

การเพิ่มความชอบน้ำของพอลิ(แล็กติก แอซิด) โดยการผสมกับ PLA สายสั้นที่มีประจุบวก

Increasing Hydrophilicity of Poly(lactic acid) by Mixing with Short Chain PLA Containing Positive Charges



โดย

นายณัฐวัฒน์ คุ่มญาติ

รายงานเล่มนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรื่อง การเพิ่มความชอบน้ำของพอลิ(แล็กติก แอซิด) โดยการผสมกับ PLA สายสั้นที่มีประจุบวก

โดย นายณัฐวัฒน์ คุ่มญาติ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. วรวิทย์ ไชยเว่น)



..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรวิทย์ ตั้งพสุธาตล)


..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. พรรณี สีลาดี)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วัน 15 เดือน ส.ค. พ.ศ. 58

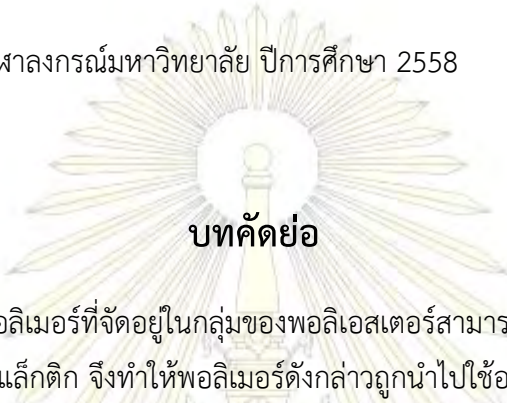
คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การเพิ่มความชอบน้ำของพอลิ(แล็กติก แอซิด) โดยการผสมกับ PLA สายสั้นที่มีประจุบวก

ชื่อนิสิตในโครงการ นายณัฐวัฒน์ คุ่มญาติ เลขประจำตัว 5533082823

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558



บทคัดย่อ

พอลิ(แล็กติก แอซิด) เป็นพอลิเมอร์ที่จัดอยู่ในกลุ่มของพอลิเอสเตอร์สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ โดยสามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแล็กติก จึงทำให้พอลิเมอร์ดังกล่าวถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะทางด้านวงการแพทย์ แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติความไม่ชอบน้ำที่ค่อนข้างสูงจึงทำให้มีข้อจำกัดทางด้านการใช้งานเมื่อต้องมีการสัมผัสกับน้ำโดยตรง งานวิจัยนี้จึงได้มีการนำเสนอโมเลกุลขนาดใหญ่ชนิดใหม่ขึ้นมาคือ PLAdi+ ซึ่งเป็นพอลิ(แล็กติก แอซิด) น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีประจุบวกทางปลายทั้งสองด้านของพอลิเมอร์ โดยสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับไกลซิซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (GTMAC) ซึ่งมีหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมที่อยู่บนวงอีพอกไซด์ สภาวะการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุดมีร้อยละการแทนที่ของประจุบวกที่สูงถึง 68% โดยสมบัติความชอบน้ำของพอลิเมอร์สามารถวัดได้จากการใช้วิธี air-water contact angle measurement และวัดการดูดซับน้ำจากการทำฟิล์มโดยผสมกันระหว่างพอลิแล็กติกทางการค้ากับ PLAdi+ ในหลายสัดส่วน ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่า contact angle ลดลงและแผ่นฟิล์มสามารถดูดน้ำได้มากขึ้นเมื่อสัดส่วนของ PLAdi+ เพิ่มขึ้นจาก 10-60% ดังนั้นประจุบวกสามารถเพิ่มคุณสมบัติความชอบน้ำของพอลิเมอร์ได้

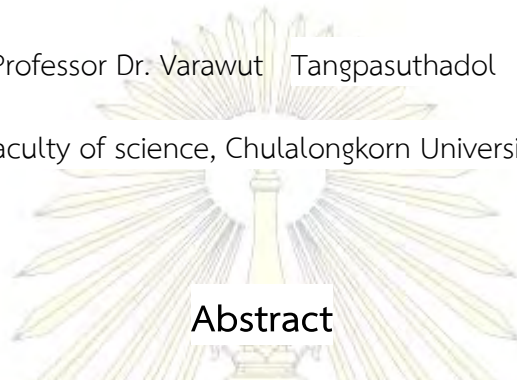
คำสำคัญ : พอลิ(แล็กติก แอซิด), ไกลซิซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์, สมบัติความชอบน้ำ

Title Increasing Hydrophilicity of Poly(lactic acid) by Mixing with Short Chain PLA
Containing Positive Charges

Student name Mr. Nattawat Khumyat ID 5533082823

Advisor Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol

Department of chemistry, Faculty of science, Chulalongkorn University, Academic year 2015



Abstract

Poly(lactic acid) is a biodegradable polyester which can be synthesized from lactic acid. It has various practical uses, especially in field of medicine. However, the hydrophobicity of this polymer was rather high, thus limiting its uses when in contact with water. This work introduced a new macromolecule, PLAdi+, a low molecular weight PLA with positive charge on both polymer chain ends. PLAdi+ was synthesized from reacting low molecular weight PLA with GTMAC (glycidyltrimethylammonium chloride), a quaternary ammonium salt carrying an epoxide group. Optimization of synthesis method was carried out to obtain a highest degree of positive charge substitution of 68%. The polymer hydrophilicity was analyzed by air-water contact angle measurement and water absorption study of solvent-cast films of commercially-available PLA mixed with PLAdi+ in various mixed ratios. The results show that the decrease in air-water contact angle values and the increase in water absorption were observed when the content of PLAdi+ were increased from 10-60%. Therefore, the positive charges can increase the hydrophilicity of polymer.

Keywords: Poly(lactic acid), Glycidyltrimethylammonium chloride, Hydrophilicity

กิตติกรรมประกาศ

ในการทำโครงการวิจัยนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือให้คำปรึกษา ถ่ายทอดประสบการณ์ต่างๆ รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์สถานที่ห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.วรวิรุ โฮ่ว่น และอาจารย์ ดร.พรรณี สีลาติ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นกรรมการในโครงการวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนกรุณาให้คำแนะนำและตรวจสอบการแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วัลภา เอื้องไมตรีภิมมย์ อาจารย์ผู้ประสานงานในรายวิชา Senior Project 2302499 ที่คอยดูแลและให้คำปรึกษาในรายวิชานี้

ขอขอบพระคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ของฝ่ายวิชาการจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและภาควิชาเคมีที่ได้ให้ความสนับสนุนและทุนอุดหนุนในโครงการวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณความช่วยเหลือจากเพื่อน ๆ ในภาควิชาเคมีทุกคน รวมไปถึงพี่ๆนิสิตปริญญาโทและปริญญาเอกในกลุ่มวิจัยที่ได้ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ ในการใช้และดูแลรักษาเครื่องมือ รวมไปถึงถึงคำปรึกษาและคำแนะนำต่าง ๆ งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญตารางประกอบ	ช
สารบัญรูปประกอบ	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการนำเสนอโครงการ	1
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	5
1.4 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินงานวิจัย	5
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	6
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	
2.1 สารเคมี	7
2.2 วิธีการทดลอง	8
2.2.1 การสังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านเป็นหมู่คาร์บอกซิลิก	8
2.2.2 การสังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านติดประจุบวก	9
2.2.3 การเพิ่มร้อยละการแทนที่ของประจุบวกโดยเปลี่ยนแปลงตัวแปรที่ต่างกัน	11
2.2.4 ศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวและการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์จากการทำฟิล์ม	12

บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์	15
3.1.1 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-diCOOH	15
3.1.2 การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-di+	18
3.2 การเพิ่มร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปร	23
3.2.1 ปริมาณของสารตั้งต้น GTMAC	23
3.2.2 อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา	25
3.2.3 ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	26
3.2.4 ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	27
3.3 การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของพอลิเมอร์จากประจุบวกและการดูดซับน้ำ	28
3.3.1 ลักษณะทางกายภาพเชิงพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม	29
3.3.2 Air-water contact angle measurement	30
3.3.3 Absorption of water measurement	31
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	32
เอกสารอ้างอิง	33
ประวัติผู้ทำวิจัย	34

สารบัญตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1	ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้นเมื่อเปลี่ยนปริมาณ GTMAC	23
2	ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH02 เป็นสารตั้งต้นเมื่อเปลี่ยนปริมาณ GTMAC	23
3	ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้นเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ	25
4	ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH02 เป็นสารตั้งต้นเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ	25
5	ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้นเมื่อเปลี่ยนเวลา	26
6	ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH02 เป็นสารตั้งต้นเมื่อเปลี่ยนเวลา	26
7	ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้นเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้น	27

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปประกอบ

รูปที่		หน้า
1	โครงสร้างของพอลิ(แล็กติก แอซิด)	1
2	โครงสร้างของพอลิ(แล็กติก แอซิด) หลังเติมประจุบวก	2
3	ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านติดประจุบวก	2
4	เครื่องวิเคราะห์ลักษณะการหยุดตัวของของเหลว	4
5	สมการการเกิดปฏิกิริยาของ PLA-diCOOH	8
6	สมการการเกิดปฏิกิริยาของ PLA-di+	9
7	ขั้นตอนทั้งหมดของการสังเคราะห์ PLA-di+	11
8	แสดงขั้นตอนการทดลองทั้งหมด	13
9	แสดงขั้นตอนการทดลองทั้งหมด (ต่อ)	14
10	ข้อมูลจาก $^1\text{H NMR}$ ของ PLA-diCOOH และ PLA-di+	17
11	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ PLA-di+	20
12	ข้อมูลจาก $^1\text{H NMR}$ ของ PLA-di+	22
13	การทดสอบความชอบน้ำของพอลิเมอร์โดยการทำให้ฟิล์ม	29
14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับแผ่นฟิล์ม	30
15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับน้ำกับแผ่นฟิล์ม	31

บทที่ 1

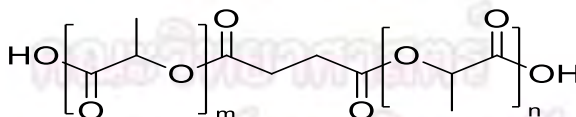
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการนำเสนอโครงการ

พอลิ(แล็กติก แอซิด)^{1,7} เป็นพอลิเมอร์ที่จัดอยู่ในกลุ่มของพอลิเอสเตอร์สายตรงโดยสามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแล็กติกซึ่งได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายอย่าง ในอดีตนั้นจะถูกจำกัดให้ใช้ในวงการแพทย์เท่านั้น เช่น อุปกรณ์การปลูกถ่ายอวัยวะ วัสดุค้ำจุนสำหรับการเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ และไหมละลาย เป็นต้น ต่อมาในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคใหม่² ที่ทำให้สามารถผลิตพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นเพื่อใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ได้

พอลิ(แล็กติก แอซิด) สามารถสลายตัวได้เองตามธรรมชาติ³ โดยที่อะตอมคาร์บอนจะสลายตัวด้วยน้ำผ่านกระบวนการสลายพันธะเอสเทอร์ โดยการละลายของพอลิ(แล็กติก แอซิด) ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบ และระดับความเป็นผลึกในสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งหลักๆแล้วพอลิ(แล็กติก แอซิด) ไม่ละลายน้ำ แอลกอฮอล์ รวมไปถึงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่

ตัวทำละลายที่ดีสำหรับพอลิ(แล็กติก แอซิด) ได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคลอริเนตและฟลูออรีเนต ไดออกเซน และฟูเรน นอกจากนี้ยังละลายได้ในอะซิโตน ไพรดีน และเอทิลอะซิเตท เป็นต้น จึงได้มีการพัฒนาและดัดแปลงโครงสร้างของพอลิ(แล็กติก แอซิด) หนึ่งในนั้นคือ การเพิ่มความชอบน้ำ^{4,6} เพื่อเร่งการแตกสลายของพอลิเมอร์ในสภาวะที่มีน้ำ โดยการเพิ่มประจุบวกลงบนสายของพอลิเมอร์ดังกล่าว

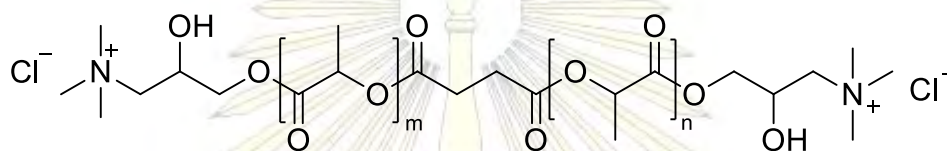


รูปที่ 1 : โครงสร้างของพอลิ(แล็กติก แอซิด)

1.2 ทฤษฎีที่สำคัญและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

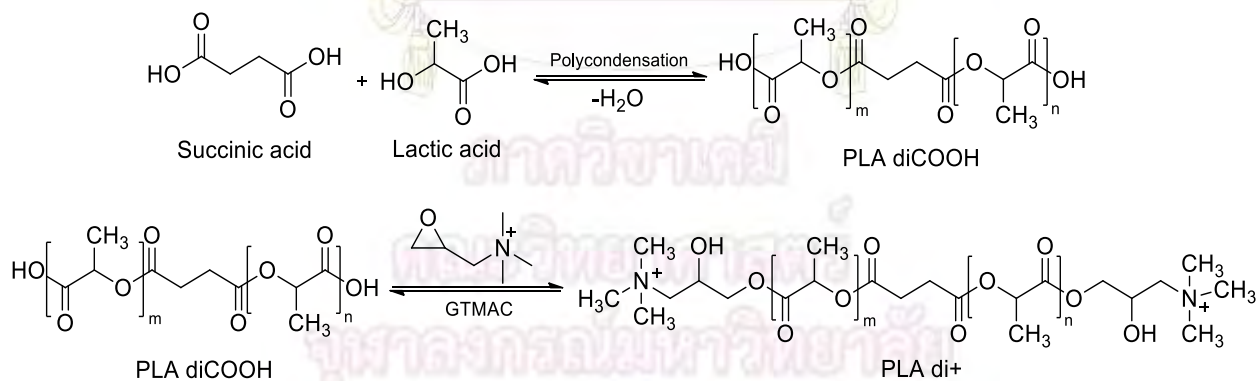
จากคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำของพอลิ(แล็กติก แอซิด) จึงได้มีการดัดแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ดังกล่าวให้มีความชอบน้ำมากยิ่งขึ้น โดยการเพิ่มประจุบวกลงบนสายพอลิเมอร์เพื่อให้มีขั้วสูงชันสามารถทำได้โดยสังเคราะห์ให้ PLA มีปลายสายโซ่ทั้งสองด้านเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกชันมาก่อน

เนื่องจากนุจรินทร์ ปานสมบัติ⁷ รายงานว่าหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) สามารถเปิดวงอีพอกไซด์ของ GTMAC ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่ง GTMAC เป็นตัวสำคัญที่ทำให้สายของพอลิเมอร์ดังกล่าวมีประจุบวกเพิ่มขึ้นโดยจะอยู่ทางด้านปลายทั้งสองข้างของพอลิเมอร์ดังกล่าว



รูปที่2 โครงสร้างของพอลิ(แล็กติก แอซิด) หลังเติมประจุบวก

การสังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายเป็นหมู่ -COOH ทั้งสองด้านสามารถทำได้โดยการใช้กรดซัคซินิกเป็นตัวเริ่มต้น จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์ของไกลซิดิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (glycidyltrimethyl ammonium chloride, GTMAC) จะได้พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านเป็นหมู่ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมซึ่งเป็นหมู่ที่มีประจุบวก (PLA-di+) ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น



รูปที่3 : ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านเป็นประจุบวก

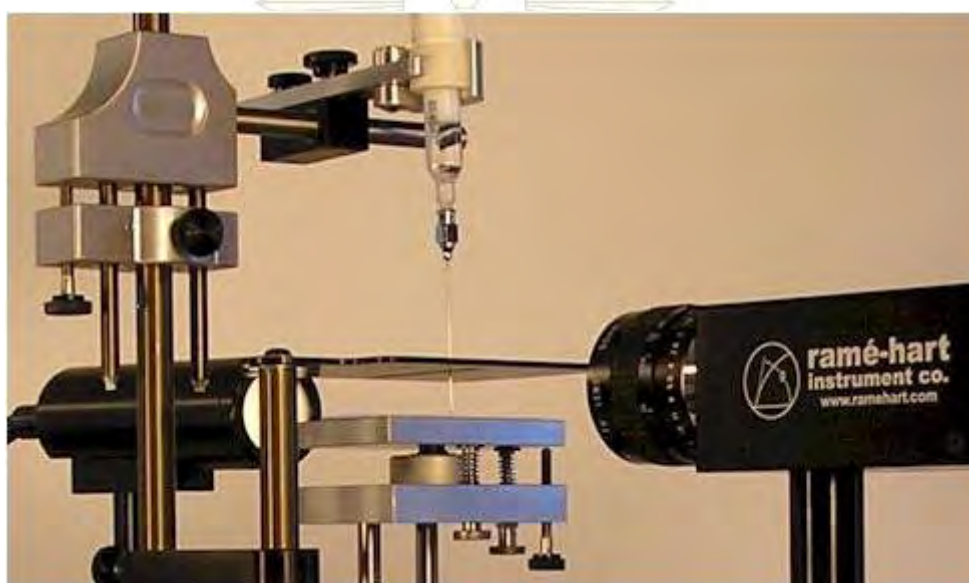
เมื่อปลายทั้งสองด้านของพอลิ(แล็กติก แอซิด) มีประจุบวกจากหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนีย จะมีการคำนวณสัดส่วนของประจุบวกต่อหน่วยพอลิเมอร์ เพื่อหาร้อยละการแทนที่ของประจุบวกที่อยู่บนสายพอลิเมอร์(DS%) และจากงานวิจัยของนายธนิ เณลิบบงกช⁸ ได้มีการพัฒนาสมบัติความชอบน้ำดังกล่าวโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้มีร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์สูงขึ้น

ผลของงานวิจัยพบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลได้ในช่วงดังกล่าว (4,7 และ 17 kDa) แต่เมื่อคำนวณร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์ ซึ่งพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเท่านั้นที่จะมีร้อยละการแทนที่ของประจุบวกที่สูง (มีค่าสูงถึง 99%) แต่เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่าจะมี %DS ต่ำลงมาโดยอยู่ในระดับที่ไม่น่าพอใจ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้มีการปรับปรุงข้อบกพร่องดังกล่าวโดยแปรชนิดและปริมาณของสารตั้งต้น (initiator) รวมไปถึงสถานะของขั้นตอนการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่มีร้อยละการแทนที่ของประจุบวก (%DS) ที่เพิ่มขึ้น

โดยงานวิจัยนี้ได้มีการปรับเปลี่ยนปริมาณของสารตั้งต้น (GTMAC) อุณหภูมิ ความเข้มข้น และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เพื่อตรวจสอบว่าตัวแปรใดมีผลทำให้การแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้น รวมไปถึงศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของแผ่นฟิล์มที่ผลิตได้จากพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกอยู่บนสายพอลิเมอร์ผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า(มวลโมเลกุลสูง) เพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำที่เพิ่มมากขึ้นจากประจุบวกที่อยู่บนแผ่นฟิล์ม โดยทดสอบจากการวัดค่า contact angle และวัดการดูดซับน้ำ รวมไปถึงการศึกษาสัดส่วนของพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกเพียงอย่างเดียวต่อพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้าว่ามีผลกระทบต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงพื้นผิวของการเกิดฟิล์มหรือไม่อย่างไร เมื่อสัดส่วนดังกล่าวมีค่าเพิ่มมากขึ้น

เครื่องวัดค่า contact angle

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่ามุมระหว่างของเหลวกับของแข็ง ซึ่งในงานวิจัยนี้สามารถใช้ในการตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการนำพอลิเมอร์ดังกล่าวมาทำเป็นฟิล์มเพื่อใช้วัดลักษณะของหยดน้ำที่อยู่บนแผ่นฟิล์ม เพื่อตรวจสอบว่ามุมระหว่างหยดน้ำกับแผ่นฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ เมื่อแผ่นฟิล์มมีส่วนผสมของประจุบวกที่เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 4 : เครื่องวิเคราะห์ลักษณะการหยดตัวของของเหลว

รายละเอียดของเครื่องมือ

1. ใช้วัดค่า contact angle ระหว่างของเหลวกับของแข็งในหน่วยองศา
2. ใช้วัดค่า surface tension ของของเหลวด้วยวิธี pendant drop
3. สามารถหาค่าของ surface free energy ของของแข็งได้
4. สามารถปรับความคมชัดของภาพของมุมสัมผัสเพื่อการวิเคราะห์ที่แม่นยำ

1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายสายทั้งสองด้านเป็นประจุบวกโดยแปรชนิดและปริมาณของสารตั้งต้น (initiator) เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้น
2. ศึกษาผลของตัวแปรทั้งปริมาณของสารตั้งต้น (GTMAC) อุณหภูมิ ความเข้มข้น และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เพื่อตรวจสอบว่าตัวแปรใดที่มีผลต่อการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์
3. ศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของแผ่นฟิล์มที่ได้จากการผสมกันระหว่างพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกเพียงอย่างเดียวกับพอลิแล็กติกทางการค้า (มวลโมเลกุลสูง)
4. ศึกษาสมบัติความมีขั้วและการดูดซับน้ำ จากการเพิ่มของสัดส่วนพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกเพียงอย่างเดียวต่อพอลิแล็กติกทางการค้า (มวลโมเลกุลสูง)

1.4 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าและศึกษาบทความ งานวิจัย และเอกสารต่าง ๆ เพื่อรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย รวมไปถึงจัดเตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
2. สังเคราะห์สายพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกทั้งสองด้านของสายพอลิเมอร์
 - 2.1 สังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) โดยให้ปลายทั้งสองด้านเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกตามงานวิจัยของ Pansombat โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองตัวร่วมกันคือ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ *p*-TSA (*p*-toluenesulfonic acid) ตามขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (รูปที่4)
 - 2.2 สังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้นตามงานวิจัยของ Chalermbongkot⁶ เพื่อปรับปรุงการแทนที่ของให้จุบวกให้มีค่าเพิ่มมากขึ้น
 - 2.3 ปรับปรุงปัจจัยและหาสภาวะของการสังเคราะห์ที่ดีที่สุด เพื่อให้ได้ร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์ให้มีค่าเพิ่มมากขึ้น

3. พิสูจน์เอกลักษณ์ วิเคราะห์โครงสร้าง และศึกษาสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
 - 3.1 หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยวิธี GPC และ ^1H NMR
 - 3.2 หาร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายของพอลิเมอร์ (%DS) จาก ^1H NMR
4. การนำพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกที่ได้จากการสังเคราะห์มาทำเป็นฟิล์มโดยผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (มวลโมเลกุลสูง) เพื่อศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวและการดูดซับน้ำ
 - 4.1 ศึกษาผลของสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นระหว่างพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกต่อพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (มวลโมเลกุลสูง) ว่ามีผลกระทบต่อพื้นผิวของฟิล์มและการดูดซับน้ำที่เพิ่มมากขึ้นตามสัดส่วนดังกล่าวหรือไม่ โดยมีรายละเอียดดังนี้
 - 4.1.1 สัดส่วนของความเข้มข้น 5 %w ในตัวทำละลาย CH_2Cl_2 13 mL
 - 4.1.2 ความเข้มข้นของ PLA-di+ : 10, 20, 40 และ 60 %w
 - 4.1.3 วัดการดูดซับน้ำของแต่ละความเข้มข้นโดยเปรียบเทียบกับ PLA ปกติ
 - 4.2 ทดสอบความมีขั้วของประจุบวกที่อยู่บนสายของพอลิเมอร์ โดยการนำฟิล์มไปวัดค่า contact angle เปรียบเทียบกับฟิล์มที่ใช้ PLA ปกติเพียงอย่างเดียว
 - 4.3 เปรียบเทียบความมีขั้วของประจุบวก ระหว่างการทำฟิล์มกับการผลิตเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินโดยแปรตามสัดส่วนของประจุบวกในสายละลายพอลิเมอร์
5. วิเคราะห์และวิจารณ์ผลการทดลองที่ได้ทั้งหมด สรุปผลการทดลองและจัดทำรายงานรูปเล่ม

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1. ได้ตัวแปรและสภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุด ในการทำให้ร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์ (%DS) มีค่ามากที่สุดโดยอยู่ในช่วงที่สามารถรับได้
2. สามารถหาสัดส่วนระหว่าง PLA-di+ กับ PLA ปกติที่เหมาะสมในการทำฟิล์มได้
3. สามารถวางแผนการทำงานล่วงหน้าให้เสร็จตามระยะเวลาที่กำหนด และได้ฝึกการเรียนรู้ในการแก้ปัญหาเฉพาะหน้าที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเอง

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

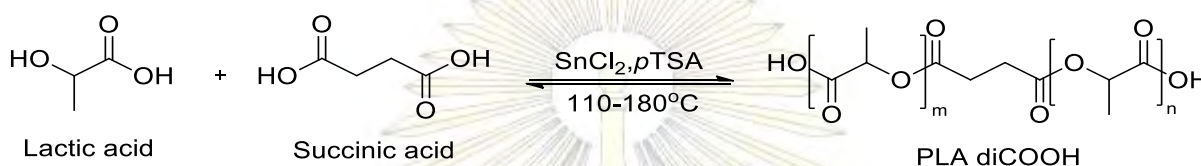
2.1 สารเคมี

1. L-Lactic acid solution (88 %wt) and calcium chloride (Ca_2Cl_2) from Carlo Erba Reagent, France
2. Tin (II) chloride dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Succinic acid (SA), triethylamine (Et_3N), *para*-toluene sulfonic acid (*p*-TSA), glycidyl trimethylammonium chloride (GTMAC) from Sigma-Aldrich, USA
3. methanol (MeOH), ethanol (EtOH), sodium chloride (NaCl), chloroform-d from Merck, Germany
4. cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) from Fluka, Switzerland
5. chloroform, tetrahydrofuran (HPLC grade), dimethyl sulfoxide (DMSO) from RCI Labscan, Thailand
6. commercial PLLA, Mw 103 kDa (Ingeo™ 4043D) from NatureWorks LLC

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านมีหมู่คาร์บอกซิลิก (PLA-diCOOH) สังเคราะห์ PLA-diCOOH ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 8 และ 16 kDa โดยใช้ lactic acid และ succinic acid เป็นสารตั้งต้นโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ SnCl_2 และ *p*-TSA ตามสมการการเกิดปฏิกิริยาด้านล่าง



รูปที่ 5 : สมการการเกิดปฏิกิริยาของ PLA-diCOOH

น้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน (8 และ 16 kDa) สามารถสังเคราะห์ได้โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรที่กำหนดตามที่ได้แสดงไว้ในตารางด้านล่าง

Mw (kDa)	Dehydration time (h)	Polymerization time (h)	mol% SA
8	2	4	2
16	10	8	0.5

1.1 ชั่งน้ำหนัก Succinic acid ตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ตามต้องการที่ได้แสดงไว้ในตาราง ผลผสมลงในสารละลาย Lactic acid 88% โดยมวลต่อปริมาตร 10.0 กรัม ลงไปในขวดก้นกลม ชนิดสามคอขนาด 50 mL พร้อมกับตั้งชุดกลั่นให้อยู่บน magnetic stirrer โดยขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์หลัก ๆ จะแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนตามนี้

1. เติมตัวเร่งปฏิกิริยา *p*-TSA (ใส่เพียงครึ่งหนึ่งก่อนในช่วงแรก) พร้อมทั้งปรับอุณหภูมิของระบบให้อยู่ที่ 110°C หลังจากนั้นค่อย ๆ ลดความดันของระบบลงเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ขั้นตอนนี้เรียกว่า Dehydration)
2. ปรับอุณหภูมิของระบบให้อยู่ที่ 140°C และค่อย ๆ ลดความดันของระบบเป็นเวลา 70 นาที
3. ปรับอุณหภูมิของระบบให้อยู่ที่ 160°C และค่อย ๆ ลดความดันของระบบเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

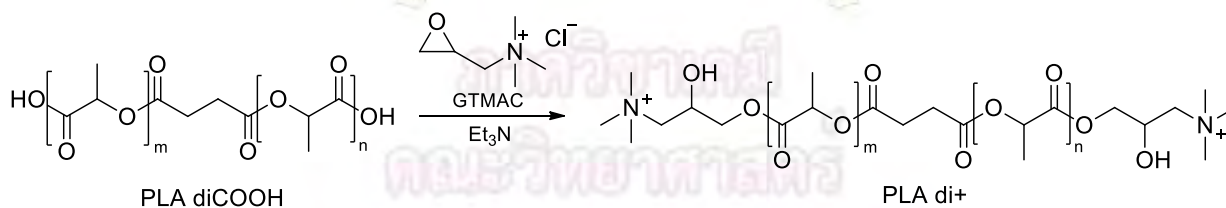
4. เติมตัวเร่งปฏิกิริยา SnCl_2 (0.4 %w) และ *p*-TSA ส่วนที่เหลือ พร้อมทั้งปรับอุณหภูมิของระบบให้อยู่ที่ 180°C หลังจากนั้นค่อย ๆ ลดความดันของระบบลงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง (ขั้นตอนนี้เรียกว่า Polymerization)

- 1.2 หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ตั้งผลิตภัณฑ์ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นละลายในไดคลอโรมีเทน เป็นเวลาอย่างน้อยหนึ่งคืนเพื่อให้พอลิเมอร์ละลายหมด ก่อนที่จะนำไปตกตะกอนในเอทานอล เย็นเพื่อทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกรองทั้งหมด 2 ครั้ง และทำให้แห้งในระบบสุญญากาศ สุดท้ายจะได้พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านมีหมู่คาร์บอกซิลิกออกมา โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นจะมีลักษณะเป็นผงแป้งสีขาว
- 1.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี รวมถึงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลและร้อยละของผลได้จากผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ออกมาได้

(หมายเหตุ: น้ำหนักโมเลกุลที่ต่างกันให้เปลี่ยนเวลาในขั้นตอน Dehydration และ Polymerization ตามตาราง)

2. การสังเคราะห์พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านติดประจุบวก (PLA-di+)

นำพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านมีหมู่คาร์บอกซิลิกที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันซึ่งสังเคราะห์ได้จากขั้นตอนแรก มาเพิ่มประจุบวกจากหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมลงบนปลายทั้งสองข้างของพอลิเมอร์ โดยสารตั้งต้น GTMAC จะถูกชนด้วยหมู่คาร์บอกซิเลตไอออนทางด้านปลายของสายโซ่ผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า $\text{S}_{\text{N}}2$ โดยใช้ไตรเอทิลลามีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 6 : สมการการเกิดปฏิกิริยาของ PLA-di+

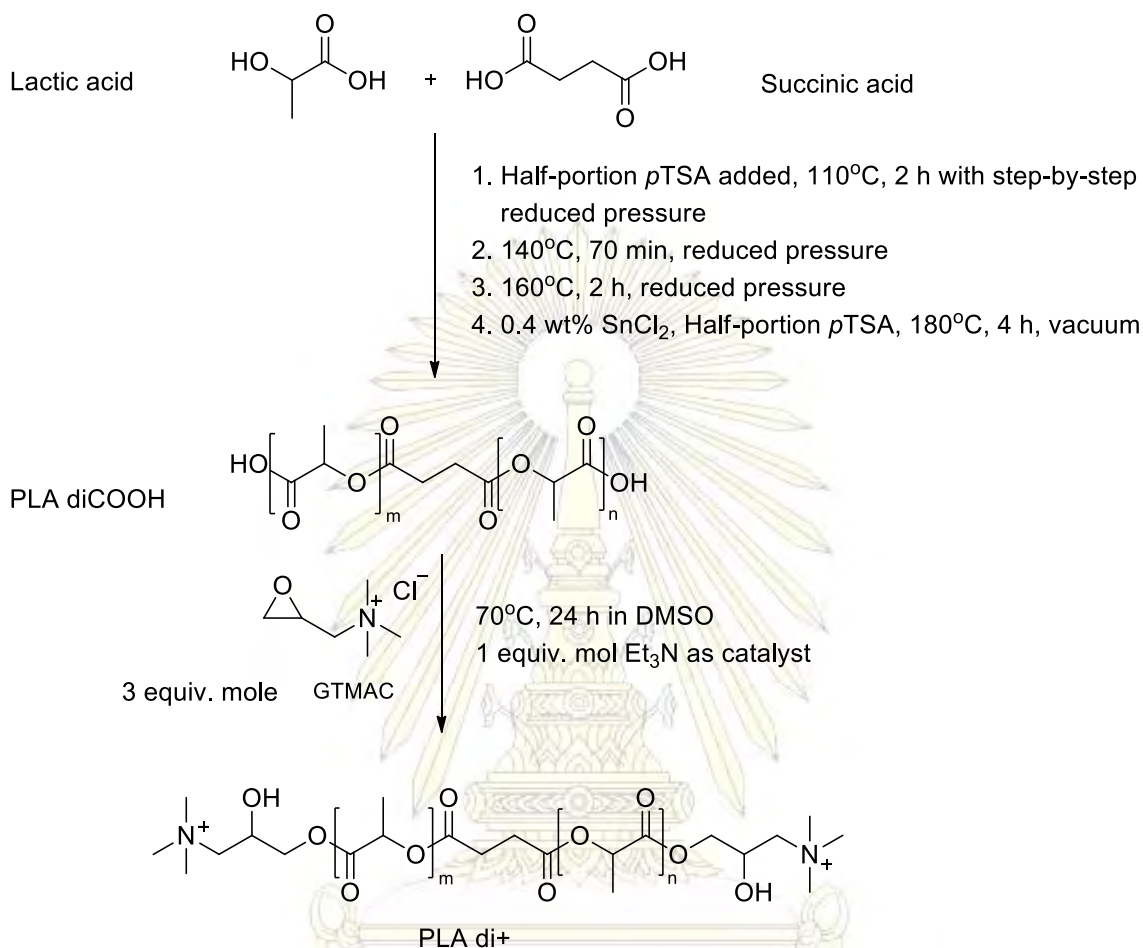
โดยขั้นตอนการทดลองมีดังต่อไปนี้

2.1 ชั่ง PLA-diCOOH 0.20 กรัมละลายลงในสารละลาย DMSO 2.0 กรัม จากนั้นเติม GTMAC ลงไป 3 เท่าของโมลสารตั้งต้นโดยใช้เอทิลีนไดเอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (1 เท่าของโมลสารตั้งต้น) ลงในขวดก้นกลมชนิดสองคอขนาด 50 mL และตั้งระบบให้อยู่บน magnetic stirrer พร้อมทั้งใส่ท่อของ CaCl_2 เพื่อดักจับความชื้นจากการเกิดปฏิกิริยา หลังจากนั้นปรับอุณหภูมิของระบบดังกล่าวให้มีค่าเท่ากับ 70°C เป็นเวลา 1 วัน

2.2 ตกตะกอนผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 2 M จากนั้นแยกตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ 4,500 rpm เป็นเวลา 5 นาทีพร้อมทั้งล้างตะกอนด้วยน้ำ DI ซ้ำเป็นเวลา 3-7 ครั้งเพื่อที่จะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น รวมทั้งยังเป็นการล้างเอา GTMAC ที่หลงเหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยาให้ออกจากผลิตภัณฑ์ด้วย

2.3 นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มาทำให้แห้งโดยกระบวนการที่เรียกว่า freeze-dried สุดท้ายจะได้พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านติดประจุบวกออกมา โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงแป้งสีขาวเช่นกัน

2.4 พิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปีเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุล ร้อยละการแทนที่ของประจุบวก และร้อยละของผลได้จากผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ออกมาได้



รูปที่ 7 : ขั้นตอนทั้งหมดของการสังเคราะห์ PLA-di+

3. การเพิ่มร้อยละการแทนที่ของประจุบวกมีค่าสูงที่สุดโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่าง ๆ

1. ปริมาณของ GTMAC โดยเปลี่ยนจำนวนเท่าของโมลสารตั้งต้น (PLA-diCOOH) เพิ่มจำนวน equivalent ของ GTMAC จาก 3 เป็น 5, 7, 9, 11 และ 13 ตามลำดับ
2. อุณหภูมิของระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เพิ่มจาก 70°C เป็น 80°C และ 90°C ตามลำดับ
3. ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มจาก 1 วันเป็น 1.5 และ 2 วันตามลำดับ
4. ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเปลี่ยนจาก 10% เป็น 20% และ 30% ตามลำดับ

4. การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของพอลิเมอร์จากประจุบวกและการดูดซับน้ำโดยการทำให้ฟิล์ม

การทำฟิล์มเพื่อศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของพอลิเมอร์สามารถทำได้โดยละลายพอลิแล็กติกแอซิด (มวลโมเลกุลสูง) ในไดคลอโรมีเทน จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้สารละลายระเหยออกไปเป็นเวลา 2-3 วันใน petridish glass plate เมื่อตัวทำละลายระเหยออกไปหมดแล้วจะได้พอลิเมอร์ที่เป็นแผ่นฟิล์มออกมา หลังจากนั้นแกะออกจากภาชนะเพื่อนำแผ่นฟิล์มดังกล่าวไปศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของพอลิเมอร์ต่อไป

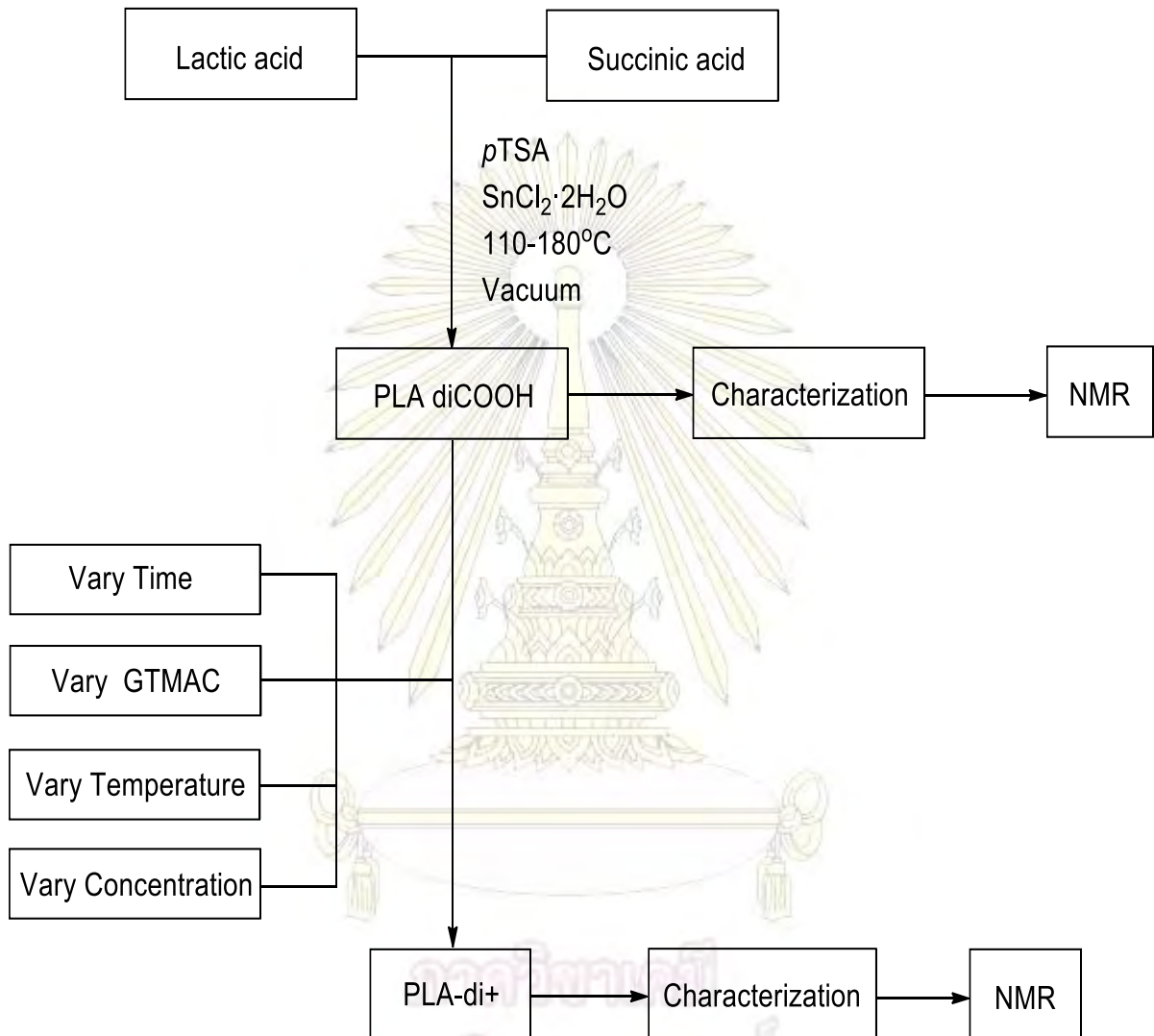
4.1 การทำฟิล์มโดยเลือกใช้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุดคือ 5% ใน 13 mL

จากนั้นผสมพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายสองด้านติดประจุบวกโดยมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนต่อพอลิแล็กติก (มวลโมเลกุลสูง) ให้เพิ่มขึ้นเป็น 10%, 20%, 40% และ 60% ตามลำดับ โดยเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ทำจาก PLA เพียงอย่างเดียว

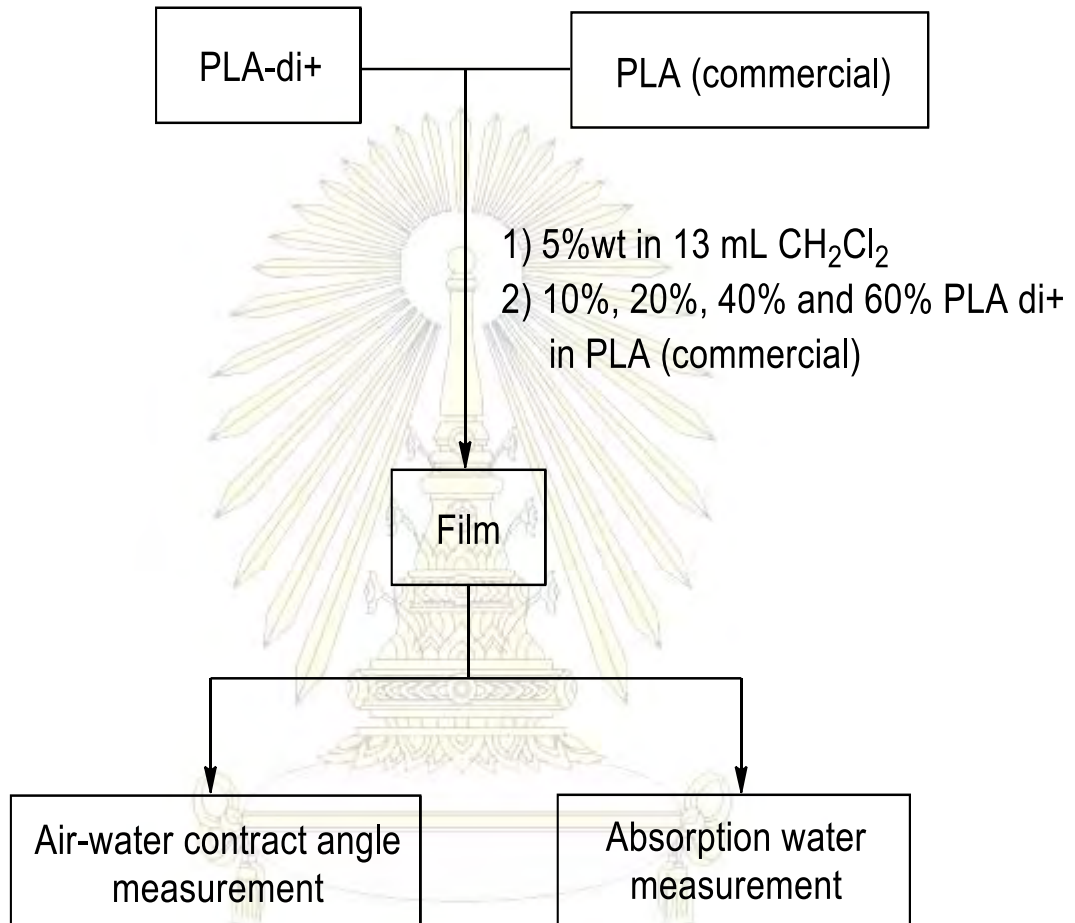
4.2 นำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ไปศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของโดยการวัดมุมสัมผัสของน้ำกับแผ่นฟิล์ม โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า Rame-hart™ standard goniometer

4.3 วัดการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์โดยการนำแผ่นฟิล์มดังกล่าวไปแช่ในน้ำ milli-Q

ซึ่งน้ำหนักของแผ่นฟิล์มเปรียบเทียบกับระหว่างก่อนแช่น้ำกับหลังแช่น้ำเป็นเวลา 3 วัน เพื่อเป็นการตรวจสอบว่าโมเลกุลของน้ำสามารถซึมผ่านเข้าไปในแผ่นฟิล์มจากผลของประจุบวกในแต่ละสัดส่วนได้หรือไม่และมีความแตกต่างกันอย่างไร



รูปที่ 8 : แสดงขั้นตอนการทดลองทั้งหมด



รูปที่ 9 : แสดงขั้นตอนการทดลองทั้งหมด (ต่อ)

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์

การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-diCOOH

พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกทั้งสองด้าน โดยสามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแล็กติกและกรดซัคซินิกเป็นสารตั้งต้น โดยอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 110°C ถึง 180°C ซึ่งมีขั้นตอนการเกิดสองขั้นตอนหลัก ๆ คือ dehydration และ polymerization โดยใช้ *p*-TSA และ SnCl₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ส่วนน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมลของกรดซัคซินิกและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองขั้นตอนตามที่กล่าวไว้แล้วในข้างต้น จากผลการทดลองสามารถคำนวณร้อยละของผลได้จากการสังเคราะห์ PLA-diCOOH โดยเอาน้ำหนักแห้งของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับน้ำหนักของสารตั้งต้นตามสมการ

$$\text{yield (\%)} = \frac{\text{weight of dried PLLAdiCOOH powder}}{(\text{mole of succinic acid}) + (\text{mole of L - lactic acid} \times 72.05 \text{ g})} \times 100 \quad (1)$$

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

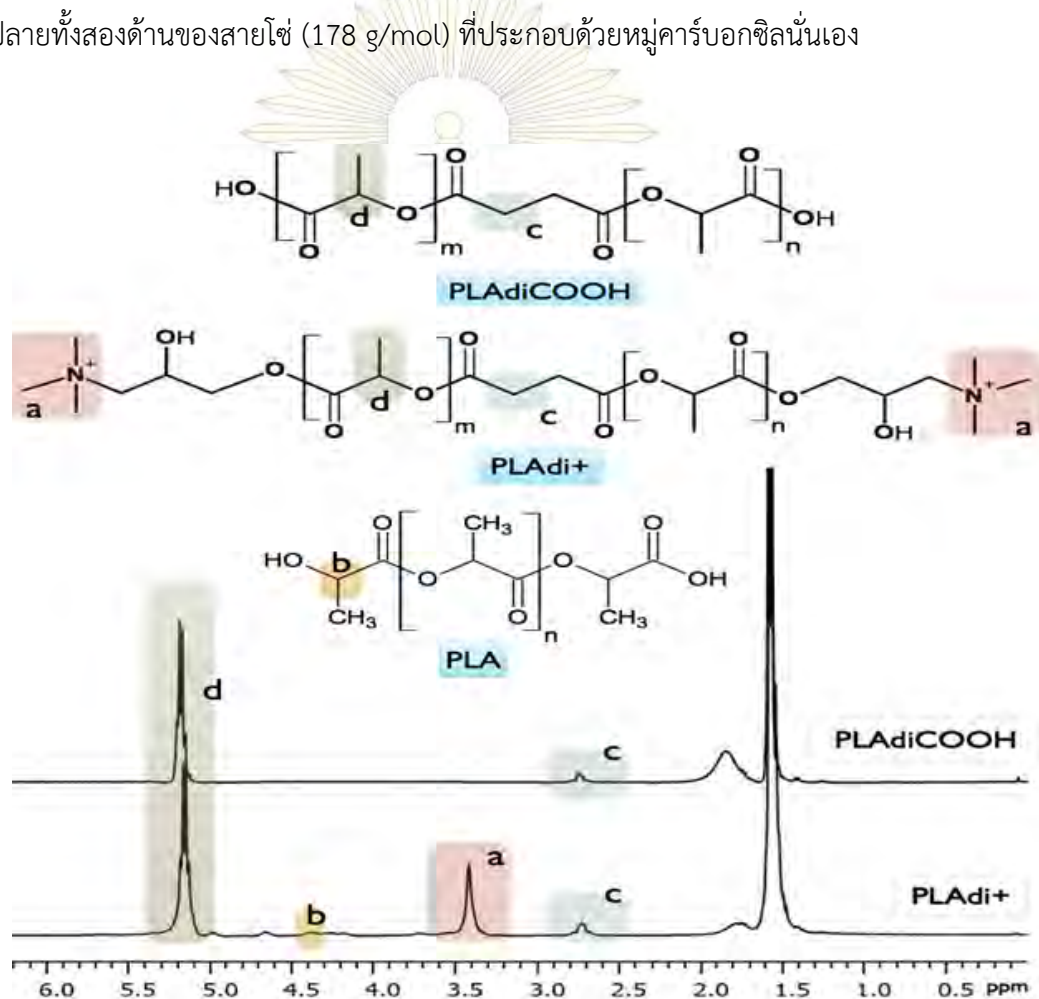
ขั้นตอนการเกิดของ PLA-diCOOH เกิดจากโมเลกุลของกรดซัคซินิกทำหน้าที่เป็นโมเลกุลตั้งต้น ในการทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์มีความยาวเพิ่มมากขึ้นจากการต่อกันของโมเลกุลของกรดแล็กติก ซึ่งผลที่ตามมาทำให้ได้สายของพอลิเมอร์ที่มีปลายทั้งสองด้านมีหมู่คาร์บอกซิลิกอยู่

โดยพันธะเอสเทอร์จะเกิดขึ้นทางด้านปลายทั้งสองด้านของโมเลกุลของกรดซัคซินิกจากการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลของกรดแล็กติก ซึ่งในขณะเดียวกันโมเลกุลของกรดแล็กติกสามารถทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันกันเองทำให้ได้สายของพอลิเมอร์ที่มีความยาวเพิ่มขึ้น จากนั้นก็จะมาทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของกรดซัคซินิกเริ่มต้นโดยใช้หมู่ไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลของกรดซัคซินิกทางปลายทั้งสองด้านตามที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น จึงทำให้ทางด้านปลายสายของพอลิเมอร์มีหมู่คาร์บอกซิลิกอยู่ทั้งสองด้าน สุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็น PLA-diCOOH ซึ่งสามารถหาน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจากข้อมูลของ $^1\text{H NMR}$ ในการคำนวณ

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการใช้เทคนิค $^1\text{H NMR}$ พบว่าปรากฏสัญญาณออกมาดังนี้คือ ปรากฏพีคในตำแหน่งที่ 2.8 ppm โดยเป็นพีคของ methylene protons (c) ของกรดซัคซินิกใน PLA-diCOOH และปรากฏสัญญาณพีคของ methyne (d) และ methyl protons จากหน่วยของกรดแล็กติกในสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่ตำแหน่ง 5.2 และ 1.5 ppm ตามลำดับ ส่วนพีคที่ปรากฏในตำแหน่งที่ 4.3 ppm เป็นสัญญาณของ methyne proton ที่ติดอยู่ทางด้านปลายใกล้กับหมู่ไฮดรอกซิลของ PLA ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยากับกรดซัคซินิก โดยพีคดังกล่าวเป็นพีคที่ไม่พึงประสงค์เนื่องจากแสดงถึงความไม่สมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะพบในกรณีที่ใช้จำนวนโมลของกรดซัคซินิกลงไปปริมาณน้อย ทำให้โมเลกุลของกรดซัคซินิกไม่เพียงพอที่จะไปทำปฏิกิริยากับ PLA จึงทำให้มี PLA ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับกรดซัคซินิกหลงเหลืออยู่ จึงส่งผลทำให้ปรากฏพีคดังกล่าวออกมา และผลจากข้อมูลของ $^1\text{H NMR}$ สามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ (PLA-diCOOH) ที่สังเคราะห์ออกมาได้ตามสมการ

$$M_w \text{ of PLLAdiCOOH} = \left(\frac{72.05 \text{ g mol}^{-1} \text{ of lactic unit} \times d_{\text{H}} \times (c_{\text{H}} / 4)}{b_{\text{H}} + (c_{\text{H}} / 4)} \right) + M_{\text{pc}} \quad (2)$$

เมื่อ ^bH , ^cH และ ^dH เป็นสัญญาณของ methyne proton ของสายพอลิเมอร์ PLA ที่ไม่ได้ไปทำปฏิกิริยากับกรดซัคซินิก, methylene proton ของกรดซัคซินิก และ methyne proton จากหน่วยของกรดแล็กติกในสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่เป็น PLA-diCOOH ตามลำดับ (รูปที่10) ส่วน Mpc คือน้ำหนักของโมเลกุลรวมระหว่างกรดซัคซินิกและกรดแล็กติกบนสายของพอลิเมอร์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 262 g/mol โดยมาจากหน่วยของกรดซัคซินิก (84 g/mol) และหน่วยของกรดแล็กติกที่อยู่ทางตรงปลายทั้งสองด้านของสายโซ่ (178 g/mol) ที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลนั่นเอง



รูปที่10 : ข้อมูลจาก ^1H NMR ของ PLA-diCOOH และ PLA-di+

ตารางแสดงการสังเคราะห์ PLA-diCOOH

Entry	Dehydration Time (h)	Polymerization Time (h)	Mol % SA	molecular weight (Da) NMR	Yield (%)
PLA-diCOOH01	2	4	2	6,750	67
PLAdiCOOH02	10	8	0.5	15,750	78

สามารถสังเคราะห์ PLA-diCOOH ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันโดยการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอน dehydration และ polymerization รวมไปถึงจำนวนมวลของกรดซัคซินิก เมื่อปริมาณของกรดซัคซินิกน้อยลงจะทำให้หน่วยของกรดแล็กติกจากการทำปฏิกิริยากันเองบนสายของพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้นจึงเป็นสาเหตุที่ทำให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้นตามตาราง

การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-di+

พอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีปลายทั้งสองด้านติดประจุบวก (PLA-di+) สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ PLA-diCOOH จากขั้นตอนแรกมาติดประจุบวกทางปลายทั้งสองข้างของพอลิเมอร์ดังกล่าวเพื่อเพิ่มคุณสมบัติความชอบน้ำให้มากยิ่งขึ้น โดยนำมาทำปฏิกิริยากับ GTMAC ซึ่งมีหมู่ควอเตอร์นารีแอมโนเนียมเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำให้พอลิเมอร์ดังกล่าวมีประจุบวกขึ้น เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวออกมาสามารถคำนวณหาร้อยละของผลได้ตามสมการที่ 3

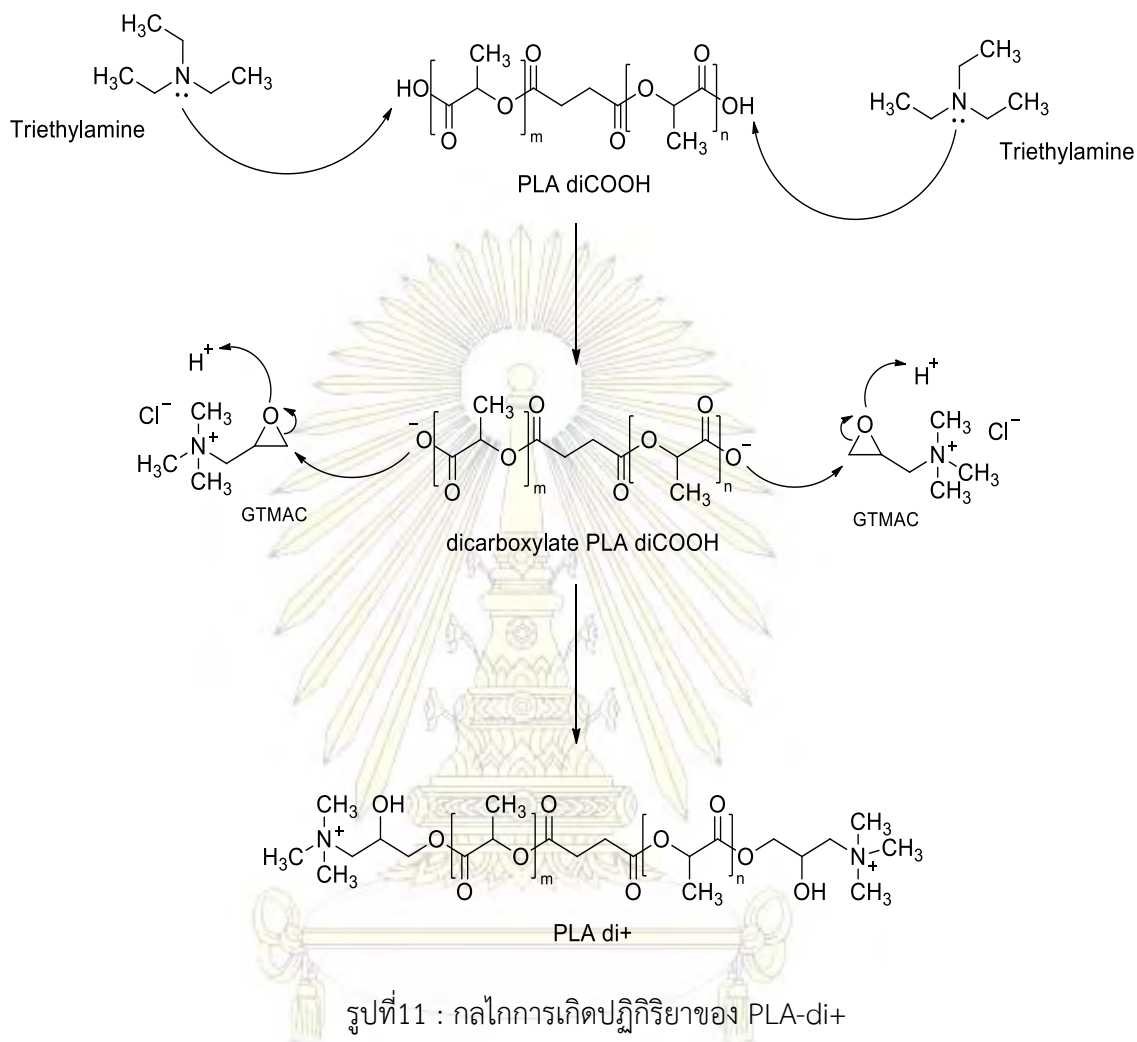
$$\text{yield (\%)} = \frac{\text{weight of dried PLLAdi + powder}}{(\text{mole of succinic acid} \times 84.09 \text{ g}) + (\text{mole of lactic acid} \times 72.05 \text{ g})} \times 100 \quad (3)$$

ขั้นตอนการเกิดของ PLA-di+ เกิดจากหมู่คาร์บอกซิลทางด้านปลายทั้งสองของ PLA-diCOOH จะไปทำปฏิกิริยากับวงอีพอกไซด์ของ GTMAC เพื่อสร้างประจวบวงขึ้น โดยใช้ไตรเอทิลลามีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดผ่าน S_N2 ในการเปิดวงอีพอกไซด์ของ GTMAC โดยใช้คาร์บอกซิเลตไอออนจาก PLA-diCOOH (รูปที่11)

โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวคือ ในตอนแรกหมู่คาร์บอกซิลิกที่อยู่ทางด้านปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์จะถูกดีโพรโตนเตกกลายเป็นคาร์บอกซิเลตไอออนโดยใช้ไตรเอทิลลามีน (Et_3N) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นคาร์บอกซิเลตไอออนจะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ซึ่งทำหน้าที่ในการเปิดวงอีพอกไซด์ โดยจะไปเข้าชนคาร์บอนของ GTMAC ในตำแหน่งที่มีความเคะกะน้อยที่สุด

จากนั้นออกซิเจนที่อยู่บนวงอีพอกไซด์ที่ติดประจวบจะโปรโตนเตกกลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลและสุดท้ายจะได้ประจวบอยู่บนสายของพอลิเมอร์จากหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียม แต่อย่างไรก็ตาม ไตรเอทิลลามีน (Et_3N) ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำหน้าที่เป็นเบสในการโปรโตนเตกตรงหมู่คาร์บอกซิลยังไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้ดีเท่าที่ควรเนื่องจากสารดังกล่าวระเหยง่าย จึงส่งผลให้การสังเคราะห์ PLA-di+ มีร้อยละการแทนที่ของประจวบบนสายพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างน้อย (รูปที่11)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



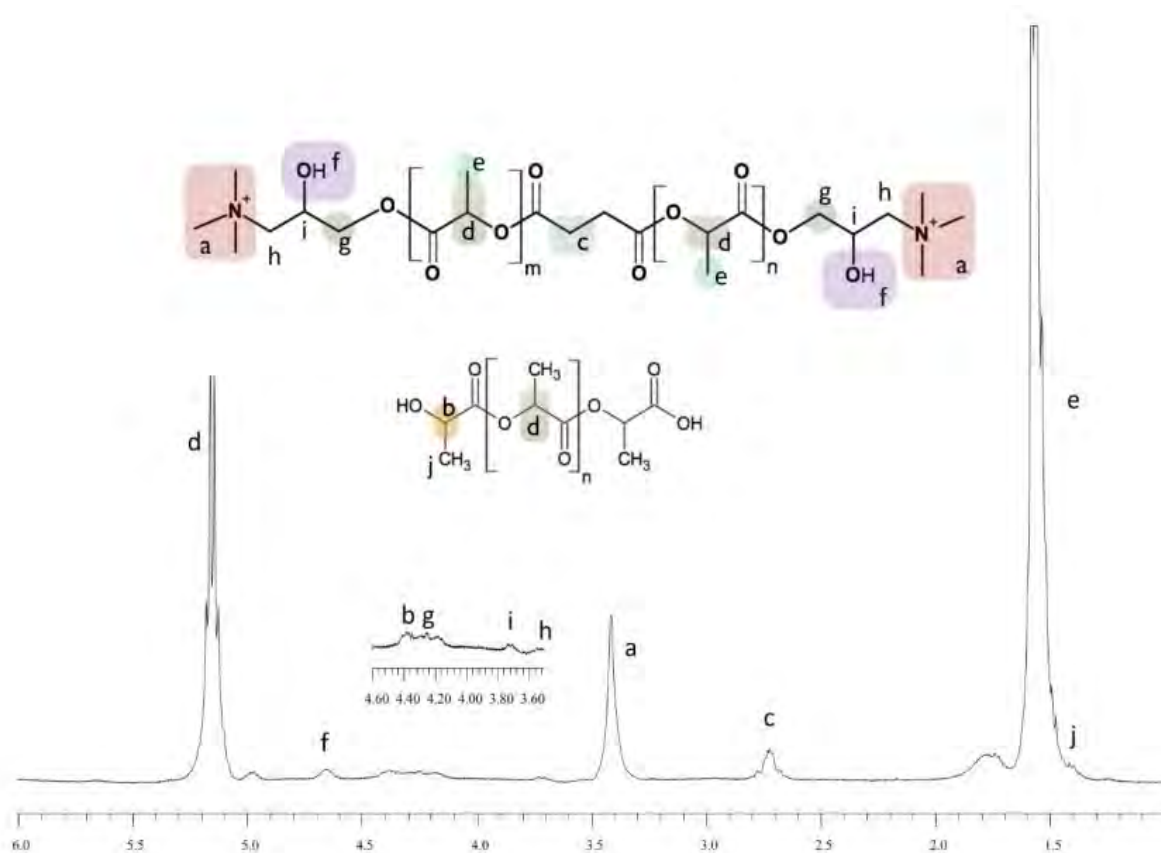
จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการใช้เทคนิค $^1\text{H NMR}$ จากรูปที่12 พบว่าปรากฏสัญญาณออกมามีดังนี้คือ ปรากฏพีคในตำแหน่งที่ 3.4 ppm โดยจะเป็นสัญญาณจาก methyl protons (a) ของหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียมของ GTMAC, พีคในตำแหน่งที่ 4.7 ppm เป็นสัญญาณของ hydroxyl proton (f) ที่มาจากการเปิดวงอีพอกไซด์ของ GTMAC, ส่วนพีค 2.7 และ 5.2 ppm เป็นสัญญาณของ methylene proton (c) ของกรดซัคซินิก และ methyne proton (d) จากหน่วยของกรดแล็กติกในสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่เป็น PLA-diCOOH ตามลำดับ, ต่อมาเป็นพีคของ methyl proton (e) จากหน่วยของกรดแล็กติกบนสายโซ่ของพอลิเมอร์ โดยจะปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ 1.5 ppm และสุดท้ายสัญญาณที่ปรากฏในตำแหน่งที่ 4.4 ppm

โดยจะให้ความเข้มของสัญญาณที่ต่ำมากซึ่งเป็นของ methyne proton (b) ทางด้านปลายที่มีหมู่ไฮดรอกซิลของสายพอลิเมอร์ PLA ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับกรดซัคซินิกตามที่ได้กล่าวไว้แล้วในข้างต้น และผลที่ได้จากข้อมูล ^1H NMR สามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ (PLA-di+) ที่สังเคราะห์ออกมาได้ตามสมการที่กำหนด (สมการที่4)

$$\bar{M}_w \text{ of PLLAdiCOOH} = \left(\frac{72.05 \text{ g mol}^{-1} \text{ of lactic unit} \times {}^d\text{H}}{{}^c\text{H} / 4} \right) + M_{pp} \quad (4)$$

เมื่อ ${}^c\text{H}$ และ ${}^d\text{H}$ เป็นสัญญาณของ methylene proton ของกรดซัคซินิก และ methyne proton จากหน่วยของกรดแล็กติกในสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่เป็น PLA-diCOOH ตามลำดับ ส่วน M_{pp} คือน้ำหนักของโมเลกุลรวมระหว่างกรดซัคซินิก, กรดแล็กติกและของ GTMAC บนสายของพอลิเมอร์ซึ่งมีค่าเท่ากับ 565 g/mol โดยมาจากหน่วยของกรดซัคซินิก (84 g/mol), จากหน่วยของกรดแล็กติกที่อยู่ทางตรงปลายทั้งสองด้านของสายโซ่ (144 g/mol) และสุดท้ายจากน้ำหนักโมเลกุลของ GTMAC ที่ติดอยู่ตรงปลายทั้งสองด้านของสายพอลิเมอร์ดังกล่าว (337 g/mol)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 12 : ข้อมูลจาก ^1H NMR ของ PLA-di+

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายของพอลิเมอร์ (DS%) ได้ โดยค่าที่ได้แสดงถึงการแทนที่ของ GTMAC บน PLA-diCOOH ซึ่งสามารถคำนวณโดยใช้สัญญาณจาก methyl proton (a) ของ GTMAC และ methylene proton (c) ของโมเลกุลกรดซัคซินิก ตามสมการที่ 5

$$\text{DS}\% = \frac{^a\text{H} / 4}{2(^b\text{H}) + 2(^c\text{H} / 4)} \quad (5)$$

เมื่อ ^aH , ^bH และ ^cH เป็นสัญญาณของ methyl proton จากหมู่ควอเตอร์นารีแอมโมเนียม, methyne proton ของสายพอลิเมอร์ PLA ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับกรดซัคซินิกและ methylene proton ที่เป็นสัญญาณของกรดซัคซินิกบนสายของพอลิเมอร์ตามลำดับ

- 3.2 การเพิ่มร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายของพอลิเมอร์โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่าง ๆ ปริมาณของสารตั้งต้น GTMAC เปลี่ยนแปลงจำนวนเท่าของโมลสารตั้งต้น (PLA-diCOOH) โดยมีการเพิ่มจำนวน equivalent ของ GTMAC จาก 3 เป็น 5, 7, 9, 11 และ 13 ตามลำดับซึ่งผลการทดลองแสดงตามตารางด้านล่าง

ตารางที่ 1 : ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้น

mol equivalent of GTMAC	PLA-di+ molecular weight (Da)	Yield (%)	DS %
3	4,900	85	59
5	6,080	74	64
7	5,040	45	74
9	4,110	36	55
11	3,850	30	53
13	3,580	14	47

ตารางที่ 2 : ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH02 เป็นสารตั้งต้น

mol equivalent of GTMAC	PLA-di+ molecular weight (Da)	Yield (%)	DS %
3	12,180	86	51
5	12,380	76	52
7	12,660	73	69
9	17,434	71	68
11	9,580	60	50
13	9,792	46	43

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารตั้งต้น GTMAC จะทำให้ร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์มีแนวโน้มสูงขึ้นในช่วงแรกโดยสามารถให้ร้อยละการแทนที่ที่สูงถึง 70% ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราการชนกันระหว่าง GTMAC กับหมู่คาร์บอกซิเลตไอออนจากสายพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าหากใช้ในปริมาณที่มากเกินไปก็สามารถทำให้ DS % ลดลงได้เนื่องจากสารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้โมเลกุลขยับตัวได้น้อยลง อัตราการชนกันระหว่างโมเลกุลที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาจึงลดลงตามที่ได้แสดงในตารางที่ 1 และ 2

โดยจากผลการทดลองสรุปออกมาได้ว่าปริมาณของ GTMAC ที่ทำให้ร้อยละการแทนที่ของประจุบวกมีค่าสูงสุดคือ 7 mol equivalent โดยมีร้อยละการแทนที่ของประจุบวกสูงถึง 70% ซึ่งตอบโจทย์ต่อการแก้ปัญหาของงานวิจัยนี้ แต่เมื่อพิจารณาทางด้านเชิงพาณิชย์จะเห็นได้ว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่เป็นสารตั้งต้นแล้ว ต้องใช้ปริมาณของ GTMAC ที่ใช้มากเกินไปทำให้เกิดการสิ้นเปลือง ถึงแม้ว่าวิธีดังกล่าวจะทำให้ร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์สูงก็ตาม แต่ก็ยังไม่ใช่วิธีการทดลองที่มีความเหมาะสมที่สุด

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา

เปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจาก 70°C เป็น 80°C และ 90°C ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองแสดงตามตารางด้านล่าง

ตารางที่ 3 : ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้น

Temperature (°C)	PLA-di+ molecular weight (Da)	Yield (%)	DS %
70	4,910	85	59
80	5,780	80	56
90	5,660	80	54

ตารางที่ 4 : ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH02 เป็นสารตั้งต้น

Temperature (°C)	PLA-di+ molecular weight (Da)	Yield (%)	DS %
70	12,180	86	51
80	12,960	83	41
90	15,270	84	32

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มของร้อยละการที่จากประจวบวงจะมีค่าลดลง เนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ไตรเอทิลามีน (Et_3N) เกิดการระเหยออกไประหว่างทำปฏิกิริยา โดยสารดังกล่าวเป็นตัวการสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดหมู่คาร์บอกซิเลตไอออนขึ้นมาทางปลายสายของพอลิเมอร์ ซึ่งถ้าไม่มีหมู่คาร์บอกซิเลตไอออนทำให้ไม่สามารถเปิดวงอีพอกไซด์ของ GTMAC เพื่อสร้างประจวบวงบนสายพอลิเมอร์ได้ นอกจากนี้อุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจส่งผลให้ GTMAC เปิดวงโดยไม่ได้เกิดจากหมู่คาร์บอกซิเลตไอออน จึงส่งผลทำให้ร้อยละการแทนที่ของประจวบวงมีแนวโน้มลดลงตามตารางที่ 3 และ 4

ดังนั้นสามารถสรุปผลการทดลองได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ร้อยละการแทนที่ของประจวบวงบนสายของพอลิเมอร์มีค่าลดลงจึงไม่ใช่ว่าการแก้ปัญหของงานวิจัยนี้

เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

เพิ่มเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจาก 1 วัน เป็น 1.5 และ 2 วันตามลำดับ
ซึ่งผลการทดลองแสดงตามตารางด้านล่าง

ตารางที่ 5 : ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้น

Time (day)	PLA-di+ molecular weight (Da)	Yield (%)	DS %
1	4,910	85	59
1.5	4,870	82	56
2	4,940	81	52

ตารางที่ 6 : ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH02 เป็นสารตั้งต้น

Time (day)	PLA-di+ molecular weight (Da)	Yield (%)	DS %
1	12,180	86	51
1.5	12,710	84	51
2	13,390	87	32

จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาตามช่วงเวลาดังกล่าวค่อนข้าง
ไม่มีผลต่อการเพิ่มของร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์ สาเหตุเนื่องมาจากการ
เพิ่มเวลาไม่ได้ส่งผลต่ออัตราการชนให้มากขึ้น จึงทำให้การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่มีผลต่อ %DS
นอกจากนี้ยังเป็นการเสียเวลาโดยเปล่าประโยชน์

ดังนั้นสามารถสรุปผลการทดลองได้ว่าตัวแปรจากการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อ
การเพิ่มของร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

เพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นโดยเปลี่ยนจาก 10% เป็น 20% และ 30% ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองแสดงตามตารางด้านล่าง

ตารางที่ 7 : ผลการทดลองเมื่อใช้ PLA-diCOOH01 เป็นสารตั้งต้น

Concentration (%w/w)	PLA-di+ molecular weight (Da)	Yield (%)	DS %
10	4,910	85	59
20	5,420	87	68
30	5,100	85	57

จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้น 20% ร้อยละการแทนที่ของประจวบคณสายพอลิเมอร์ มีค่าสูง 68% โดยถือเป็นสภาวะการทดลองที่มีความเหมาะสมที่สุด DS% ที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะช่วยเพิ่มอัตราการชนกันของโมเลกุลให้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดการแทนที่ของประจวบคณสายพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น แต่จากตารางยังพบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นที่มากเกินไปก็ทำให้ DS% ลดลงได้เช่นกันเนื่องจากความหนืดของสารละลายที่มากเกินไปทำให้โมเลกุลขยับได้น้อยลง อัตราการชนกันของโมเลกุลจึงลดลงตามไปด้วย

ดังนั้นจึงสรุปผลการทดลองได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหมาะสมสามารถเพิ่มร้อยละการแทนที่ของประจวบคณสายพอลิเมอร์ได้ดีที่สุดและมีค่าสูงถึง 68% นอกจากนี้ยังเป็นการแก้ไขปัญหาการใช้ปริมาณ GTMAC ที่มากเกินไปด้วย โดยสภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุดคือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 20%, ปริมาณ GTMAC 3 mol equivalent, อุณหภูมิ 70°C และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 1 วันเท่านั้น

3.3 การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวของพอลิเมอร์จากประจุบวกและการดูดซับน้ำโดยการทำฟิล์ม

เพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำที่เพิ่มขึ้นจากประจุบวกบนสายของพอลิเมอร์สามารถทำได้โดยนำพอลิ(แล็กติก แอซิด) ที่มีประจุบวกอยู่บนปลายทั้งสองด้านมาผสมกับพอลิแล็กติกแอซิด (มวลโมเลกุลสูง) เพื่อที่จะทำให้ฟิล์ม สาเหตุที่ต้องมีการผสมเนื่องจากการต้องการให้ฟิล์มออกมาเป็นแผ่น เพราะพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยจะไม่สามารถเกิดเป็นแผ่นฟิล์มได้

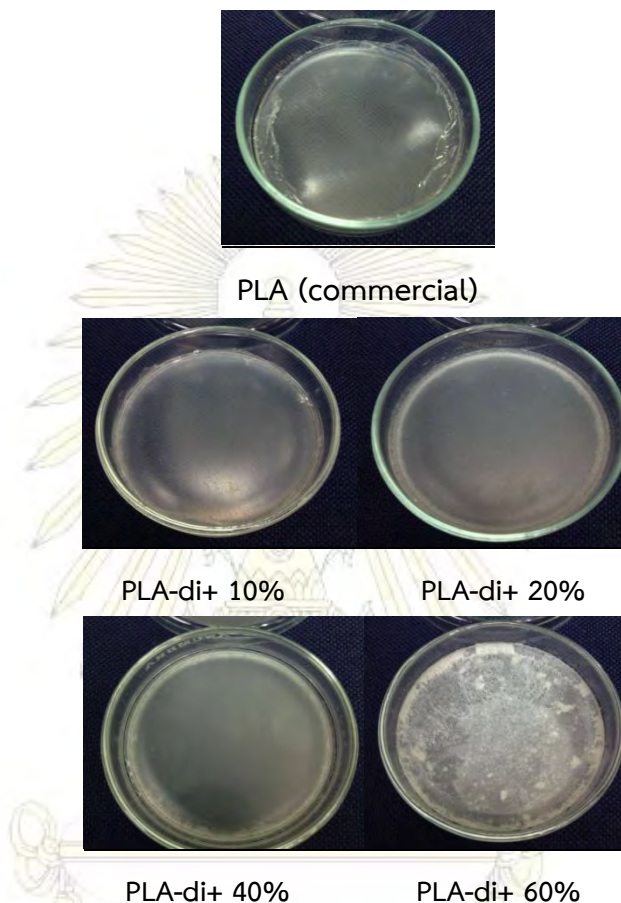
นอกจากนี้ยังมีการควบคุมปริมาณสัดส่วนของ PLA-di+ ในแผ่นฟิล์มเพื่อตรวจสอบว่าสมบัติความชอบน้ำที่เกิดขึ้นนั้นมีความสัมพันธ์กับปริมาณสัดส่วนของประจุบวกจาก PLA-di+ หรือไม่ โดยเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มที่ไม่มีประจุบวกอยู่เลยจากการนำแผ่นฟิล์มไปวัดค่า contact angle รวมทั้งได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเชิงพื้นผิวของแผ่นฟิล์มดังกล่าวจากการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนของประจุบวกว่าจะส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์มหรือไม่อย่างไร

การทำฟิล์มสามารถทำได้โดยนำพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดทางการค้า (มวลโมเลกุลสูง) ละลายในไดคลอโรมีเทนหลังจากนั้นปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยออกไปจนหมดสุดท้ายจะได้แผ่นฟิล์มออกมาเพื่อใช้ในการวัดคุณสมบัติเชิงพื้นผิวต่อไป โดยการทำฟิล์มนั้นมีการควบคุมปริมาณสัดส่วนประจุบวกบนแผ่นฟิล์มให้มีค่าที่แตกต่างกันเพื่อหาความสัมพันธ์ต่อสมบัติของความชอบน้ำจากค่าของ contact angle ที่วัดออกมาได้

นอกจากนี้ยังได้มีการตรวจสอบการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์โดยการทำแผ่นฟิล์มไปแช่น้ำเป็นเวลา 3 วัน โดยเปรียบเทียบน้ำหนักระหว่างก่อนแช่และหลังแช่น้ำว่ามีการเปลี่ยนแปลงอย่างไร เพื่อใช้เปรียบเทียบกับค่า contact angle ที่ได้จากตอนแรกว่ามีความสอดคล้องกันหรือไม่โดยที่ผลการทดลองทั้งหมดออกมาเป็นดังนี้

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

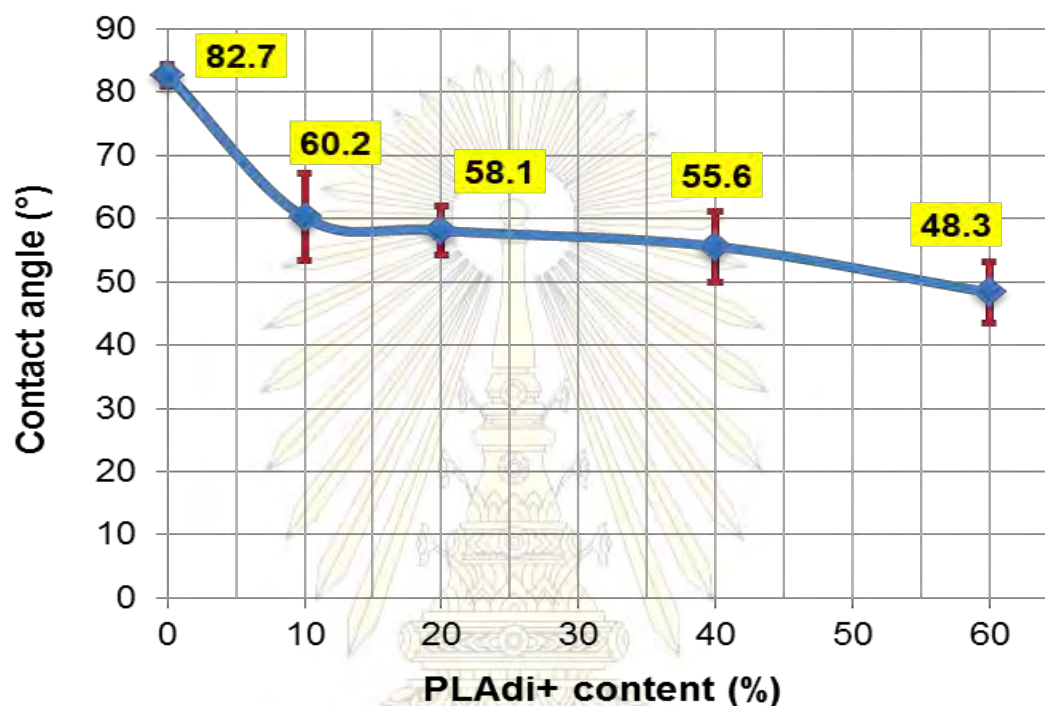
ลักษณะทางกายภาพเชิงพื้นผิวของแผ่นฟิล์ม



รูปที่13 : การทดสอบความชอบน้ำของพอลิเมอร์โดยการทำให้ฟิล์ม

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PLA-di+ ที่ผสมกับ PLA (commercial) ให้มากขึ้นจะทำให้ลักษณะของฟิล์มขาวขุ่นและมีความเปราะมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ที่ไม่มีประจุบวกผสมอยู่เลย นอกจากนี้ปริมาณสัดส่วนของ PLA-di+ ที่มากเกินไปจะทำให้ฟิล์มมีลักษณะบาง พื้นผิวไม่เรียบ และแตกออกมาเป็นเศษได้ง่ายตามที่ได้แสดงไว้ในรูปที่13 เนื่องจากปริมาณของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงน้อยเกินไปจึงทำให้ส่งผลกระทบต่อการศึกษาฟิล์มและทำให้ฟิล์มที่ได้มีลักษณะดังกล่าว

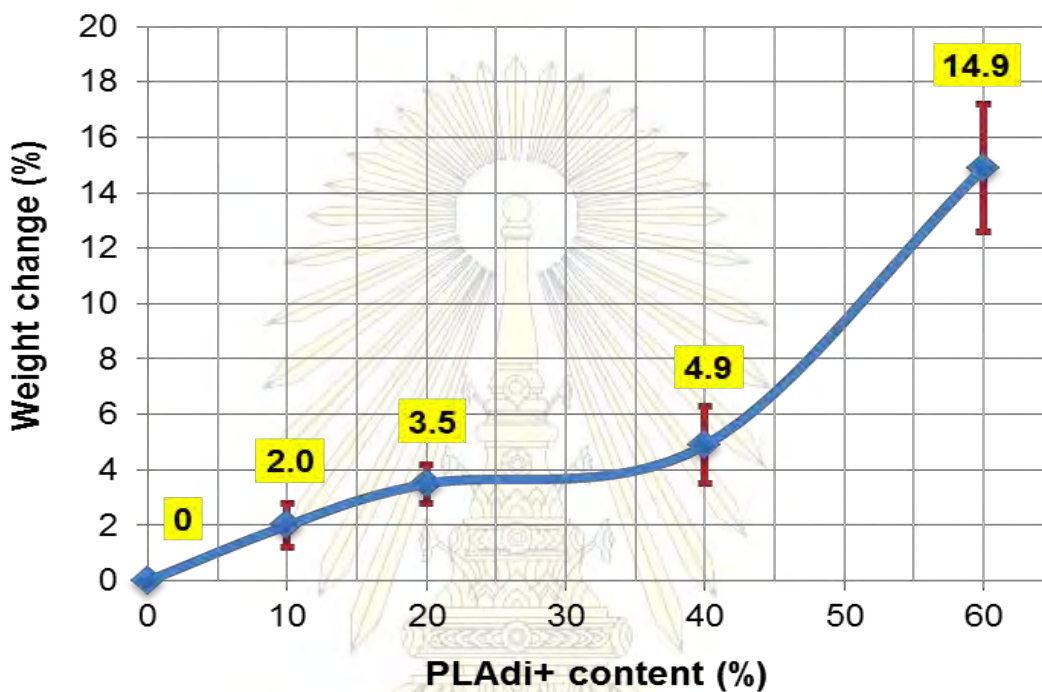
Air-water contact angle measurement



รูปที่ 14 : กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับแผ่นฟิล์ม

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกบนแผ่นฟิล์มเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า contact angle มีแนวโน้มที่ลดลง แสดงให้เห็นว่าแผ่นฟิล์มดังกล่าวมีสมบัติความชอบน้ำมากขึ้นจากผลของประจุบวกที่ใส่ลงไป จึงสรุปออกมาได้ว่าการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์สามารถช่วยเพิ่มคุณสมบัติความชอบน้ำของพอลิเมอร์ได้จริง นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นถึงสัดส่วนที่เหมาะสมของประจุบวกที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของพื้นผิวและความทนทานของแผ่นฟิล์มได้อีกด้วย

Water absorption measurement



รูปที่15 : กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดซับน้ำกับแผ่นฟิล์ม

จากผลการทดลองโดยการนำแผ่นฟิล์มไปแช่ในน้ำเป็นเวลา 3 วันพบว่าแผ่นฟิล์มที่มีสัดส่วนของประจุบวกมากจะมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักที่มากขึ้น และสาเหตุที่แผ่นฟิล์มของ PLAdi+ 60% มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่มากกว่าปกติเมื่อเทียบกับแผ่นอื่น เนื่องจากแผ่นฟิล์มมีลักษณะบางและเปราะมากจึงทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการวัดได้สูง โดยที่ผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับการวัดมุมสัมผัสของน้ำและเป็นการช่วยยืนยันได้ว่าประจุบวกสามารถเพิ่มความชอบน้ำของพอลิเมอร์ได้จริง

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงร้อยละการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์ให้มีความเพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ให้มีความอยู่ในช่วงที่สามารถรับได้ในการนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ นอกจากนี้ยังมีการหาสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมที่สุด เพื่อให้ได้ร้อยละการแทนที่มากที่สุด และงานวิจัยดังกล่าวยังมีการทำฟิล์มจากพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เพื่อคุณสมบัติความชอบน้ำและลักษณะทางกายภาพเชิงพื้นผิวของฟิล์มดังกล่าวอีกด้วย

โดยตัวแปรที่มีผลต่อการแทนที่ของประจุบวกบนสายพอลิเมอร์ให้มีความเพิ่มขึ้นมี 2 ตัวแปรคือ ปริมาณของ GTMAC และ ปริมาณความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ โดยตัวแปรแรกสามารถเพิ่ม %DS ได้จริงแต่มีข้อเสียคือต้องใช้ปริมาณของ GTMAC ในปริมาณที่มากเกินไปเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ใช้ ส่วนการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นสามารถให้ %DS ที่ใกล้เคียงกับตัวแปรแรก ซึ่งจะเห็นได้ว่าไม่จำเป็นที่จะต้องใช้ GTMAC ในปริมาณมากก็สามารถทำให้มีร้อยละการแทนที่ของประจุบวกที่มีความสูงได้ โดยผลการทดลองดังกล่าวสามารถตอบจุดประสงค์หลักของงานวิจัยนี้ได้ตรงจุด และสุดท้ายจะได้สภาวะการทดลองที่มีความเหมาะสมที่สุดก็คือ ความเข้มข้นสารตั้งต้น 20%, ปริมาณ GTMAC 3 mol equivalent, อุณหภูมิ 70°C และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 1 วันเท่านั้น

นอกจากนี้ผลของการทำฟิล์มยังแสดงให้เห็นถึงความเหมาะสมของสัดส่วนประจุบวกที่ผสมอยู่ในฟิล์ม กล่าวคือถ้าปริมาณของพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกมีอยู่มากเกินไป จะทำให้ฟิล์มเปราะและแตกง่ายซึ่งส่งผลต่อความแข็งแรงของฟิล์ม และผลจากการทดลองดังกล่าวยังทำให้ทราบถึงปริมาณสัดส่วนของ PLAdi+ ที่ผสมในแผ่นฟิล์มต่อการเพิ่มของสมบัติความชอบน้ำที่มากขึ้น รวมทั้งยังแสดงถึงลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวของแผ่นฟิล์มเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการพิจารณาให้มีความเหมาะสมต่องานที่เลือกใช้อีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Datta, R.; Henry, M. Lactic acid; Recent Advances in Products, Processes and Technologies-a review. *Chemical Technology & Biotechnology*. **2006**, *81*, 1119-1129.
2. Janorkar, V. A.; Metters, T. A.; Hirt, E. D. Modification of Poly(lactic acid) Film: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 9151-9159.
3. Mattana, G.; Briand, D.; Marette, A.; Quintero, A.; Rooij, N. F. Polylactic Acid as a Biodegradable Material for All-Solution-Processed Organic Devices. *Organic Electronics*. **2015**, *17*, 77-86.
4. Zhang, P.; Tian, R.; Lv, R.; Na, B.; Liu, Q. Water-Permeable Polylactide Blend Membranes for Hydrophilicity Based Separation. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, *269*, 180-185.
5. Li, Y.; Lim, C.; Kotaki, M. Study on Structural and Mechanical Properties of Porous PLA Nanofibers Electrospun by Chanel-Based Electrospinning System. *Polymer*. **2015**, *56*, 572-580.
6. Bhattarai, S.R.; Bhattarai, N.; Viswanathamurthi, P.; Yi, H.K.; Hwang, P.H.; Kim, H.Y. Hydrophilic Nanofibrous Structure of Polylactide Fabrication and Cell Affinity. *Journal of Biomedical Materials Research*. **2006**, *78*, 247-257.
7. Pansombat, N. Synthesis of PLLA with Two Positively Charged Chain Ends, Master Thesis in Petrochemistry and Polymer Science. **2013**, Chulalongkorn University: Bangkok.
8. Chalernbongkot, T. Synthesis of Positively Charged Poly(lactic acid) for Preparation of Electrospun Fiber, Master Thesis in Chemistry Science. **2014**, Chulalongkorn University: Bangkok.

ประวัติผู้ทำวิจัย

นายณัฐวัฒน์ คุ้มญาติ เกิดเมื่อวันที่ 23 สิงหาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษา
ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสาธิตมหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา จังหวัดพระนครศรีอยุธยา
เมื่อปีการศึกษา 2554 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 15/1 ถนนอ่างทอง-สิงห์บุรี ตำบลเทวราช
อำเภอไชโย จังหวัดอ่างทอง รหัสไปรษณีย์ 14140 อีเมล watt_nattawat@hotmail.com



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย