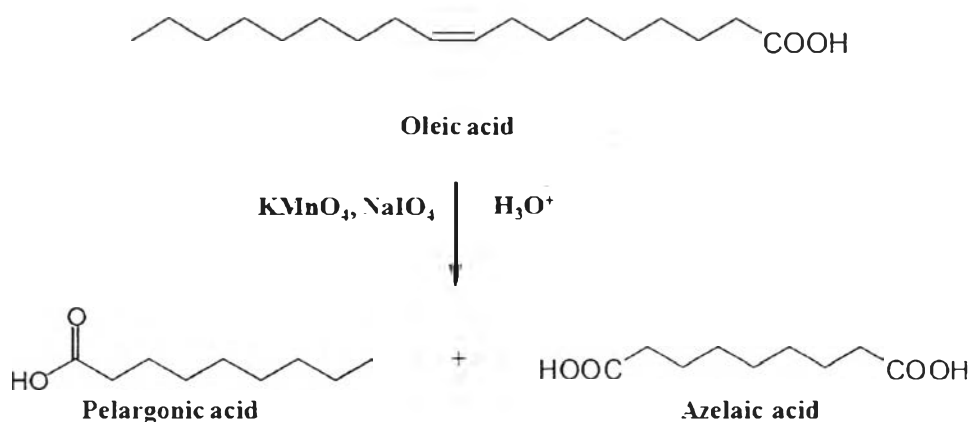


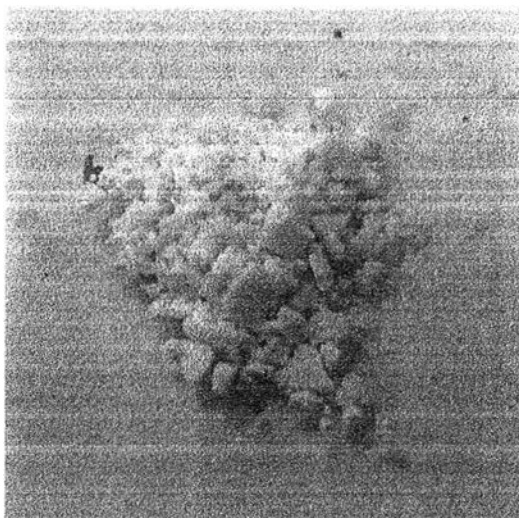
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์กรดอะซิลาอิกผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดโอเลอิก

การสังเคราะห์กรดอะซิลาอิก (Azelaic acid, $C_9H_{16}O_4$) ซึ่งเป็นไดแอซิดที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ของวิจัยนี้ สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดโอเลอิก (Oleic acid, $C_{18}H_{34}O_2$) โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate, $KMnO_4$) และ โซเดียมเมตาเพอริโอไอเดต (Sodium-*meta*-periodate, $NaIO_4$) เป็นตัวออกซิไดส์ เพื่อให้แมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide, MnO_2) ถูกออกซิไดส์กลับไปเป็นเปอร์แมงกาเนต (Permanganate, MnO_4^-) อีกครั้ง ทำให้เปอร์แมงกาเนตสามารถออกซิไดส์กรดโอเลอิกได้อย่างต่อเนื่องและไม่กลายเป็นตะกอนแข็งของแมงกานีสออกไซด์ [25] โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะตัดแปรโครงสร้างของกรดโอเลอิกให้กลายเป็นกรดอะซิลาอิกดังรูปที่ 4.1 ซึ่งการตัดแปรโครงสร้างของกรดโอเลอิกจะเกิดขึ้นที่บริเวณตำแหน่งพันธะคู่ของกรดโอเลอิก กรดอะซิลาอิกที่สังเคราะห์ได้นำมาทำการแยกด้วยคลอโรฟอร์ม (Chloroform) เพื่อแยกสารออกจากตะกอนของแมงกานีสออกไซด์ จากนั้นนำไปตกผลึกในน้ำและเอทิลอะซีเตต (Ethyl acetate) ได้กรดอะซิลาอิกอยู่ในรูปของแข็งสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งการตัดแปรดังกล่าวให้คาร์บอนอะตอมของกรดอะซิลาอิกอยู่ที่ร้อยละ 88

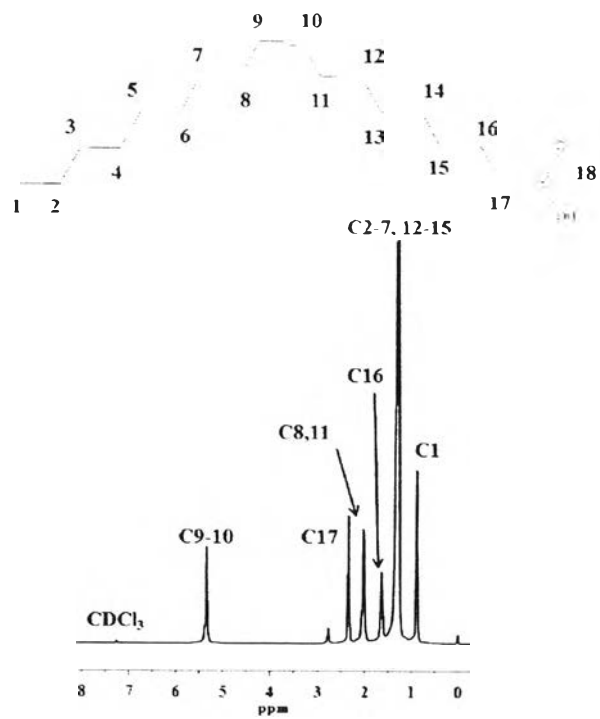


รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดโอเลอิก

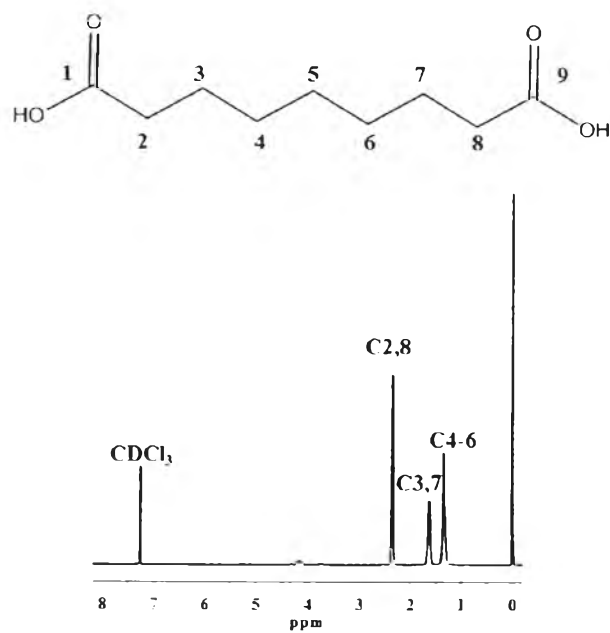


รูปที่ 4.2 ผลึกของกรดอะซิลาอิก

การพิสูจน์โครงสร้างของกรดอะซิลาอิกนั้นพิสูจน์จากการนำกรดโอเลอิกและกรดอะซิลาอิกที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy พบว่า $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของกรดโอเลอิกจะแสดงพีคที่เคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 5.47 ppm ซึ่งแสดงตำแหน่งพันธะคู่ของกรดโอเลอิก (C9-10) ในรูปที่ 4.3 ส่วนพีคในช่วงเคมีคัลชิฟท์ที่ 0.50-3.00 ppm แสดงโปรตอนของเมธิลีน (-CH₂-) ของสายโซ่ของกรดโอเลอิก และเมื่อนำกรดอะซิลาอิกที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy พบว่าสเปกตรัมของกรดอะซิลาอิกจะไม่ปรากฏพีคที่แสดงพันธะคู่ในสายโซ่ของกรดอะซิลาอิก อย่างไรก็ตามยังคงพบพีคของหมู่เมธิลีนในสายโซ่ของกรดอะซิลาอิกเช่นเดียวกับกรดโอเลอิกแต่มีพื้นที่ใต้พีคที่ต่ำกว่า ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนที่เป็นผลให้โครงสร้างของสารเปลี่ยนแปลงไป [26] อย่างไรก็ตามการปรากฏของพีคที่ตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์ต่าง ๆ นั้นยังไม่สามารถระบุได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นกรดอะซิลาอิกจริงหรือไม่ ดังนั้นจึงต้องนำพื้นที่ใต้พีคของตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์ต่าง ๆ มาคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนในแต่ละตำแหน่งของเมธิลีนในสายโซ่ของกรดอะซิลาอิก ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โครงสร้างของกรดอะซิลาอิกต้องมีจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนของหมู่เมธิลีนกลางสายโครงสร้างที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 4-6 (C4-6) เท่ากับ 6 อะตอม หมู่เมธิลีนที่ตำแหน่งเบต้า (β) ของหมู่คาร์บอนิลที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 3 และ 7 (C3 และ C7 ตามลำดับ) มีอะตอมของไฮโดรเจนเท่ากับ 4 อะตอม และหมู่เมธิลีนที่ตำแหน่งแอลฟา (α) ของหมู่คาร์บอนิลคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 และ 8 (C2 และ C8 ตามลำดับ) มีอะตอมของไฮโดรเจนเท่ากับ 4 อะตอม ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนของจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนของหมู่เมธิลีนแต่ละส่วนได้เท่ากับ 6:4:4 หรือคิดเป็นอัตราส่วนอย่างต่ำเท่ากับ 1.5:1.0:1.0 ซึ่งสอดคล้องกับค่าอัตราส่วนใต้พีคของสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ออกมาเป็น 1.61:0.99:1.00 จึงสามารถสรุปได้ว่าการตัดแปรรูปโครงสร้างของกรดโอเลอิกสามารถสังเคราะห์กรดอะซิลาอิกได้จริง



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



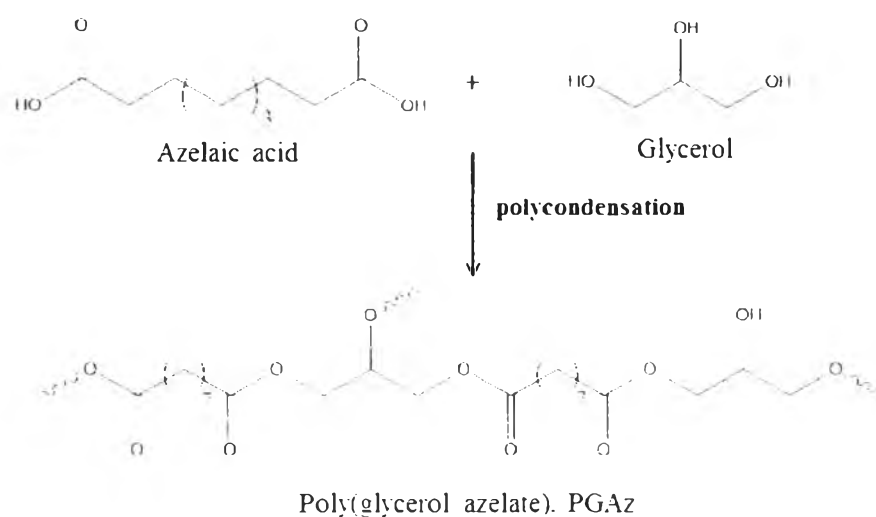
รูปที่ 4.4 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของกรดอะซิลาอิก

ตารางที่ 4.1 ค่าเคมีคัลชิฟท์ และพื้นที่ใต้พีคที่ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของกรดอะซิลาอิก

เคมีคัลชิฟท์ (ppm)	ตำแหน่งของอะตอม คาร์บอน	พื้นที่ใต้พีค	จำนวนอะตอมของ ไฮโดรเจน
1.33	C4-6	1.61	6
1.63	C3,7	0.99	4
2.35	C2,8	1.00	4

4.2 การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน

การสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต (Poly(glycerol azelate), PGAz) ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน เตรียมจากการนำกรดอะซิลาอิกมาผสมกับกลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ตัวแปรที่ศึกษามีทั้งหมด 3 ตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์สูงที่สุด เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ก่อนการนำไปทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (Crosslinking reaction) ในการขึ้นรูปพอลิเอสเทอร์ และทดสอบสมบัติต่อไป



รูปที่ 4.5 ปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของกรดอะซิลาอิกและกลีเซอรอล

4.2.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันต่อน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์

การเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษานั้นเลือกใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 107 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของกรดอะซิลาอิก [27] เพื่อให้ผลึกของกรดอะซิลาอิกเกิดการหลอมเหลวและทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลได้ และไม่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเกิน 150 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปส่งผลให้พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสีที่เปลี่ยนแปลงไป ก่อให้เกิดปัญหาในสีผิดเพี้ยนจากกระบวนการเติมสีให้กับพอลิเมอร์ [23] นอกจากนี้อุณหภูมิที่สูงเกินไปจะทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายตัวทางความร้อน ทำให้การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชชันด้อยลงได้ ดังนั้นอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่ใช้ในการศึกษาคือ อุณหภูมิ 120 130 และ 140 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจาก 120 เป็น 140 องศาเซลเซียส ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (\bar{M}_n) เชิงน้ำหนัก (\bar{M}_w) และค่าดัชนีการกระจายตัว (Polydispersity index, PDI) ของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 3431 กรัมต่อโมล, 14791 กรัมต่อโมล และ 4.31 ตามลำดับ การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดการชนกันและเกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น การขยายขนาดสายโซ่พอลิเมอร์ของพรีพอลิเมอร์เกิดได้ดีขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ค่า PDI ของพอลิเมอร์สูงขึ้น แสดงถึงความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความแตกต่างกันมาก ซึ่งอาจจะส่งผลเสียต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ได้ ในการศึกษาผลของอุณหภูมิในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยตัดสินใจเลือกใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส โดยพิจารณาในแง่ของน้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุดเป็นหลัก



ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (\overline{M}_n) เชิงน้ำหนัก (\overline{M}_w) และค่าดัชนีการกระจายตัว (PDI) ของพรีพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล 1.0:1.0 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	\overline{M}_n^a (กรัมต่อโมล)	\overline{M}_w^a (กรัมต่อโมล)	PDI ^a ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)
120	434	1072	2.47
130	795	2461	3.09
140	3431	14791	4.31

^a ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEC

4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันต่อน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์

การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ ทำการศึกษาผ่านอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลแตกต่างกัน 3 อัตราส่วน ได้แก่ 1.0:1.0 1.5:1.0 และ 1.6:1.0 ซึ่งแทนอัตราส่วนที่ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลมากกว่า เท่ากับ และน้อยกว่าปริมาณหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกตามลำดับ ทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และศึกษาควบคู่ไปกับผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในช่วงเวลาของการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 8-24 ชั่วโมง เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ค่า \overline{M}_n \overline{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์จะเพิ่มสูงขึ้น และจะให้ค่าสูงสุดเท่ากับ 3431, 14791 กรัมต่อโมล และ 4.31 ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง ซึ่งค่า \overline{M}_n \overline{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์ยังสามารถเพิ่มขึ้นได้ต่อไปหากเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 24 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาที่เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 24 ชั่วโมง เนื่องจากต้องการศึกษาเวลาในการเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่ใช้เวลาเตรียมน้อยที่สุด สำหรับอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 พบว่าค่า \overline{M}_n \overline{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 8 ชั่วโมง เป็น 16 ชั่วโมง และได้ค่าสูงสุดเท่ากับ 3182 กรัมต่อโมล, 8527 กรัมต่อโมล และ 2.68 ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 16 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 ชั่วโมง พบว่าค่า \overline{M}_n \overline{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์ที่ได้มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเกิดเจลในรูป



289823261

ของแข็ง (รูปที่ 4.6) เกิดจากการขยายขนาดสายโซ่พอลิเมอร์ที่รวดเร็ว และการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางที่มากจากการการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล [14] โดยเจลแข็งดังกล่าวจะไม่สามารถละลายในเตตระไฮโดรฟลูอเรน ซึ่งเป็นสารละลายที่ใช้ในการทดสอบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ ทำให้สมบัติการละลายในการทดสอบของพรีพอลิเมอร์ไม่เท่ากัน การเปลี่ยนแปลงของค่า \overline{M}_n , \overline{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์และการเกิดเจลในรูปของแข็งที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 เกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.6:1.0 โดยมีค่า \overline{M}_n , \overline{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์สูงสุดเท่ากับ 2620 กรัมต่อโมล, 5929 กรัมต่อโมล และ 2.26 ตามลำดับ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 16 ชั่วโมง และเกิดเจลในรูปของแข็งที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามค่า \overline{M}_n , \overline{M}_w และ PDI สูงสุดของพรีพอลิเมอร์ที่ได้นี้มีค่าต่ำกว่าค่าของพรีพอลิเมอร์ที่ได้จากการใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณกรดอะซิลาอิกที่มากเกินไปมีผลต่อการแทนที่ของกรดอะซิลาอิกบนกลีเซอรอล ซึ่งรายละเอียดจะอธิบายในหัวข้อการพิสูจน์เอกลักษณ์ถัดไป (หัวข้อที่ 4.3)

จากการพิจารณาผลของอัตราส่วนโดยโมลที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมงเป็นภาวะที่ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงสุด อย่างไรก็ตาม เนื่องมาจากการเกิดเจลในรูปของแข็งที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 และ 1.6:1.0 เมื่อเวลาผ่านไป 20 ชั่วโมง โดยที่เจลที่เกิดขึ้นไม่สามารถนำมาขึ้นรูปพรีพอลิเมอร์ตามที่ต้องการได้ จำเป็นต้องศึกษาพรีพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่น้อยกว่า 20 ชั่วโมงแทนเพื่อวัตถุประสงค์ในการเปรียบเทียบสมบัติของพรีพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่เวลาเท่ากัน ดังนั้นที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 16 ชั่วโมง มีความเหมาะสมที่สุดเนื่องจากเป็นช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด พรีพอลิเมอร์ยังไม่เกิดเป็นเจลในรูปของแข็ง และที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 เป็นอัตราส่วนที่ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์สูงสุด อย่างไรก็ตามเมื่อนำพรีพอลิเมอร์ดังกล่าวมาผ่านการแยกมอนอเมอร์ไปทำการขึ้นรูปพบว่า พรีพอลิเมอร์มีความหนืดมากเกินไปจนไม่สามารถนำไปเทลงพิมพ์ในการขึ้นรูปได้ สุดท้ายผู้วิจัยตัดสินใจเลือกเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 14 ชั่วโมง เพื่อให้มีความหนืดเหมาะสมสำหรับการเทลงพิมพ์ขึ้นรูปได้ พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 ยังคงให้น้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์สูงสุดเช่นเดิม ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดในงานวิจัยนี้คือใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 14 ชั่วโมง ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดอะซิลาอิก (Acid conversion) และร้อยละผลได้ของพรีพอลิเมอร์ (Yield) สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 94.9 และ 81.3 ตามลำดับ



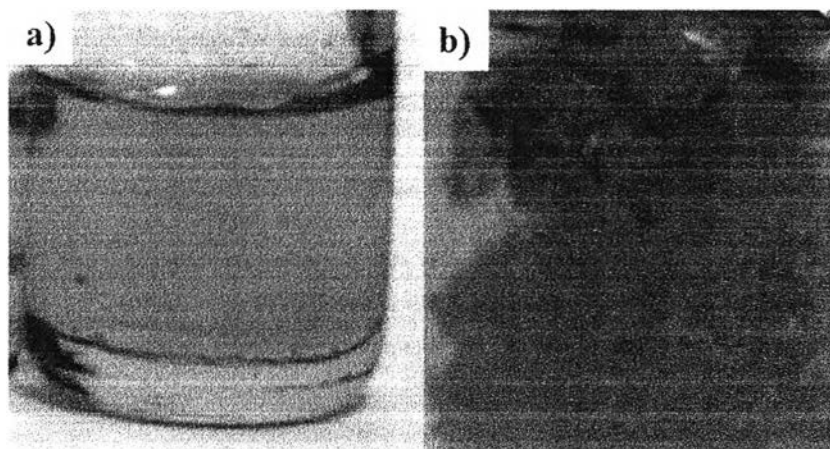
ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (\bar{M}_n) เชิงน้ำหนัก (\bar{M}_w) และค่าดัชนีการกระจายตัว (PDI) ของพรีพอลิเมอร์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนโดยโมล (กรดอะซิลาอิก: กลีเซอรอล)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	\bar{M}_n^a (กรัมต่อโมล)	\bar{M}_w^a (กรัมต่อโมล)	PDI ^a (\bar{M}_w / \bar{M}_n)
1.0:1.0	8	1235	1619	1.31
	12	1628	2560	1.57
	14	1852	3111	1.68
	16	2133	3979	1.87
	20	2723	6784	2.49
	24	3431	14791	4.31
1.5:1.0	8	1811	2515	1.39
	12	2604	5494	2.11
	14	2873	6981	2.43
	16	3182	8527	2.68
	20	2568	6203	2.41
1.6:1.0	8	1823	2530	1.40
	12	2604	5288	2.03
	14	2574	5431	2.11
	16	2620	5929	2.26
	20	2478	5143	2.08

^a ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEC

^b พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูปเจลแข็ง





รูปที่ 4.6 ตัวอย่างของพรีพอลิเมอร์ (a) ก่อนการเกิดเจลแข็งที่เวลา 16 ชั่วโมง และ (b) หลังการเกิดเจลแข็งที่เวลา 20 ชั่วโมง (อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 และ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส)

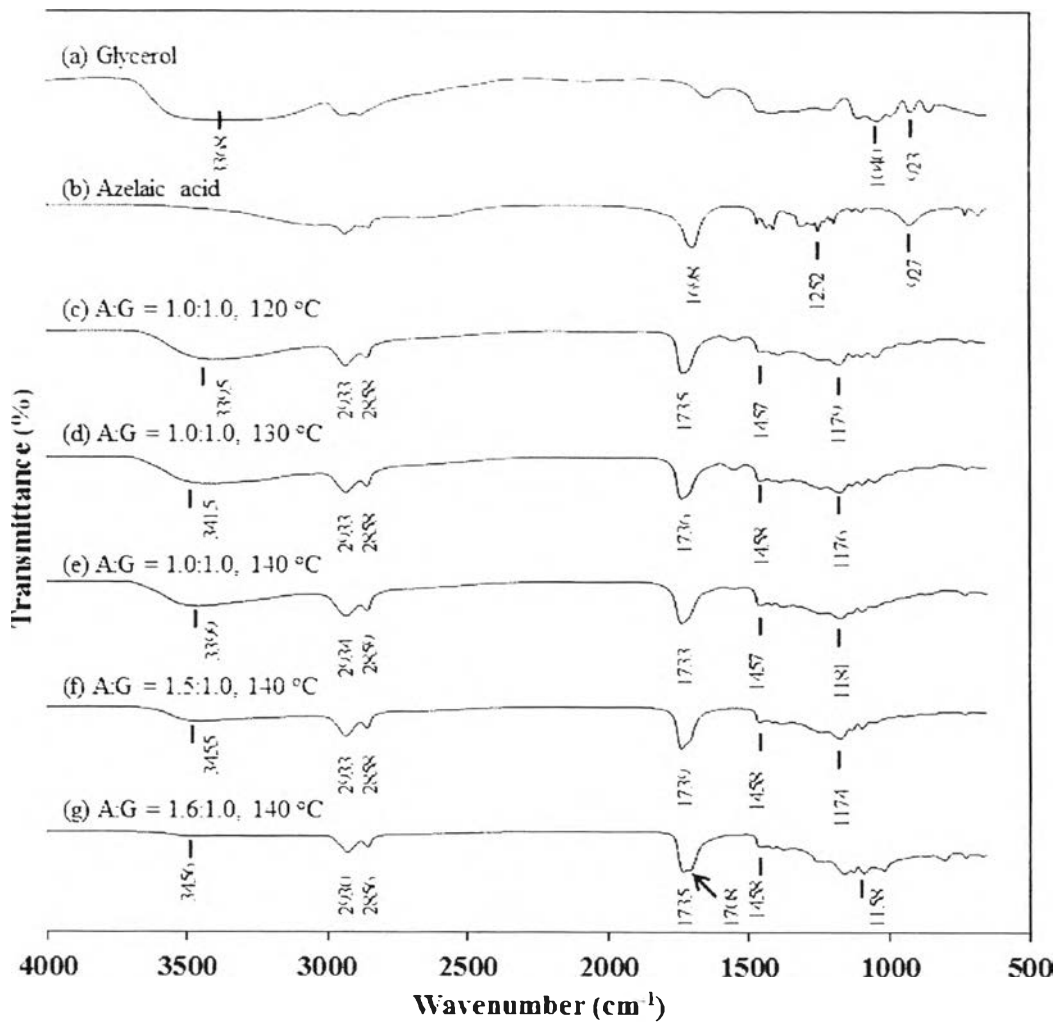
4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

4.3.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ที่สังเคราะห์ได้

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์วัดได้จากเทคนิค FTIR spectroscopy โดยทำการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของพรีพอลิเมอร์กับสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดคือ กรดอะซิลาอิกและกลีเซอรอล รูปที่ 4.7 แสดง FTIR สเปกตรัมของกลีเซอรอล กรดอะซิลาอิก และพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิ 120-140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 1.5:1.0 และ 1.6:1.0 เวลาในการทำปฏิกิริยา 14-24 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.7(a) สเปกตรัมของกลีเซอรอลปรากฏพีคที่ช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) 923 และ 3368 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการสั่นของพันธะ O-H แบบการงอ (Bending) และแบบยืด-หด (Stretching) ตามลำดับ และพีคที่เลขคลื่น 1040 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการสั่นของพันธะ C-O แบบยืด-หดของหมู่เอเธอร์ของกลีเซอรอล รูปที่ 4.7(b) แสดง FTIR สเปกตรัมของกรดอะซิลาอิก พบว่าพีคที่ช่วงเลขคลื่น 927, 1252 และ 1698 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการสั่นของพันธะ O-H แบบการงอของหมู่ไฮดรอกซิล พันธะ C-O แบบยืด-หดของหมู่เอเธอร์ และพันธะ C=O แบบยืด-หดของหมู่คาร์บอนิลตามลำดับ [20] ของหมู่คาร์บอกซิลของกรดอะซิลาอิก FTIR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากภาวะต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.7(c)-4.7(g) โดย

ปรากฏพิคที่เลขคลื่นในช่วง 1158–1181 และ 1733–1739 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการสั่นของพันธะ C-O แบบยืด-หดของหมู่เอเธอร์ และพันธะ C=O แบบยืด-หดของหมู่คาร์บอนิลตามลำดับ ของพอลิเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิก และหมู่ ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอล นอกจากนี้พบพิคในช่วงเลขคลื่น 1457–1458 และ 2856–2859, 2930–2934 เซนติเมตร⁻¹ ที่แสดงการสั่นของพันธะ C-H แบบการงอของหมู่เมธิลีน และการสั่นของพันธะ C-H แบบยืด-หดของหมู่เมธิลีนของพอลิเอสเทอร์ตามลำดับ และการสั่นของพันธะ O-H แบบการงอของหมู่ไฮดรอกซิลที่หลงเหลืออยู่ในโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ที่เลขคลื่น 3395-3456 เซนติเมตร⁻¹ [14, 20, 28]

จากการพิจารณาหมู่ฟังก์ชันของพอลิเอสเทอร์พบว่าพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านภาวะในการสังเคราะห์ต่าง ๆ นั้น มีหมู่ฟังก์ชันที่พบในโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์เหมือนกัน ในขณะที่ความเข้ม (Intensity) ของพิคของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของพรีพอลิเมอร์ที่ภาวะต่าง ๆ นั้นมีความแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของพรีพอลิเมอร์ พบว่าความเข้มของพิคที่แสดงการสั่นของพันธะ O-H แบบการงอของหมู่ไฮดรอกซิลที่เลขคลื่น 3395–3456 เซนติเมตร⁻¹ มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น (รูปที่ 4.7(c)–4.7(e)) และลดลงไปตามน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่เพิ่มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างกันน่าจะมีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน ส่วนการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกให้มากขึ้น ส่งผลให้การดูดกลืนรังสีในช่วงพิคที่แสดงการสั่นของพันธะ O-H แบบการงอของหมู่ไฮดรอกซิลที่เลขคลื่น 3395–3456 เซนติเมตร⁻¹ มีค่าลดต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด (รูปที่ 4.7(e)–4.7(g)) และเกิดการปรากฏของพิคที่แสดงการสั่นของพันธะ C=O แบบยืด-หดของหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกที่เลขคลื่น 1708 เซนติเมตร⁻¹ ที่เด่นชัดเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.6:1.0 ดังแสดงในรูปที่ 4.7(g) การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณกรดอะซิลาอิกจะทำให้สัดส่วนของหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์มีการเปลี่ยนแปลงไป โดยจะมีความเป็นพอลิออลลดลงหรือมีหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ลดลง และมีความเป็นหมู่แอซิดของกรดอะซิลาอิกเพิ่มขึ้นในโครงสร้าง ซึ่งรายละเอียดจะอธิบายต่อไปในส่วนของการพิสูจน์โครงสร้างของพรีพอลิเมอร์



รูปที่ 4.7 FTIR สเปกตรัมของ (a) กลีเซอรอล (b) กรดอะซิลาอิก และพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากภาวะต่าง ๆ โดยใช้ (c) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (d) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (e) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง (f) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง และ (g) อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล เท่ากับ 1.6:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง



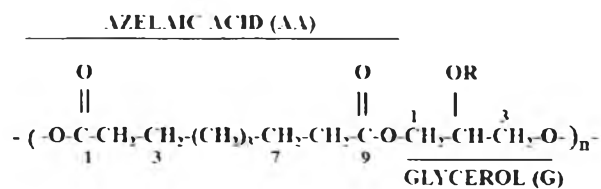
2898923261

4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

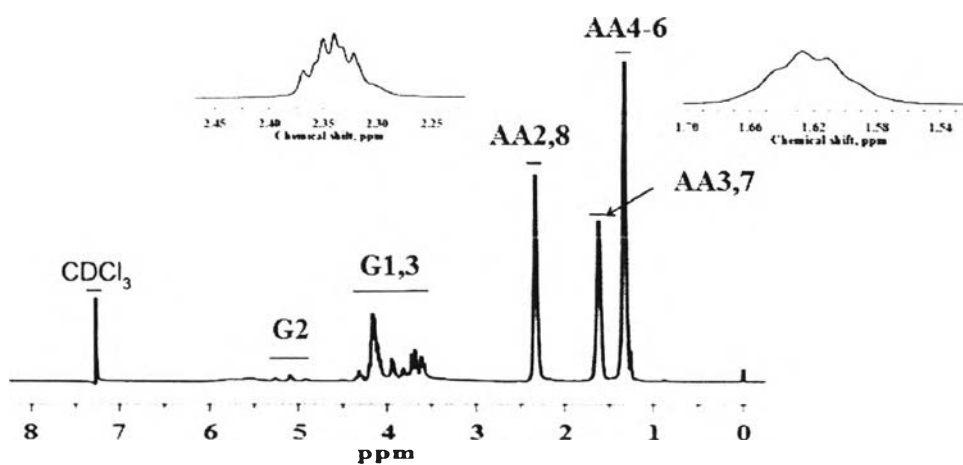
การทำนายโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นั้น หาได้จากการศึกษาสเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่ได้จากเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีทั้ง 2 เทคนิค คือ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy โดยหน่วยซ้ำ (Repeating unit) ของพรีพอลิเมอร์ (รูปที่ 4.8(a)) และเส้นสเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่ภาวะต่าง ๆ มีรูปแบบและตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นคล้ายคลึงกัน ตัวอย่างของ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 14 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.8(b) และ 4.9 ตามลำดับ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ทราบถึงลักษณะของไฮโดรเจนอะตอมที่เชื่อมพันธะกับคาร์บอนอะตอมในรูปแบบต่าง ๆ เช่น หมูเมธิลีน ($-\text{CH}_2-$) หมูเมธิลีน ($-\text{CH}-$) เป็นต้น โดยจากรูป 4.8(b) $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์แสดงพีคชนิด singlet ที่เคมีคัลชิฟท์ (Chemical shift, δ) เท่ากับ 1.32 ppm ซึ่งบ่งบอกถึงหมูเมธิลีนที่บริเวณกลางสายโครงสร้างของกรดอะซิลาอิกของคาร์บอนตำแหน่งที่ 4-6 ของกรดอะซิลาอิก (AA4-6) ส่วนโปรตอนของหมูเมธิลีนที่ตำแหน่งเบต้า (β) ของหมูคาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 3 และ 7 (AA3 และ AA7 ตามลำดับ) ปรากฏพีคแบบ multiplet ที่เคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 1.55-1.70 ppm และโปรตอนของหมูเมธิลีนที่ตำแหน่งแอลฟา (α) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 และ 8 (AA2 และ AA8 ตามลำดับ) ปรากฏพีคแบบ multiplet ที่เคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 2.25-2.40 ppm นอกจากนี้ยังพบพีคของคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 และ 3 ของกลีเซอรอล (G1 และ G3 ตามลำดับ) ที่ทำปฏิกิริยากับกรดอะซิลาอิกแทนในช่วงเคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 3.45-4.50 ppm ซึ่งเป็นพีคแบบ multiplet ของหมูเมธิลีนของกลีเซอรอล ส่วนหมูเมธิลีนของกลีเซอรอลปรากฏพีคเป็นแบบ multiplet ที่เคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 4.80-5.45 ppm [11, 28]



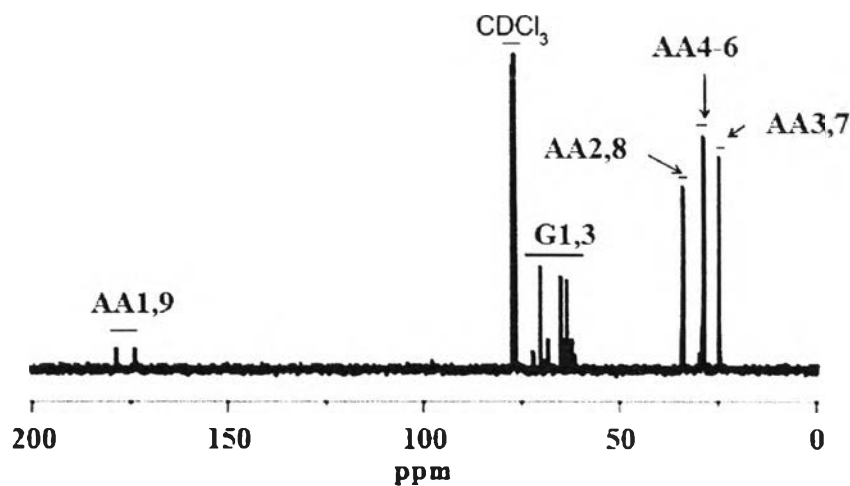
(a)



(b)



รูปที่ 4.8 (a) หน่วยซ้ำของพรีพอลิเมอร์ (b) $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 14 ชั่วโมง

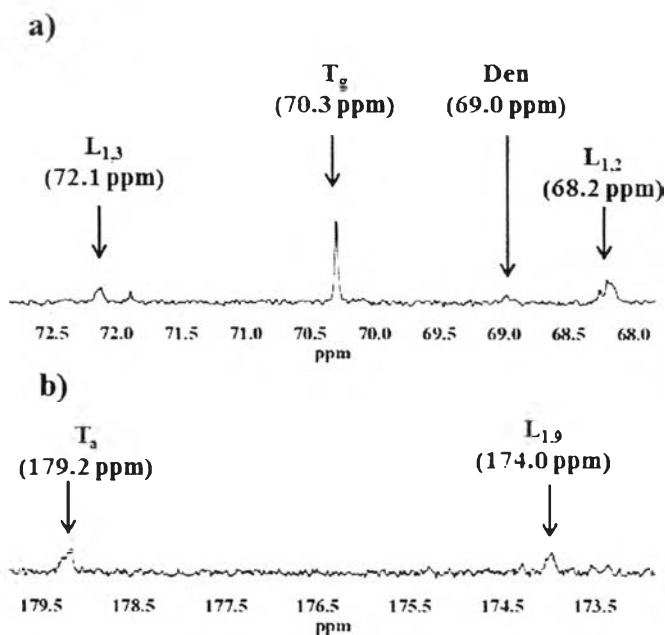


รูปที่ 4.9 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 14 ชั่วโมง

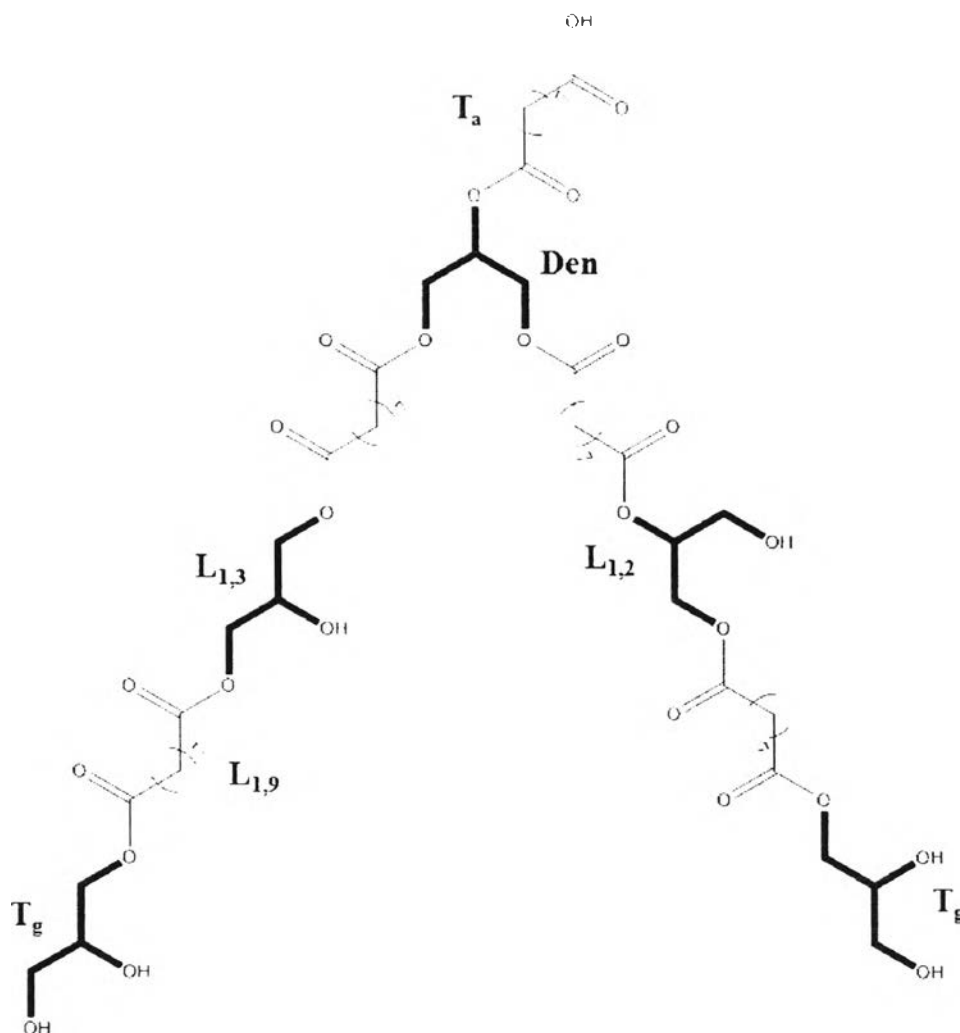
การวิเคราะห์โดย ^{13}C -NMR spectroscopy (รูปที่ 4.9) ทำให้ทราบถึงชนิดของคาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนสายพอลิเมอร์ สำหรับคาร์บอนของกลีเซอรอลในสายโซ่พอลิเมอร์จะปรากฏพีคในช่วงเคมีคัลชิฟท์ที่ 68.2–72.1 ppm แสดงคาร์บอนของหมู่เมธิลีน (G1 และ G3) และหมู่เมธิน (G2) ในของกลีเซอรอลในสายโซ่พรีพอลิเมอร์ ส่วนช่วงเคมีคัลชิฟท์ที่ 28.5–29.7 ppm แสดงหมู่เมธิลีนที่บริเวณกลางสายโครงสร้างของกรดอะซิลาอิกที่ช่วงตำแหน่งคาร์บอนตำแหน่งที่ 4–6 ของกรดอะซิลาอิก (AA4–6) หมู่เมธิลีนของกรดอะซิลาอิกที่ตำแหน่งเบต้า (β) ของหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 3 และ 7 (AA3 และ AA7 ตามลำดับ) และหมู่เมธิลีนของกรดอะซิลาอิกที่ตำแหน่งแอลฟา (α) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 และ 8 (AA2 และ AA8 ตามลำดับ) จะปรากฏพีคในช่วงเคมีคัลชิฟท์เท่ากับ 24.5–24.7 ppm และ 33.8–34.2 ppm ตามลำดับ นอกจากนี้พบพีคที่เคมีคัลชิฟท์ 173.9 และ 178.7 ppm ซึ่งแสดงหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกที่เชื่อมต่อกับกลีเซอรอล (AA9) และหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (AA1) ตามลำดับ ในสายโซ่พรีพอลิเมอร์

นอกจากนี้เทคนิค ^{13}C -NMR spectroscopy สามารถวิเคราะห์ในเชิงปริมาณเพื่อใช้ในการทำนายโครงสร้างและสัดส่วนของรูปแบบการแทนที่ต่าง ๆ ในสายโซ่พรีพอลิเมอร์ โดยการนำพื้นที่ใต้กราฟของพีคดังแสดงในรูปที่ 4.10 มาใช้ในการคำนวณ [23, 29] สัดส่วนของรูปแบบการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลด้วยกรดอะซิลาอิกในโครงสร้างของสาย

โซ่พรีพอลิเมอร์ พิจารณาจาก ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ในช่วงเคมีคัลชิฟท์ 68–73 ppm โดยพิจารณาจากพีคของคาร์บอนของหมู่เมธิลีนและเมธิลของกลีเซอรอล (G2) พบว่า โครงสร้างจำลองของพรีพอลิเมอร์จะเป็นดังแสดงในรูปที่ 4.11 การถูกแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลด้วยพันธะเอสเทอร์ส่งผลทำให้โครงสร้างของกลีเซอรอลในสายโซ่พอลิเมอร์ เกิดขึ้นได้ทั้งหมดซึ่งแบ่งออกเป็น 4 รูปแบบ คือ การแทนที่บนหน่วยกลีเซอรอลปลายสายโซ่ (Terminal unit, T_2) ด้วยพันธะเอสเทอร์เพียงตำแหน่งเดียว การแทนที่บนหน่วยกลีเซอรอลแบบสายโซ่ตรง (Linear unit) ด้วยพันธะเอสเทอร์ 2 ตำแหน่งคือ ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ G1 และ G2 หรือ G1 และ G3 เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ $L_{1,2}$ หรือ $L_{1,3}$ ตามลำดับ และการแทนที่บนหน่วยกลีเซอรอลแบบสายโซ่กิ่ง (Dendritic unit, Den) ด้วยพันธะเอสเทอร์ 3 ตำแหน่ง นอกจากนี้ยังสามารถพิจารณารูปแบบการแทนที่ที่หมู่คาร์บอกซิลของกรดอะซิลาอิกด้วยพันธะเอสเทอร์กับกลีเซอรอลในช่วงเคมีคัลชิฟท์ 173–180 ppm โดยพิจารณาจากพีคของคาร์บอนของหมู่คาร์บอกซิลของกรดอะซิลาอิก (AA1 และ AA9) พบว่ามี 2 รูปแบบ คือ การแทนที่ที่หมู่คาร์บอกซิลทั้งสองตำแหน่ง ($L_{1,9}$) และการแทนที่ที่หมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งเดียวซึ่งทำให้เกิดปลายหมู่คาร์บอกซิลอิสระ (T_3)



รูปที่ 4.10 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และใช้เวลาทำปฏิกิริยาเท่ากับ 14 ชั่วโมง ในช่วงเคมีคัลชิฟท์เท่ากับ (a) 68-73 ppm และ (b) 173-180 ppm



รูปที่ 4.11 โครงสร้างจำลองของพรีพอลิเมอร์ที่แสดงโครงสร้างแบบปลายสายโซ่ของกลีเซอรอล (T_g) และกรดอะซิลาอิก (T_a) สายโซ่ตรง (L_{1,2}, L_{1,3}, L_{1,9}) และสายโซ่กิ่ง (Den)

ตารางที่ 4.4 แสดงร้อยละสัดส่วนของรูปแบบของการแทนที่บนกลีเซอรอล และบนกรดอะซิลาอิก และค่าการถูกแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลบนกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุลด้วยกรดอะซิลาอิก (DS_{av}) พบว่าพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 แสดงร้อยละของรูปแบบ T_g สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 42.45 และมากกว่าสัดส่วนของรูปแบบ L_{1,2}, L_{1,3} และ Den แสดงให้เห็นว่าพรีพอลิเมอร์ที่ได้มีการแทนที่บนกลีเซอรอลในโครงสร้างของสายโซ่ที่บริเวณปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์มากที่สุด เนื่องจากสัดส่วนของหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลที่มีมากกว่าหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกในปฏิกิริยา กลีเซอรอลจึงเข้าทำปฏิกิริยาอยู่ที่ปลายสายโซ่มากกว่าภายในสายโซ่พอลิเมอร์

เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อ กลีเซอรอลเป็น 1.5:1.0 พบว่าร้อยละของรูปแบบ T_g มีค่าลดลง และร้อยละของรูปแบบ $L_{1,2}$, $L_{1,3}$ และ Den มีค่าเพิ่มขึ้น พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ณ อัตราส่วนโดยโมลนี้แสดงร้อยละของรูปแบบ $L_{1,2}$ สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 43.33 และมีร้อยละของรูปแบบ Den เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 16.13 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณกรดอะซิลาอิกทำให้กลีเซอรอลสามารถถูกแทนที่ได้มากขึ้น สัดส่วนของรูปแบบการแทนที่แบบไฮดรอกซิลและไฮดรอกซิลบนกลีเซอรอลมีค่าเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้พรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.6:1.0 แสดงร้อยละของรูปแบบ $L_{1,2}$ สูงที่สุดเท่ากับ ร้อยละ 44.39 และมีร้อยละของรูปแบบ T_g , $L_{1,3}$ และ Den เท่ากับร้อยละ 26.27, 15.36 และ 13.98 ตามลำดับ ซึ่งสัดส่วนของรูปแบบของการแทนที่ต่าง ๆ ของพรีพอลิเมอร์ที่ได้มีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 เนื่องจากมีปริมาณของกรดอะซิลาอิกที่ใช้แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 4.4 สัดส่วนของรูปแบบของการแทนที่ต่าง ๆ ในโครงสร้างของพรีพอลิเมอร์ และค่าการถูกแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลบนกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุล (DS_{avg}) เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ ในการทำปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง

อัตราส่วนโดยโมล (กรดอะซิลาอิก: กลีเซอรอล)	สัดส่วนรูปแบบการแทนที่ บนกลีเซอรอล ^a (%)				สัดส่วนรูปแบบการแทนที่ บนกรดอะซิลาอิก ^a (%)		DS_{avg}^b
	T_g	$L_{1,2}$	$L_{1,3}$	Den	T_a	$L_{1,9}$	
1.0:1.0	42.45	36.17	14.95	6.43	42.74	57.26	1.79
1.5:1.0	22.70	43.44	17.73	16.13	39.53	60.47	2.11
1.6:1.0	26.27	44.39	15.36	13.98	58.14	41.86	2.03

^a ได้จากพื้นที่ใต้พีคของ ^{13}C -NMR และคำนวณจากสมการที่ (3.5)-(3.8)

^b ค่าการถูกแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลบนกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุล คำนวณได้จากสมการที่ (3.9)

เมื่อพิจารณาร้อยละสัดส่วนของรูปแบบการแทนที่บนกรดอะซิลาอิก (ตารางที่ 4.4) พบว่าพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 แสดงร้อยละสัดส่วนของรูปแบบ T_g น้อยกว่ารูปแบบ $L_{1,9}$ แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนโดยโมลดังกล่าวพรีพอลิเมอร์ที่ได้มีการแทนที่บนกรดอะซิลาอิกในโครงสร้างของสายโซ่ที่บริเวณภายในสายโซ่ของพอลิเมอร์มากกว่าบริเวณปลายสายโซ่ ซึ่งสอดคล้องกับสัดส่วนของรูปแบบการแทนที่บนกลีเซอรอลที่บริเวณปลายสายโซ่ (T_g) ที่มากที่สุด ผลดังกล่าวแสดงให้เห็น

เห็นว่าปริมาณหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกมีปริมาณน้อยกว่าหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอล การแทนที่บนกรดอะซิลาอิกจึงเกิดขึ้นได้ดีกว่าการแทนที่บนกลีเซอรอล ทำให้กลีเซอรอลอยู่ที่บริเวณปลายสายโซ่พอลิเมอร์มาก และเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเป็น 1.5:1.0 ซึ่งปริมาณหมู่คาร์บอนิลของกรดอะซิลาอิกมีปริมาณเท่ากับหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอล พบว่าพรีพอลิเมอร์ที่ได้มีสัดส่วนของรูปแบบการแทนที่บนกรดอะซิลาอิกแบบ $L_{1,9}$ มากที่สุดเท่ากับ ร้อยละ 60.47 ซึ่งบ่งบอกถึงการแทนที่บนกรดอะซิลาอิกในโครงสร้างของพอลิเมอร์มากกว่าบริเวณปลายสายโซ่ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลที่ 1.6:1.0 พบว่าพรีพอลิเมอร์ที่ได้มีสัดส่วนของรูปแบบ T_a มากกว่าสัดส่วนของรูปแบบ $L_{1,9}$ แสดงถึงการแทนที่บนกรดอะซิลาอิกบริเวณปลายสายโซ่เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณของกรดอะซิลาอิกที่เพิ่มมากขึ้นง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณปลายสายโซ่ของพรีพอลิเมอร์ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณกรดอะซิลาอิกมากกว่ากลีเซอรอลไม่สามารถช่วยให้การเกิดรูปแบบการแทนที่แบบ Den เกิดได้มากขึ้น ซึ่งอาจเป็นเพราะกรดอะซิลาอิกไม่สามารถเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างแบบกิ่งที่มีความเกาะกันได้ แล้วต่อเป็นโครงสร้างแบบปลายสายโซ่ (T_a) แทนนั่นเอง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงไม่พิจารณาศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลที่มากกว่า 1.6:1.0

นอกจากนี้สัดส่วนรูปแบบการแทนที่ของรูปแบบต่าง ๆ นั้นสามารถแสดงในรูปค่าการถูกแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลบนกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุลด้วยกรดอะซิลาอิก (DS_{avg}) ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 มีค่า DS_{avg} มากกว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.6:1.0 และ 1.0:1.0 ตามลำดับ ซึ่งมีสอดคล้องกับค่า \bar{M}_n , \bar{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา 14 ชั่วโมง (ตารางที่ 4.3) ที่มีแนวโน้มของค่ามากไปน้อยตามอัตราส่วนโดยโมลที่กล่าวข้างต้น จากผลดังกล่าวสรุปได้ว่าค่า \bar{M}_n , \bar{M}_w และ PDI ของพรีพอลิเมอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่า DS_{avg} ซึ่งแสดงถึงการเกิดการแทนที่บนกลีเซอรอล ดังนั้นภาวะที่ทำให้เกิดการแทนที่บนกลีเซอรอลสูงที่สุดเพื่อให้ได้พรีพอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่คือ การใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 14 ชั่วโมง

4.4 การศึกษาสมบัติของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้ และผ่านการขึ้นรูปเป็นแผ่น

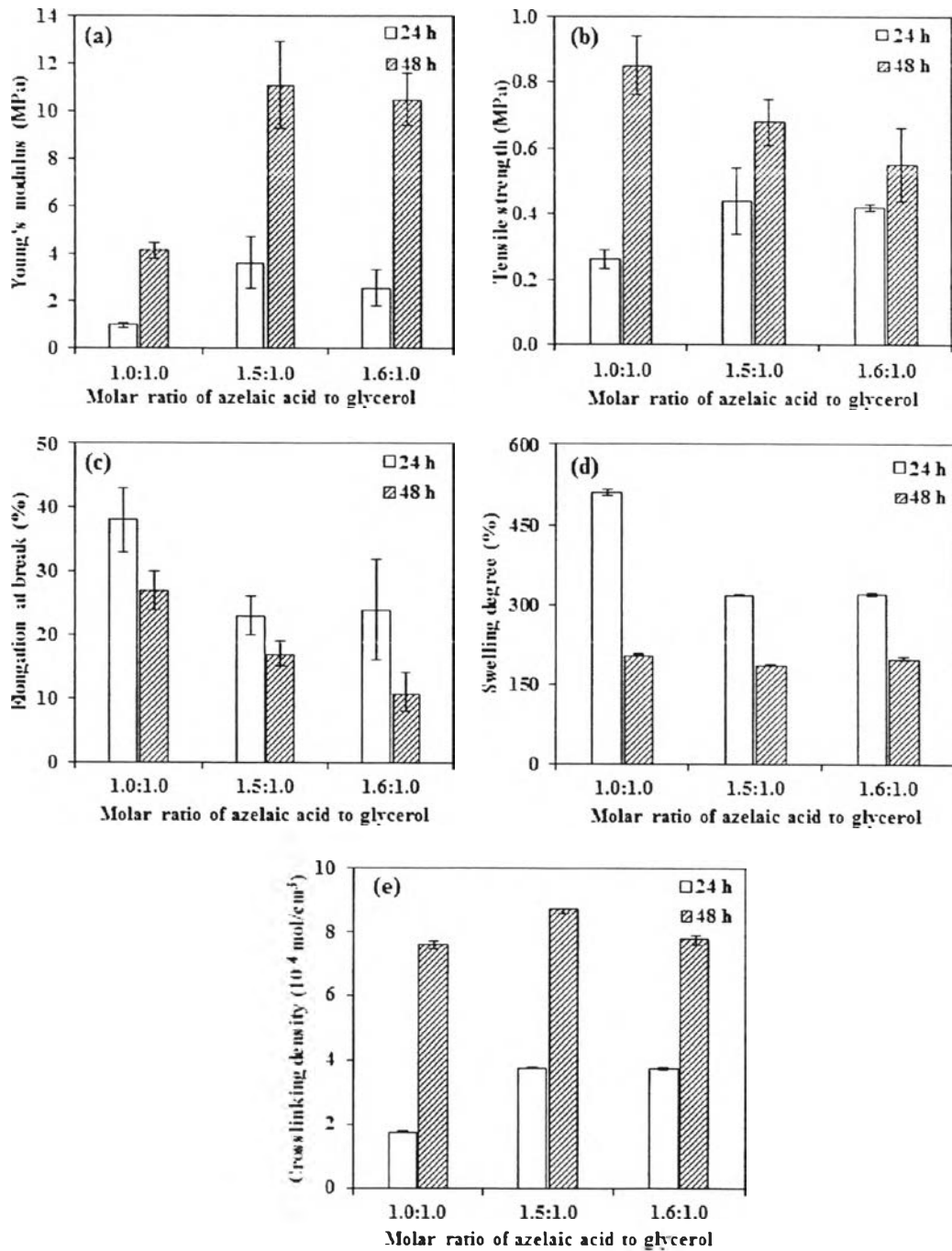
การศึกษาสมบัติของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตนั้น ก่อนการศึกษาจะต้องนำพรีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันที่มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดไปทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยความร้อน โดยการนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 หรือ 48 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่ได้ไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

4.4.1 สมบัติเชิงกลของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต

รูปที่ 4.12 แสดงสมบัติเชิงกลของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่ผ่านการขึ้นรูปในเทอมของค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ความต้านแรงดึง (Tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ค่าการบวมตัว (Swelling degree) และความหนาแน่นการเชื่อมขวาง (Crosslinking density) พบว่าที่เวลาในการขึ้นรูปเท่ากับ 24 ชั่วโมง การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลจาก 1.0:1.0 เป็น 1.5:1.0 ให้ค่ามอดูลัสของยังและความต้านแรงดึงของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตสูงขึ้น สอดคล้องกับค่าการบวมตัวที่ลดลง และค่าความหนาแน่นการเชื่อมขวางที่เพิ่มมากขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นการเชื่อมขวางแสดงให้เห็นว่าแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมี Stiffness มากขึ้น เป็นผลให้ระยะยืด ณ จุดขาดมีค่าต่ำลง อย่างไรก็ตามพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.6:1.0 ค่ามอดูลัสของยังและความต้านแรงดึงของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตจะมีแนวโน้มลดลง เนื่องมาจากรูปแบบของการแทนที่บนกลีเซอรอลแบบโซ่กิ่งที่ลดลง ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น

เมื่อพิจารณาผลของเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตจาก 24 เป็น 48 ชั่วโมง พบว่าค่ามอดูลัสของยังและความต้านแรงดึงของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมขวางของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต ส่งผลให้ระยะยืด ณ จุดขาดและค่าการบวมตัวมีแนวโน้มลดลง แต่อย่างไรก็ตามพบว่าที่เวลาในการขึ้นรูป 48 ชั่วโมงค่าการบวมตัวและความหนาแน่นการเชื่อมขวางของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ มีค่าใกล้เคียงกันแต่แสดงค่ามอดูลัสของยังที่แตกต่างกัน ทั้งนี้อาจมีผลเนื่องมาจากสัดส่วนของรูปแบบการแทนที่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน เป็นผลให้การเคลื่อนไหวและความต้านทานแรงของสายโซ่มีความแตกต่างกัน โดยโครงสร้างแบบโซ่กิ่งที่ส่งผลต่อความแข็งแรงของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมากที่สุดเพราะเคลื่อนไหวได้ยากกว่าโครงสร้างแบบสายโซ่ตรง

จากการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลโดยการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นและเวลาในการขึ้นรูปนี้เอง ทำให้สามารถผลิตแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่มีสมบัติเชิงกลเหมาะสมตามความต้องการได้ หากต้องการพอลิเอสเทอร์ที่มีความแข็งแรงสูงก็ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลสูง และเวลาในการขึ้นรูปนาน แต่หากต้องการพอลิเอสเทอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงก็ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่ำ และเวลาในการขึ้นรูปน้อย เช่น พอลิเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีค่ามอดูลัสของยังอยู่ในช่วง 2-46 เมกะปาสคาล ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับคอลลาเจนไฟเบอร์จำพวก กระดูก (Bone) และเส้นเอ็น (Tendon) ทำให้สามารถนำพอลิเอสเทอร์ดังกล่าวไปใช้เป็นวัสดุสำหรับสร้างโครงเลี้ยงเซลล์ (Scaffold) สำหรับการสร้างเนื้อเยื่อเพื่อซ่อมแซมอวัยวะที่สูญเสียหรือบาดเจ็บในงานด้านวิศวกรรมเนื้อเยื่อ (Tissue engineering) หรือนำไปผลิตเป็นแคปซูลในการบรรจุตัวยาเข้าสู่ร่างกาย เป็นต้น [12, 28]



รูปที่ 4.12 (a) ค่ามอดุลัสของยัง (b) ความต้านแรงดึง (c) ระยะยืด ณ จุดขาด (d) ร้อยละการบวมตัว และ (e) ความหนาแน่นการเชื่อมขวางของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน โดยโมลของกรดอะซีลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ ด้วยเวลาในการขึ้นรูปเท่ากับ 24 และ 48 ชั่วโมง ที่ อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียส

4.4.2 สมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลต

ตารางที่ 4.5 แสดงสมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซีลาอิกต่อกลีเซอร์ออลต่าง ๆ ที่เวลาในการขึ้นรูปต่างกัน ณ อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียสพบว่าเมื่อใช้เวลาในการขึ้นรูป 24 ชั่วโมง การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซีลาอิกต่อกลีเซอร์ออลจาก 1.0:1.0 เป็น 1.5:1.0 ส่งผลให้อุณหภูมิการเกิดสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่มีรูปแบบการแทนที่แบบสายโซ่กิ่งความแข็งเพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 4.12(e)) จำเป็นต้องใช้พลังงานสูงขึ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล อย่างไรก็ตาม T_g ของพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซีลาอิกต่อกลีเซอร์ออลเท่ากับ 1.6:1.0 มีค่าลดลงเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลจากการลดลงของสัดส่วนของรูปแบบสายโซ่กิ่ง (ตารางที่ 4.4) ส่งผลให้การใช้พลังงานให้เกิดการเคลื่อนที่ลดต่ำลง และเมื่อเพิ่มเวลาในการขึ้นรูปจาก 24 เป็น 48 ชั่วโมง ค่า T_g ของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตที่สังเคราะห์จากอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ มีแนวโน้มสูงขึ้นตามความหนาแน่นการเชื่อมขวางที่เพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 4.12(e)) อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่า T_g ของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างกัน ณ เวลาในการขึ้นรูป 48 ชั่วโมง พบว่าค่า T_g ของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตมีแนวโน้มคงที่ เนื่องจากการเกิดการเชื่อมขวางของสายโซ่โมเลกุลที่สมบูรณ์

นอกจากนี้ทำการเปรียบเทียบค่ามอดุลัสสะสม (Storage modulus, G') ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ พบว่า ณ เวลาในการขึ้นรูป 24 ชั่วโมง ค่า G' ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซีลาอิกต่อกลีเซอร์ออล และมีค่าสูงสุดเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซีลาอิกต่อกลีเซอร์ออลเท่ากับ 1.5:1.0 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างที่มีความเป็นโซ่กิ่งมากจะให้ค่ามอดุลัสที่สูงสุด จากนั้นเพิ่มเวลาในการขึ้นรูปเป็น 48 ชั่วโมง พบว่า G' ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเกิดได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่า G' ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสของแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตที่เพิ่มขึ้นปรากฏค่าที่ไม่แตกต่างกัน แม้จะใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซีลาอิกต่อกลีเซอร์ออลที่แตกต่างกัน ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าใช้เวลาในการขึ้นรูปเท่ากับ 48 ชั่วโมงแผ่นพอลิกลีเซอร์ออลอะซีเลตจะเกิดการปฏิกิริยาการเชื่อมขวางโดยสมบูรณ์ ดังเห็นได้จากค่าความหนาแน่นการเชื่อมขวางที่มีค่าเกือบจะคงที่ (รูปที่ 4.12(e))



ตารางที่ 4.5 สมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ และเวลาในการขึ้นรูปต่าง ๆ ที่อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนโดยโมล (กรดอะซิลาอิก: กลีเซอรอล)	เวลาในการขึ้นรูป (ชั่วโมง)	T_g^a (องศาเซลเซียส)	G' ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ^b (เมกะปาสคาล)
1.0:1.0	24	-28.43	0.13
	48	-24.67	0.68
1.5:1.0	24	-25.90	0.63
	48	-23.30	0.70
1.6:1.0	24	-25.33	0.35
	48	-23.86	0.68

^a อุณหภูมิการเกิดสถานะคล้ายแก้ว ณ จุดยอดของพีค $\tan \delta$

^b ค่ามอดุลัสสะสม ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

4.4.3 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต

ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติเชิงความร้อนของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ ณ อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียส และเวลาในการขึ้นรูป 24 ชั่วโมง พบว่าแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่โครงสร้างการแทนที่รูปแบบโซ่กิ่งสูงและความหนาแน่นการเชื่อมขวางมากจะมีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อน (T_{id}) สูงขึ้น สอดคล้องกับค่าพลังงานการสลายตัวทางความร้อน (E_d) ของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่เพิ่มสูงขึ้น [30] โดยแผ่นกลีเซอรอลอะซีเลตที่เตรียมจากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.5:1.0 สามารถทนความร้อนได้อุณหภูมิสูงสุด (~ 387 องศาเซลเซียส)



ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงความร้อนของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลต่าง ๆ ณ อุณหภูมิในการขึ้นรูป 140 องศาเซลเซียส และเวลาในการขึ้นรูป 24 ชั่วโมง

อัตราส่วนโดยโมล (กรดอะซิลาอิก: กลีเซอรอล)	T_{id}^a (องศาเซลเซียส)	T_{max}^b (องศาเซลเซียส)	E_g^c (กิโลจูลต่อโมล)
1.0:1.0	377.30	413.62	28.22
1.5:1.0	387.26	432.52	35.17
1.6:1.0	379.62	410.92	29.55

^a อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อน กำหนดให้เท่ากับอุณหภูมิการสลายตัวที่ร้อยละมวลสูญเสียเท่ากับ 10

^b อุณหภูมิที่มีอัตราการสลายตัวทางความร้อนสูงสุด กำหนดให้เท่ากับอุณหภูมิ ณ จุดยอดของกราฟ DTG

^c ค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการสลายตัว

4.4.4 ความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเอสเทอร์ที่ผ่านการขึ้นรูป

ตารางที่ 4.7 แสดงร้อยละมวลสูญเสีย (%Weight loss) อัตราการย่อยสลายทางชีวภาพ (Degradation rate) ค่าครึ่งชีวิต (Half-life time) และความหนาแน่นการเชื่อมขวางของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต พิจารณาที่เวลาในการขึ้นรูปเท่ากับ 24 ชั่วโมง พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลจาก 1.0:1.0 เป็น 1.5:1.0 ส่งผลให้ร้อยละมวลสูญเสีย อัตราการย่อยสลายทางชีวภาพมีค่าลดลง และค่าครึ่งชีวิตของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ผ่านของสารละลาย PBS เข้าสู่โครงสร้างในสายโซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้นได้ยาก การย่อยสลายจึงเกิดได้ช้าลง [28] อย่างไรก็ตาม ร้อยละมวลสูญเสียและอัตราการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.6:1.0 จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่งผลให้ค่าครึ่งชีวิตมีค่าลดลง สอดคล้องกับความหนาแน่นการเชื่อมขวางที่ลดลง [28, 31]

เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการขึ้นรูปเป็น 48 ชั่วโมง พบว่าร้อยละมวลสูญเสีย อัตราการย่อยสลายทางชีวภาพของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมีแนวโน้มลดลง และค่าครึ่งชีวิตมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมีความหนาแน่นการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น ทั้งนี้พบว่าร้อยละมวลสูญเสีย อัตราการย่อยสลายทางชีวภาพ และค่าครึ่งชีวิตของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลแตกต่างกัน ณ เวลาในการขึ้นรูป 48 ชั่วโมงเท่ากัน มีค่าไม่แตกต่างกันสอดคล้องกับความหนาแน่นการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน (รูปที่ 4.12(e))



ตารางที่ 4.7 ร้อยละมวลสูญเสีย อัตราการย่อยสลายทางชีวภาพ ครึ่งชีวิต และความหนาแน่นการเชื่อมขวางของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอล และเวลาในการขึ้นรูปต่าง ๆ ที่ทดสอบการย่อยสลายในสารละลาย PBS pH 7.2 และ 11.5 เป็นเวลา 30 วัน

อัตราส่วน โดยโมล (กรดอะซิลาอิก: กลีเซอรอล)	เวลาใน การขึ้นรูป (ชั่วโมง)	ร้อยละมวล สูญเสีย		อัตราการย่อย สลายทาง ชีวภาพ (วัน ⁻¹)		ครึ่งชีวิต ^a (วัน)		ความ หนาแน่นการ เชื่อมขวาง ^b (10 ⁻⁴ โมลต่อ ลูกบาศก์ เซนติเมตร)
		pH	pH	pH	pH	pH	pH	
		7.2	11.5	7.2	11.5	7.2	11.5	
1.0:1.0	24	23.2	34.9	0.008	0.013	61	38	1.76 ± 0.03
	48	12.5	24.9	0.005	0.010	105	49	7.60 ± 0.11
1.5:1.0	24	14.3	28.5	0.005	0.011	99	45	3.77 ± 0.02
	48	13.4	24.7	0.005	0.010	96	52	8.68 ± 0.07
1.6:1.0	24	13.8	31.3	0.006	0.013	91	38	3.74 ± 0.04
	48	12.1	26.6	0.005	0.011	112	47	7.77 ± 0.16

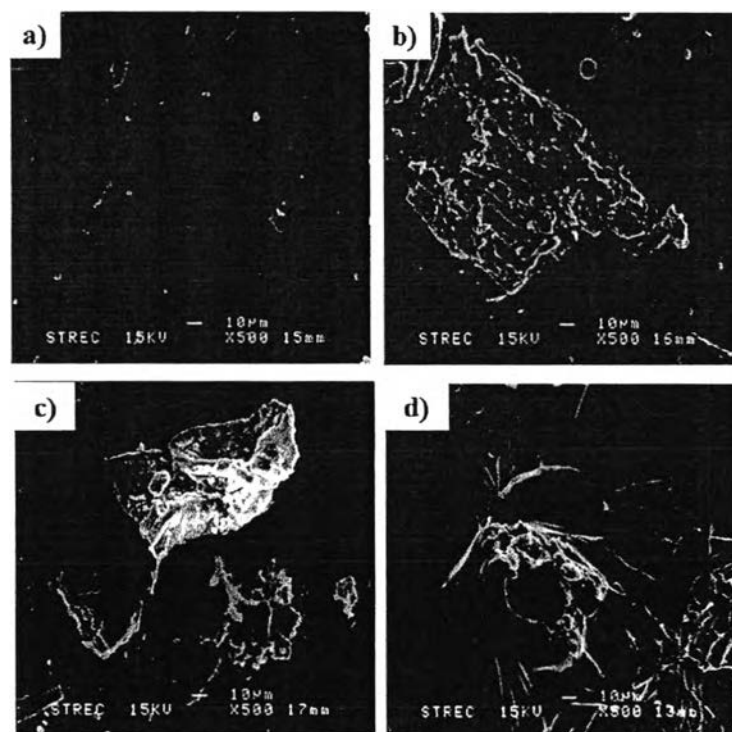
^a ครึ่งชีวิตของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่ผ่านการย่อยสลายทางชีวภาพในสารละลาย PBS จนเหลือร้อยละมวลสูญเสียเท่ากับ ร้อยละ 50

^b คำนวณจากสมการที่ (3.12) โดยใช้ข้อมูลจากการทดสอบแรงดึง และการบวมตัวในการคำนวณ

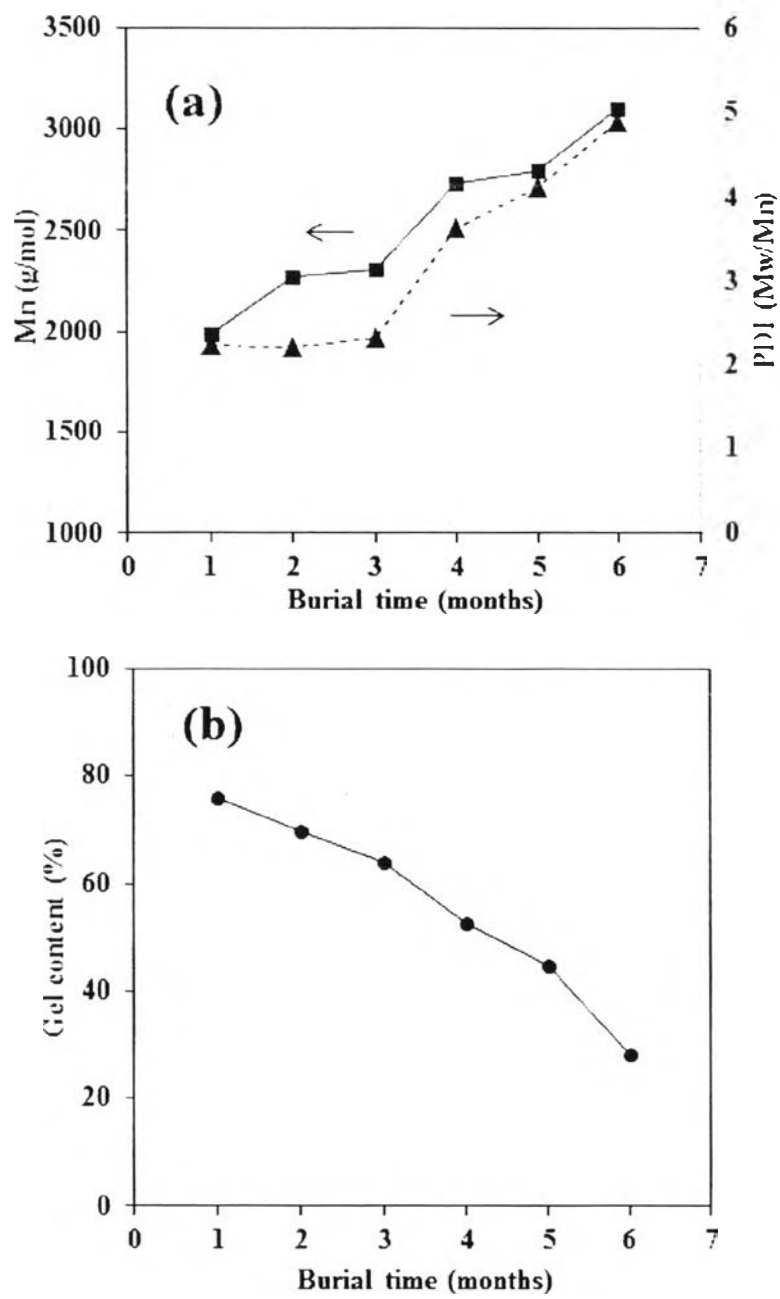
การเพิ่ม pH ของสารละลาย PBS ในการทดสอบจาก 7.2 เป็น 11.5 พบว่าร้อยละมวลสูญเสีย และอัตราการย่อยสลายของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากภาวะความเป็นเบสที่สูงขึ้นของสารละลาย PBS ส่งผลให้ไฮดรอกไซด์ที่มีปริมาณมากสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพันธะเอสเทอร์ของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตได้ดียิ่งขึ้น การย่อยสลายจึงเกิดได้มากขึ้น ผลค่าครึ่งชีวิตของพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตมีค่าลดลง [22, 28] Kijchavengkul และคณะ และ Soulis และคณะ [31, 32] เสนอว่าการสูญเสียมวลของพอลิเอสเทอร์หลังการย่อยสลายเกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่บริเวณพันธะพันธะเอสเทอร์ทำให้พอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกลายเป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

นอกจากการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพในสารละลาย PBS แล้ว งานวิจัยนี้ยังศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพด้วยวิธีฝังกลบดิน (Soil burial degradation) โดยเลือกแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิลาอิกต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 1.0:1.0 และเวลาในการขึ้นรูป 24 ชั่วโมง มาทดสอบเนื่องจากมีปริมาณการเชื่อมขวางน้อยทำ

ให้ถ่ายทอดการศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการย่อยสลาย รูปที่ 4.13 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต พบว่าพื้นผิวของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตเกิดการย่อยสลายปรากฏเป็นโพรงขนาดใหญ่ขึ้นที่บริเวณพื้นผิวเมื่อเวลาในการฝังกลบดินเพิ่มมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวดังกล่าวเกิดขึ้นจากการที่สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของพอลิเมอร์ถูกใช้เป็นอาหารของแบคทีเรียและฟังไจในดิน เช่น รา ยีสต์ เป็นต้น [22] ดังนั้นการย่อยสลายทางชีวภาพสามารถเกิดขึ้นผ่านกระบวนการฝังกลบดิน โดยสังเกตจากการเพิ่มขึ้นของค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (\bar{M}_n) ของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต และการลดลงของสัดส่วนเจลเมื่อเวลาในการฝังกลบมากขึ้น (รูปที่ 4.14) เนื่องจากก่อนการย่อยสลายตัวทำละลาย THF จะแพร่เข้าไปภายในโครงสร้างของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่มีปริมาณการเชื่อมขวางสูงได้ยาก การละลายเกิดขึ้นได้น้อย แต่เมื่อเวลาในการฝังกลบดินเพิ่มขึ้นการละลายของพอลิเมอร์จะเกิดได้ดีขึ้นเพราะการย่อยสลายทำให้ปริมาณการเชื่อมขวางลดลง การละลายจึงเกิดได้ดีขึ้นเป็นผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (\bar{M}_n) เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับการลดลงของสัดส่วนเจลของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลต (a) ก่อนการฝังกลบดิน (b) หลังฝังกลบดินเป็นเวลา 2 เดือน (c) หลังฝังกลบดินเป็นเวลา 4 เดือน และ (d) หลังฝังกลบดินเป็นเวลา 6 เดือน



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (a) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และ (b) สัดส่วนโซลของแผ่นพอลิกลีเซอรอลอะซีเลตที่ผ่านการย่อยสลายด้วยการฝังกลบเป็นเวลา 6 เดือน



2598823261