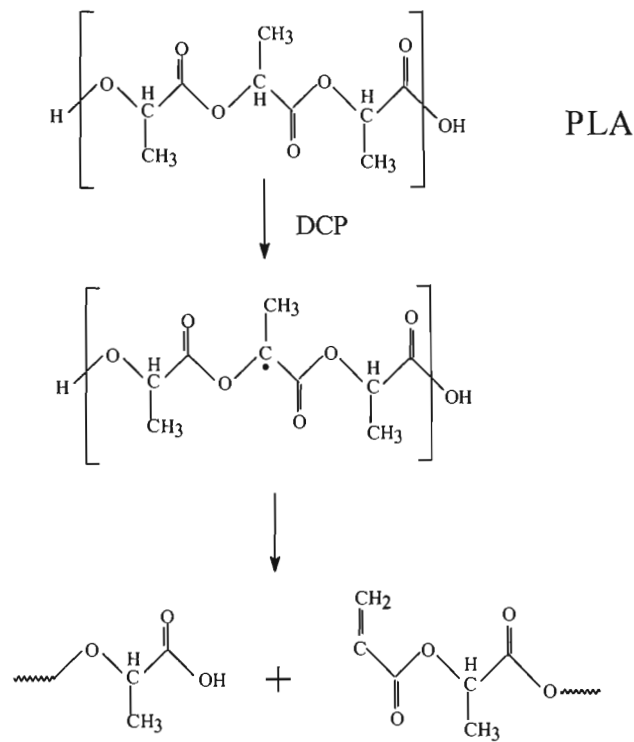
4.1 ปฏิกิริยาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนพอลิแล็กติกแอซิดโดยผ่านกลไกแบบฟรีเรดิคัล (Free radical)

จากการทดลองเมื่อนำเอาพอลิแล็กติกแอซิด (Polylactic acid), มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) และไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารริเริ่ม (Initiator) มาผสมเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำของผสมไปทำการหลอมเหลวและเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ภายในเครื่องอัดรีดทวินสcrew (Twin screw extruder) การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกแบบฟรีเรดิคัล (Free radical) โดยมีไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มที่ทำให้เกิดฟรีเรดิคัลบนสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดที่อะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่งหมู่ Allylic ซึ่งเป็นอะตอมไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะเข้าไปทำปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งนี้เกิดเป็นมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิด (maleic anhydride grafted polylactic acid) กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.1

การเกิดเรดิคัลบนสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดเกิดได้เนื่องมาจากสารริเริ่มไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์นอกจากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์กับมาเลอิกแอนไฮไดรด์แล้ว ยังสามารถเกิดการตัดขาดหรือการเสื่อมสลาย (Degradation) ที่เรียกว่า β -Scission ของสายโซ่อีกด้วย กลไกการเสื่อมสลายของสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิดแสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนพอลิแล็กติกแอซิดโดยผ่านกลไกแบบฟรีเรดิคัล



รูปที่ 4.2 กลไกการเกิดการเสื่อมสลายของสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิดหรือ β -Scission

4.2 ลักษณะภายนอกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิด

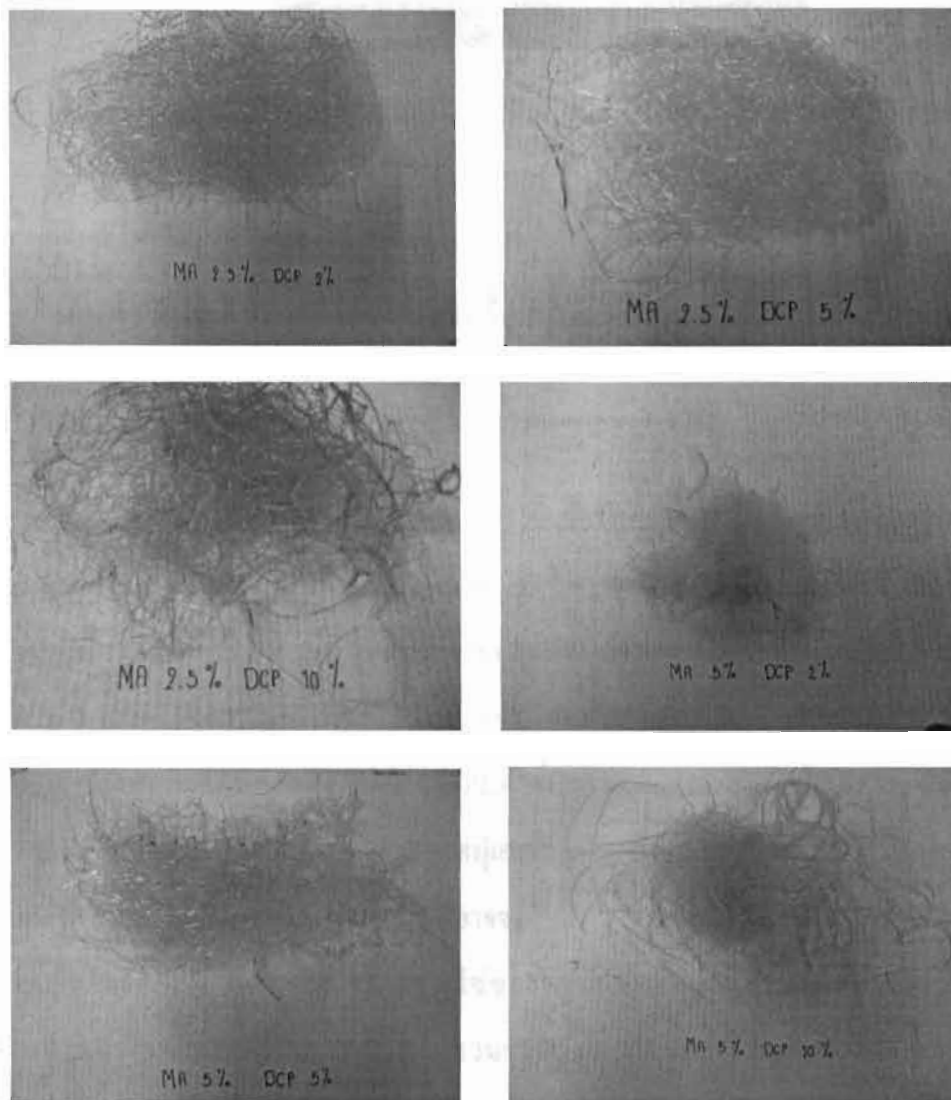
จากการทดลองเมื่อนำเอาของผสมระหว่างพอลิเล็กทิกแอซิด, มาเลอิกแอนไฮไดรด์ และไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ไปหลอมเหลวและเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ได้เป็นสารช่วยผสมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิด โดยสารช่วยผสมจะอยู่ในลักษณะเป็นเส้นยาวอย่างต่อเนื่อง สารช่วยผสมที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องอัดรีดมีลักษณะภายนอกดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ลักษณะภายนอกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิด

อัตราส่วน	ลักษณะภายนอก
MAH-g-PLA 1	สีน้ำตาลอ่อน ใส แข็งและเปราะ
MAH-g-PLA 2	สีน้ำตาลอ่อน ใส แข็งและเปราะ
MAH-g-PLA 3	สีน้ำตาลเข้ม ใส แข็งและเปราะ
MAH-g-PLA 4	สีน้ำตาลอ่อน ขุ่น แข็งและเปราะ
MAH-g-PLA 5	สีน้ำตาลอ่อน ใสผสมขุ่นบางส่วนแข็งและเปราะ
MAH-g-PLA 6	สีน้ำตาลอ่อน ขุ่น แข็งและเปราะ

จากตาราง 4.1 พบว่าเมื่อปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นสารช่วยผสมที่ได้จะมีลักษณะขุ่นมากขึ้น โดยในอัตราส่วนที่ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5 wt% ของที่ได้มีลักษณะขุ่น ในขณะที่อัตราส่วนที่ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2.5 wt% ของที่ได้มีลักษณะใสกว่า และเมื่อทิ้งเอาไว้เป็นเวลานานยังพบว่า MA-g-PLA ที่ได้จากการใช้อัตราส่วนของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5 wt% ยังมีความขุ่นและเปราะมากยิ่งขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากในขณะที่เกิดปฏิกิริยานอกจากการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนสายโซ่ของพอลิเล็กทิกแอซิดแล้วยังสามารถเกิดการตัดขาดของสายโซ่หรือการเสื่อมสลาย (Degradation) ของสายโซ่ที่เรียกว่า β -Scission สายโซ่ของพอลิเล็กทิกแอซิดจึงมีขนาดสั้นลง ทำให้พอลิเล็กทิกแอซิดซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ง่ายอยู่แล้วเกิดการย่อยสลายได้ง่ายมากยิ่งขึ้นเนื่องจากสายโซ่ที่สั้นลง ด้วยสาเหตุดังกล่าวจึงทำให้

MA-g-PLA สามารถเกิดการแตกหักภายในจึงทำให้ปรากฏเกิดลักษณะขุ่นเนื่องมาจากการหักเหของแสงนั่นเอง นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นว่าในขณะที่ทำการอัดรีดความหนืดของ MA-g-PLA ลดลงเมื่อปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์มีมากขึ้นทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสลายของสายโซ่พอลิเล็กทริกแอซิดหรือ β -Scission ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเล็กทริกแอซิดต่ำลง ส่งผลให้ความหนืดลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 4.3 ลักษณะภายนอกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทริกแอซิดในอัตราส่วนต่างๆ

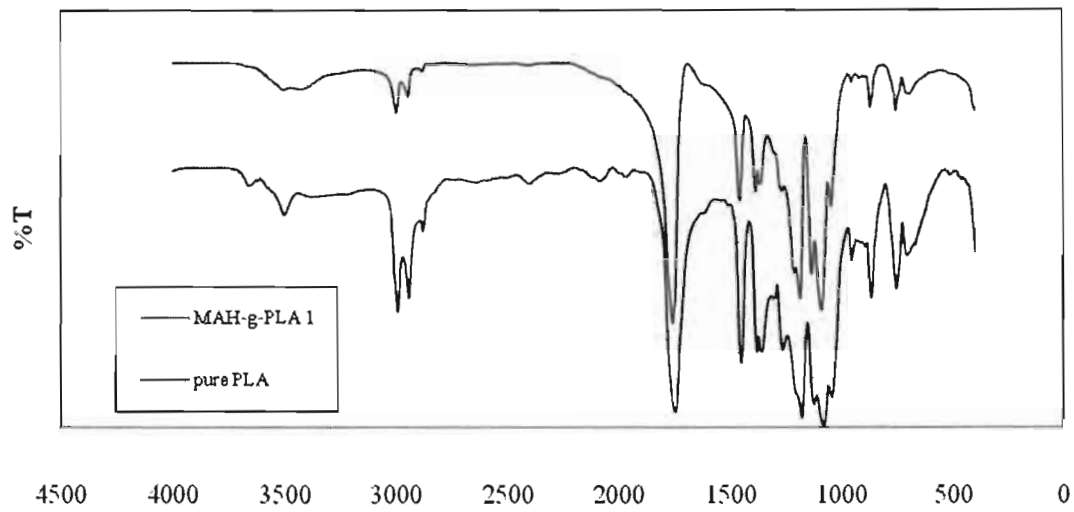
เมื่อนำเอามาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทริกแอซิดไปสกัดเอามาเลอิกแอนไฮไดรด์ส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกจะ ได้เป็นของแข็ง มีลักษณะเป็นผงสีขาว ดังแสดงในรูป 4.4



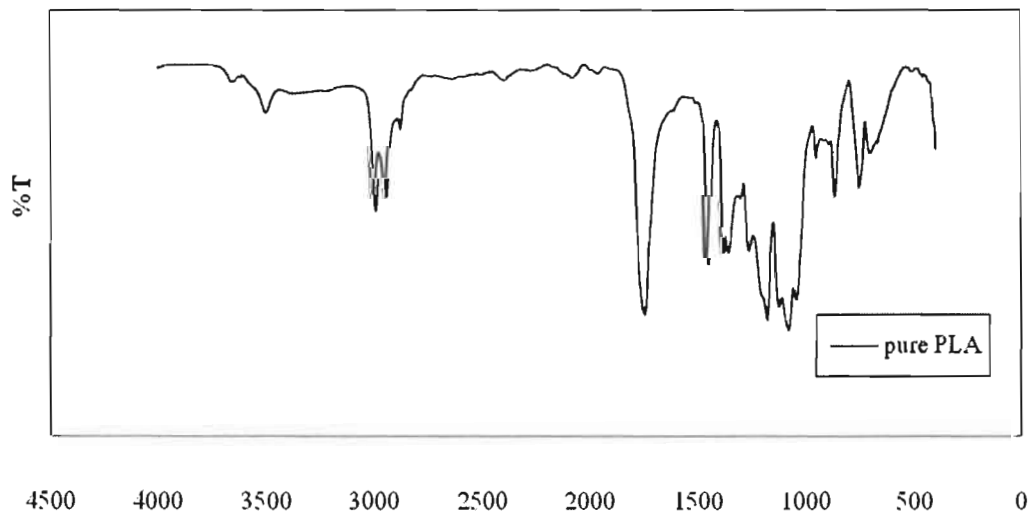
รูปที่ 4.4 มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดที่ผ่านการแยกเอามาเลอิกแอนไฮไดรด์ออก

4.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันจากเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

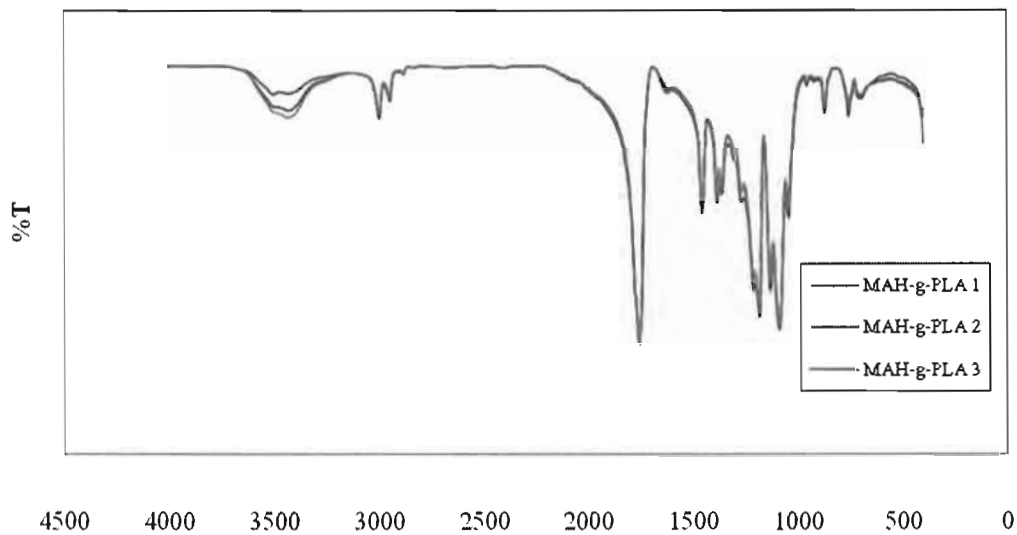
เมื่อนำพอลิเล็กทิกแอซิดและ MA-g-PLA ที่สังเคราะห์ได้ ไปตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FTIR ในช่วงความยาวคลื่น $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ พบว่าใน FTIR Spectrum ของพอลิเล็กทิกแอซิดจะปรากฏพีค (Peak) ที่ $1,748 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคของ C=O ของหมู่เอสเตอร์ (Ester) และ ปรากฏพีคในช่วงประมาณ $3,300 - 3,600 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับ FTIR Spectrum ของพอลิเล็กทิกแอซิดกับ MA-g-PLA พบว่า FTIR Spectrum ของ MA-g-PLA ปรากฏพีคที่ $1,759 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งอาจจะเป็นพีคของ C=O ของหมู่เอสเตอร์ของพอลิเล็กทิกแอซิด หรือ พีคของ C=O ของหมู่แอนไฮไดรด์ (Anhydride) ซึ่งทั้ง 2 พีคนี้ อาจเกิดการ Overlap กันทำให้ไม่สามารถสรุปได้ว่า มาเลอิกแอนไฮไดรด์เกิดการกราฟต์ลงบนสายโซ่ของพอลิเล็กทิกแอซิดหรือไม่ นอกจากนี้ยังพบว่าพีคในช่วง $3,300 - 3,600 \text{ cm}^{-1}$ เกิดการ Shift มารวมตัวกัน และมีความกว้างของพีคมากขึ้น แสดงให้เห็นว่ามีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) มากขึ้น แต่ไม่สามารถสรุปได้อย่างชัดเจนว่าเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนสายโซ่ของพอลิเล็กทิกแอซิดหรือไม่ โดย FTIR Spectrum ของพอลิเล็กทิกแอซิดและ MA-g-PLA ในอัตราส่วนต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.5 ถึง 4.8



รูปที่ 4.5 FTIR Spectrum ของ MAH-g-PLA อัตราส่วน MA 2.5 wt% DCP 2 wt% เปรียบเทียบกับ FTIR Spectrum ของ Pure PLA

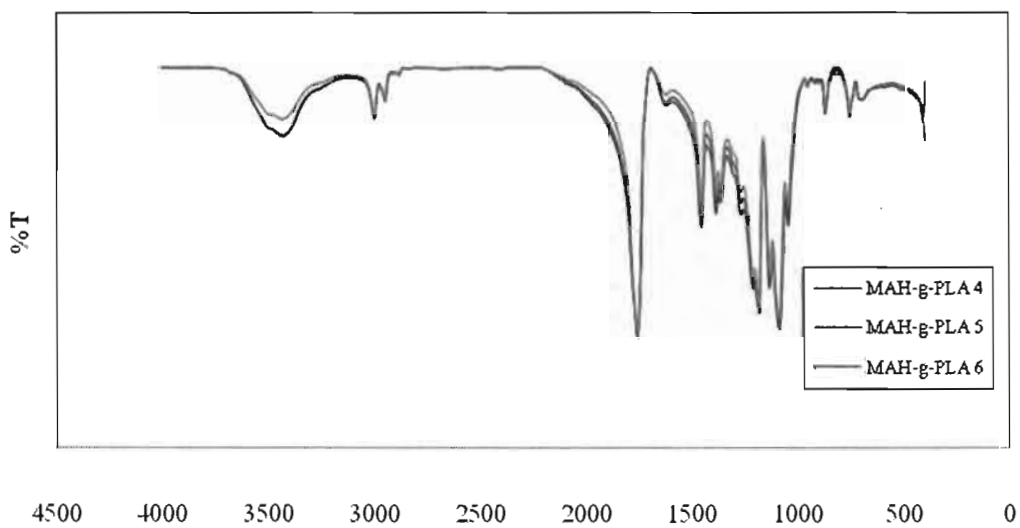


รูปที่ 4.6 FTIR Spectrum ของพอลิเอทิลีนไกลคอล



รูปที่ 4.7 FTIR Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิด

โดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2.5 wt%



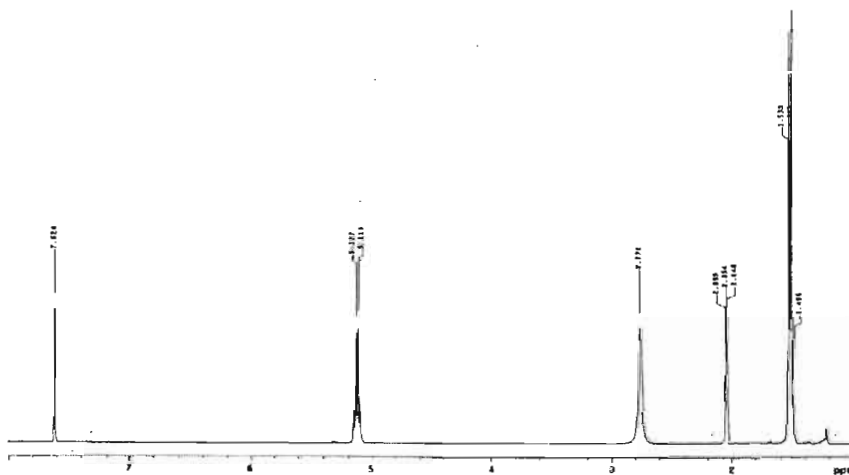
รูปที่ 4.8 FTIR Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิด

โดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5 wt%

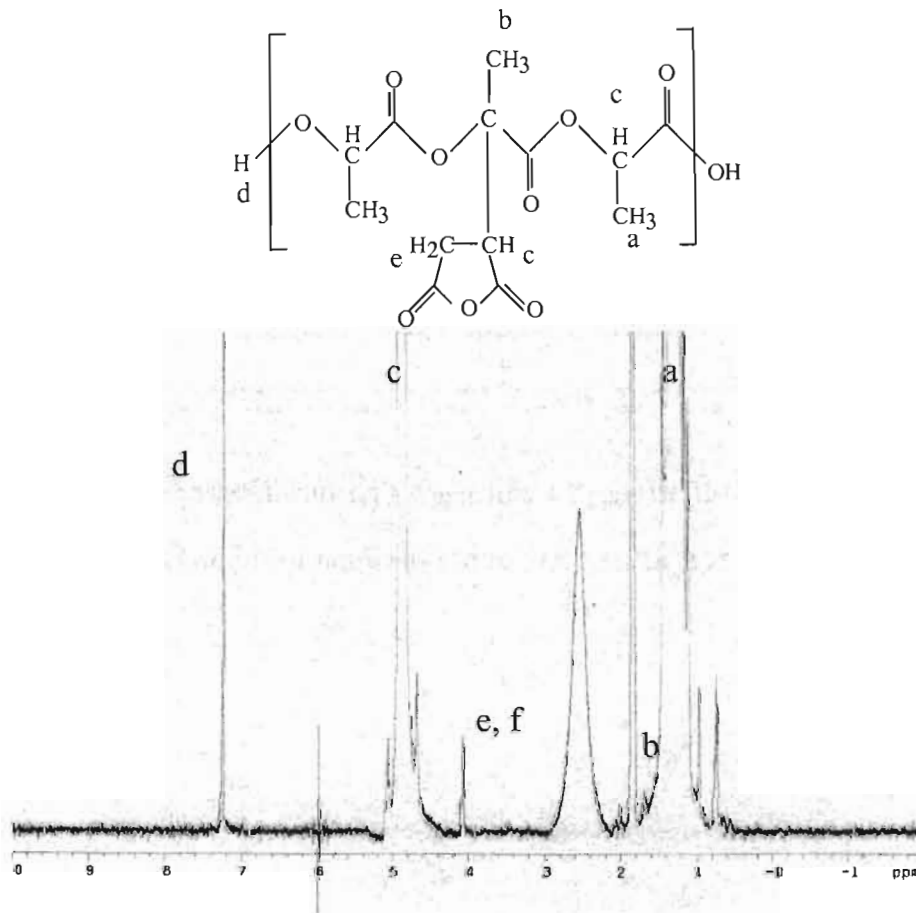
4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance, NMR)

เมื่อนำเอาพอลิเล็กทิกแอซิดและมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดไปตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโทรสโกปีโดยใช้ตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) และตัวทำละลายอะซิโตน ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) ในอัตราส่วน 3:1 เป็นตัวทำละลายจะได้ $^1\text{H-NMR}$ Spectrum แสดงดังรูปที่ 4.9 ถึง 4.15

จากรูปที่ 4.9 แสดง $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของพอลิเล็กทิกแอซิด พบว่ามีการปรากฏค่าเคมีคอลชิฟต์ (Chemical Shift) ในหลายตำแหน่งซึ่งประกอบไปด้วย ค่าเคมีคอลชิฟต์ ที่ 1.4 ppm ซึ่งเป็นค่าเคมีคอลชิฟต์ ของโปรตอนของหมู่เมทิล (CH_3), ค่าเคมีคอลชิฟต์ ที่ 5.1 ppm ซึ่งเป็นค่าเคมีคอลชิฟต์ ของโปรตอนตำแหน่ง Allylic ($-\text{CH}-$) และค่าเคมีคอลชิฟต์ ที่ 7.6 ppm ซึ่งเป็นค่าเคมีคอลชิฟต์ ของโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ตำแหน่งปลายสายโซ่โพลีเมอร์ แต่เมื่อเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ได้เป็นมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดปรากฏว่าจะมีการปรากฏค่าเคมีคอลชิฟต์ ที่ประมาณ 3.9 และ 4.7 ppm ซึ่งเป็นค่าเคมีคอลชิฟต์ ของโปรตอนของหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) ภายในโครงสร้างของมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นไปอีก [21] โดยค่าเคมีคอลชิฟต์ ที่ตำแหน่งนี้สามารถยืนยันได้ว่าการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนสายโซ่พอลิเล็กทิกแอซิดจริง และ MA-g-PLA ที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นในอัตราส่วนต่างๆก็ปรากฏค่าเคมีคอลชิฟต์ที่ตำแหน่งนี้เพิ่มขึ้นมาเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ถึง 4.16

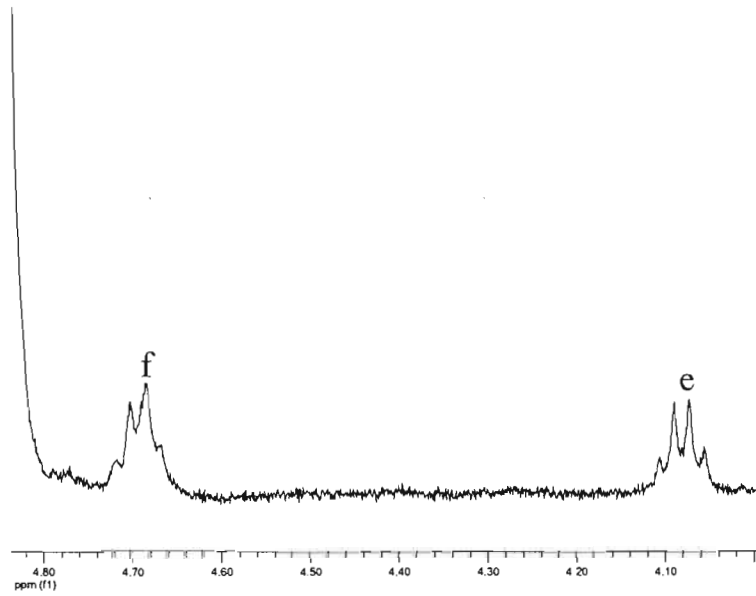


รูปที่ 4.9 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของพอลิแล็กติกแอซิดโดยใช้ตัวที่เลตเตดคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) และตัวที่เลตเตดอะซิโตน($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) ในอัตราส่วน 3:1 เป็นตัวทำละลาย

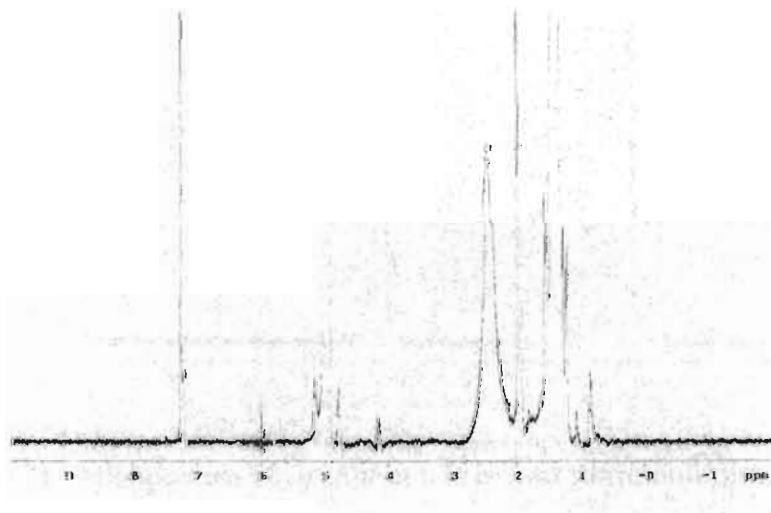


รูปที่ 4.10 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิดอัตราส่วน MA 2.5% DCP 2 wt% (MAH-g-PLA 1)

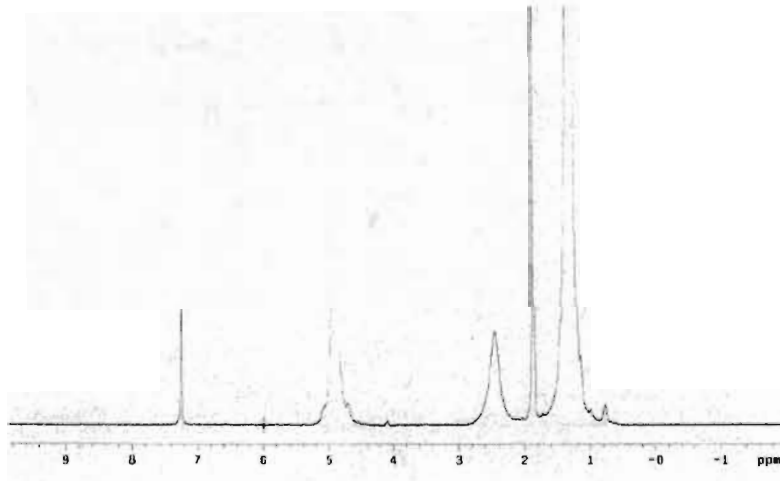
จากรูปที่ 4.10 พบว่ามีการปรากฏค่าเคมีคอลชิฟท์ที่ตำแหน่ง 1.8 ppm และ 2.5 ppm ขึ้นด้วย ค่าเคมีคอลชิฟท์ที่ตำแหน่งดังกล่าว เป็นค่าเคมีคอลชิฟท์ที่เกิดจากตัวทำละลายและน้ำที่มีอยู่ในตัวทำละลายตามลำดับ [22] โดยตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวทำละลายผสมระหว่างตัวที่เลตเตดคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) และตัวที่เลตเตดอะซิโตน($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) ในอัตราส่วน 3:1 จึงมีการปรากฏค่าเคมีคอลชิฟท์ของอะซิโตน และน้ำที่มีอยู่ในตัวทำละลาย เนื่องจากไม่มีตัวทำละลายที่เป็นควิมีเรียม 100% ดังนั้นในการวิเคราะห์เครื่องด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตสโกปีจึงยังสามารถปรากฏเคมีคอลชิฟท์ของตัวทำละลายอยู่ด้วย



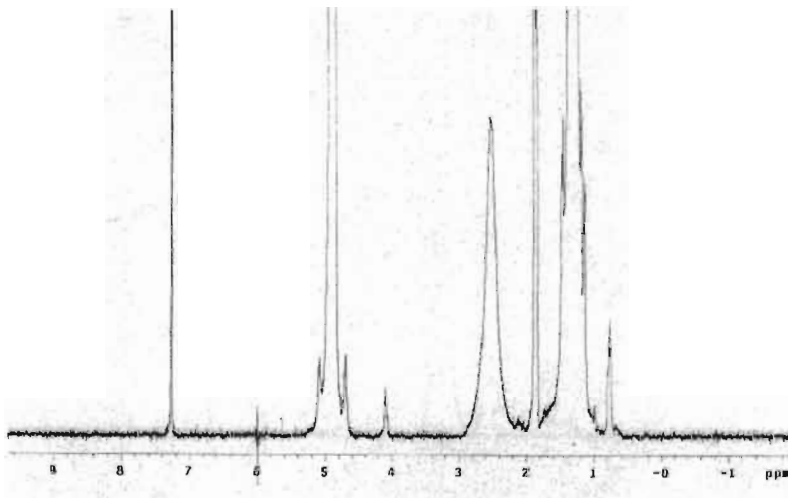
รูปที่ 4.11 ภาพขยายค่าเคมีคอลชิฟท์ที่ตำแหน่ง 3.9 ppm และ 4.7 ppm ใน $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดอัตราส่วน MA 2.5% DCP 2% (MAH-g-PLA 1)



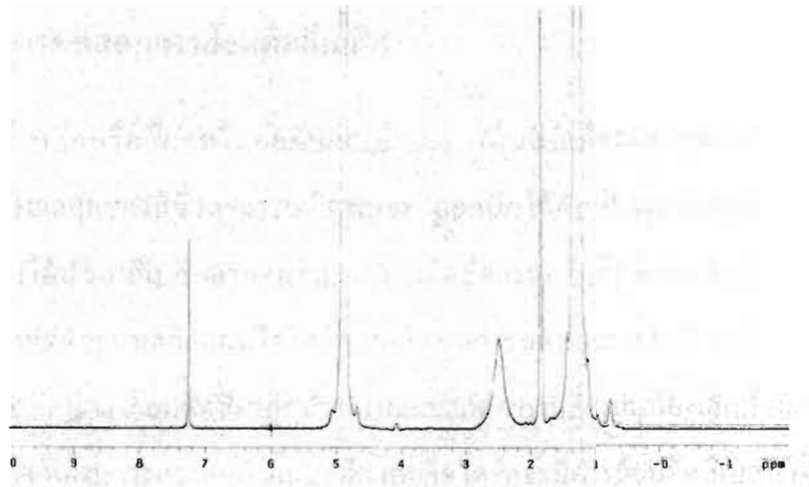
รูปที่ 4.12 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดอัตราส่วน MA 2.5 wt% DCP 5 wt% (MAH-g-PLA 2)



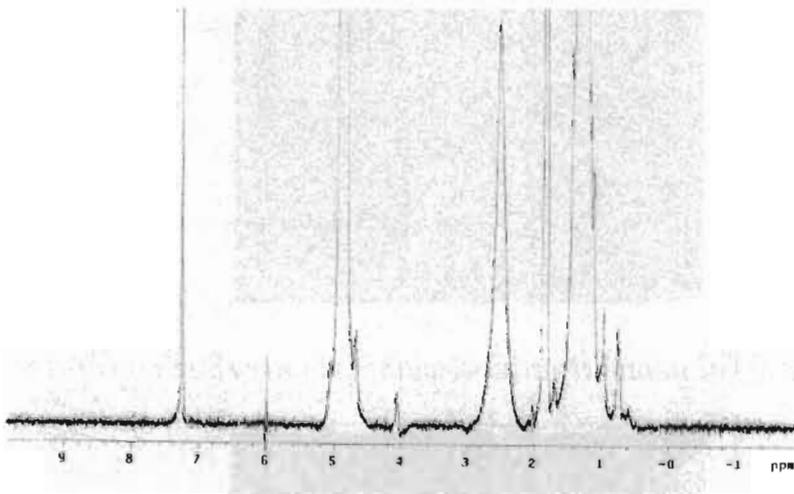
รูปที่ 4.13 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดอัตราส่วน MA 2.5 wt% DCP 10 wt% (MAH-g-PLA 3)



รูปที่ 4.14 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดอัตราส่วน MA 5 wt% DCP 2 wt% (MAH-g-PLA 4)



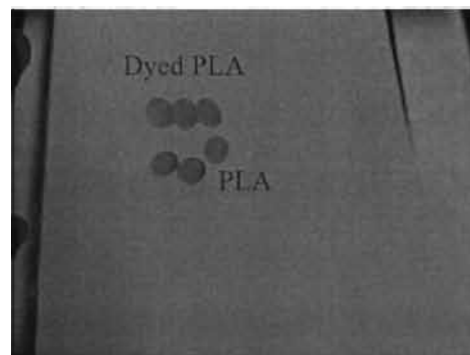
รูปที่ 4.15 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดอัตราส่วน MA 5 wt% DCP 5 wt% (MAH-g-PLA 5)



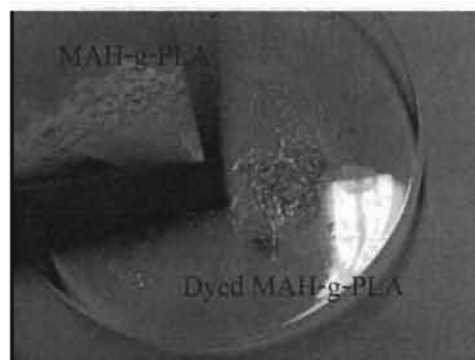
รูปที่ 4.16 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดอัตราส่วน MA 5 wt% DCP 10 wt% (MAH-g-PLA 6)

4.5 การทดสอบการย้อมติดสีเบสิก

สีเบสิกหรือสีแคทไอออนิก (Cationic) เป็นสีที่เมื่อละลายน้ำแล้วจะแสดงประจุบวกบนโครงสร้างโมเลกุลของสีซึ่งสามารถเกิดพันธะไอออนิกได้กับประจุลบของสิ่งที่ต้องการย้อม [23] ในงานวิจัยนี้จึงได้นำเอาสีเบสิกมาทดสอบการย้อมติดสีของพอลิแล็กติกแอซิดที่ยังไม่ผ่านการกราฟต์และผ่านการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์มาแล้ว ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.17 และ 4.18 พบว่าพอลิแล็กติกแอซิดมีการย้อมติดสีเบสิกน้อยมากและเกิดการเปลี่ยนสีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในขณะที่พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะมีการย้อมติดสีเบสิกได้มากกว่าและเห็นสีที่ชัดเจนกว่า แสดงให้เห็นว่า MA-g-PLA มีความมีขั้วมากกว่าพอลิแล็กติกแอซิดที่ยังไม่ผ่านการกราฟต์ ซึ่งความมีขั้วที่เกิดขึ้นเกิดมาจากการที่มีหมู่กรดมากขึ้นจากมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่เกิดการกราฟต์ลงบนสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดนั่นเอง



รูปที่ 4.17 การเปรียบเทียบสีของพอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการย้อมและไม่ได้ผ่านการย้อมด้วยสีเบสิก



รูปที่ 4.18 การเปรียบเทียบสีของสารช่วยผสมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการย้อมและไม่ได้ผ่านการย้อมด้วยสีเบสิก

4.6 การหาปริมาณการกราฟต์จากวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration)

ตารางที่ 4.2 ปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิดในอัตราส่วนต่างๆ

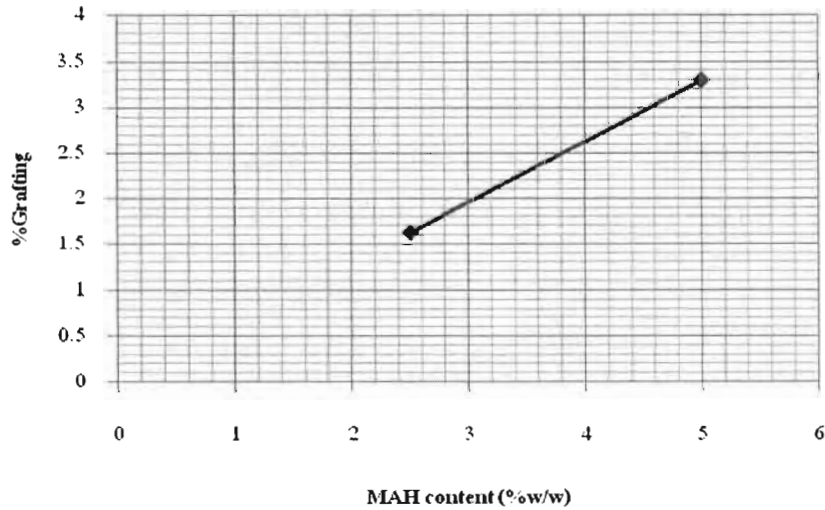
อัตราส่วน	ปริมาณการกราฟต์ (%)					
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	เฉลี่ย
MAH-g-PLA 1	1.623	1.621	1.622	1.622	1.620	1.6216
MAH-g-PLA 2	1.621	1.619	1.626	1.623	1.620	1.6218
MAH-g-PLA 3	1.628	1.628	1.628	1.627	1.627	1.6276
MAH-g-PLA 4	3.295	3.291	3.297	3.292	3.290	3.2928
MAH-g-PLA 5	3.285	3.290	3.289	3.290	3.288	3.2887
MAH-g-PLA 6	3.285	3.293	3.293	3.333	3.290	3.2982

เมื่อนำมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิดที่อัตราส่วนต่างๆไปผ่านการทำให้บริสุทธิ์จากนั้นนำไปหาค่าของกรดเพื่อคำนวณหาปริมาณการกราฟต์ (Grafting degree) โดยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ และนำไปคำนวณหาปริมาณการกราฟต์โดยใช้สมการ[21]

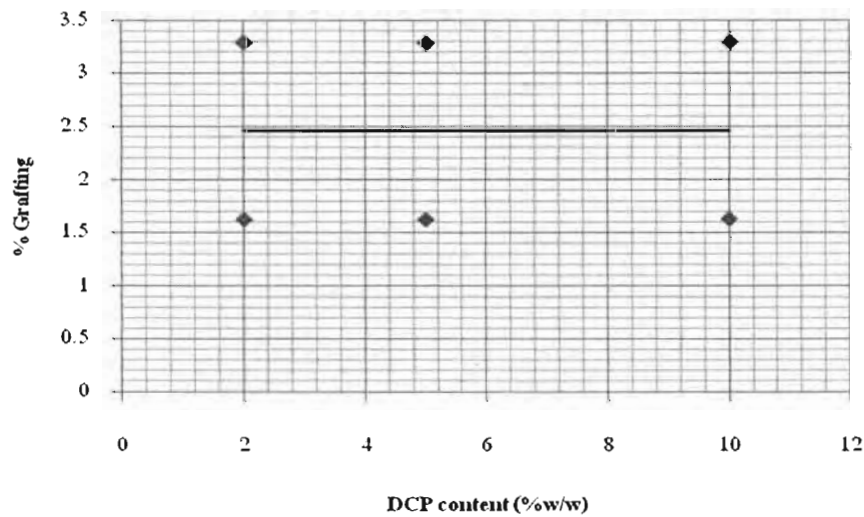
$$\text{MAH}\% = \frac{W - 98.06 \times [(V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}})]/2}{W_{\text{MAH-g-PLA}}}$$

โดย W คือปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้ทั้งหมด (g.), V คือปริมาตร (l.), C คือความเข้มข้น (mol/l.) และ $W_{\text{MAH-g-PLA}}$ คือปริมาณ MA-g-PLA ที่ใช้ในการไทเทรต ได้ปริมาณการกราฟต์ดังตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาผลของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่มีต่อปริมาณการกราฟต์ พบว่า เมื่อปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้น ปริมาณการกราฟต์จะเพิ่มมากขึ้น โดยในอัตราส่วนที่ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5% มีปริมาณการกราฟต์โดยเฉลี่ยที่ 3.29% ซึ่งสูงกว่าในอัตราส่วนที่ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2% ที่มีปริมาณ

การกราฟต์โดยเฉลี่ยที่ 1.62% แต่เมื่อพิจารณาผลของไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาณการกราฟต์พบว่าเมื่อปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นปริมาณการกราฟต์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยอย่างไม่มีความสำคัญ



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน MA-g-PLA และปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์เริ่มต้นในอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ใน MA-g-PLA และปริมาณของไดควิมิวเปอร์ออกไซด์เริ่มต้นในอัตราส่วนต่างๆ

4.7 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดจากเครื่องเจลเพอเมอชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography, GPC)

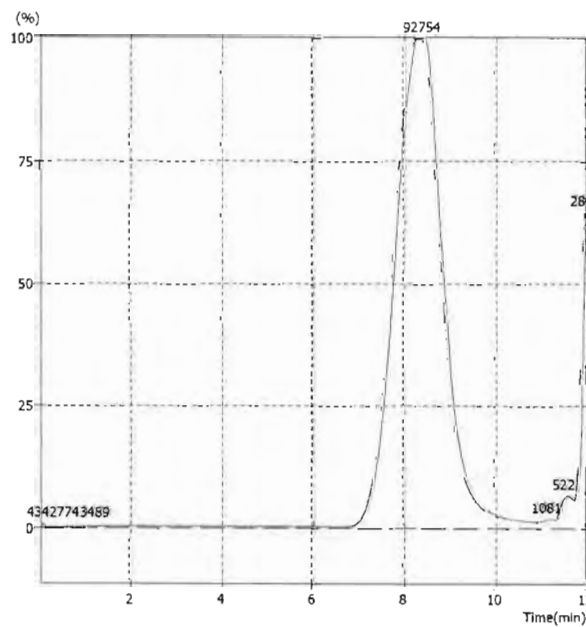
เมื่อนำเอาพอลิเล็กทิกแอซิดที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่อัตราส่วนต่างๆไป ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ จากนั้นนำไปทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดด้วยเครื่องเจลเพอเมอชันโครมาโทกราฟี (GPC) ได้เป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.21 ถึง 4.27 และสามารถสรุปน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและโดยน้ำหนักได้ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเล็กทิกแอซิดและมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดที่อัตราส่วนต่างๆ

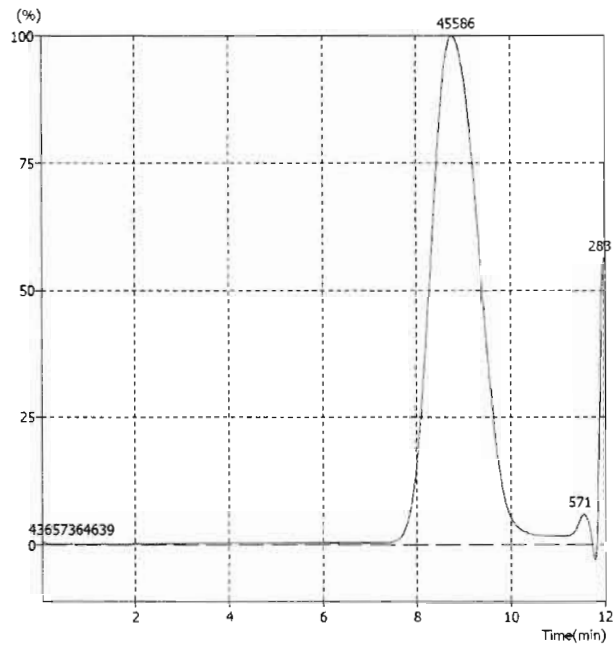
อัตราส่วน	M_n	M_w	PDI
Pure PLA	67,875	119,741	1.76
MAH-g-PLA 1	31,273	50,359	1.61
MAH-g-PLA 2	36,329	58,455	1.61
MAH-g-PLA 3	36,864	68,362	1.85
MAH-g-PLA 4	33,250	55,894	1.68
MAH-g-PLA 5	37,370	63,887	1.71
MAH-g-PLA 6	33,572	51,589	1.54

จากตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อทำการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนสายโซ่ของพอลิเล็กทิกแอซิดจะทำให้พอลิเล็กทิกแอซิดมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง แสดงว่าเกิดการตัดขาดของสายโซ่หรือเกิดการเสื่อมสลาย (Degradation) ของสายโซ่ที่เรียกว่า β -Scission ขึ้นจริง ดังที่กล่าวไว้หัวข้อ 4.1 การขาดของสาย

โซ่นี้ได้ทำให้มีจำนวนปลายสายโซ่ที่มากขึ้น ทำให้ MA-g-PLA มีความเป็นกรดมากขึ้น ค่าของกรดที่ได้จึงมาค่ามากกว่าความเป็นจริงซึ่งค่าของกรดได้มาจากสองสาเหตุ สาเหตุแรกคือจากมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ และอีกสาเหตุหนึ่งคือจากปลายสายโซ่ของพอลิเล็กทิกแอซิดนั่นเอง เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์กับน้ำหนักโมเลกุล พบว่ามาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิดที่ใช้อัตราส่วนมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5 wt% มีน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเล็กทิกแอซิดต่ำกว่าในอัตราส่วนมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2 wt% เมื่อเปรียบเทียบในกรณีที่ใช้ไดควิมิลเปอร์ออกไซด์เท่ากัน นอกจากนี้การที่พอลิเล็กทิกแอซิดมีน้ำหนักโมเลกุลลดลงได้ส่งผลให้ความหนืดของพอลิเล็กทิกแอซิดที่ผ่านการกราฟต์ต่ำกว่าพอลิเล็กทิกแอซิดที่ยังไม่ผ่านการกราฟต์อีกด้วย

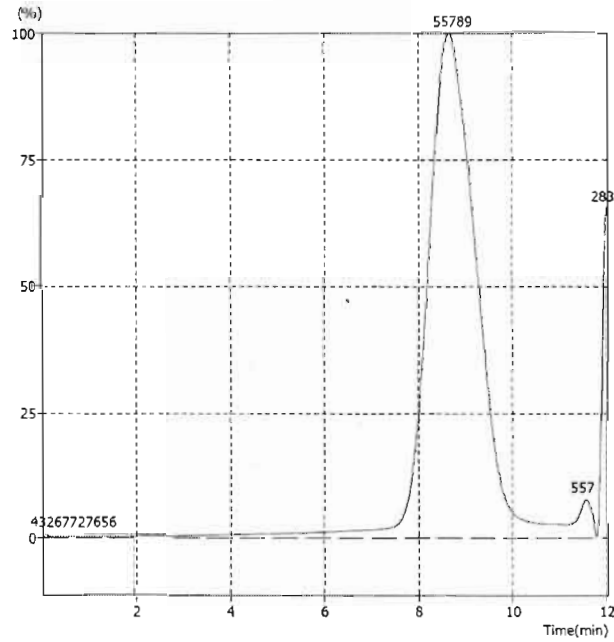


รูปที่ 4.21 GPC Chromatogram ของพอลิเล็กทิกแอซิด



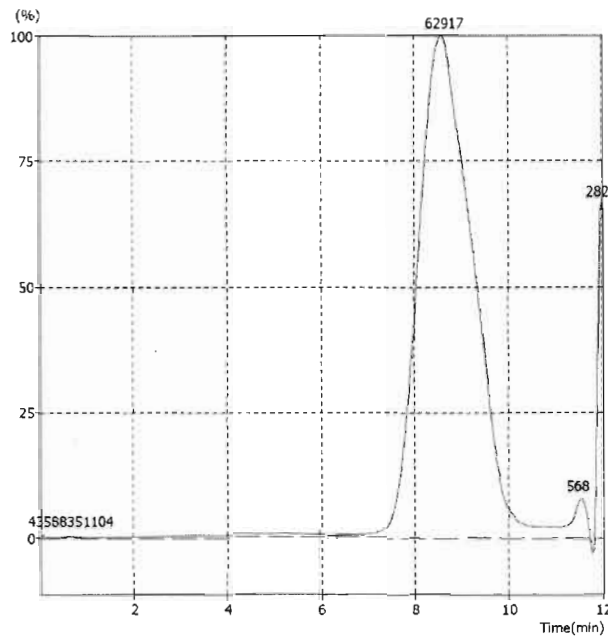
รูปที่ 4.22 GPC Chromatogram ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทริกแอซิด

อัตราส่วน MAH 2.5% DCP 2% (MAH-g-PLA 1)



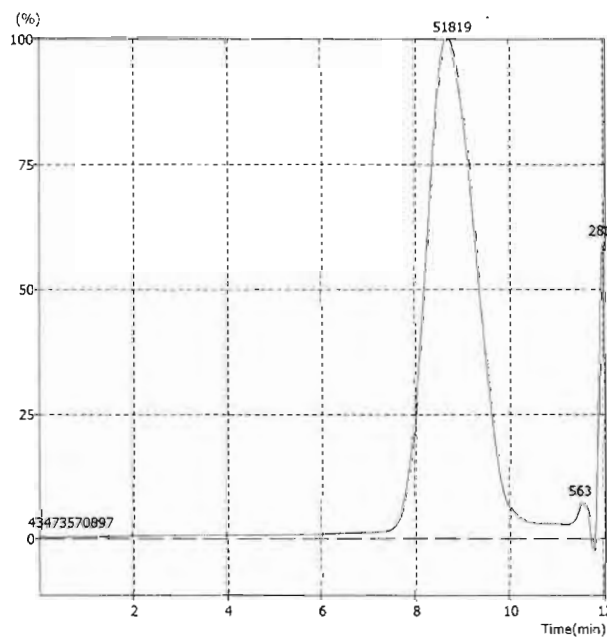
รูปที่ 4.23 GPC Chromatogram ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทริกแอซิด

อัตราส่วน MAH 2.5 wt% DCP 5 wt% (MAH-g-PLA 2)



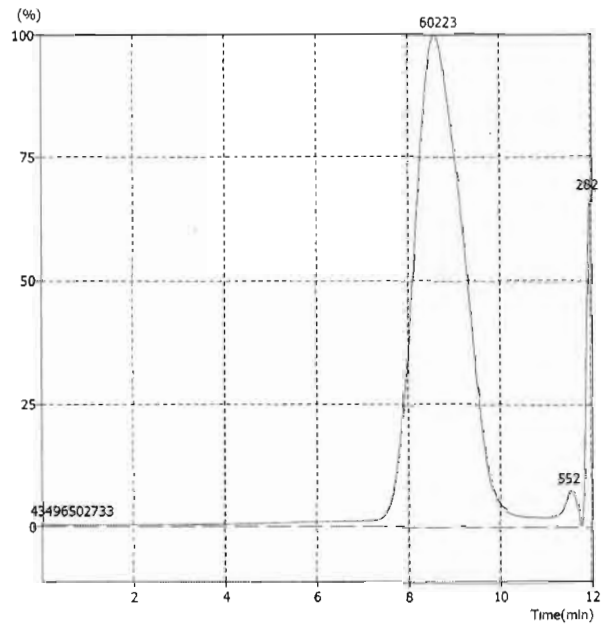
รูปที่ 4.24 GPC Chromatogram ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิด

อัตราส่วน MAH 2.5 wt% DCP 10 wt% (MAH-g-PLA 3)



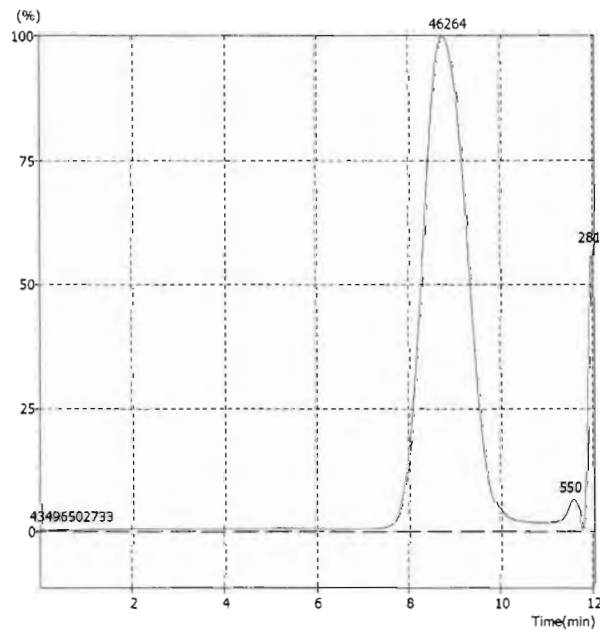
รูปที่ 4.25 GPC Chromatogram ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเล็กทิกแอซิด

อัตราส่วน MAH 5 wt% DCP 2 wt% (MAH-g-PLA 4)



รูปที่ 4.26 GPC Chromatogram ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิด

อัตราส่วน MAH 5 wt% DCP 5 wt% (MAH-g-PLA 5)



รูปที่ 4.27 GPC Chromatogram ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิแล็กติกแอซิด

อัตราส่วน MAH 5 wt% DCP 10 wt% (MAH-g-PLA 6)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์สารช่วยผสมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟท์พอลิแล็กติกแอซิด ((Maleic anhydride grafted Polylactic acid, MAH grafted PLA) โดยการทำให้ปฏิกิริยาในเครื่องอัดรีด (Twin screw extruder) สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. การเกิดปฏิกิริยาการกราฟท์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิดสามารถทำให้เกิดขึ้นโดยเทคนิค reactive extrusion ในเครื่องอัดรีดเกลียวคู่ โดยต้องอาศัยไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide) เป็นสารริเริ่ม จากผลของโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ทำให้สรุปได้ว่ามาเลอิกแอนไฮไดรด์เกิดปฏิกิริยาการกราฟท์ลงบนตำแหน่งหมู่ allylic ของพอลิแล็กติกแอซิด
2. ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อร้อยละการกราฟท์พบว่าการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ร้อยละ 2.5 และร้อยละ 5 ได้ร้อยละของการกราฟท์ที่ ร้อยละ 1.6 และ ร้อยละ 3.2 ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณของไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์นั้นพบว่าไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละการกราฟท์อย่างมีนัยยะสำคัญ
3. นอกจากปฏิกิริยาการกราฟท์แล้ว ยังพบว่าเกิดการตัดขาดของสายโซ่พอลิแล็กติกแอซิดอันเนื่องมาจากปฏิกิริยา β -scission จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค gel permeation chromatography พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิแล็กติกแอซิดลดลงจาก ... เป็น ... (โคลเล็ก)

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การหาปริมาณการกราฟท์โดยการหาค่าของกรดควรทำ Blank เพื่อนำค่าของ Blank ไปหักลบออกจากค่าของกรดที่ได้เพื่อการหาค่าปริมาณการกราฟท์ที่แน่นอน เนื่องจากค่าของกรดที่ได้จากการไทเทรตแบบย้อนกลับจะมาจาก 2 สาเหตุคือ จากมาเลอิกแอนไฮไดรด์และจากปลายสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิดเอง

- งานวิจัยนี้สามารถนำไปดำเนินงานวิจัยต่อๆไปได้ เช่น การใช้สารช่วยผสม (Compatibilizer) ในการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและโพลีโพรพิลีน หรือสารตัวเติมจากธรรมชาติอื่นๆ เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อนำไปเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรม และเพื่อเป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาเรื่องขยะจากพลาสติกสังเคราะห์ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. Henton D.E., Gruber P., Lunt J., and Randall J., *Polylactic Acid Technology*, 2005, 528-569.
2. เพ็ญรวี นกน้อย การเตรียมพอลิแล็กติกแอซิด/ไฮโรโฟบิกโคโคซาน วิทยานิพนธ์ปริญญา
มหาบัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2552).
3. Averous L., *Polylactic Acid : Synthesis, Properties and Application*, 2005, 433-447.
4. Rasal R.M., Janorkar A.V., "Polylactic Acid Modification", *Progress in Polymer Science*,
2010, 35, 338-356.
5. Shi D., Yang J., Yao Z., Wang Y., Huang H., Jing W., Yin J., Costa G., "Functional of
Isotactic Polypropylene with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion: Mechanism of Melt
Grafting", *Polymer*, 2001, 42, 5549-5557.
6. Chouwatat, P., Polsana, P., Noknoi, P., Siralermukul, K., and Srikulkit, K. "Preparation of hydrophobic
chitosan using complexation method for PLA/chitosan blend, *Journal of Metals, Materials and Minerals*,
(2010) Vol. 20 (No. 1), 41-44.
7. Wu C.H., "Physical Properties and Biodegradability of Maleated Polycaprolactone/Starch Composite"
(2003) 80 : 127-134
8. Tran P., Seybold, Graiver, D, and Narayan R., "Free Radical Maleation of Soybean Oil via Single Step
Process", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (2005) Vol 82. No. 3: 189-194