โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ พอลิแล็กติกแอซิดที่สามารถเชื่อมขวางได้ด้วยแสง

Photo-Crosslinkable Poly(Lactic Acid)

ชื่อนิสิต นายมงคลกรณ์ ธนากรเจริญวิทย์ เลขประจำตัว 5933084423

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พอลิแล็กติกแอซิดที่สามารถเชื่อมขวางได้ด้วยแสง

Photo-Crosslinkable Poly(Lactic Acid)

โดย

นายมงคลกรณ์ ธนากรเจริญวิทย์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

โครงการ พอลิแล็กติกแอซิดที่สามารถเชื่อมขวางได้ด้วยแสง

โดย นายมงคลกรณ์ ธนากรเจริญวิทย์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. อาจารย์ ดร.ธนธรณ์ ขอทวีวัฒนา ประธานกรรมการ
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรุณศิริ ชิตางกูร กรรมการ
3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล อาจารย์ที่ปรึกษา

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล)

อาจารย์ที่ปรึกษา

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 10 เดือน มกราคม พ.ศ. 2563

ชื่อโครงการ พอลิแล็กติกแอซิดที่สามารถเชื่อมขวางได้ด้วยแสง

ชื่อนิสิตในโครงการ นายมงคลกรณ์ ธนากรเจริญวิทย์ 5933084423

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติอันเป็นผลมาจากการมีพันธะเอสเทอร์ในโครงสร้างโมเลกุล แต่พอลิแล็กติกแอซิดจัดเป็นพอลิเมอร์ที่เปราะและไม่เสถียรต่อความร้อนสูง จึงไม่เหมาะแก่การนำไปขึ้นรูปเป็นภาชนะสำหรับบรรจุอาหารหรือเครื่องดื่มร้อน ผู้วิจัยเล็งเห็นว่าการเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิดจะสามารถแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้ โดยการใช้สารเชื่อมขวาง คือ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) ผสมกับเนื้อพอลิเมอร์แล้วนำไปฉายแสงอัลตราไวโอเลต จากการทดลองผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ DAZ ได้โดยยืนยันด้วยเทคนิค ^{1}H NMR แต่ยังไม่ได้นำเข้าสู่กระบวนการเชื่อมขวางด้วยแสงและศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการเชื่อมขวางซึ่งส่งผลต่อสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด อันเนื่องมาจากสถานการณ์การระบาดของ COVID-19 จึงไม่สามารถสรุปผลการทดลองตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้

คำสำคัญ: 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ), พอลิแล็กติกแอซิด, การเชื่อมขวาง

Project Title Photo-Crosslinkable Poly(Lactic Acid)

Student Name Mr. Mongkonkorn Thanakorncharoenwit

Advisor Name Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

Poly(lactic acid) is one of the environmental-friendly polymers because it is a biodegradable polymer due to the presence of ester bonds in its structure. Poly(lactic acid) is, however, fragile and thermally unstable. It is not suitable to be molded into containers for hot food or beverages. This research focused on preparing photo-crosslinkable poly(lactic acid) that could probably solve these problems. The crosslinking would be accomplished by using 1,3-diazido-2-propanol (DAZ) as a crosslinker with ultraviolet irradiation. From the experiments, DAZ was successfully synthesized as confirmed by ^{1}H NMR. Unfortunately, due to the outbreak of COVID-19, the planned photo-crosslinking process of DAZ mixed with poly(lactic acid) and the study of crosslinking effect on polymer properties have not yet carried out. Therefore, a conclusion based on the objectives of this research cannot be made.

Keywords: 1,3-diazido-2-propanol (DAZ), Poly(lactic acid), crosslinking

กิตติกรรมประกาศ

การทำโครงการวิจัยครั้งนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาดล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา ถ่ายทอดประสบการณ์ต่าง ๆ รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์สถานที่ห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ตามสถานการณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.วรวีร์ โฮเว่น ผู้อนุเคราะห์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ในการทดลอง รวมถึงสารเคมีต่าง ๆ ตลอดจนของใช้ส่วนกลางสำหรับทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.ธนธรณ์ ขอทวีวัฒนา และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรุณศิริ ชิตางกูร ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นกรรมการสอบโครงการวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนกรุณาให้คำแนะนำ และตรวจสอบการแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ของฝ่ายวิชาการจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และภาควิชาเคมีที่ได้ให้การสนับสนุน และทุนอุดหนุนในโครงการวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณความช่วยเหลือจากพี่ ๆ นิสิตปริญญาโท และปริญญาเอกในกลุ่มวิจัยข้างเคียงที่ได้ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ ในด้านการใช้ และดูแลเครื่องมือ รวมไปถึงให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่าง ๆ และขอขอบคุณความช่วยเหลือจากเพื่อนๆ ภาควิชาเคมีทุกคน ที่ช่วยให้คำแนะนำจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงได้ตามสถานการณ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูป	ซ
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญตัวย่อ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	2
1.3 แผนการทำวิจัย (เนื่องด้วยสถานการณ์โรคระบาด COVID-19)	2
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
1.4.1 พอลิแล็กติกแอซิด	3
1.4.2 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)	4
1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
1.6 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินงานวิจัย	7
1.7 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	9
บทที่ 2 การทดลอง	10

2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์ 10

2.2 รายการสารเคมี 10

2.3 วิธีการทดลอง 11

2.3.1 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 11

2.3.2 การเชื่อมขวางด้วยแสงอัลตราไวโอเลต 11

2.3.3 ทดสอบความเปราะของฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิด 11

2.3.4 ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางด้วยแสง 11

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง 12

3.1 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 12

3.2 การพิสูจน์ทราบโครงสร้างของ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 13

3.3 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางด้วยแสง 14

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง 15

เอกสารอ้างอิง 16

ประวัติผู้วิจัย 18

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 โครงสร้างพอลิแล็กติกแอซิด 1

รูปที่ 1.2 โครงสร้าง 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 2

รูปที่ 1.3 ลักษณะการเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ 2

รูปที่ 1.4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด 3

รูปที่ 1.5 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 4

รูปที่ 1.6 กระบวนการสลายตัวของหมู่ azido เป็นหมู่ nitrene 4

รูปที่ 1.7 กลไกการเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิดด้วยหมู่ nitrene 5

รูปที่ 1.8 โครงสร้าง triallylisocyanurate (TAIC) (1.5a) และพอลิแล็กติกแอซิดหลังเชื่อมขวาง (1.5b) 5

รูปที่ 1.9 thermogram ของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และพอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมขวาง (PLA-2, PLA-3 และ PLA-4) 6

รูปที่ 1.10 ผลการทดสอบค่าการดึงของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และพอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมขวาง (PLA-1, PLA-2, PLA-3 และ PLA-4) 6

รูปที่ 1.11 โครงสร้าง triallyl isocyanurate (TAIC) 7

รูปที่ 1.12 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และพอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมขวาง (PLA/TAIC) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 7

รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 11

รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง epichlorohydrin และ sodium azide 12

รูปที่ 3.2 ^{1}H NMR spectrum ของ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 13

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 ผลการทดลองการสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) 12

ตารางที่ 3.2 ข้อมูล ^{1}H NMR 14

สารบัญตัวย่อ

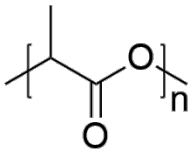
$CHCl_3$	chloroform
$CDCl_3$	chloroform-d_1
DAZ	1,3-diazido-2-propanol
DCP	dicumyl peroxide
EB	electron beam
NaN_3	sodium azide
PLA	poly(lactic acid)
TAIC	triallylisocyanurate
TBAB	tetrabutylammonium bromide

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid)) หรือ PLA (รูปที่ 1.1) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติด้วยน้ำ[1] รวมถึงจุลินทรีย์[2] อีกทั้งในแง่ของการผลิตนั้น[3] พอลิแล็กติกแอซิดยังมีวัตถุดิบที่มาจากแหล่งธรรมชาติอีกด้วย ในปัจจุบันมีการนำพอลิแล็กติกแอซิดไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น แก้วน้ำ ฟิล์ม เป็นต้น แต่พอลิแล็กติกแอซิดก็ยังมีข้อเสียอยู่ ซึ่งคือความเปราะ[4]และความไม่เสถียรต่อความร้อน[5] เป็นเหตุให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งาน เช่น การนำไปเป็นบรรจุภัณฑ์ของอาหารหรือเครื่องดื่มที่ร้อน

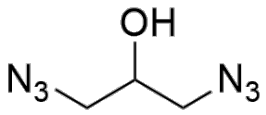


รูปที่ 1.1 โครงสร้างพอลิแล็กติกแอซิด

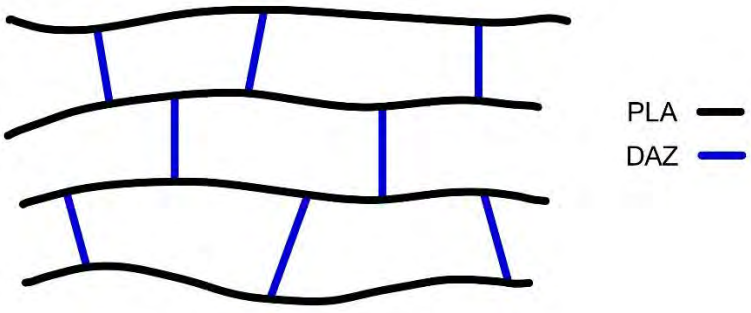
การเชื่อมขวางพอลิเมอร์ (polymer crosslinking) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการเชื่อมสายพอลิเมอร์สองสายเข้าด้วยกันด้วยพันธะโควาเลนต์ โดยพอลิเมอร์บางชนิดสามารถเชื่อมขวางได้ด้วยองค์ประกอบที่มีอยู่ของสายพอลิเมอร์เอง เช่น พันธะคู่ แต่พอลิเมอร์บางชนิดก็จำเป็นที่จะต้องใช้สารเชื่อมขวาง (crosslinker) ซึ่งการเชื่อมขวางนั้นจะทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์สูงขึ้น[5] กล่าวคือพอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมขวางจะมีความแข็งแรงมากขึ้นและทนต่อความร้อนมากขึ้น โดยการเชื่อมขวางพอลิเมอร์ทำได้หลายกระบวนการ ขึ้นกับสมบัติของพอลิเมอร์รวมถึงสารเชื่อมขวาง ตัวอย่างเช่น การทำ hyperthermal hydrogen-induced cross-linking (HHIC) ด้วยพลาสมา[3] การเชื่อมขวางด้วยรังสีแกมม่า[6] เป็นต้น

จากข้อดีของการเชื่อมขวางพอลิเมอร์ ทำให้สามารถนำมาแก้ปัญหาความเปราะของพอลิแล็กติกแอซิดได้ รวมถึงทำให้พอลิแล็กติกแอซิดทนความร้อนได้มากขึ้น แต่การเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิดนั้นจำเป็นที่ต้องใช้สารเชื่อมขวาง เนื่องจากไม่มีองค์ประกอบที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้เอง โดยงานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่สาร 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) (รูปที่ 1.2) ซึ่งมีหมู่ azido สองหมู่ที่สามารถเปลี่ยนเป็นหมู่ nitrene ที่ใช้สำหรับการเชื่อมขวาง[7] โดยจะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิด (รูปที่ 1.3) DAZ เป็นโมเลกุลขนาดเล็กที่

สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังเกิดการเชื่อมขวางได้ด้วยรังสีอัลตราไวโอเลตซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำได้ง่าย



รูปที่ 1.2 โครงสร้าง 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)



รูปที่ 1.3 ลักษณะการเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะทำการสังเคราะห์สาร 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) ขึ้นมา แล้วนำไปผสมกับพอลิแล็กติกแอซิด แล้วจึงนำไปเชื่อมขวางด้วยแสง (photo-crosslink) เพื่อทำให้พอลิเมอร์นี้มีความเปราะน้อยลงและทำให้ทนต่อความร้อนมากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

ลดความเปราะและเพิ่มสมบัติเชิงความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิด โดยการเชื่อมขวางด้วย 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) ผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเลต

1.3 แผนการทำวิจัย (เนื่องด้วยสถานการณ์โรคระบาด COVID-19)

เนื่องด้วยสถานการณ์ของโรคระบาด COVID-19 เป็นเหตุให้งานวิจัยนี้ไม่สามารถลุล่วงได้ตามวัตถุประสงค์ โดยมีเพียงขั้นตอนการสังเคราะห์สาร 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) ที่ได้สำเร็จลุล่วง ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำเสนอแผนการทำวิจัยที่คาดว่าจะทำการทดลอง ดังนี้

1.3.1. ค้นคว้าและสืบค้นข้อมูลของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.2. สังเคราะห์และพิสูจน์ทราบโครงสร้างของ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

1.3.3. หาวิธีผสม 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) เข้ากับพอลิแล็กติกแอซิด

1.3.4. ขึ้นรูปของผสมระหว่าง1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) และพอลิแล็กติกแอซิดให้เป็นแผ่นฟิล์ม

1.3.5. ทดสอบความเปราะในเบื้องต้นของแผ่นฟิล์มโดยการงอ

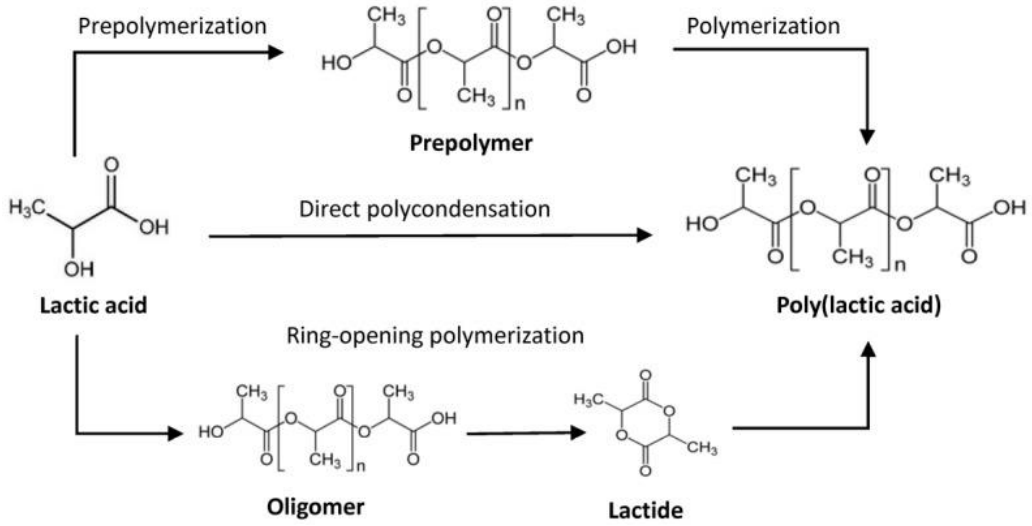
1.3.6. ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางด้วยแสงด้วยเทคนิค DSC

1.3.7. เขียนรูปเล่มรายงาน

1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 พอลิแล็กติกแอซิด

พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยา polymerization แบบ condensation ของแล็กติกแอซิด (lactic acid) หรือจากปฏิกิริยา ring opening polymerization ของแล็กไทด์ (lactide)[8] (รูปที่ 1.4)



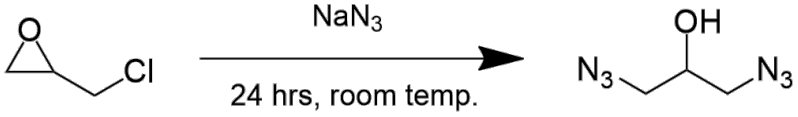
รูปที่ 1.4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด[8]

ในด้านของสมบัติพอลิแล็กติกแอซิดนั้นเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ เนื่องจากพันธะเอสเทอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์สามารถย่อยสลายได้ด้วยน้ำผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการเกิดการย่อยสลายต่อด้วยจุลินทรีย์ อีกทั้งยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเข้ากันได้กับสิ่งมีชีวิต (biocompatibility) จึงจัดได้ว่าพอลิแล็กติกแอซิดนั้นเป็นพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเหมาะที่จะใช้ในทางการแพทย์ เช่น ไหมละลาย วัสดุชั่วคราว ทดแทนชิ้นส่วนในทางการรักษา

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็งแต่เปราะ กล่าวคือหากเกิดการพับหรืองอจะทำให้วัสดุที่ขึ้นรูปจากพอลิแล็กติกแอซิดแตกหักได้ อีกทั้งยังมีค่า T_g ในช่วง 50-60 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลว 130-180 องศาเซลเซียส จึงจัดได้ว่าพอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ทนต่อความร้อน จึงไม่เหมาะแก่การนำไปขึ้นรูปเป็นภาชนะสำหรับอาหารหรือเครื่องดื่มที่มีอุณหภูมิสูง

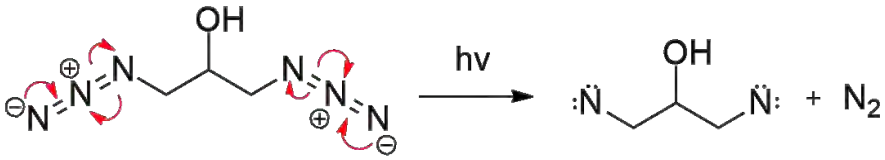
1.4.2 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง sodium azide และ epichlorohydrin โดยใช้ tetrabutylammonium bromide (TBAB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำหน้าที่เป็น phase transfer catalyst ปฏิกิริยานี้จะเกิดผ่านการเปิดวง epoxide ของ epichlorohydrin ได้ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นสารกลุ่ม diazido (รูปที่ 1.5) สำหรับใช้ในการเชื่อมขวาง[11]

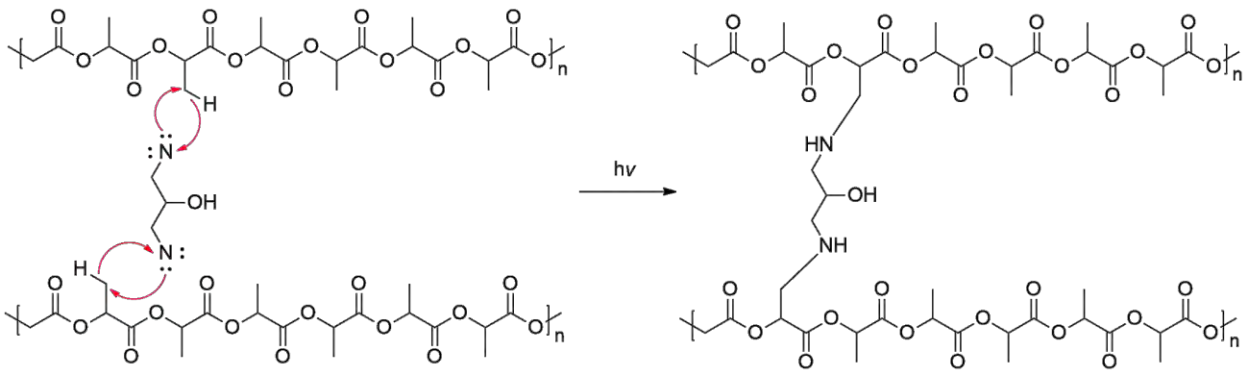


รูปที่ 1.5 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

โดยเมื่อ DAZ ถูกเร่งด้วยแสงอัลตราไวโอเลตแล้ว หมู่ azido ทั้งสองหมู่จะกลายเป็นหมู่ nitrene[11] (รูปที่ 1.6) และเกิดการเชื่อมขวางกับสายโซ่พอลิเมอร์ (รูปที่ 1.7) ผ่านปฏิกิริยา C-H insertion



รูปที่ 1.6 กระบวนการสลายตัวของหมู่ azido เป็นหมู่ nitrene

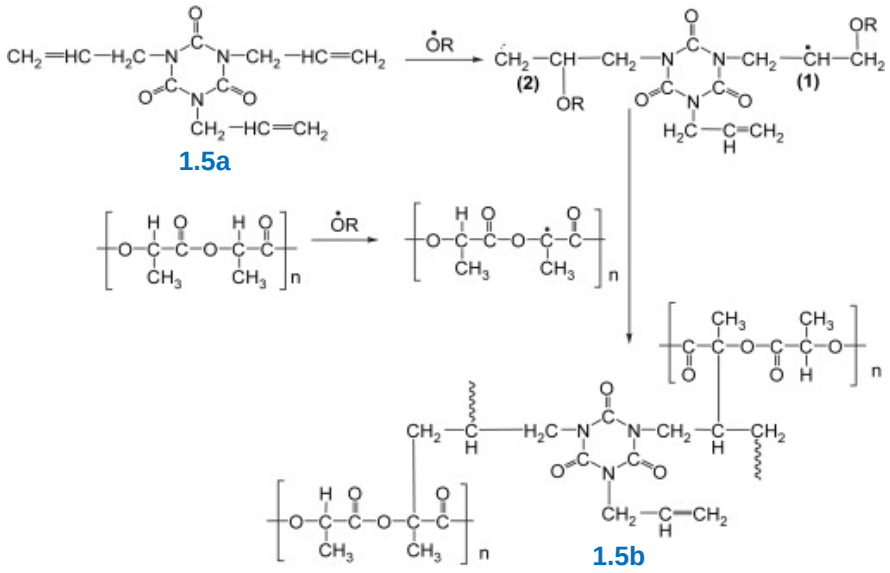


รูปที่ 1.7 กลไกการเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิดด้วยหมู่ nitrene

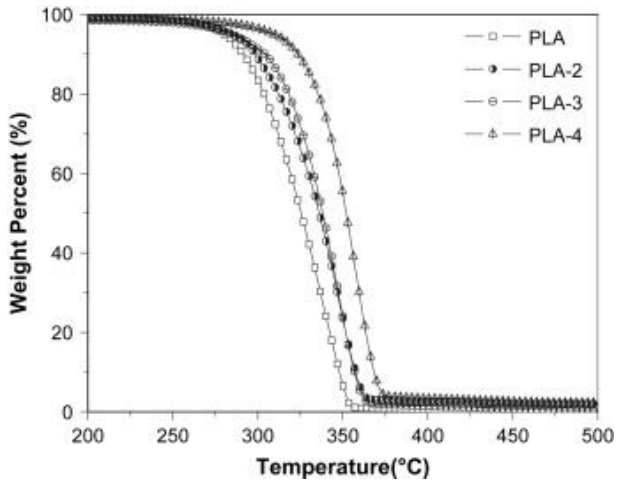
1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมขวางแล้ว จะมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงความร้อนที่ดีขึ้น กล่าวคือพอลิเมอร์นั้นแข็งแรงขึ้นและทนต่ออุณภูมิที่สูงมากขึ้น

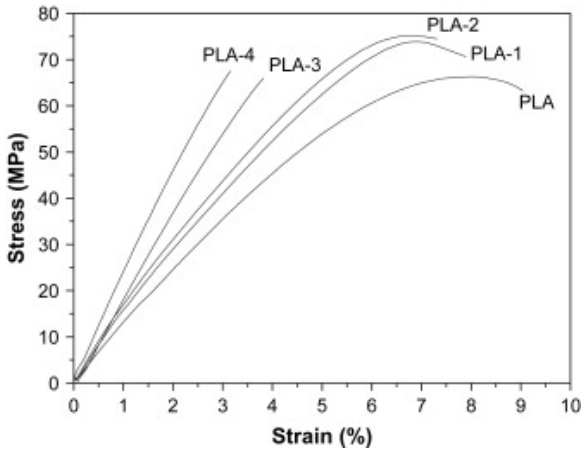
จากงานวิจัยก่อนหน้าของ Sen-lin Yang และคณะ พบว่า การเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิดด้วย triallyl isocyanurate (TAIC) และ dicumyl peroxide (DCP) (รูปที่ 1.8) ทำให้พอลิแล็กติกแอซิดมีสมบัติเชิงความร้อนที่สูงขึ้น สังเกตได้จากการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA ปกติ (รูปที่ 1.9) อีกทั้งยังสามารถทนต่อแรงดึงได้มากขึ้น สังเกตได้จากความชันที่มากขึ้นของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด[9] (รูปที่ 1.10)



รูปที่ 1.8 โครงสร้าง triallylisocyanurate (TAIC) (1.5a) และพอลิแล็กติกแอซิดหลังเชื่อมขวาง (1.5b)[9]

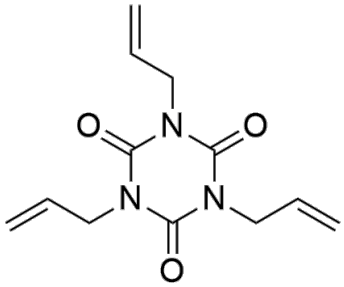


รูปที่ 1.9 thermogram ของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และ
พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมขวาง (PLA-2, PLA-3 และ PLA-4) [9]

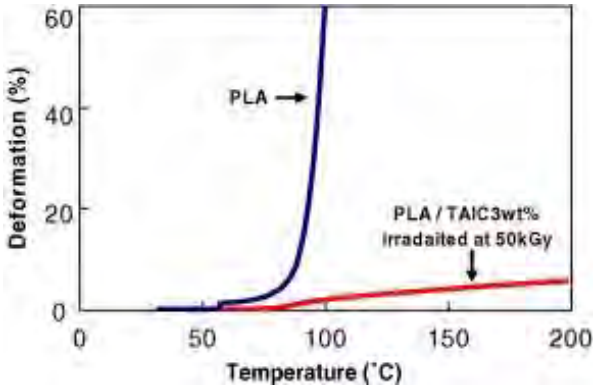


รูปที่ 1.10 ผลการทดสอบค่าการดึงของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และ
พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมขวาง (PLA-1, PLA-2, PLA-3 และ PLA-4) [9]

จากงานวิจัยก่อนหน้าของ Naotsugu Nagasawa และคณะ พบว่า การเชื่อมขวางพอลิแล็กติกแอซิดด้วย triallyl isocyanurate (TAIC) (รูปที่ 1.11) โดยฉายลำอิเล็กตรอน (electron beam, EB) ทำให้พอลิแล็กติกแอซิดทนความร้อนได้มากขึ้นโดยสามารถทนได้ถึง 200 องศาเซลเซียส[10] (รูปที่ 1.12)



รูปที่ 1.11 โครงสร้าง triallyl isocyanurate (TAIC)[10]



รูปที่ 1.12 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และ
พอลิแล็กติกแอซิดที่ผ่านการเชื่อมขวาง (PLA/TAIC) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ[10]

จากงานวิจัยก่อนหน้าของ เต็มสิริ หวังทวีทรัพย์ พบว่า 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) สามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาของ epichlorohydrin และ sodium azide โดยใช้ tetrabutylammonium bromide (TBAB) เป็น phase transfer catalyst และสามารถนำไปเชื่อมขวางไคโตซานได้ผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเลต ส่งผลให้โคโตซานคงรูปได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับไคโตซานที่ไม่ได้ผ่านการเชื่อมขวาง[11]

1.6 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินงานวิจัย

1.6.1 ค้นคว้าข้อมูลสำหรับทำการทดลอง

- การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)
- การขึ้นฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิด

- การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์

1.6.2 สั่งซื้อและเตรียมสารเคมี

- พอลิแล็กติกแอซิด
- epichlorohydrin
- sodium azide
- tetrabutylammonium bromide (TBAB)

1.6.3 สังเคราะห์ DAZ จาก epichlorohydrin และ sodium azide โดยใช้ TBAB เป็น phase transfer catalyst ซึ่งช่วยให้สารต่าง ๆ ที่มีการละลายในตัวทำละลายต่างกัน สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น อีกทั้ง TBAB ยังเป็น phase transfer catalyst ที่ละลายน้ำได้ดีจึงเหมาะแก่การสังเคราะห์สารที่อยู่ในระบบที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ

- พิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค IR และ ^{1}H NMR
- คำนวณ %yield

1.6.4 ผสม DAZ และ พอลิแล็กติกแอซิดเข้าด้วยกันแล้วทำการเชื่อมขวางด้วยรังสีอัลตราไวโอเลต

1.6.5 ขึ้นรูปสารให้เป็นฟิล์มแล้วทดสอบสมบัติของฟิล์มที่ได้เทียบกับฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดธรรมดา

- ทดสอบความเปราะเบื้องต้นโดยการงอฟิล์ม[i]
- ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนโดนการวัดค่า T_g และจุดหลอมเหลวด้วยเทคนิค differential scanning calorimetry (DSC)

1.6.6 วิเคราะห์ข้อมูลและผลการทดลองที่ได้ สรุปผลการทดลอง และเขียนรูปเล่มรายงาน

[i] การทดสอบคุณสมบัติของฟิล์มด้วยวิธีมาตรฐานนั้นสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง universal testing machine ซึ่งสามารถทำการทดสอบได้หลายกระบวนการ เช่น tensile test, flexural test (bending test) และ impact resistance test เป็นต้น ซึ่งค่าเหล่านี้สามารถสะท้อนถึงความเปราะของฟิล์มได้

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้พอลิแล็กติกแอซิดที่สามารถเชื่อมขวางได้ด้วยแสง และมีความเปราะน้อยลงและทนต่อความร้อนมากขึ้น

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์

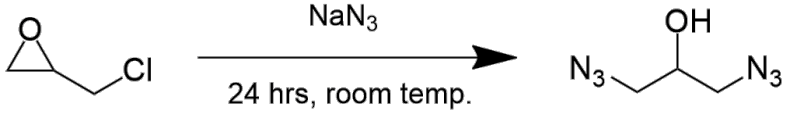
- Nuclear magnetic resonance spectrometer
- Infrared spectrometer
- Differential Scanning Calorimeter
- rotary evaporator

2.2 รายการสารเคมี

- poly(lactic acid) (PLA)
- epichlorohydrin
- sodium azide (NaN_3)
- sodium sulphate anhydrous (Na_2SO_4)
- tetrabutylammonium bromide (TBAB)
- diethyl ether
- chloroform ($CHCl_3$)
- chloroform-d_1 ($CDCl_3$)
- buffer pH 7

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาเคมีแสดงการสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

ผสม sodium azide (39 mmol, 3 equiv) และ tetrabutylammonium bromide (13 mmol, 1 equiv) และเติมน้ำปริมาตร 20 mL หลังจากนั้นนำไปคนด้วย magnetic stirrer จนสารทั้งหมดละลาย แล้วเติม epichlorohydrin (13 mmol, 1 mL, 1 equiv) ลงไป ปิดฝาด้วยกระจกนาฬิกา และหุ้มอุปกรณ์และภาชนะที่บรรจุสารทุกชิ้นด้วยแผ่นอลูมินัมฟอยล์ คนสารที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นสกัดสารด้วย diethyl ether (3x20 mL) และล้างสารสกัดที่ได้ด้วยสารละลาย buffer pH 7 (5x25 mL) กำจัดความชื้นของเหลวที่ได้ด้วย sodium sulphate anhydrous หลังจากนั้น นำไประเหยตัวทำละลายด้วย rotary evaporator นำสารที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค IR และ ^{1}H NMR และคำนวณ %yield[11]

2.3.2 การเชื่อมขวางด้วยแสงอัลตราไวโอเลต

นำพอลิแล็กติกแอซิดละลายด้วย chloroform และผสมเข้ากับ DAZ ที่สัดส่วน 1:1, 1:0.5, 1:0.25 และ 1:0.1 หลังจากนั้นนำไปฉายแสงอัลตราไวโอเลตในช่วง 330 - 390 nm หลังจากนั้นทำการเก็บตัวอย่างหลังสิ้นสุดการทดลองสำหรับใช้ในการตรวจสอบสมบัติ

2.3.3 ทดสอบความเปราะของฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิด

นำพอลิแล็กติกแอซิดที่ได้จากขั้น 2.3.2 ปริมาตร 10 mL ลงในจานเพาะเชื้อขนาดเล็กแล้วปิดฝา หลังจากนั้นปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยจนขึ้นเป็นแผ่นฟิล์ม หลังจากนั้นนำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปทดสอบความเปราะในเบื้องต้นโดยการพับงอ

2.3.4 ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางด้วยแสง

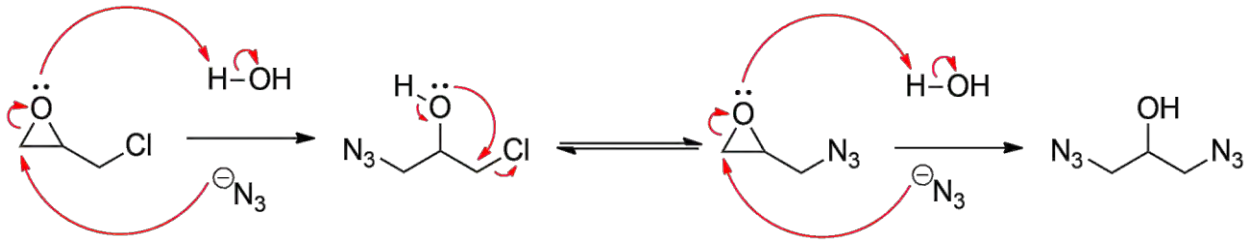
นำแผ่นฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่ได้จากขั้น 2.3.3 ไปทดสอบด้วยเทคนิค DSC เพื่อหาค่า Tg และจุดหลอมเหลว แล้ววิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tg และจุดหลอมเหลวที่ได้กับสัดส่วนของพอลิแล็กติกแอซิดกับ DAZ ที่สัดส่วนต่าง ๆ พร้อมทั้งดูแนวโน้มที่ได้จากกราฟ

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

เมื่อผสม epichlorohydrin และ sodium azide เข้าด้วยกันและเกิดปฏิกิริยา ring opening โดย azide ion จะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าชนที่วง epoxide ของ epichlorohydrin โดยสารจะเกิดการชนสองครั้งแล้วได้เป็น 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง epichlorohydrin และ sodium azide

ตารางที่ 3.1 ผลการทดลองการสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

	น้ำหนักภาชนะ (g)	น้ำหนักภาชนะและสาร (g)	น้ำหนักสาร (g)	ปริมาตรสาร (mL)	ลักษณะสาร
Epichlorohydrin	-	-	-	1.0	ของเหลวใส ไม่มีสี
Sodium azide	-	-	1.9555	-	ของแข็งสีขาว
Tetrabutylammonium bromide	-	-	4.1966	-	ของแข็งสีขาว
1,3-diazido-2-propanol	57.2357	58.4918	1.2561	-	ของเหลวใส ไม่มีสี

จากผลการทดลอง (ตารางที่ 3.1) สามารถคำนวณ %yield ได้ดังนี้

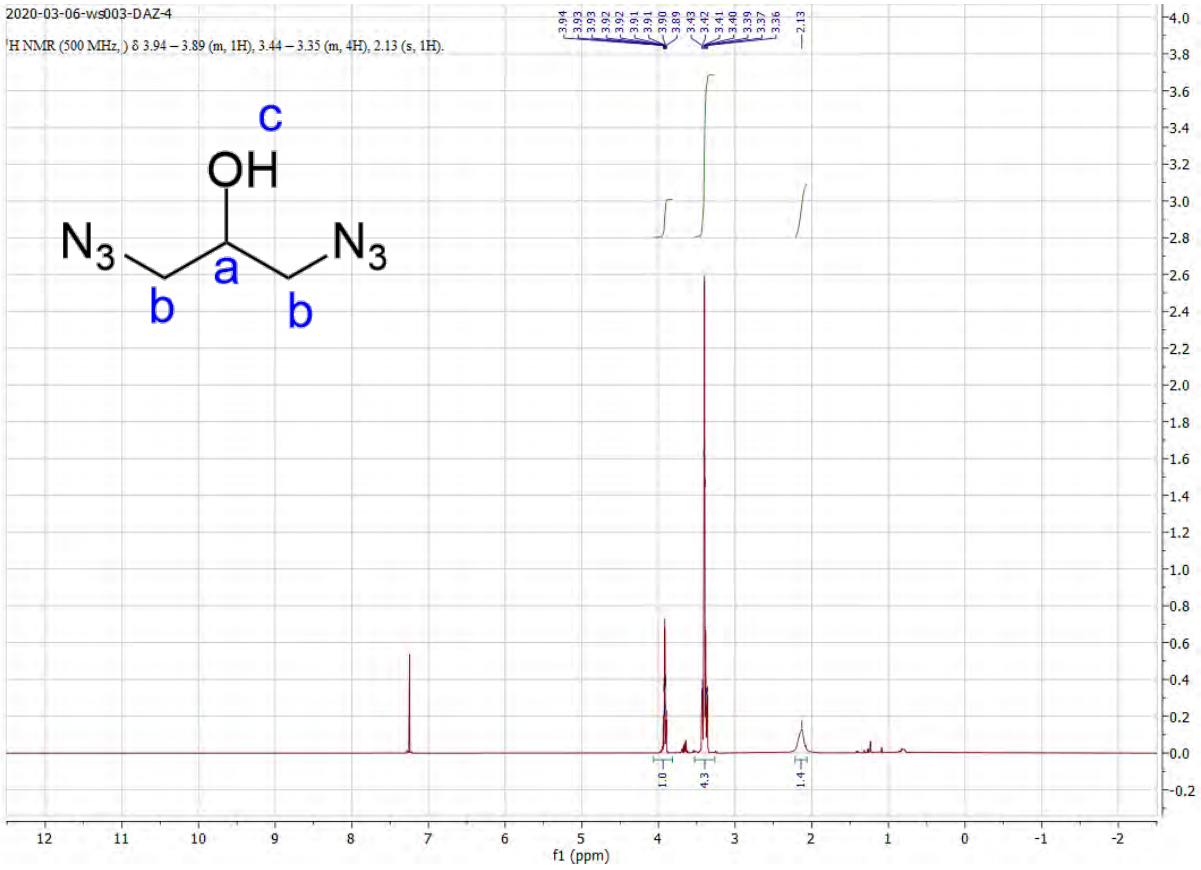
$$\%\text{yield} = \frac{\text{mole of DAZ}}{\text{mole of epichlorohydrin}} \text{x} 100\% = \frac{(1.2561\ \text{g})/(142.12\ \text{g/mol})}{(1.0\ \text{g x}\ 1.18\ \text{g/mL})/(92.52\ \text{g})} \text{x}\ 100\%$$

$$= 69.3\ \%$$

3.2 การพิสูจน์ทราบโครงสร้างของ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

เมื่อนำ DAZ ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิค ^{1}H NMR พบสัญญาณของ $1H_c$ ของ หมู่ OH ที่ 2.2 ppm, $4H_b$ ของ CH_2 ที่ 3.4 ppm และ $1H_a$ ของ CH ที่ 3.9 ppm อีกทั้งยังพบพีคของสารปนเปื้อนในช่วง 1.0-1.5 ppm โดยคาดว่าเป็นของ diethyl ether จากขั้นตอนการสกัดและบริเวณ 7.3 ppm โดยคาดว่าเป็นของ chloroform ที่ปนเปื้อนใน chloroform-d_1 (รูปที่ 3.2)

อีกทั้งยังสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่ใช่สารตั้งต้น เนื่องจาก 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) มีจำนวนพีคและ chemical shift ไม่ตรงกับ epichlorohydrin (ตารางที่ 3.2)



รูปที่ 3.2 ^{1}H NMR spectrum ของ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ)

ตารางที่ 3.2 ข้อมูล ^{1}H NMR ของสาร DAZ ที่สังเคราะห์ได้ในงานนี้ เทียบกับ epichlorohydrin ที่เป็นสารตั้งต้น

substance	solvent	proton	chemical shift	multiplicity	integration
1,3-diazido-2-propanol	$CDCl_3$	CH	3.92	m	1
		CH_2	3.40	m	4
		OH	2.13	s	1
epichlorohydrin	$CDCl_3$	CH_2	3.55	dd	6616
		CH(2)	3.22	m	3112
		CH(3)	2.87	t	3276
		CH(3)	2.66	dd	3250

3.3 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางด้วยแสง

เนื่องด้วยสถานการณ์ของโรคระบาด COVID-19 เป็นเหตุให้ขั้นตอนที่ 2.3.3 และ 2.3.4 ยังไม่สำเร็จลุล่วง โดยทางผู้วิจัยคาดว่าหากทำการทดลองสำเร็จ จะมีผลการทดลองออกมาดังนี้

ในด้านการทดสอบความเปราะ การเชื่อมขวางจะสามารถทำให้ฟิล์มมีความเปราะน้อยลง กล่าวคือฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดเมื่อเริ่มงอจะเกิดการหัก ส่วนฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่ถูกเชื่อมขวางด้วย DAZ จะเหนียวขึ้น โดยเมื่อเริ่มงอตัวฟิล์มจะไม่เกิดการแตกหัก และอาจเกิดเป็นรอยฝ้าขาวขึ้นบริเวณที่เกิดการพับงอซึ่งจะสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับบริเวณรอบข้างที่มีลักษณะเป็นฟิล์มใส ทั้งนี้ผู้วิจัยคาดว่า ฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่เกิดการเชื่อมขวางด้วย DAZ ในปริมาณที่มากกว่าและฉายแสงนานกว่าจะมีสมบัติที่เหนียว ซึ่งจุดนี้จะสามารถทำให้พอลิแล็กติกแอซิดเปราะน้อยลงได้และพับงอได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่ใช้ปริมาณ DAZ ที่น้อยกว่าและใช้เวลาในการฉายแสงที่น้อยกว่า

ในด้านสมบัติเชิงความร้อนโดยผู้วิจัยคาดว่าพอลิแล็กติกแอซิดที่เชื่อมขวางจะมีค่า Tg และจุดหลอมเหลวที่สูงขึ้น ในแง่ของค่า Tg ที่สูงขึ้นหมายถึงพอลิแล็กติกแอซิดที่ได้จะมีค่าอุณหภูมิที่ต้องใช้ในการเปลี่ยนจากสสารที่มีลักษณะแข็งไปเป็นสสารที่มีลักษณะอ่อนนุ่มสูงขึ้น และมีจุดหลอมเหลวที่สูงขึ้น โดยจะศึกษาด้วยว่าค่า Tg และจุดหลอมเหลวที่ได้จะแปรผันตรงกับปริมาณ DAZ ที่ใช้ในการฉายแสงหรือไม่ ซึ่งจุดนี้จะสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดให้สูงขึ้นได้

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ 1,3-ไดแอซิโด-2-โพรพานอล (DAZ) ได้ และพิสูจน์ทราบโครงสร้างได้ด้วย ^{1}H NMR ทว่าไม่สามารถสรุปผลการทดลองในส่วนอื่นได้ เนื่องจากผู้วิจัยยังไม่ได้ทำการทดลองในขั้นตอนการเชื่อมขวางด้วยแสงอัลตราไวโอเลตและขั้นตอนทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ อันเป็นผลมาจากสถานการณ์โรคระบาด COVID-19

เอกสารอ้างอิง

1. Xiang, Q.; Yiwei, R.; Xingzu, W. New Advances in the Biodegradation of Poly(lactic) Acid. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2017**, *117*, 215-223.
2. สุภารัตน์ ปั้นพุ่มโพธิ, เบญจภรณ์ ประภักดี, อัจฉรา อัศวรุจิกุลชัย, ผศ.ดร.อัจฉราพร ขำโสภา, การย่อยสลายพอลิแลคติกแอซิดโดยกลุ่มจุลินทรีย์ในดินจากหลุมฝังกลบขยะ และตะกอนน้ำเสีย โรงงานปลาทูน่ากระป๋อง, รายงานการประชุมวิชาการและนำเสนอผลการวิจัย ระดับชาติและนานาชาติ ครั้งที่ 6 กลุ่มระดับชาติด้านวิทยาศาสตร์, **2558**, *1*, 569-579.
3. Du, W.; Shao, H.; He, Z.; Tang, C.; Liu, Y.; Shen, T.; Zhu, Y.; Lau W. M.; Hui, D. Cross-Linking Poly(lactic acid) Film Surface by Neutral Hyperthermal Hydrogen Molecule Bombardment. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 10604−10610.
4. Nagarajan, V.; Mohanty, K. A.; Misra, M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) Based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2899−2916.
5. Rahmat, M.; Ghasemi, I.; Karrabi, M.; Azizi, H.; Zandi, M.; Riahinezhad, M. Silane Crosslinking of Poly(lactic acid):The Effect of Simultaneous Hydrolytic Degradation. *Express Polym. Lett.* **2015**, *9(12)*, 1133−1141.
6. Henglein, A. Crosslinking of Polymers in Solution Under the Influence of γ-Radiation. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63(11)*, 1852−1858.
7. Buchmueller, L. K.; Hill, T. B.; Platz, S. M.; Weeks, M. K. RNA-Tethered Phenyl Azide Photocrosslinking via a Short-Lived Indiscriminant Electrophile. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10850-10861.
8. Hu, Y.; Daoud, A. W.; Leung, K. K.; Lin, S. C. Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). *Materials* **2016**, *9*, 1-14.
9. Sen-lin, Y.; Zhi-Hua, W.; Wei, Y.; Ming-Bo, Y. Thermal and Mechanical Properties of Chemical Crosslinked Polylactide (PLA). *Polym. Test.* **2008**, *27(8)*, 957-963.
10. Naotsugu, N.; Ayako K.; Shinichi, K.; Toshiaki, Y.; Hiroshi, M.; Fumio, Y.; Masao, T. Application of Poly(Lactic Acid) Modified by Radiation Crosslinking. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* **2005**, *236*, 611-616.

11. Wangtaveesab, T. Photocrosslinkable chitosan as a scaffold for tissue engineering. Petrochemistry and Polymer Science, Master of Science Thesis, Chulalongkorn University: Bangkok, 2004.

ประวัติผู้วิจัย

นายมงคลกรณ์ ธนากรเจริญวิทย์ เกิดเมื่อวันที่ 20 ตุลาคม พ.ศ. 2540 ที่กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนบุรีรัมย์พิทยาคม จังหวัดบุรีรัมย์ เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 363/9 หมู่ 11 ต.เสม็ด อ.เมืองบุรีรัมย์ จ.บุรีรัมย์ รหัสไปรษณีย์ 31000 อีเมล mongkonkorn.t@gmail.com