

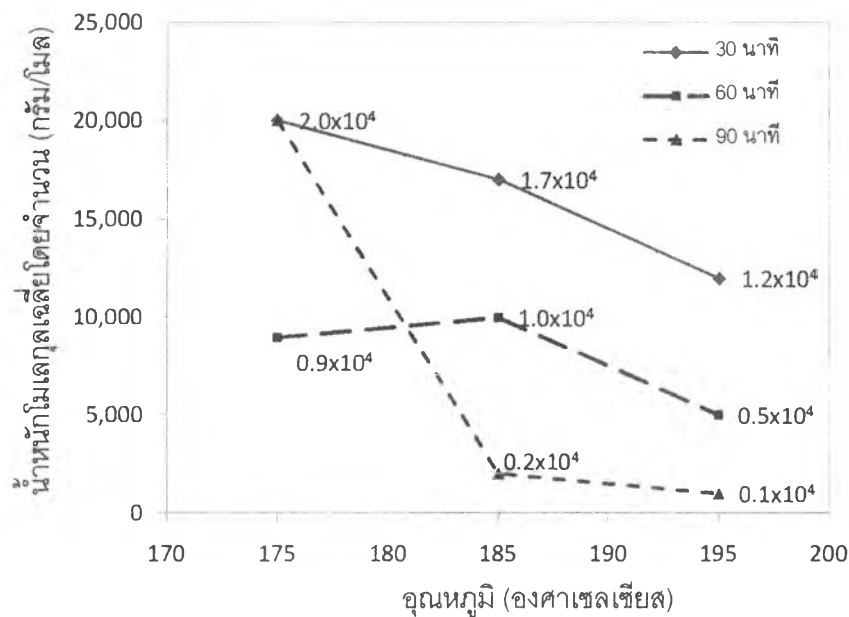
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ลักษณะเฉพาะและสมบัติของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์จากพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า

4.1.1 อิทธิพลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสต่อโครงสร้างเคมี น้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (GlyPLA) ที่เตรียมด้วย PLA ทางการค้าเริ่มต้น 20 กรัม

จากการไกลโคไลซ์พอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (M_n และ M_w เริ่มต้นเท่ากับ 9.26×10^4 และ 16.22×10^4 กรัม/โมล ตามลำดับ) โดยใช้อัตราส่วน EG:PLA เป็น 1:1 ด้วยอุณหภูมิและเวลาต่างๆ (ตารางที่ 3.2) พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของ GlyPLA ที่คำนวณจาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม (สมการที่ 4.1 และ 4.2) มีค่าอยู่ในช่วง 0.1×10^4 ถึง 2×10^4 กรัม/โมล โดยน้ำหนักโมเลกุลจะยิ่งลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการไกลโคไลซิส (รูปที่ 4.1)



รูปที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) ที่คำนวณจาก $^1\text{H-NMR}$ ของ GlyPLA ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยใช้อัตราส่วน EG:PLA เป็น 1:1 ที่อุณหภูมิ 175 185 และ 195 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 60 และ 90 นาที

เมื่อทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ EG:PLA โดยทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็นเวลา 30 นาที ที่ 175 องศาเซลเซียส น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วย GPC (ตารางที่ 4.1) แสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลของ GlyPLA มีค่าระหว่าง 20% ถึง 40% เมื่อเทียบกับก่อนทำปฏิกิริยา โดยเมื่ออัตราส่วนของ EG:PLA สูงขึ้น ส่งผลให้ GlyPLA ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบ % yield และน้ำหนักโมเลกุล (ตารางที่ 4.1) ของ GlyPLA ที่เตรียมได้ด้วยตัวกลางที่เป็นน้ำกับเมทานอลพบว่าการใช้น้ำเป็นตัวกลางให้ค่า % yield ที่สูงกว่าแต่ GlyPLA มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำกว่าที่ใช้เมทานอล เพราะเมทานอลมีความสามารถในการละลาย GlyPLA ได้ดีกว่าน้ำ ดังนั้นสายโซ่ของ GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำบางส่วนจึงสูญเสียไปในเมทานอลและไม่สามารถตกตะกอนได้ ตะกอนในเมทานอลจึงประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าตะกอนในน้ำ

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิแล็กติกทิกทางการค้าและ GlyPLA ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบความแตกต่างดังนี้ ใน PLA ทางการค้า (รูปที่ 4.2 (ก)) มีเพียงโปรตอน H^{a} และ H^{b} ซึ่งเกิดจาก $-\text{OCHCH}_2\text{C}=\text{O}$ และ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ปรากฏที่ 1.55 และ 5.13 ppm ตามลำดับ ส่วน GlyPLA ทั้งที่เตรียมได้จากตัวกลางที่เป็นเมทานอลและน้ำ (รูปที่ 4.2 (ข) และ 4.2 (ค)) นอกจากโปรตอน H^{a} และ H^{b} แล้ว ยังพบโปรตอน H^{c} และ H^{d} ของ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ และ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ที่ตำแหน่ง 4.23 และ 3.75 ppm ตามลำดับ ซึ่งยืนยันการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับหมู่เอสเทอร์ของ PLA ทำให้สายโซ่มีขนาดสั้นลงและยังส่งผลให้หมู่ปลายทั้งสองข้างของ GlyPLA เป็นหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) นอกจากนี้ในกรณีของ GlyPLA1 (รูปที่ 4.2 (ค)) และ GlyPLA ตัวอื่นๆ (ภาคผนวก ข) ที่ตกตะกอนในน้ำยังพบโปรตอน H^{e} ที่ตำแหน่ง 3.70 ppm ซึ่งเป็นของเอทิลีนไกลคอล ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) แสดงว่าการตกตะกอนในน้ำไม่สามารถกำจัดเอทิลีนไกลคอลที่หลงเหลือใน GlyPLA ได้หมด

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Mn) และความยาวหน่วยซ้ำเฉลี่ย (DP) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ คำนวณได้โดยใช้ข้อมูลจากพื้นที่ใต้พีคของ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ที่แสดงโปรตอน H^a และ H^d ด้วยสมการที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

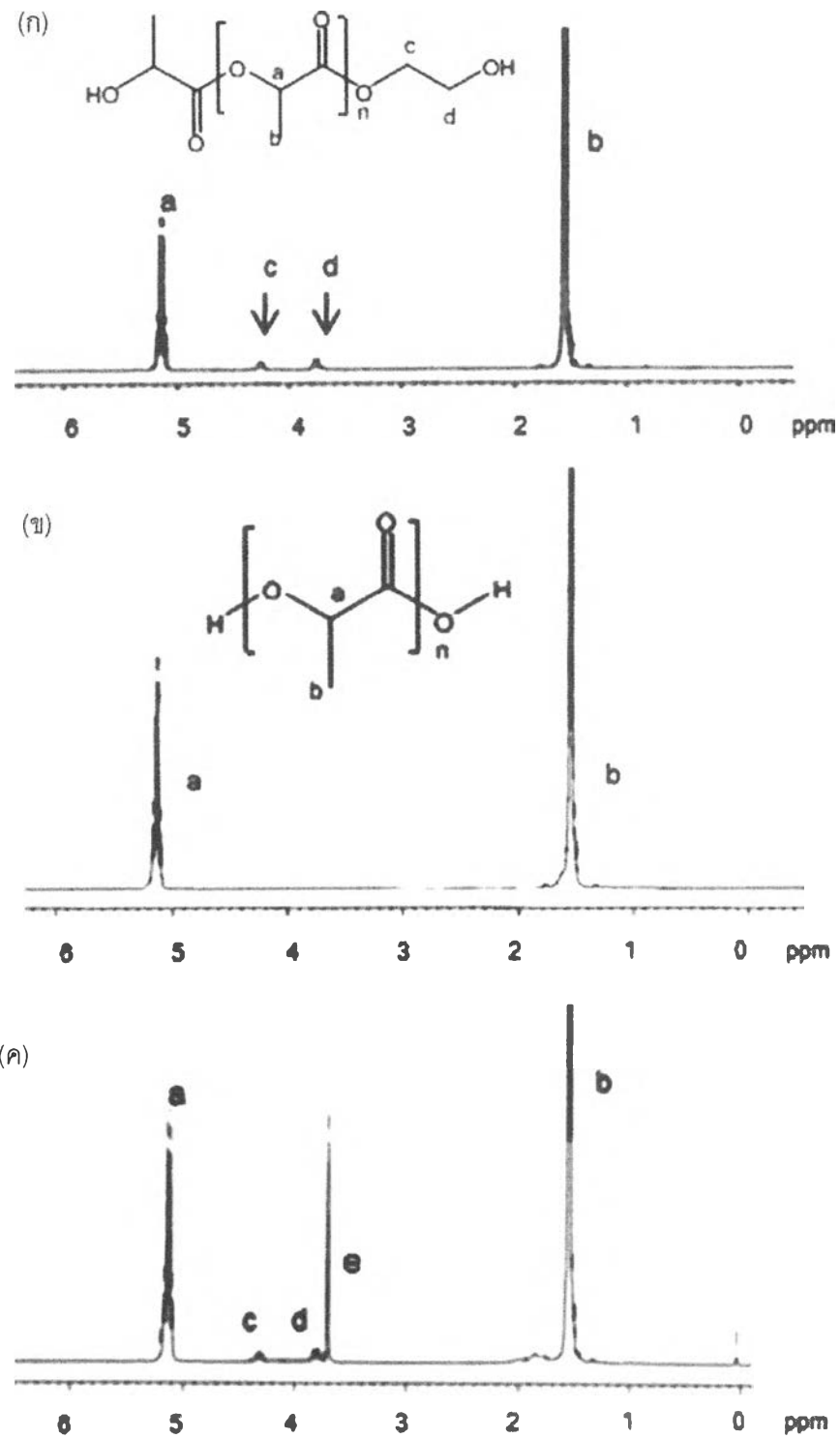
$$M_n = 72(DP) + 62 \quad (4.1)$$

$$DP = \frac{(\text{H}^a)}{\frac{1}{2}(\text{H}^d)} \quad (4.2)$$

ตารางที่ 4.1 % yield และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วย GPC ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าและ GlyPLA ซึ่งเตรียมด้วยอัตราส่วน EG:PLA ต่างๆ ที่ 175 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที

ชื่อ	EG:PLA (โดยน้ำหนัก)	ตัวกลางในการ ทำให้บริสุทธิ์	% yield ^a	Mn (กรัม/โมล)	Mw (กรัม/โมล)
PLA ทางการค้า	-	-	-	9.26×10^4	16.22×10^4
GlyPLA1	0.5:1	น้ำ	105.9	2.41×10^4	4.64×10^4
GlyPLA2	1:1		120.9	3.70×10^4	5.18×10^4
GlyPLA3	3:1		116.5	2.27×10^4	4.40×10^4
GlyPLA1	0.5:1	เมทานอล	90.8	3.65×10^4	6.89×10^4
GlyPLA2	1:1		60.8	1.97×10^4	3.31×10^4
GlyPLA3	3:1		71.8	2.92×10^4	5.05×10^4

a. % yield ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ = $\frac{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้}}{\text{น้ำหนักเริ่มต้นของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า}}$



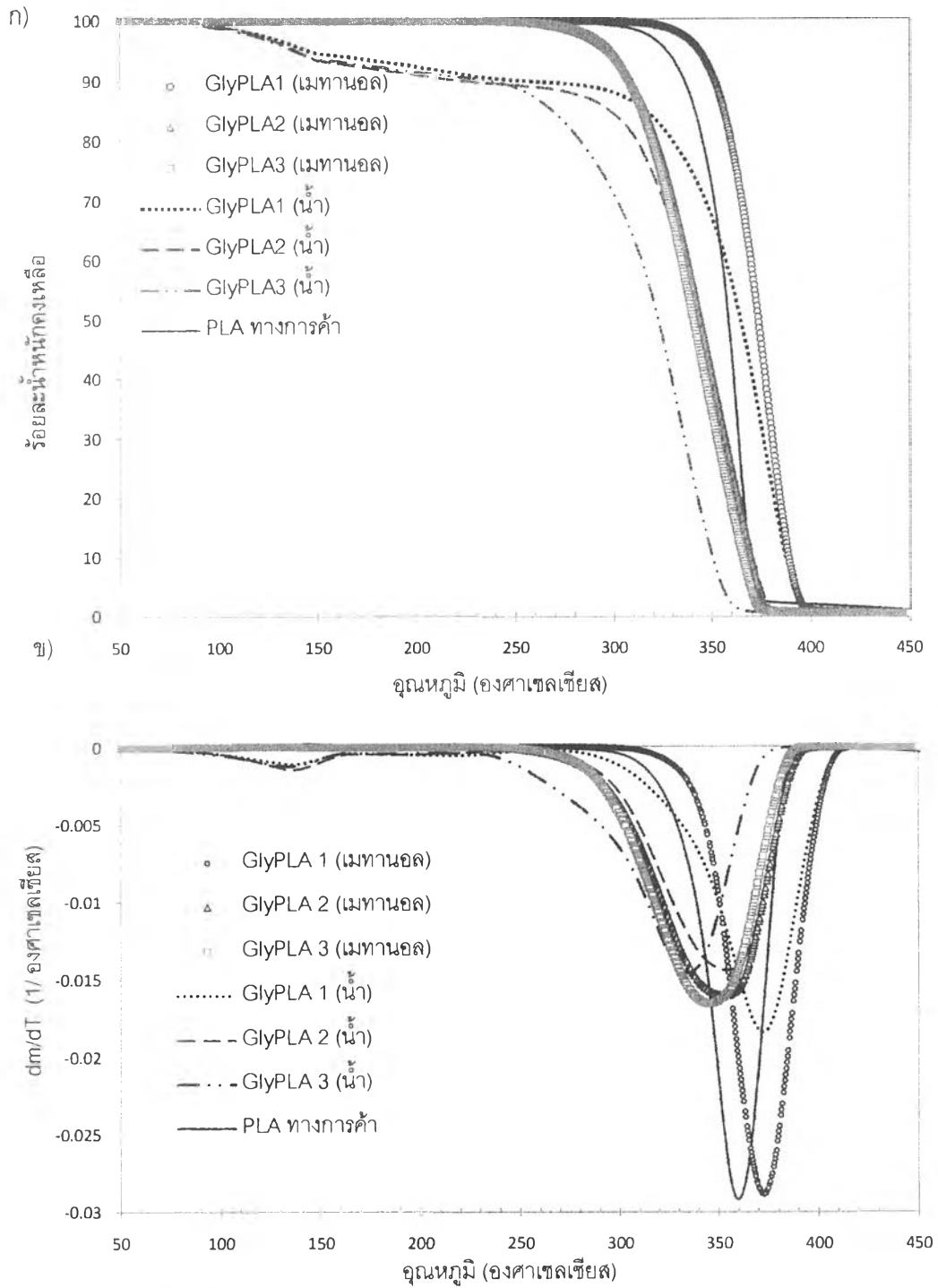
รูปที่ 4.2 ^1H NMR spectra ของ (ก) PLA ทางการค้า (ข) GlyPLA1 ที่ตกตะกอนด้วยเมทานอล และ (ค) GlyPLA1 ที่ตกตะกอนด้วยน้ำ

จากเสถียรภาพทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ GlyPLA 1 2 และ 3 ที่ตกตะกอนในตัวกลางที่เป็นน้ำและเมทานอล (ตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.3) พบว่า GlyPLA ที่ตกตะกอนด้วยน้ำมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิเป็นสองช่วง โดยในช่วงแรกเกิดขึ้นระหว่าง 100 ถึง 150 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากความชื้นที่ตกค้างอยู่ใน GlyPLA สำหรับ GlyPLA ที่ตกตะกอนด้วยเมทานอลไม่สังเกตพบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในช่วงดังกล่าว จึงกล่าวได้ว่า % yield (ตารางที่ 4.1) ของ GlyPLA ที่เตรียมด้วยน้ำที่มีค่าสูงกว่ากรณีที่ใช้เมทานอลน่าจะมีสาเหตุส่วนหนึ่งจากปริมาณความชื้นที่หลงเหลืออยู่ เมื่อพิจารณาการสลายตัวทางความร้อนในช่วง 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.3 (ข) สังเกตได้ชัดว่า GlyPLA ที่เตรียมจากน้ำมีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวในช่วงดังกล่าวต่ำกว่า GlyPLA ที่เตรียมจากเมทานอล เมื่อเปรียบเทียบผลของ GlyPLA1 GlyPLA2 และ GlyPLA3 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่าด้วย เป็นที่น่าสังเกตว่า GlyPLA1 ทั้งที่ตกตะกอนด้วยน้ำและเมทานอลมีเสถียรภาพทางความร้อนโดยรวมสูงกว่าของ PLA ทางการค้า (รูปที่ 4.3 (ข)) ในขณะที่ GlyPLA 2 และ GlyPLA 3 มีเสถียรภาพทางความร้อนโดยรวมต่ำกว่า PLA ทางการค้า

ตารางที่ 4.2 $T_{95\%}$ และ $T_{50\%}$ ของ PLA ทางการค้า และ GlyPLA

ชื่อ	TGA	
	$T_{95\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
PLA ทางการค้า	327	358
GlyPLA1 ^a	145	365
GlyPLA2 ^a	138	342
GlyPLA3 ^a	138	322
GlyPLA1	352	373
GlyPLA2	295	345
GlyPLA3	295	340

a. ตกตะกอนด้วยน้ำ



รูปที่ 4.3 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ GlyPLA ซึ่งเตรียมด้วยอัตราส่วน EG:PLA ต่างๆ ที่ 175 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที เปรียบเทียบการตกตะกอนในน้ำและเมทานอล

4.1.2 อิทธิพลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสต่อโครงสร้างเคมี และน้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (upGlyPLA) ที่เตรียมด้วย PLA ทางการค้าเริ่มต้น 120 ถึง 200 กรัม

การเตรียม upGlyPLA นั้นเลือกใช้เมทานอลในการตกตะกอน เนื่องจากเกรงว่าเอทิลีนไกลคอลที่หลงเหลือจากการตกตะกอนในน้ำ รวมถึงความชื้นที่ตกค้างอาจส่งในการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ในขั้นต่อไป จากการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาไกลโคไลซิส รวมถึงการปรับเปลี่ยนอุปกรณ์ที่ใช้ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ upGlyPLA แตกต่างจาก GlyPLA อย่างเห็นได้ชัด ข้อมูลในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลของ upGlyPLA มีแนวโน้มที่ลดลงเช่นเดียวกับของ GlyPLA เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยาและอัตราส่วนของ EG:PLA เมื่อเปรียบเทียบ GlyPLA1 และ upGlyPLA1 ที่ใช้ภาวะในการไกลโคไลซ์เดียวกัน การเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของ upGlyPLA1 สูงกว่าใน GlyPLA1 ($M_n = 3.65 \times 10^4$, $M_w = 6.89 \times 10^4$ กรัม/โมล) นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของ upGlyPLA4 และ upGlyPLA5 ที่ใช้ภาวะในการไกลโคไลซ์เดียวกัน พบว่าการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีแนวโน้มที่สูงกว่ากรณีใช้สารตั้งต้นปริมาณน้อย

ตารางที่ 4.3 % yield และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าและผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมด้วย PLA ทางการค้า 120-200 กรัม เป็นสารตั้งต้น

ชื่อ	EG:PLA (โดย น้ำหนัก)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	ปริมาณ PLA ทางการค้า (กรัม)	ปริมาณ รวม(กรัม)	% yield ^a	Mn (กรัม/โมล)	Mw (กรัม/โมล)
PLA ทางการค้า	-	-	-	-	-	-	9.26×10^4	16.22×10^4
upGlyPLA1	0.5:1	175	30	200	300	93	4.92×10^4	8.41×10^4
upGlyPLA2			60	200	300	92	4.08×10^4	7.52×10^4
upGlyPLA3	0.75:1	175	60	200	350	89	3.76×10^4	6.84×10^4
upGlyPLA4	1.5:1	175	60	120	300	95	2.70×10^4	4.95×10^4
upGlyPLA5				200	500	92	3.31×10^4	6.35×10^4
upGlyPLA6	1:1	195	30	150	300	83	2.67×10^4	5.55×10^4
upGlyPLA7			90	150	300	91	1.50×10^4	2.78×10^4

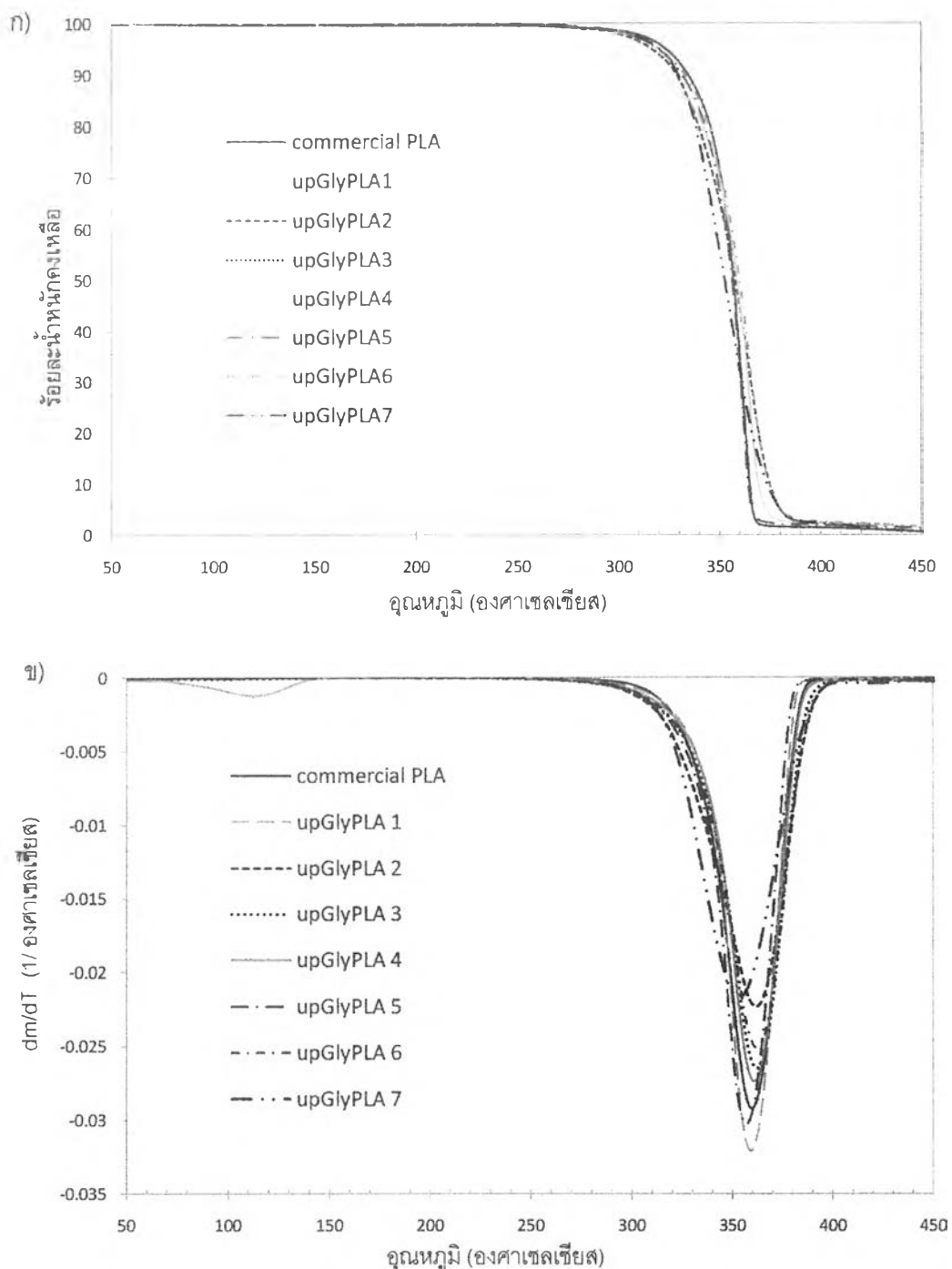
$$a. \text{ \% yield ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์} = \frac{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้}}{\text{น้ำหนักเริ่มต้นของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า}}$$

TGA และ DTGA เทอร์โมแกรมของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ upGlyPLA1 ถึง 7 แสดงดังรูปที่ 4.4 (ก) และ (ข) ตามลำดับ เมื่อการสลายตัวดำเนินไปประมาณ 5 % พบว่า upGlyPLA ทั้งหมดมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่า PLA ทางการค้าอยู่ประมาณ 5-10 องศาเซลเซียส (ตารางที่ 4.4) เมื่อการสลายตัวทางความร้อนดำเนินไปกว่าร้อยละ 70 พบว่า upGlyPLA1 ถึง 7 มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า PLA ทางการค้า คาดว่าเป็นผลของโครงสร้างซึ่งอาจต้องวิเคราะห์โดยละเอียดต่อไป

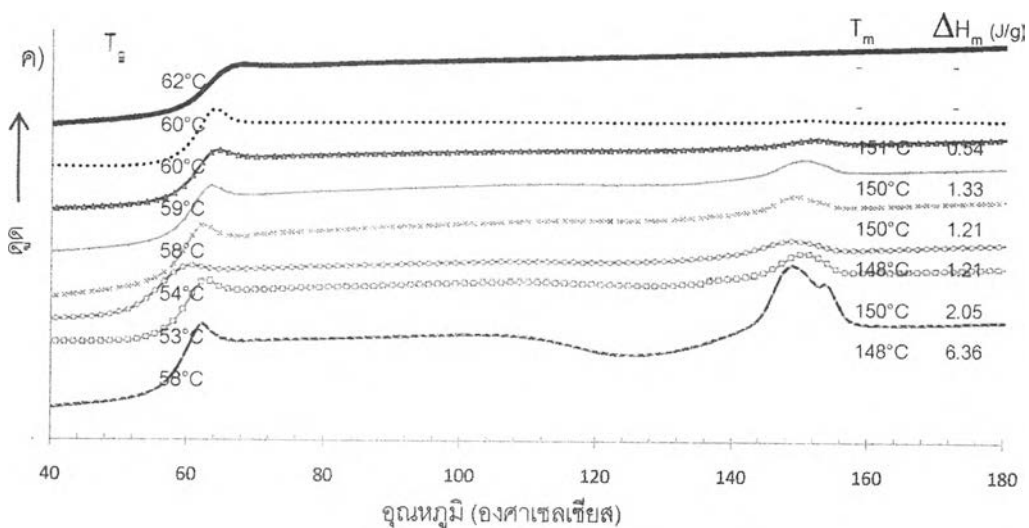
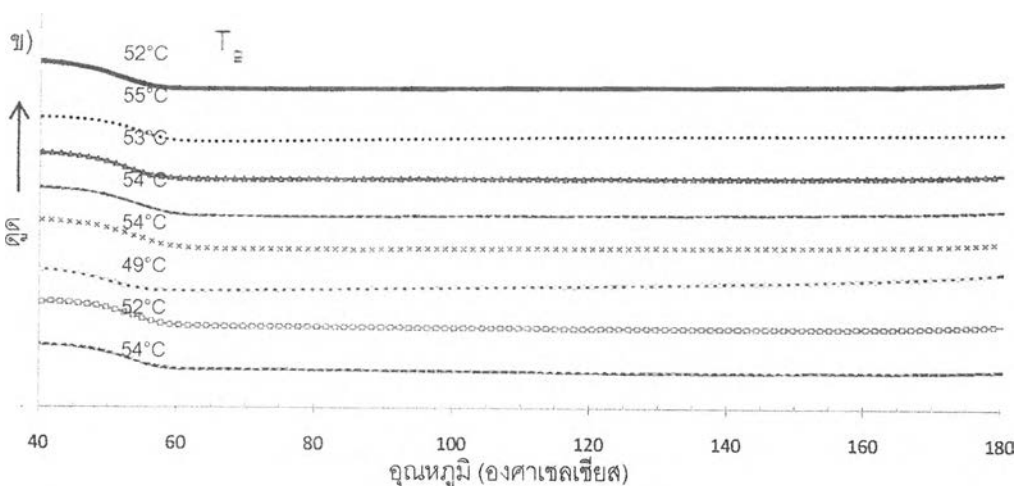
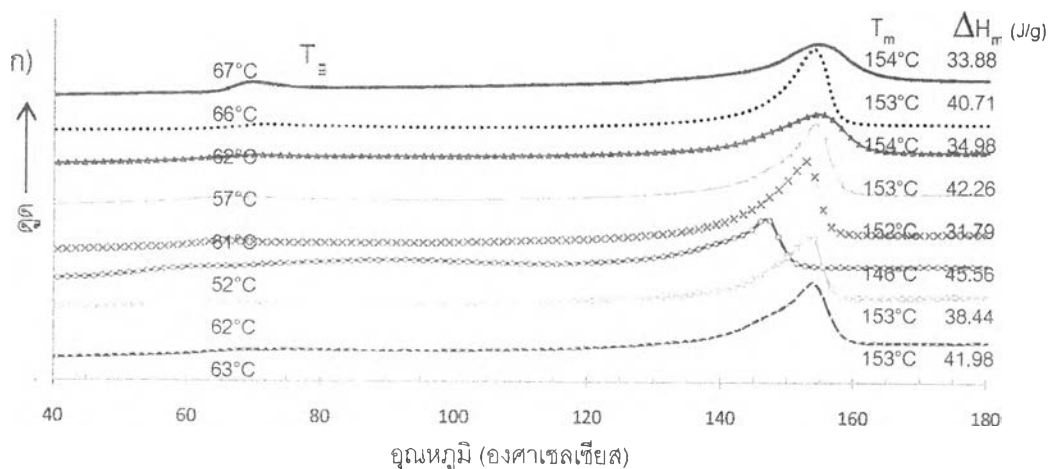
รูปที่ 4.5 แสดงสมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วย DSC ของ upGlyPLA เปรียบเทียบกับ PLA ทางการค้า จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (รูปที่ 4.5 (ก)) พบว่า PLA ทางการค้ามีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature: T_g) ประมาณ 67 องศาเซลเซียส และช่วงการหลอมเหลวระหว่าง 130 ถึง 165 องศาเซลเซียส โดยมีอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature: T_m) ประมาณ 154 องศาเซลเซียส สำหรับ upGlyPLA ทั้ง 7 ตัวนั้นมีช่วงอุณหภูมิหลอมเหลวที่แคบกว่าของ PLA ทางการค้า โดยสังเกตได้ชัดว่าอุณหภูมิสุดท้ายของการหลอมเหลวมีค่าต่ำกว่าของ PLA ทางการค้า 5 ถึง 15 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังมี T_m ต่ำกว่า PLA ทางการค้าอีกด้วย และพลังงานในการหลอมเหลวผลึก (ΔH_m) ของ upGlyPLA ทั้ง 7 ตัว ส่วนใหญ่มีค่าสูงกว่าของ PLA ทางการค้า ในขั้นตอนการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.5 (ข)) ผลึกภัณฑ์ไกลโคไลซ์ทั้งหมดมีค่า T_g ต่ำลงจาก PLA ทางการค้า โดยเมื่อน้ำหนักโมเลกุลยิ่งลดลง T_g จะมีค่าลดลงด้วย thermogram จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (รูปที่ 4.5 (ค)) แสดง T_g ของ PLA ทางการค้า และ upGlyPLA1 ถึง upGlyPLA7 ระหว่างอุณหภูมิ 53 ถึง 62 องศาเซลเซียส และพบช่วงของการหลอมเหลวที่ 135 ถึง 160 องศาเซลเซียส เฉพาะใน upGlyPLA2 ถึง upGlyPLA7 เท่านั้น โดยมีค่า ΔH_m อยู่ในช่วง 0.5-6.5 J/g จึงกล่าวได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ส่งผลให้สามารถเกิดผลึกได้ง่ายกว่าสายโซ่ยาวของ PLA ทางการค้า

ตารางที่ 4.4 $T_{95\%}$ และ $T_{50\%}$ ของ PLA ทางการค้าและ upGlyPLA

ชื่อ	TGA	
	$T_{95\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
PLA ทางการค้า	327	358
upGlyPLA 1	320	361
upGlyPLA2	316	358
upGlyPLA3	319	360
upGlyPLA4	125	359
upGlyPLA5	320	355
upGlyPLA6	320	360
upGlyPLA7	320	353



รูปที่ 4.4 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ upGlyPLA 1 ถึง 7 ที่ภาวะต่างๆ



รูปที่ 4.5 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA 1 ถึง upGlyPLA 7 เรียงลำดับจากบนลงล่าง

4.2 ลักษณะเฉพาะและสมบัติของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (linked-GlyPLA และ linked-upGlyPLA)

4.2.1 อิทธิพลของภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ต่อโครงสร้างเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่

ในการศึกษานี้เลือกใช้ Mn จากเทคนิค GPC เพื่อคำนวณจำนวนโมลของ GlyPLA สำหรับกำหนดปริมาณ MDI ที่ใช้ตามอัตราส่วน OH:NCO ที่ต้องการ เนื่องจาก ^1H NMR สเปกตรัมของ GlyPLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่ต่ำมากมักจะปรากฏโปรตอน H^c และ H^d น้อยมาก จนแทบไม่สังเกตพบได้เลย จึงอาจส่งผลกระทบต่อความถูกต้องของการคำนวณค่า Mn ตามสมการที่ 4.1

การทดลองเริ่มด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ของ GlyPLA1 ซึ่งมี Mn และ Mw เท่ากับ 3.65×10^4 และ 6.89×10^4 กรัม/โมล ตามลำดับ โดยภาวะในการเชื่อมต่อโซ่คือ 175 องศาเซลเซียส นาน 10 นาที และปรับเปลี่ยนปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ MDI ที่ใช้ จากน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า ผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่ (linked-GlyPLA1) ที่มีร้อยละการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด (ประมาณ 17%) คือ linked-GlyPLA1-2 ที่ใช้ MDI ร้อยละ 3 และเมื่อเพิ่มปริมาณ MDI เป็นร้อยละ 4 พบว่า Mn ของ linked-GlyPLA1-3 มีค่าต่ำกว่าเมื่อใช้ MDI ที่ร้อยละ 2 และ 3 ดังนั้นในขั้นตอนต่อไปจึงทดลองใช้ MDI ร้อยละ 3 ในการเชื่อมต่อโซ่ของ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมในปริมาณมาก (upGlyPLA)

ตารางที่ 4.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ linked-GlyPLA ที่เตรียมจาก GlyPLA1 ด้วยภาวะที่ใช้ในการเชื่อมต่อโซ่ ที่ 175 องศาเซลเซียส นาน 10 นาที และปรับเปลี่ยน ปริมาณ MDI ที่ใช้เป็นร้อยละ 2 3 และ 4 โดยน้ำหนัก

ชื่อ ^a	ร้อยละ MDI (โดยน้ำหนัก)	OH:NCO (โดยโมล)	Mn (กรัม/โมล)	Mw (กรัม/โมล)	ร้อยละน้ำหนักที่เพิ่ม
linked-GlyPLA 1-1	2	1:2.92	4.04×10^4	7.32×10^4	11
linked-GlyPLA 1-2	3	1:4.38	4.25×10^4	7.73×10^4	17
linked-GlyPLA 1-3	4	1:5.84	3.96×10^4	7.33×10^4	9

a. การเรียกชื่อกำหนดเป็น linked-ชื่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์-ลำดับที่

นอกจาก upGlyPLA ที่เตรียมขึ้นตามที่แสดงในตารางที่ 4.3 แล้ว ยังมีการทดลองที่ทำเป็น batch แรกด้วยภาวะเช่นเดียวกับ upGlyPLA2 แต่เนื่องจากการปรับเปลี่ยนอุปกรณ์ที่ใช้และความไม่คุ้นเคยจึงทำให้ผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันนัก ซึ่งเมื่อนำไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม พบว่าส่วนที่หนึ่งละลายในคลอโรฟอร์มหมดก่อน เมื่อนำมาตกตะกอนในเมทานอลผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้มี Mn และ Mw เท่ากับ 4.60×10^4 กรัม/โมล และ 9.05×10^4 กรัม/โมล ตามลำดับ สำหรับส่วนที่ละลายในคลอโรฟอร์มได้ช้ากว่า ตะกอนที่ได้มี Mn และ Mw เท่ากับ 7.29×10^4 กรัม/โมล และ 11.50×10^4 กรัม/โมล ตามลำดับ จึงทดลองนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสส่วนแรก (upGlyPLA T) มาทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ด้วย MDI ร้อยละ 3 โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ ผลของภาวะที่เลือกใช้ต่อน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์หลังเชื่อมต่อโซ่ (linked-upGlyPLA T) แสดงในตารางที่ 4.6 เมื่อพิจารณา linked-GlyPLA1 (ตารางที่ 4.5) เปรียบเทียบกับของ linked-upGlyPLA T พบว่าการเชื่อมต่อโซ่โดยใช้ upGlyPLA T นั้น สามารถเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลได้สูงกว่ากรณีใช้ GlyPLA1 ค่อนข้างมาก ทั้งนี้เชื่อว่าอาจเนื่องจากอัตราส่วนของ OH:NCO ที่ใช้ต่างกัน โดยในกรณีของ GlyPLA1 ปริมาณ OH:NCO คือ 1:4.38 แต่ในกรณีของ upGlyPLA T มีค่าเป็น 1:5.52

จากค่าน้ำหนักโมเลกุลของ linked-upGlyPLA T-3 linked-upGlyPLA T-7 และ linked-upGlyPLA T-8 ซึ่งต่ำกว่าของ linked-upGlyPLA T อื่นๆ ค่อนข้างมาก ทำให้สรุปได้ว่าเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ไม่ควรนานเกิน 60 นาที และอุณหภูมิที่ใช้ไม่ควรสูงกว่า 195 ถึง 200 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ประสิทธิภาพในการเชื่อมต่อโซ่ลดลงเมื่อใช้เวลานานและอุณหภูมิสูงเกินไป เนื่องจากอาจส่งผลให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวได้ จากผลการเชื่อมต่อโซ่ข้างต้นจึงเลือกภาวะที่ 1 2 และ 4 ซึ่งส่งผลให้ผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นมากสำหรับทดลองกับ upGlyPLA ตัวอื่นๆ อย่างไรก็ตามยังสนใจทดลองใช้ภาวะ 7 ด้วย เนื่องจากต้องการยืนยันว่าเวลา 10 นาที ที่ 200 องศาเซลเซียส สามารถส่งผลให้เกิดการสลายของสายโซ่ได้จริง

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ Linked-upGlyPLA T ที่เตรียมด้วยปริมาณ MDI ร้อยละ 3 (หรือ OH:NCO = 1:5.52) ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่ที่ภาวะต่างๆ

ชื่อ*	ภาวะที่ใช้ตามตารางที่ 3.4	เวลา (นาท) ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ (°C)					Mn x 10 ⁻⁴ (กรัม/โมล)	Mw x 10 ⁻⁴ (กรัม/โมล)	ร้อยละน้ำหนักที่เพิ่ม
		175	185	195	200	210			
linked-upGlyPLA T-1	1	10	-	-	-	-	7.94	14.66	73
linked-upGlyPLA T-2	2	30	-	-	-	-	8.67	15.83	88
linked-upGlyPLA T-3	3	60	-	-	-	-	5.64	10.46	23
linked-upGlyPLA T-4	4	10	20	-	-	-	8.23	15.37	79
linked-upGlyPLA T-5	5	10	10	10	-	-	7.57	14.08	64
linked-upGlyPLA T-6	6	-	10	20	-	-	7.34	14.18	60
linked-upGlyPLA T-7	7	-	-	-	10	-	5.59	10.32	22
linked-upGlyPLA T-8	8	-	-	-	-	10	5.33	9.97	16

a. การเรียกชื่อกำหนดเป็น linked-ชื่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ลำดับที่

เพื่อพิสูจน์สมมติฐานที่ว่าการใช้อัตราส่วน OH:NCO สูงขึ้นส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของ linked-upGlyPLA T มีค่าสูงกว่าของ linked-GlyPLA1 จึงทดลองเชื่อมต่อโซ่ upGlyPLA1 ด้วยอัตราส่วน OH:NCO ทั้งที่เป็น 1:4.38 และ 1:5.52 ทั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลของ linked-upGlyPLA1 ที่แสดงในตารางที่ 4.7 และร้อยละของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:4.38 ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นไม่เกินร้อยละ 4 ในขณะที่เมื่อใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:5.52 ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นอยู่ในช่วง 3 ถึง 20% แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดที่เตรียมได้ด้วย upGlyPLA1 ยังคงน้อยกว่ากรณีที่ใช้ upGlyPLA T แม้ว่าจะใช้อัตราส่วน OH:NCO เดียวกันก็ตาม จึงเป็นไปได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลรวมถึงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์น่าจะมีผลต่อปฏิกิริยาการเชื่อมต่อโซ่ จึงทดลองเชื่อมต่อโซ่โดยใช้ upGlyPLA2 และ upGlyPLA7 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลง

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ Linked-upGlyPLA1 (Mn และ Mw เริ่มต้นเท่ากับ 4.92×10^4 และ 8.41×10^4 กรัม/โมล ตามลำดับ) โดยปรับเปลี่ยนปริมาณ OH:NCO และภาวะในการเชื่อมต่อโซ่

ชื่อ ^a	ภาวะที่ใช้ตาม ตารางที่ 3.4	ร้อยละ MDI (โดยน้ำหนัก)	OH:NCO (โดยโมล)	Mn (กรัม/โมล)	Mw (กรัม/โมล)	ร้อยละ น้ำหนักที่เพิ่ม
linked-upGlyPLA 1-1	1	2.2	1:4.38	5.12×10^4	9.09×10^4	4
linked-upGlyPLA 1-2	2			4.94×10^4	9.39×10^4	0
linked-upGlyPLA 1-3	4			5.11×10^4	8.99×10^4	4
linked-upGlyPLA 1-4	7			5.06×10^4	9.44×10^4	3
linked-upGlyPLA 1-5	1	2.8	1:5.52	5.22×10^4	9.47×10^4	6
linked-upGlyPLA 1-6	2			5.47×10^4	10.22×10^4	11
linked-upGlyPLA 1-7	4			5.93×10^4	10.66×10^4	20
linked-upGlyPLA 1-8	7			5.07×10^4	9.38×10^4	3

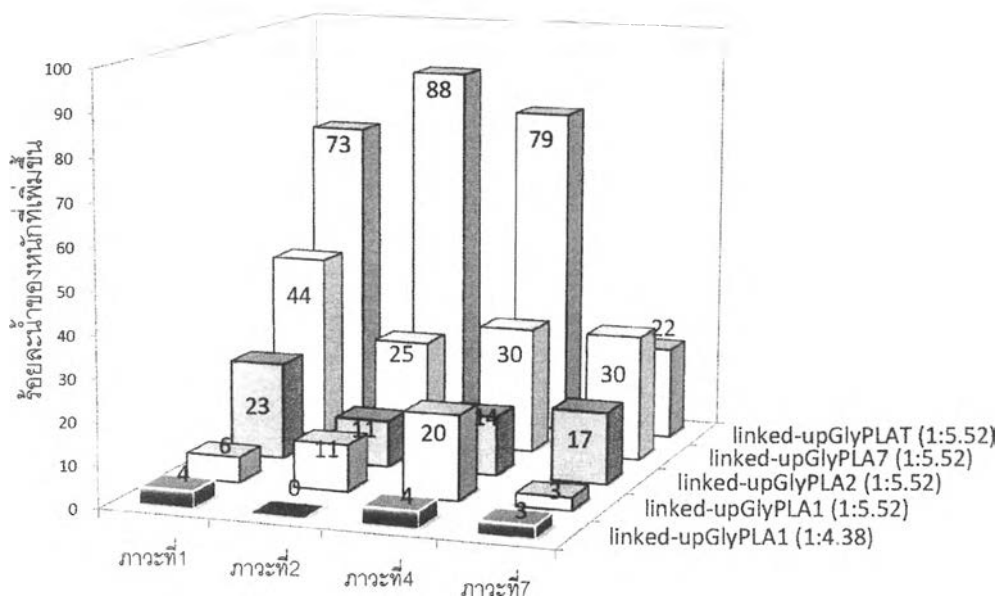
a. การเรียกชื่อกำหนดเป็น linked-ชื่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์-ลำดับที่

เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของ linked-upGlyPLA ที่เตรียมจาก upGlyPLA1 (ตารางที่ 4.7) กับ upGlyPLA2 และ upGlyPLA7 (ตารางที่ 4.8) ซึ่งใช้อัตราส่วน OH:NCO เดียวกัน และพิจารณาร้อยละของน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น (รูปที่ 4.6) พบว่าปฏิกิริยาเชื่อมต่อโซ่สามารถเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของ upGlyPLA7 ได้มากกว่า upGlyPLA2 และ upGlyPLA1 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจาก upGlyPLA7 มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยค่อนข้างต่ำกว่า upGlyPLA อื่นๆ มากจึงมีความหนืดต่ำกว่าในกรณีที่ใช้อุณหภูมิเท่ากัน โดยภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเชื่อมต่อโซ่ของ upGlyPLA ดังกล่าวแตกต่างกันดังนี้ ในกรณีของ linked-upGlyPLA1 เมื่อทำปฏิกิริยาด้วยภาวะที่ 4 จะให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดแต่ในกรณีของ linked-upGlyPLA2 และ linked-upGlyPLA7 ภาวะที่เหมาะสมคือ ภาวะที่ 1

ตารางที่ 4.8 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ของ linked-upGlyPLA2 และ linked-GlyPLA7 ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:5.52 ด้วยภาวะในการเชื่อมต่อที่แตกต่างกัน

ชื่อ	ภาวะที่ใช้ตามตารางที่ 3.4	Mn/Mw เริ่มต้น (g/mol)	ร้อยละ MDI (โดยน้ำหนัก)	OH:NCO (โดยโมล)	Mn (กรัม/โมล)	Mw (กรัม/โมล)	ร้อยละน้ำหนักที่เพิ่ม
linked-upGlyPLA 2-1	1	4.08x10 ⁴ / 7.52x10 ⁴	3.4	1:5.52	5.03 x10 ⁴	8.64 x10 ⁴	23
linked-upGlyPLA 2-2	2				4.53 x10 ⁴	8.17 x10 ⁴	11
linked-upGlyPLA 2-3	4				4.66 x10 ⁴	8.18 x10 ⁴	14
linked-upGlyPLA 2-4	7				4.78 x10 ⁴	8.62 x10 ⁴	17
linked-upGlyPLA 7-1	1	1.50x10 ⁴ / 2.78x10 ⁴	9.2	1:5.52	2.16 x10 ⁴	3.67 x10 ⁴	44
linked-upGlyPLA 7-2	2				1.88 x10 ⁴	3.33 x10 ⁴	25
linked-upGlyPLA 7-3	4				1.95 x10 ⁴	3.43 x10 ⁴	30
linked-upGlyPLA 7-4	7				1.95 x10 ⁴	3.39 x10 ⁴	30

a. การเรียกชื่อกำหนดเป็น linked-ชื่อผลิตภัณฑ์โกลโคไลต์ลำดับที่



รูปที่ 4.6 ร้อยละของน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นของ linked-upGlyPLA1 linked-upGlyPLA2 linked-upGlyPLA7 และ linked-upGlyPLAT ที่เตรียมด้วยภาวะต่างๆ โดยใช้ปริมาณ OH:NCO เท่ากับ 1:4.38 และ 1:5.52

4.2.2 สมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่

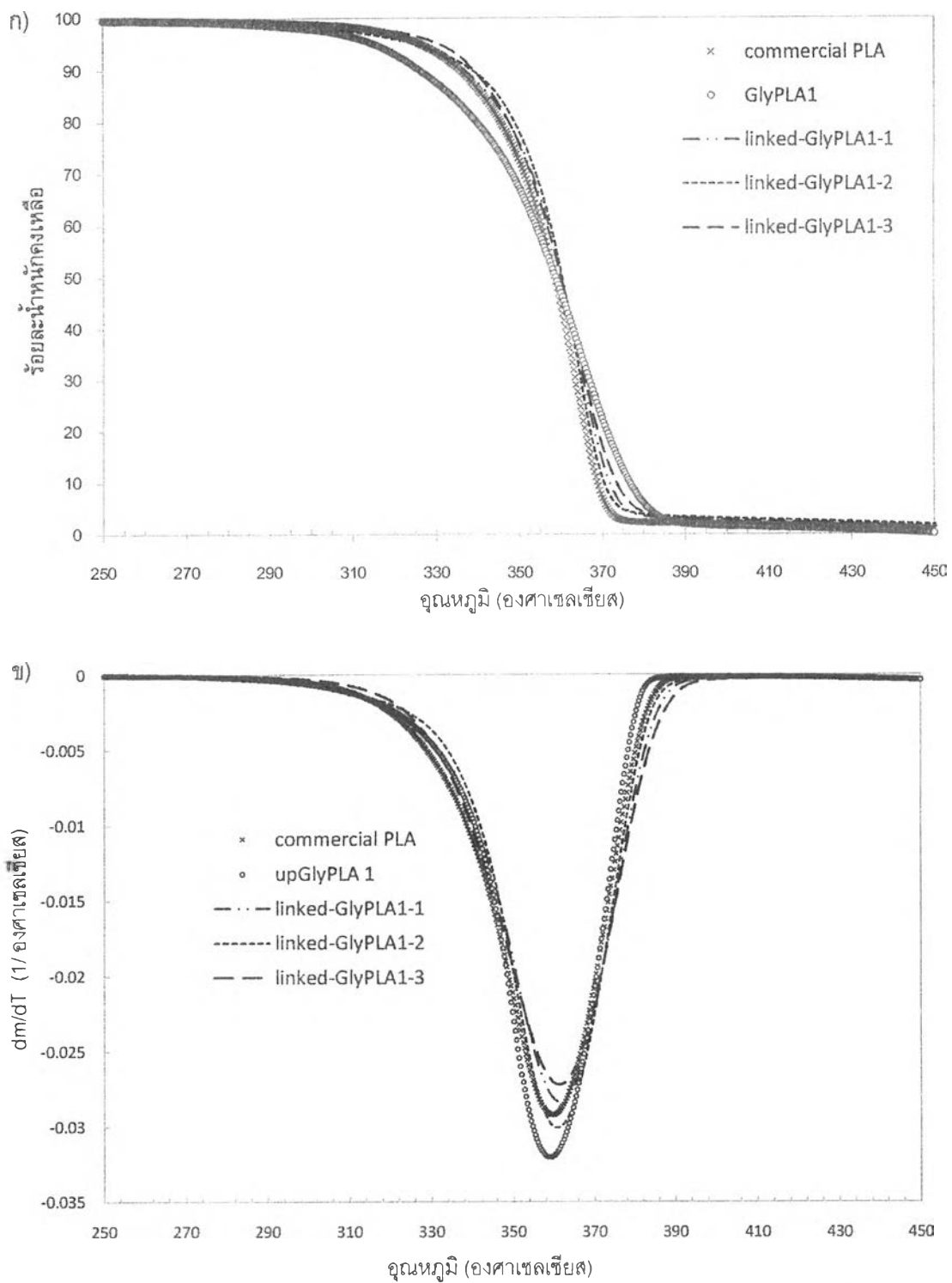
TGA และ DTGA เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่ที่เตรียมได้ แสดงดังรูปที่ 4.7 (ก) ถึง 4.12 (ก) และรูปที่ 4.7 (ข) ถึง 4.12 (ข) ตามลำดับ ค่า $T_{95\%}$ และ $T_{50\%}$ ที่วิเคราะห์ได้แสดงในตารางที่ 4.9 สังเกตได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ส่วนใหญ่มีเสถียรภาพทางความร้อนโดยรวมค่อนข้างดีกว่า PLA ทางการค้า แม้ว่าบางตัว (linked-GlyPLA1-1 linked-GlyPLA1-2 linked-upGlyPLAT-1 linked-upGlyPLAT-2 linked-upGlyPLAT-3 และ linked-upGlyPLAT-8) จะมีการสลายตัวทางความร้อนซึ่งพิจารณาจาก $T_{95\%}$ ที่ต่ำกว่า PLA ทางการค้า อยู่เล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามเมื่อการสลายตัวดำเนินไปกว่าร้อยละ 50 ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า PLA ทางการค้า จากผลของ linked-upGlyPLA7 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนระหว่าง 1.88×10^4 และ 2.16×10^4 กรัม/โมล ซึ่งต่ำกว่า PLA ทางการค้ามาก แต่กลับพบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าสูงกว่า PLA ทางการค้าอย่างมาก (รูปที่ 4.12 และตารางที่ 4.9) จึงเชื่อว่าโครงสร้างเคมีของผลิตภัณฑ์จากการเชื่อมต่อโซ่ (พันธะยูรีเทนและโครงสร้างแอโรแมติกของ MDI) เป็นสาเหตุที่สำคัญและมีอิทธิพลเหนือกว่าน้ำหนักโมเลกุล

เมื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนระหว่าง GlyPLA (upGlyPLA) กับ linked-GlyPLA ต่างๆ พบว่า linked-GlyPLA มีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวสูงกว่าของ GlyPLA อย่างไรก็ดีในบาง linked-GlyPLA เช่น linked-GlyPLA1-1 linked-GlyPLA1-2 และ linked-GlyPLA1-3 กลับพบว่าในช่วงปลายของการสลายตัวเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าของ GlyPLA เมื่อเปรียบเทียบที่ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปเดียวกัน จากผลที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA จึงทำให้สรุปได้ว่าจำเป็นต้องวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ GlyPLA และ linked-GlyPLA โดยละเอียดจึงจะสามารถอธิบายถึงสาเหตุที่แน่ชัดของผลการทดลองที่กล่าวมาได้

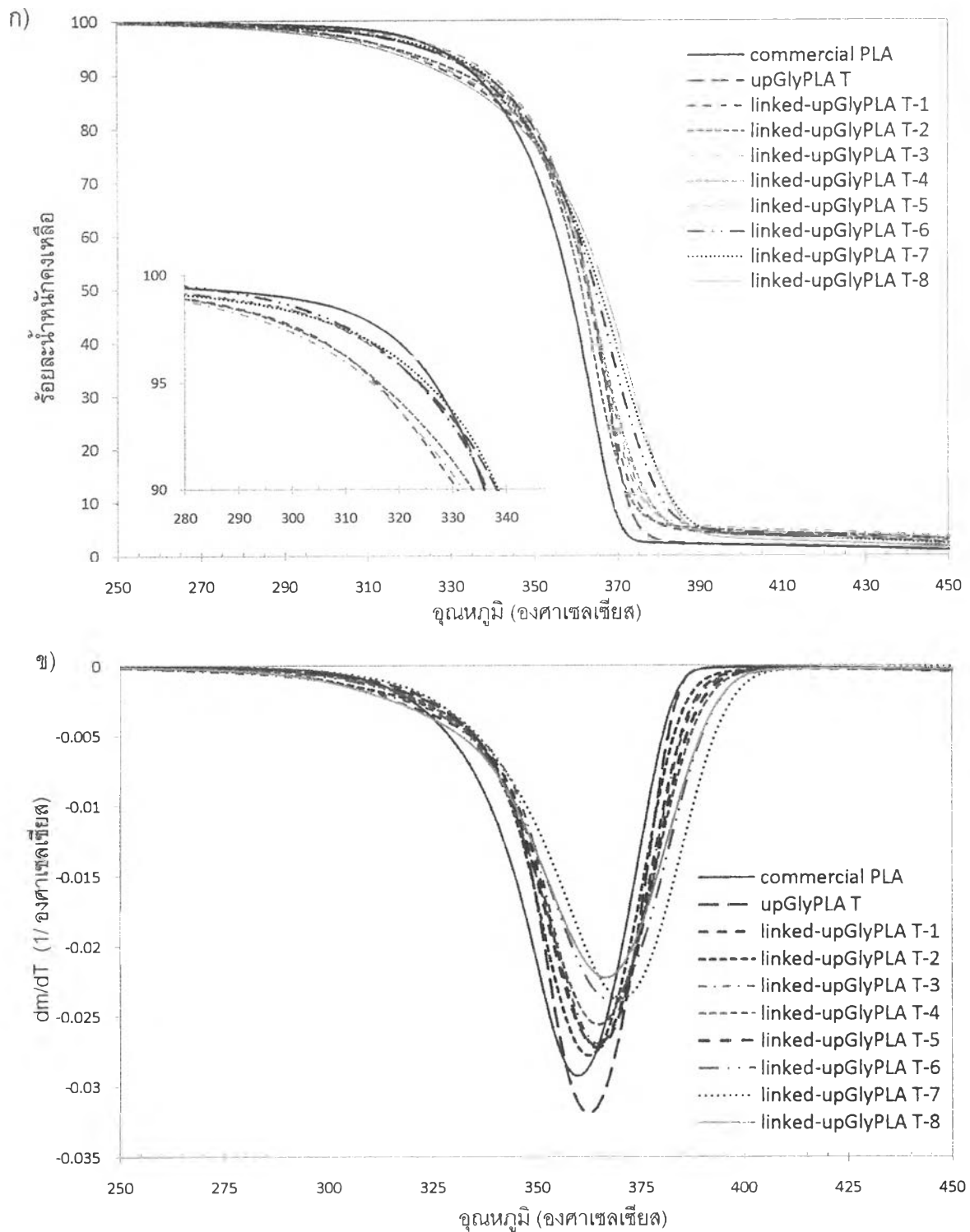
ตารางที่ 4.9 $T_{95\%}$ และ $T_{50\%}$ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า GlyPLA1 upGlyPLA T upGlyPLA1 upGlyPLA2 และ upGlyPLA7 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่

ชื่อ ^a	TGA	
	($T_{95\%}$) (°C)	($T_{50\%}$) (°C)
PLAทางการค้า	327	358
linked-GlyPLA 1-1	324	360
linked-GlyPLA 1-2	324	360
linked-GlyPLA 1-3	331	360
linked-upGlyPLA T-1	317	364
linked-upGlyPLA T-2	317	364
linked-upGlyPLA T-3	317	364
linked-upGlyPLA T-4	326	361
linked-upGlyPLA T-5	327	364
linked-upGlyPLA T-6	323	364
linked-upGlyPLA T-7	323	366
linked-upGlyPLA T-8	312	367
linked-upGlyPLA 1-1	318	361
linked-upGlyPLA 1-2	324	364
linked-upGlyPLA 1-3	320	372
linked-upGlyPLA 1-4	324	363
linked-upGlyPLA 1-5	321	366
linked-upGlyPLA 1-6	329	365
linked-upGlyPLA 1-7	326	369
linked-upGlyPLA 1-8	331	371
linked-upGlyPLA 2-1	331	373
linked-upGlyPLA 2-2	331	376
linked-upGlyPLA 2-3	330	370
linked-upGlyPLA 2-4	330	377
linked-upGlyPLA 7-1	332	361
linked-upGlyPLA 7-2	333	365
linked-upGlyPLA 7-3	331	367
linked-upGlyPLA 7-3	335	363

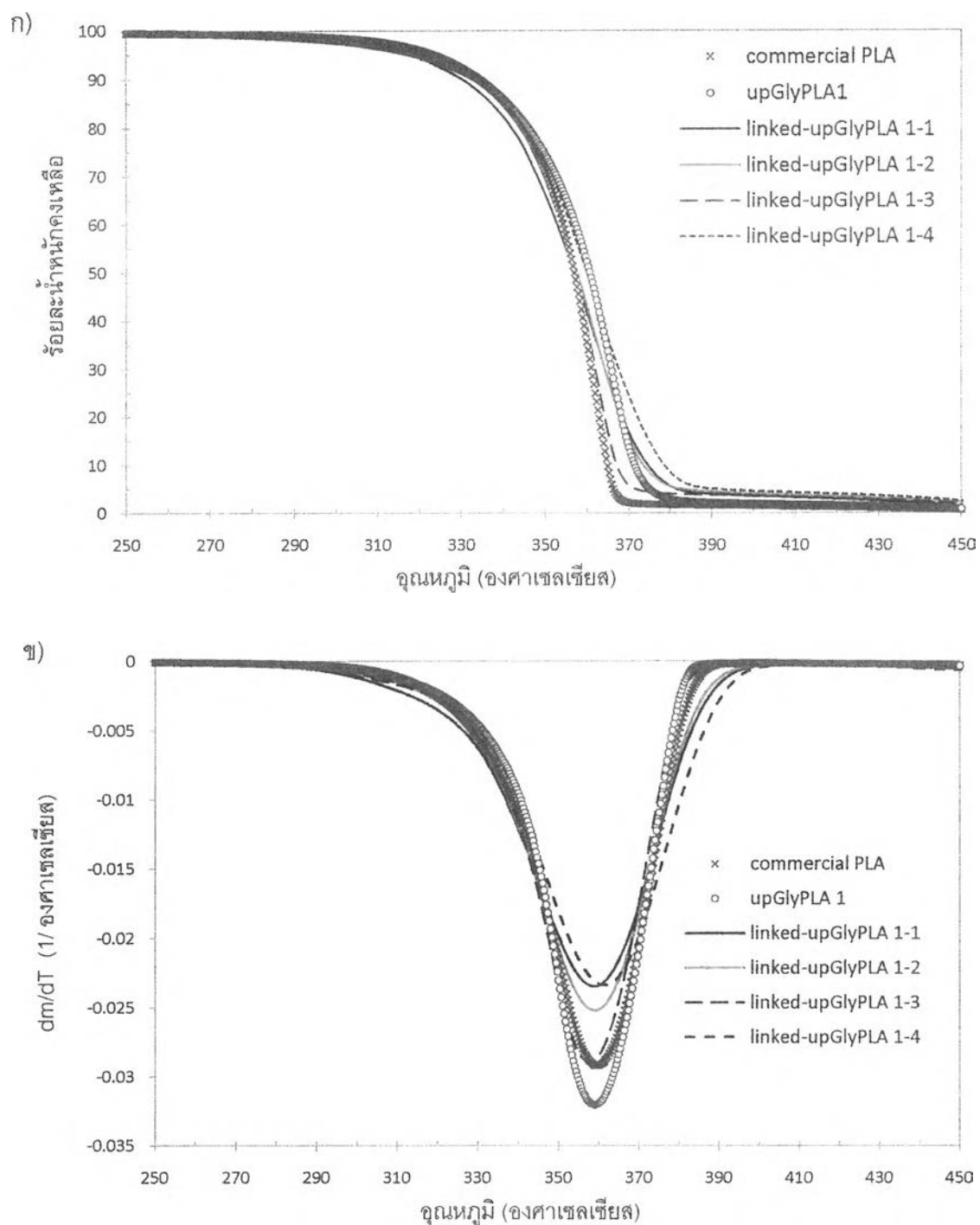
a. การเรียกชื่อกำหนดเป็น linked-ชื่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ลำดับที่



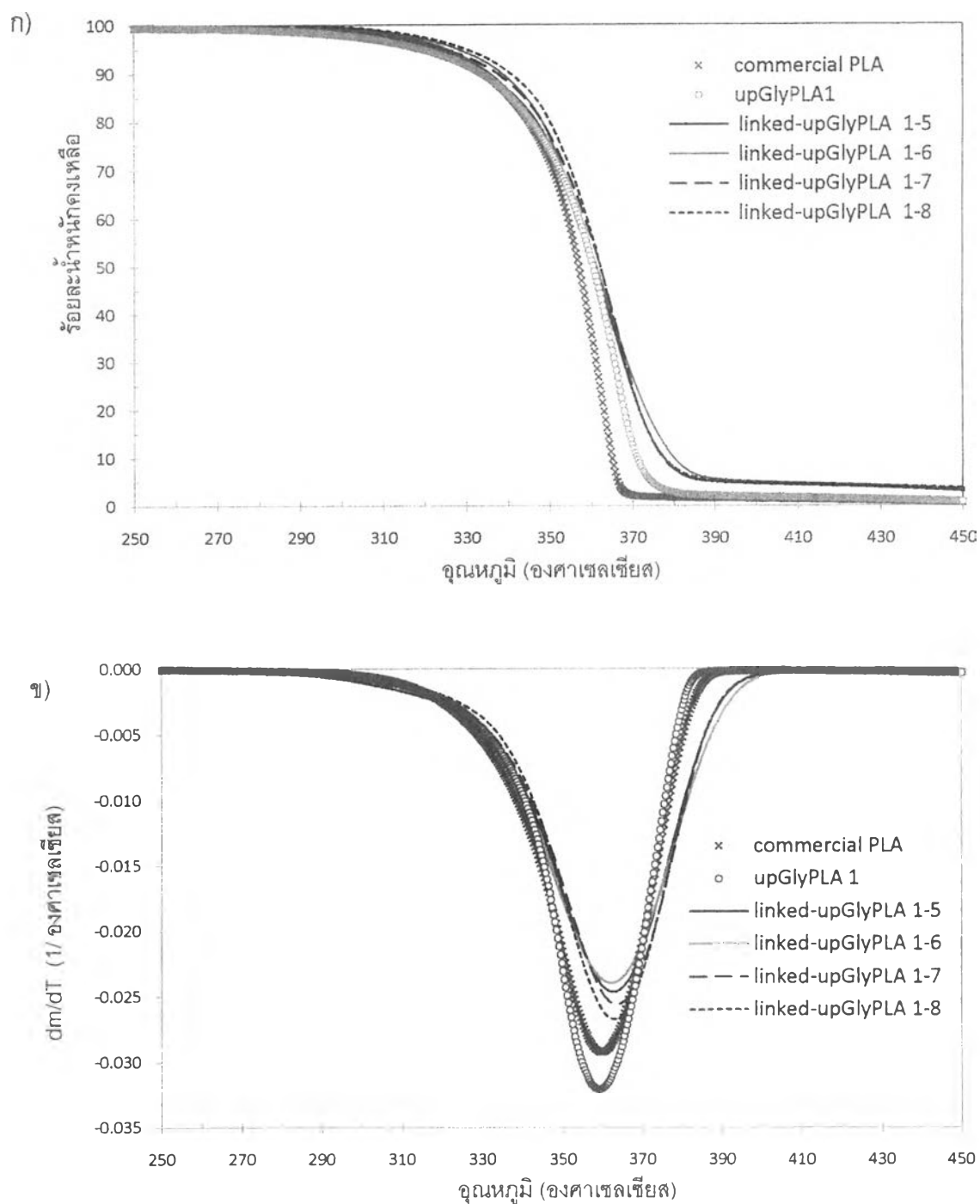
รูปที่ 4.7 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ GlyPLA1 ก่อนและหลังจากการเชื่อมต่อโซ่ด้วย MDI



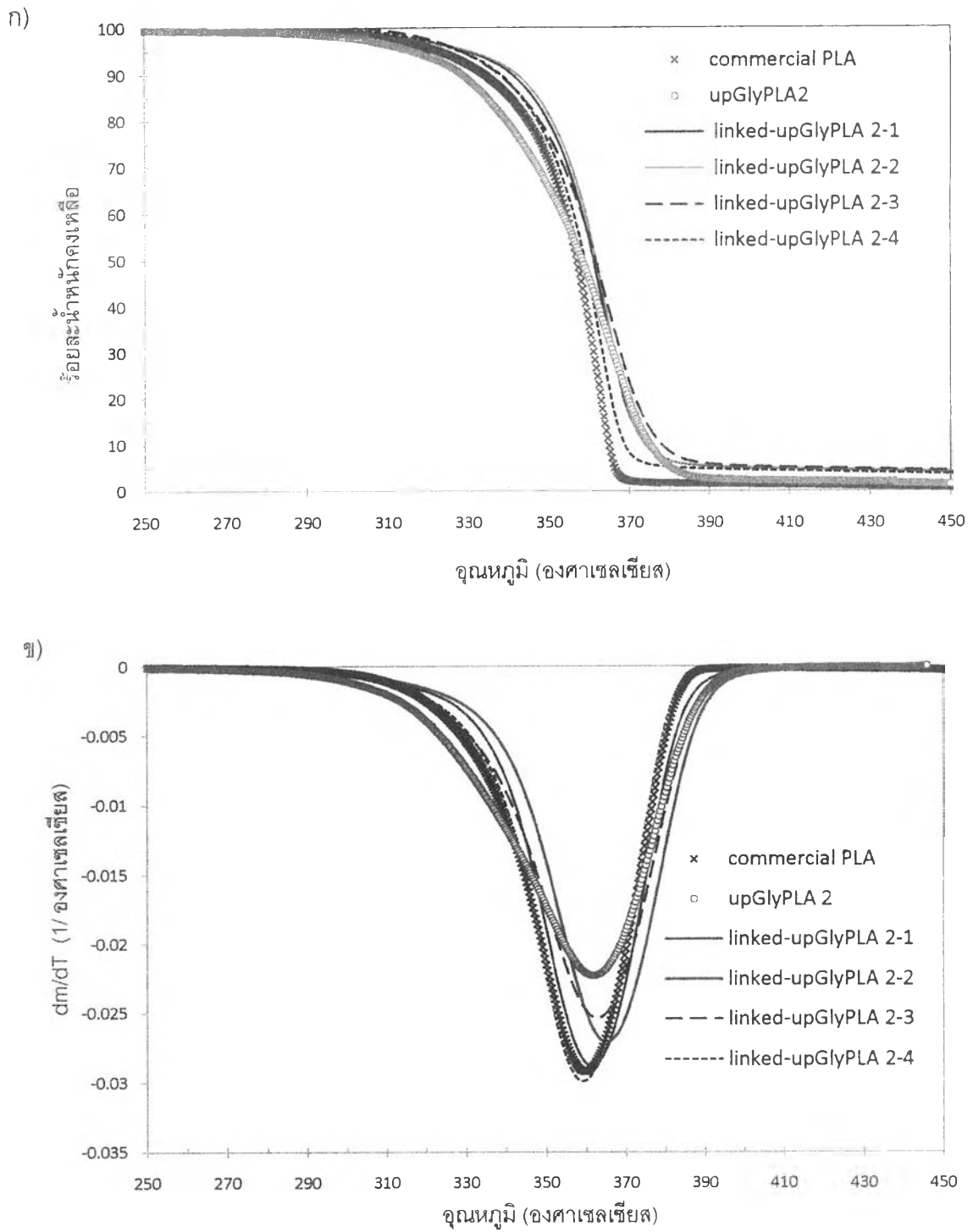
รูปที่ 4.8 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ upGlyPLAT ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่



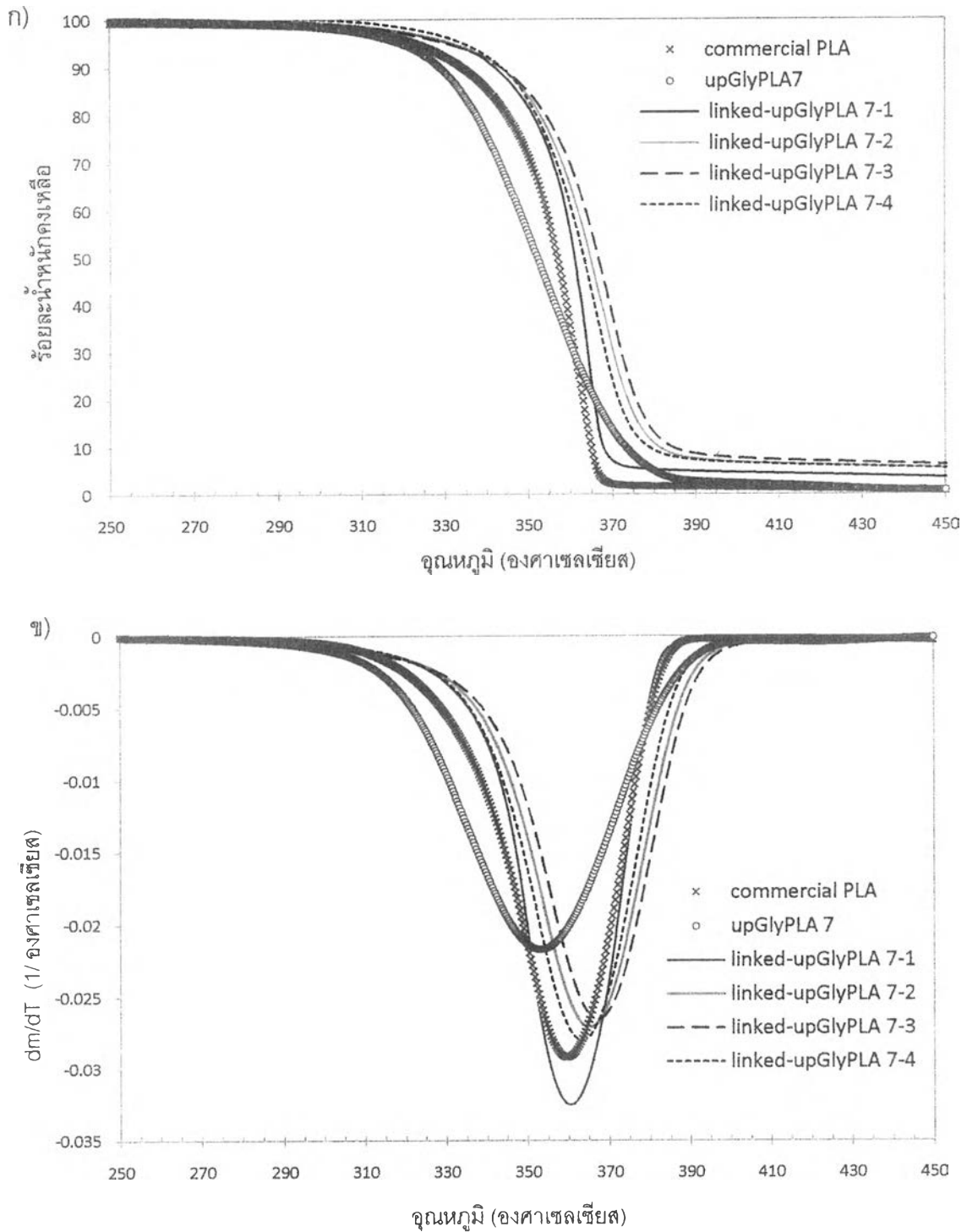
รูปที่ 4.9 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA1 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่โดยใช้ อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:4.38



รูปที่ 4.10 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLA1 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่โดยใช้ อัตราส่วน OH:NCO เท่ากับ 1:5.52



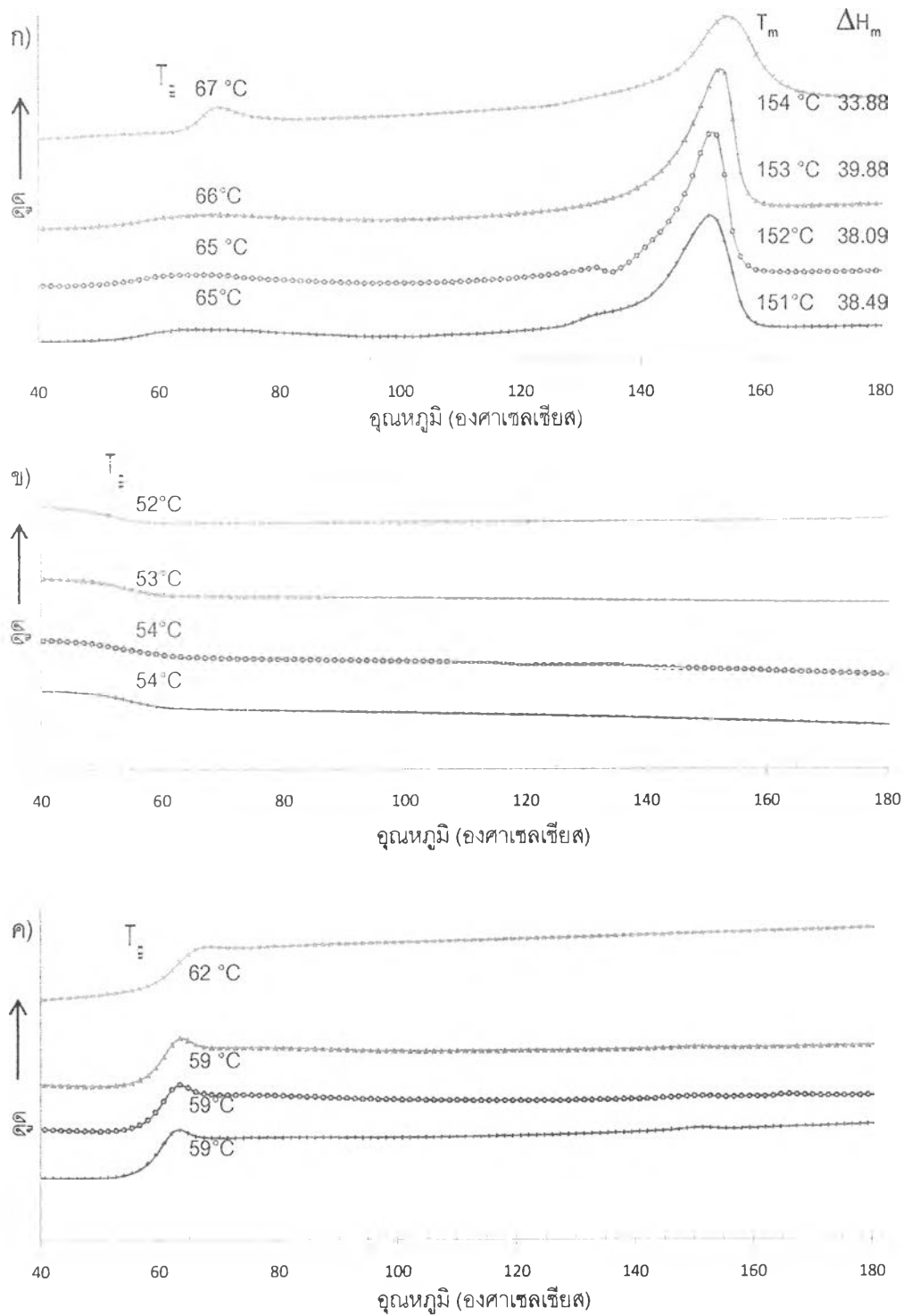
รูปที่ 4.11 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ upGlyPLA2 ก่อนและหลังการเชื่อมต่อโซ่



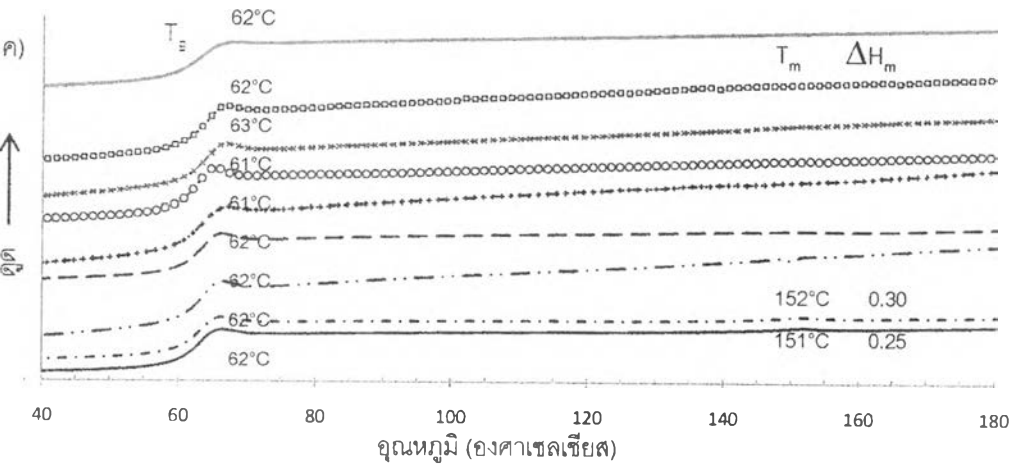
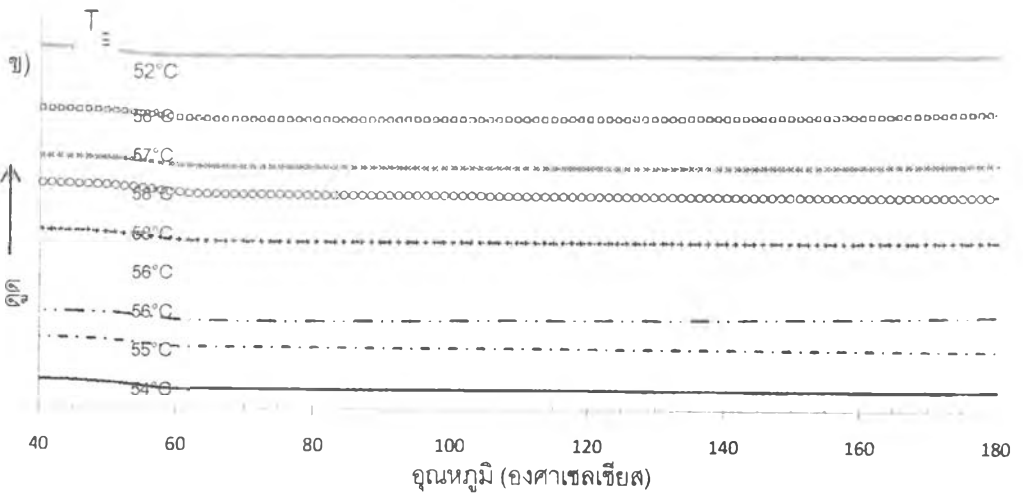
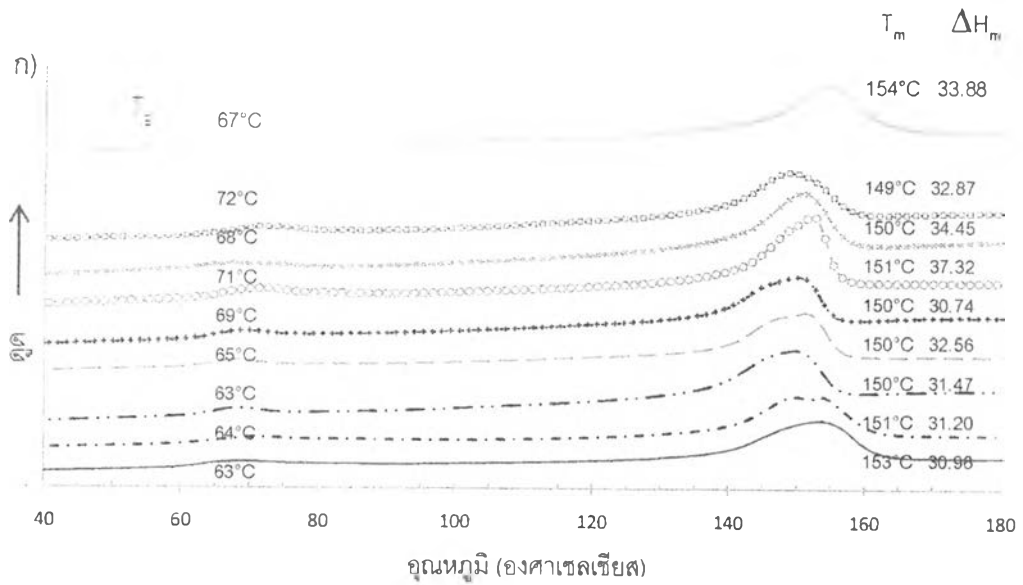
รูปที่ 4.12 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) (ก) และน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (1/องศาเซลเซียส) (ข) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของ PLA ทางการค้าเปรียบเทียบกับ upGlyPLA7 ก่อนและหลังการเชื่อมตอโซ่

จากการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่ที่เตรียมจาก GlyPLA1 upGlyPLAT upGlyPLA1 upGlyPLA2 และ upGlyPLA7 เปรียบเทียบกับ PLA ทางการค้า (รูปที่ 4.13 - รูปที่ 4.18) จากการติดตามการเปลี่ยนแปลงค่า heat flow ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (รูปที่ 4.13 (ก) - รูปที่ 4.18 (ก)) สังเกตพบ T_g และ T_m ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 63-67 และ 150-155 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึก (ΔH_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีค่าใกล้เคียงกับ PLA ทางค้าคือประมาณ 30 จูล/กรัม แต่จะเริ่มหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่าและมีช่วงอุณหภูมิในการหลอมเหลวที่กว้างกว่า PLA ทางการค้า ในขั้นตอนการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.13 (ข) - รูปที่ 4.18 (ข)) พบเพียง T_g ซึ่งมีค่าลดลงจากขั้นตอนการให้ความร้อนมีค่าอยู่ในช่วง 52-55 องศาเซลเซียส และจากการให้ความร้อนครั้งที่สอง (รูปที่ 4.13 (ค) - รูปที่ 4.18 (ค)) ไม่สังเกตพบพีค T_m พบเพียง T_g ซึ่งมีแตกต่างจากการให้ความร้อนครั้งแรกประมาณ 3-5 องศาเซลเซียส

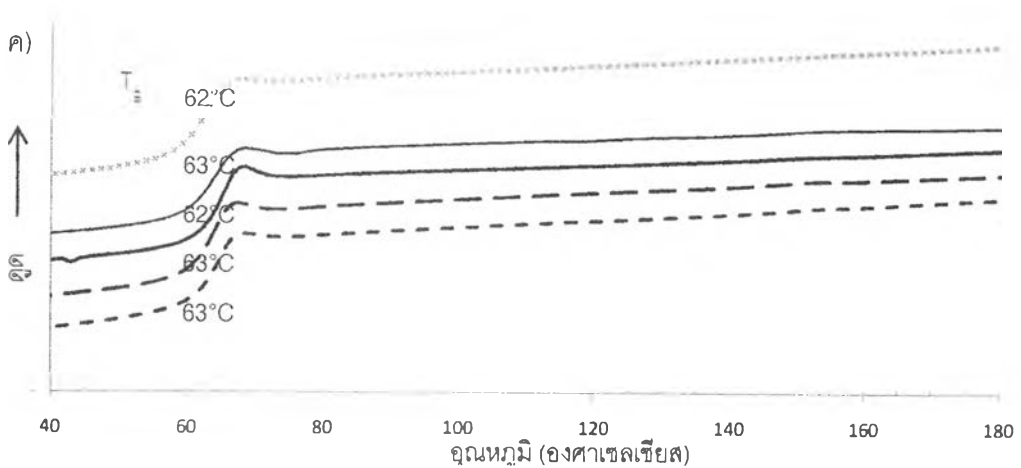
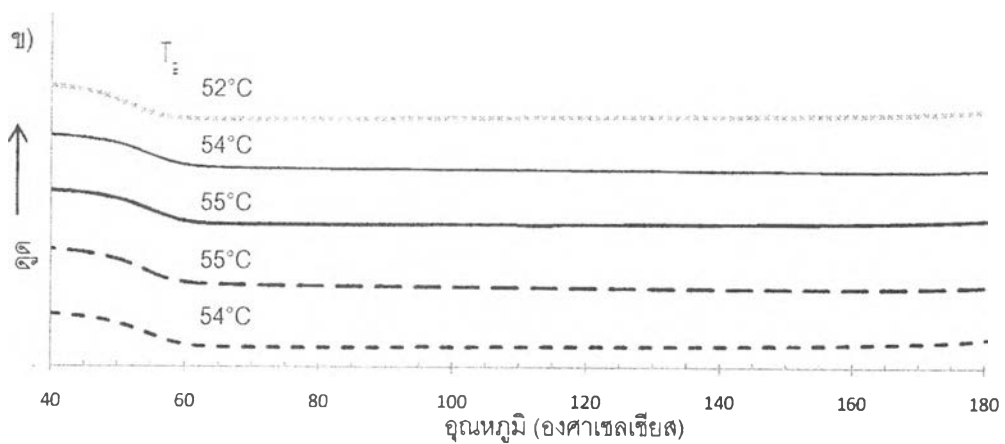
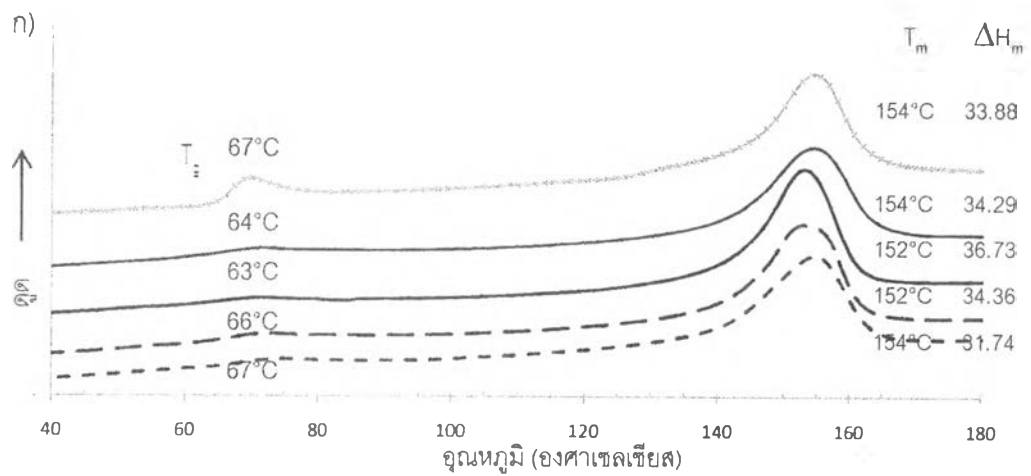
จากผลของเทคนิค DSC พบว่าการมีพันธะยูรีเทนหรือโครงสร้างแอมไอดิกในสายโซ่ส่งผลต่อ T_g และ T_m ของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมต่อโซ่เพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นสิ่งที่ดีเนื่องจากสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม



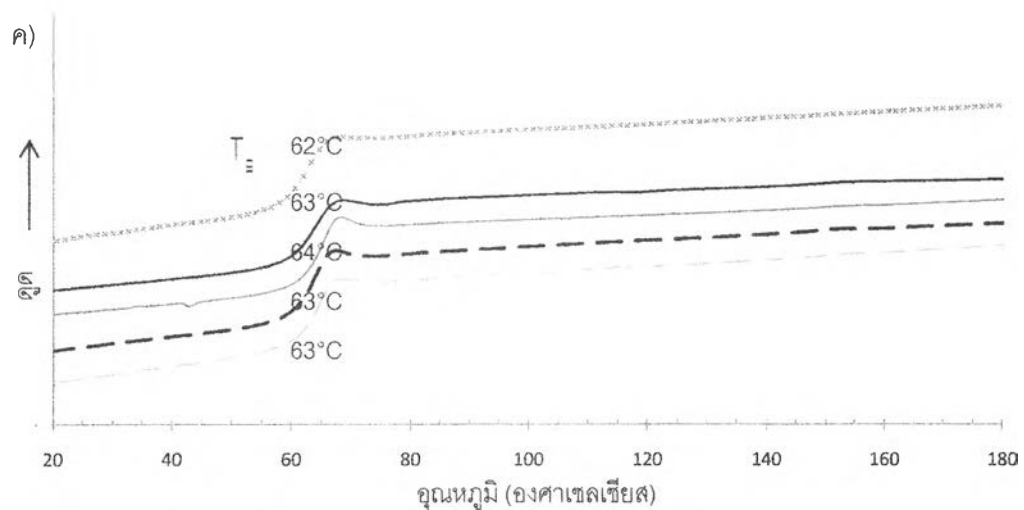
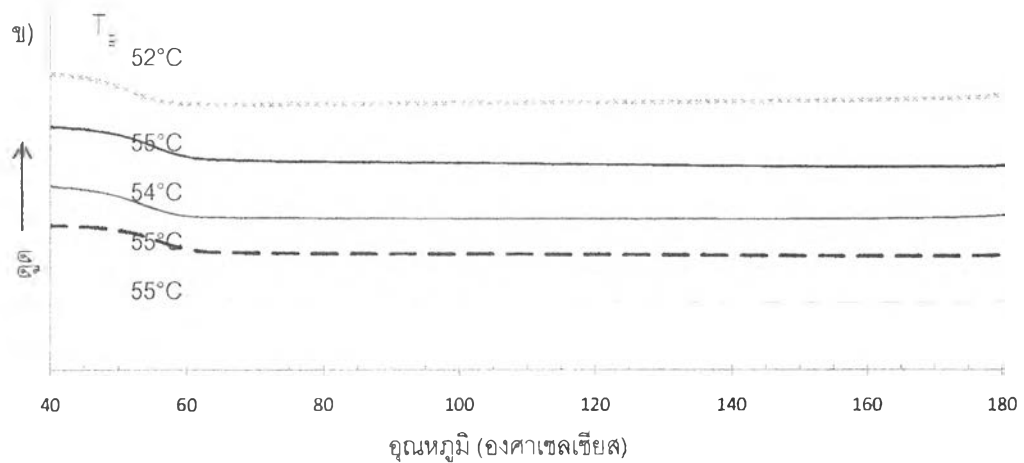
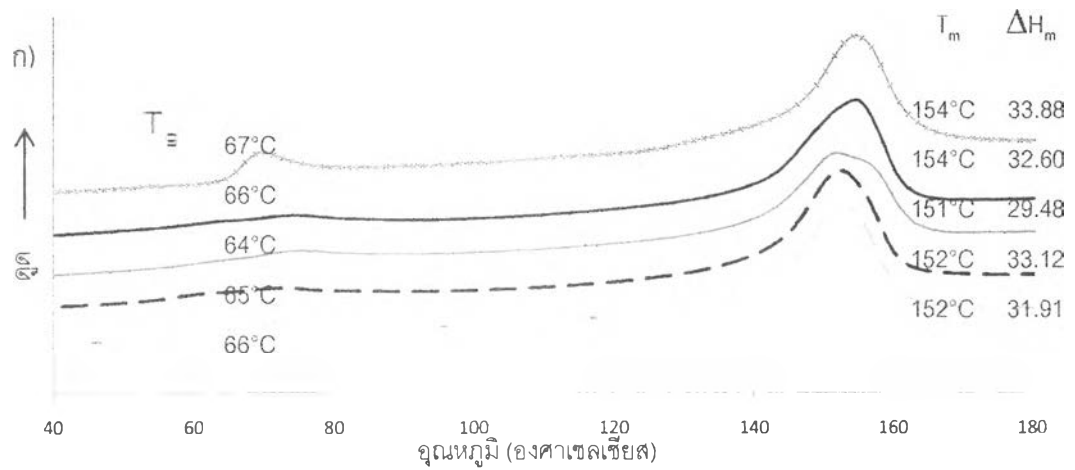
รูปที่ 4.13 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-GlyPLA1-1 1-2 และ 1-3 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



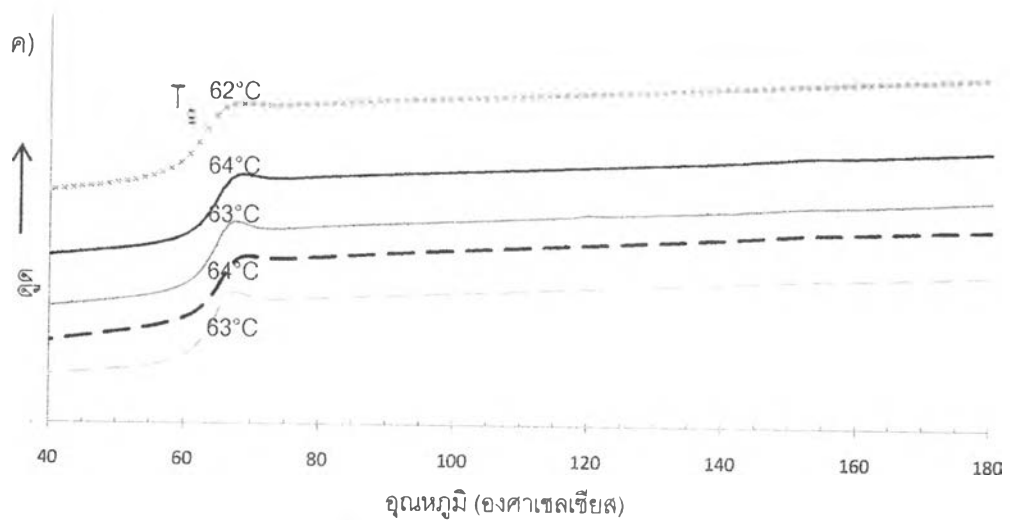
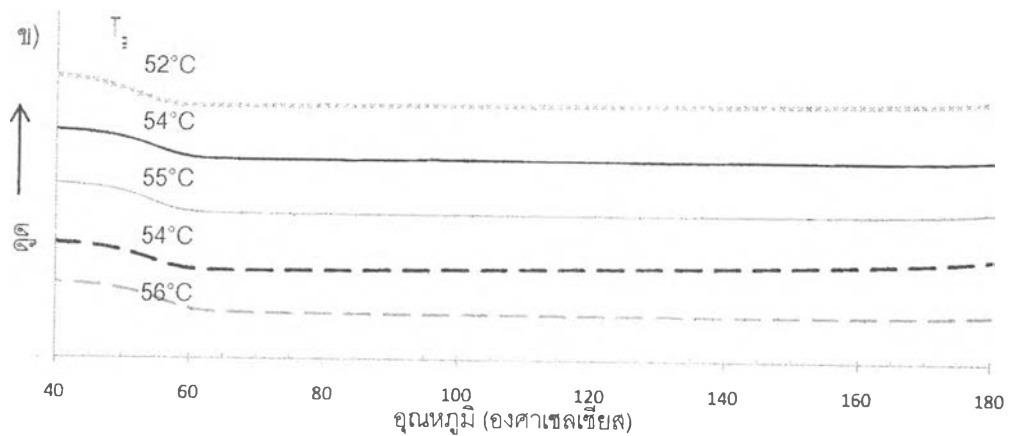
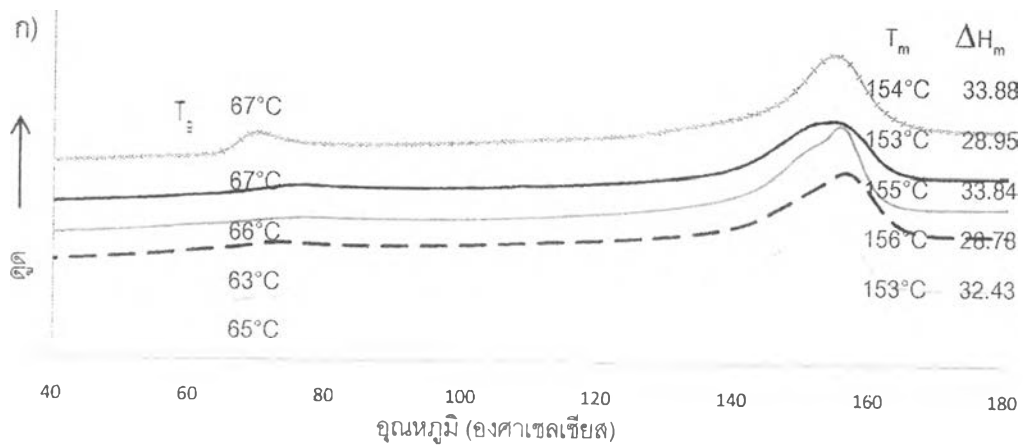
รูปที่ 4.14 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA T-1-8 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



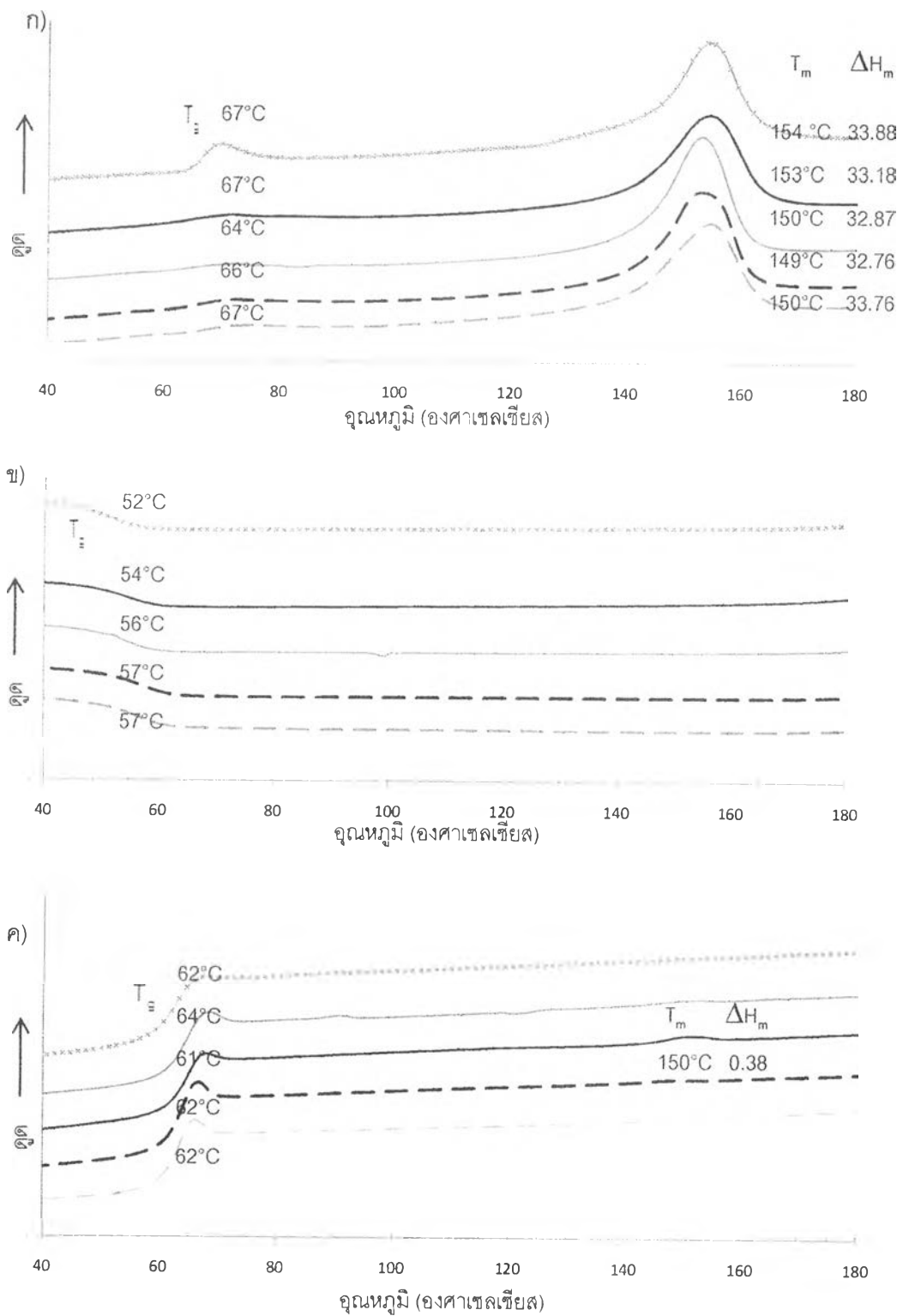
รูปที่ 4.15 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 1-1 ถึง 1-4 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



รูปที่ 4.16 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 1-5 ถึง 1-8 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



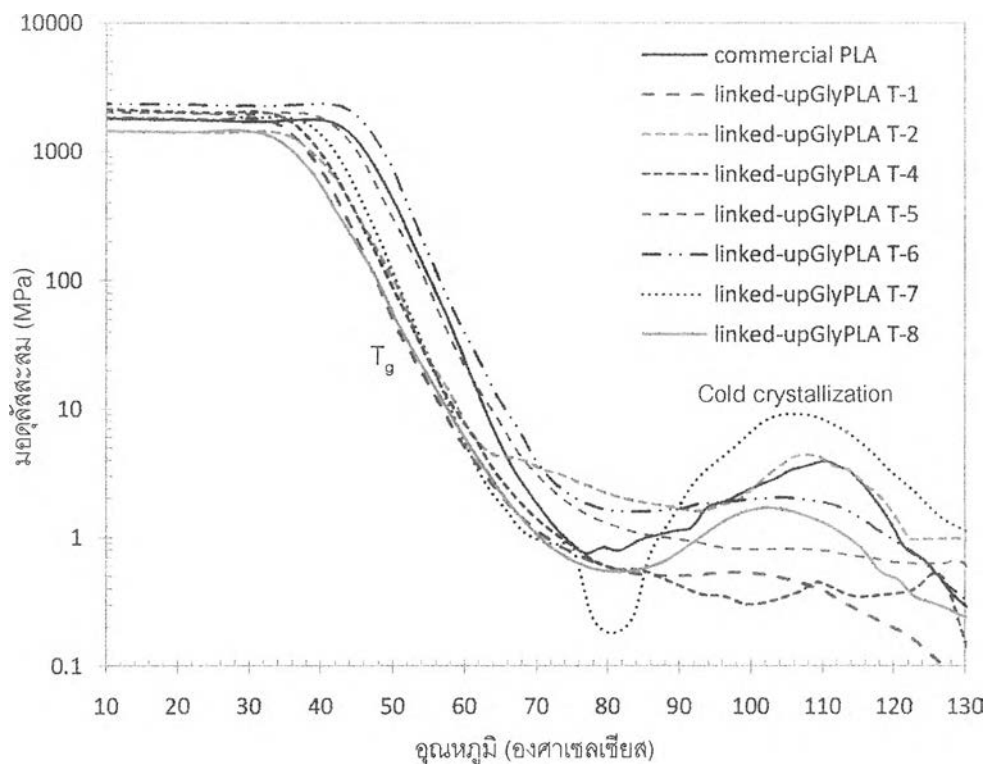
รูปที่ 4.17 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 2-1 ถึง 2-4 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)



รูปที่ 4.18 DSC thermogram ที่วิเคราะห์จากขั้นตอน (ก) การให้ความร้อนครั้งที่ 1 (ข) การลดอุณหภูมิ (ค) การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PLA ทางการค้า (เส้นบนสุด) เปรียบเทียบกับ linked-upGlyPLA 7-1 ถึง 7-4 (เรียงลำดับจากบนลงล่าง)

4.2.3 สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์ม PLA ทางการค้า เปรียบเทียบกับ upGlyPLAT ก่อนและหลังจากการเชื่อมตอไซ้ด้วย MDI

จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของ PLA ทางการค้า และ linked-upGlyPLAT ด้วยเทคนิค DMA รูปที่ 4.19 แสดงให้เห็นว่ามอดุลัสในช่วงอุณหภูมิห้องของ linked-upGlyPLAT มีค่าใกล้เคียงกับของ PLA ทางการค้า และเมื่อพิจารณาค่ามอดุลัสที่เปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 70 องศาเซลเซียส พบว่า T_g ของ linked-upGlyPLAT ส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่าของ PLA ทางการค้า นอกจากนี้ค่ามอดุลัสที่เพิ่มขึ้นในช่วง 80 ถึง 130 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิด cold crystallization จึงสรุปได้ว่าการเชื่อมตอไซ้เพื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลให้แก่พอลิเมอร์ฐานเล็กทิกแอซิดนอกจากสามารถดำเนินการได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นแล้ว ยังไม่ส่งผลให้สมบัติเชิงกล พฤติกรรมการเกิดผลึก และ T_g ของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเชื่อมตอไซ้แตกต่างจาก PLA ทั่วไป



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (storage modulus) เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของ PLA ทางการค้า และ linked-upGlyPLA T ความถี่ 1 เฮิรตซ์