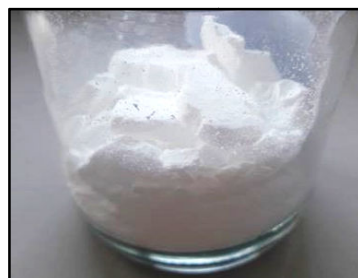


## บทที่ 4 ผลการวิจัย

จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดพอลิแลคติกไคด์บล็อกพอลิบิวทิลีนอะดิเพตเทเรพทาเลต (PLLA-*b*-PBAT) โดยมี L-lactide เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีอัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0wt% โดยมี PBAT โดยทำปฏิกิริยาในอ่างน้ำมันอุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจะได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์ปนอยู่แล้วนำไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปตกตะกอนด้วยเมทานอลเพื่อกำจัดมอนอเมอร์แล้วนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศจากนั้นนำสารที่กรองได้ไปอบเป็นเวลา 12 ชั่วโมงหรือจนสารแห้งที่อุณหภูมิ 45 °C แล้วนำไปชั่งน้ำหนักเก็บสารในขวดปิดฝาให้เรียบร้อยจากนั้นนำผลึกพอลิเมอร์ที่ได้มาทำการศึกษหาปริมาณร้อยละผลผลิต (% Yield) และศึกษาคุณลักษณะทางเคมีของ PLLA-*b*-PBAT การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางวิทยาศาสตร์ซึ่งรายละเอียดและผลจากการวิจัยเป็นดังนี้

### 4.1 ผลการหาปริมาณร้อยละผลผลิต (Yield percent)

จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดพอลิแลคติกไคด์บล็อกพอลิบิวทิลีนอะดิเพตเทเรพธาเลต (PLLA-*b*-PBAT) โดยมี L-lactide เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีอัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3, 100/0.6 และ 100/1.0wt% โดยทำปฏิกิริยาในอ่างน้ำมัน (Oilbath) เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมงแล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องจะได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์ปนอยู่แล้วนำไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปตกตะกอนด้วยเมทานอล เพื่อกำจัดมอนอเมอร์แล้วนำไปกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศจากนั้นนำสารที่กรองได้ใส่ปีกเกอร์ปิดด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์เจาะรูเล็กๆนำไปอบเป็นเวลา 12 ชั่วโมงหรือจนสารแห้งที่อุณหภูมิ 45°C แล้วนำไปชั่งน้ำหนักเก็บสารในขวดปิดฝาให้เรียบร้อย พอลิเมอร์ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ได้แสดงในรูปที่ 4.1



ก. พอลิเมอร์ก่อนอบแห้ง

ข. พอลิเมอร์หลังอบแห้ง

รูปที่ 4.1 ลักษณะของพอลิเมอร์ ก. พอลิเมอร์ก่อนอบแห้ง และ ข. พอลิเมอร์หลังอบแห้ง

จากรูปที่ 4.1 พอลิเมอร์ ที่ผ่านการอบแห้งแล้ว จะนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณร้อยละ ผลผลิต พบว่าน้ำหนักพอลิเมอร์ที่แห้งของการสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนระหว่างL-lactide/PBAT เป็น 100/0.6 wt% ที่เวลา 4 ชั่วโมง น้ำหนักที่ได้คือ 29.35 กรัม เมื่อนำมาคำนวณหาปริมาณร้อยละ ผลผลิตพบว่าผลผลิตที่ได้คือ 97.22% ซึ่งมีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับสภาวะการสังเคราะห์อื่นๆ แสดงวิธี คำนวณได้ดังนี้ และร้อยละผลผลิตของตัวอย่างชนิดต่างๆแสดงดังตารางที่ 4.1

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลผลิต (\%)} &= \frac{\text{น้ำหนักพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้(กรัม)}}{\text{น้ำหนักlactide + PBAT(กรัม)}} \times 100 \\ &= \frac{29.35 \text{ กรัม}}{30.19 \text{ กรัม}} \times 100 \\ &= 97.22\% \end{aligned}$$

ตารางที่ 4.1 ผลการหาร้อยละผลผลิตของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	L-lactide (wt%)	PBAT (wt%)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละผลผลิต
1	100	0.3			92.60
2	100	0.6		4	97.22
3	100	1.0	160		92.30
4	100	0.3			95.05
5	100	0.6		8	96.27
6	100	1.0			93.37

จากการคำนวณหาปริมาณร้อยละผลผลิตเฉลี่ยของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ เวลา 4 ชั่วโมง พบว่ามีปริมาณร้อยละผลผลิตต่ำกว่า พอลิเมอร์อีก 3 ตัวอย่างที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ เป็น 8 ชั่วโมง แต่ที่สภาวะการทดลองทุกๆสภาวะส่งผลให้ร้อยละผลผลิตที่ได้ค่อนข้างสูงใกล้เคียงกัน ซึ่งอธิบายได้ว่าสภาวะการทดลองที่ใช้ในการวิจัยนี้สามารถที่จะสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ได้ค่อนข้าง สมบูรณ์

#### 4.2 ผลการศึกษาหาน้ำหนักโมเลกุล

ในการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC ของ PLLA-*b*-PBAT โดยมี L-lactideเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งมีอัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3, 100/0.6 และ100/1.0wt% ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง ซึ่งผลการวิเคราะห์หา น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC

ตัวอย่าง	L-lactide/PBAT (wt%)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI
1	100/0.3	160	4	7,616	6,415	1.1872
2	100/0.6			17,890	9,319	1.9197
3	100/1.0			16,848	11,053	1.5243
4	100/0.3		8	34,097	21,918	1.5557
5	100/0.6			31,511	18,604	1.6938
6	100/1.0			26,726	13,183	2.0273

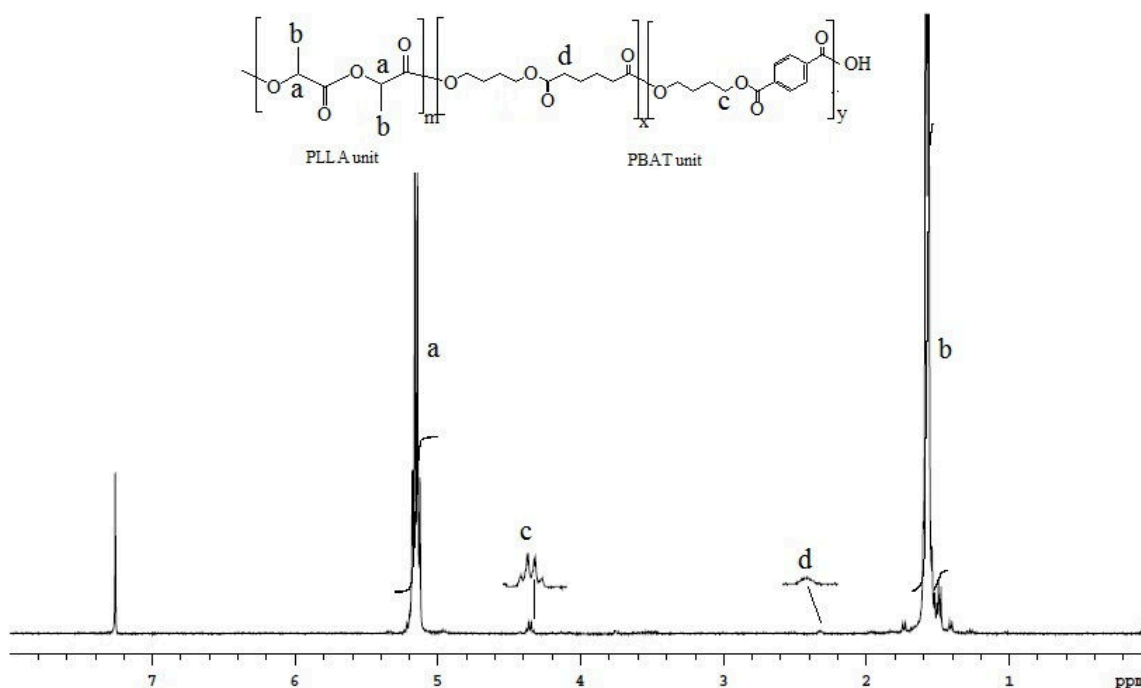
การทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่าในการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3wt% อุณหภูมิ 160°C ใช้เวลา 8 ชั่วโมง ส่งผลให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล (M<sub>w</sub>) สูงที่สุดเป็น 34,097 g/mol เมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์ที่อัตราส่วน L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3wt% ที่เท่ากัน แต่ใช้เวลาเป็น 4 ชั่วโมง พบว่าได้น้ำหนักโมเลกุลต่ำมากเป็น 7,616 g/mol ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่สภาวะดังกล่าวมีการใช้เวลานานเพียงพอมอนอเมอร์ (L-lactide) สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้อย่างเต็มที่ซึ่งเกิด PLLA-*b*-PBAT ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า และที่เวลาการสังเคราะห์เป็น 8 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.6 และ 100/1.0 เมื่อปริมาณ PBAT เพิ่มขึ้นน้ำหนักโมเลกุลจะลดลง เนื่องจาก PBAT ทำหน้าที่เป็นสารตัวเริ่มปฏิกิริยาในการเกิดสายโซ่โมเลกุลของ PLLA ดังนั้นหากปริมาณเพิ่มขึ้นจำนวนโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนโมเลกุลของตัวเริ่มปฏิกิริยา แต่สายโซ่โมเลกุลจะลดต่ำลงเนื่องจากปริมาณมอนอเมอร์ที่เข้าทำปฏิกิริยาการเชื่อมต้อมีจำนวนเฉลี่ยที่ลดลง

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR) ของ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้ตัวอย่างในการทดสอบประมาณ 0.05 mg ละลายใน chloroform-d, CDCl<sub>3</sub> ซึ่ง<sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีในการสังเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT ที่ใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3 อุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 160°C ใช้เวลาสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.2 และ <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ PLLA-*b*-PBAT โดยใช้สภาวะอื่น ๆ จะมีลักษณะสเปกตรัมเหมือนกัน (ไม่แสดงในที่นี้) แตกต่างกันเพียงความเข้มของพีคในตำแหน่ง (a) และ (b) ซึ่งจะบ่งบอกถึงน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA ที่แตกต่างกันในแต่ละตัวอย่างนั่นเอง

จาก <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบพีคที่เคมีคอลชิฟ (δ) 5.09 ppm (a) และ 1.49 ppm (b) ซึ่งหมายถึงการเรโซแนนซ์ของโปรตรอน (-CH) ที่ติดกับหมู่เมทิล (-CH<sub>3</sub>) และโปรตรอนบนหมู่เมทิล (-CH<sub>3</sub>) ในโครงสร้างของ PLLA ที่เคมีคอลชิฟ 4.38-4.46 ppm (c) หมายถึงเมทิลีนโปรตรอน (-CH<sub>2</sub>) ที่ติดกับ dimethyl terephthalate ที่อยู่ในโมเลกุลของ PBAT และที่ตำแหน่ง

2.34 ppm (d) เมทิลีนโปรตรอน (-CH<sub>2</sub>) ในกรดอะดิปิกที่อยู่ในโมเลกุลของ PBAT เช่นกัน ซึ่งแท้จริงแล้วตำแหน่งพีคที่สำคัญของโมเลกุล PBAT ที่ต้องพบคือที่ตำแหน่ง 3.65-3.75 ppm ซึ่งหมายถึงเมทิลีนโปรตรอน ที่อยู่ใน butanediol ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในส่วนปลายของโมเลกุล PBAT แต่จาก <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้นั้น ไม่พบพีคดังกล่าว นั่นแสดงว่าหมู่ไฮดรอกซิลตรงปลายสายโซ่โมเลกุลของ PBAT ได้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นกับหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ที่อยู่ปลายสายโซ่โมเลกุลของ PLLA แล้ว (Ding. 2018 : 41-48) ดังนั้นโครงสร้างโมเลกุลของ PLLA-*b*-PBAT ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยผลของ <sup>1</sup>H-NMR จึงเป็นดังแสดงในรูปที่ 4.3 และเป็นตามการสันนิษฐานไว้



รูปที่ 4.2 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัม ของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ในอัตราส่วน L-lactide/PBAT: 100/0.3 อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 ตำแหน่งพีคที่ค่าเคมีคอลชิฟต่างๆในโครงสร้างของ PLLA-*b*-PBAT (Ding. 2018 : 41-48; Pitchta. 2014 : 288-296)

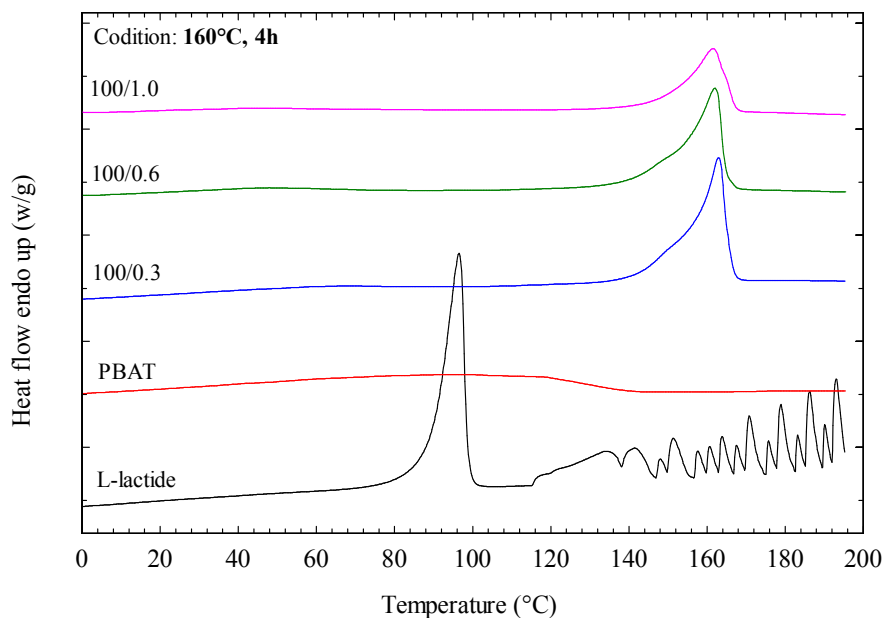
เคมีคอลชิฟ (ppm)	ประเภทโปรตรอน	ชนิดของพอลิเมอร์
5.09 (a)	-CH protons closed -CH <sub>3</sub> group	PLLA
1.49 (b)	protons on methyl group	PLLA
4.38-4.46 (c)	Outer methylene proton	PBAT
2.34 (d)	Outer CH <sub>2</sub> group in adipic acid	PBAT

#### 4.4 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อน

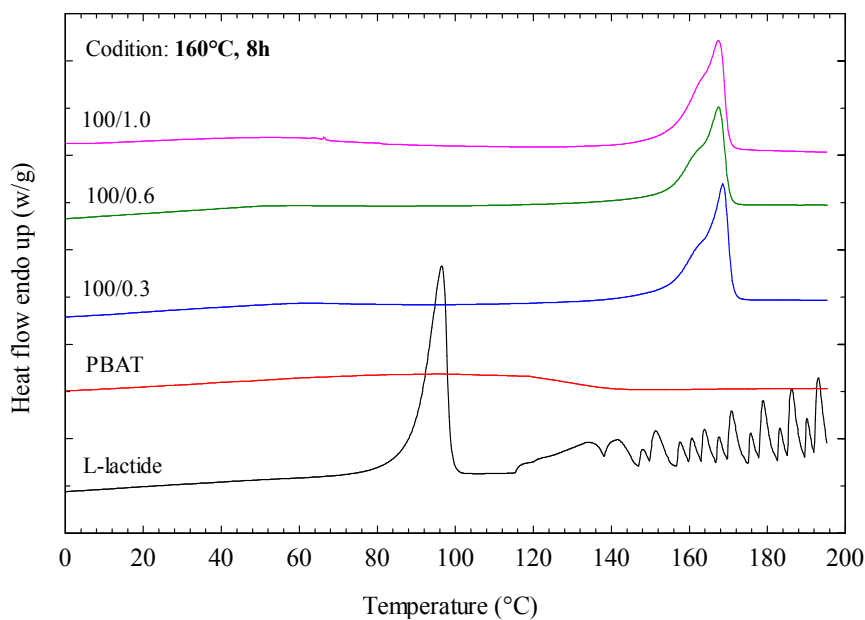
ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ได้ ทำโดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่าง ที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิ ในบรรยากาศที่ถูกควบคุม การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ทำที่อุณหภูมิ -10 ถึง 200°C อัตราเร็วการให้ความร้อนเท่ากับ 10°C/min โดยใช้ตัวอย่างในการทดสอบประมาณ 3 – 5 mg กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ ค่าทางความร้อนต่างๆที่ได้จาก DSC ได้แก่ เอนทาลปีของการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) อุณหภูมิของการหลอมเหลว ( $T_m$ ) และปริมาณผลึกในพอลิเมอร์ (percentage of crystallinity) แสดงในตารางที่ 4.3

จากรูปที่ 4.3-4.4 และตารางที่ 4.4 สามารถเห็นพีคการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์เพียง 1 ตำแหน่งได้อย่างชัดเจน แม้ในโครงสร้างจะมี PBAT เป็นองค์ประกอบแต่โครงสร้างของ PBAT เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน จึงไม่ปรากฏพีคการหลอมเหลว และพบว่า PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ในทุกๆสภาวะ มีจุดหลอมเหลว ( $T_m$ ) ใกล้เคียงกันอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 162-167°C ซึ่งจากการวิจัยก่อนหน้านี้มีการรายงานว่าค่า  $T_m$  ของ PLA อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 160-180 °C (Tsujii, 2005 : 569–597) จากผลการทดลองด้วยเทคนิค DSC ดังกล่าวทำให้สามารถประเมินได้ว่าตัวอย่างพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้จากการวิจัยนี้มีโครงสร้างเป็น PLA เนื่องจากจุดหลอมเหลวที่วิเคราะห์ได้ตรงกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสภาวะในการสังเคราะห์ตัวอย่างทุกชนิดในการวิจัยนี้สามารถเปลี่ยนแอลแล็คไทด์มอนอเมอร์ไปเป็น PLLA ได้ด้วยปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวง ซึ่งผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนนี้ก็สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ที่วิเคราะห์ได้ว่าตัวอย่างมีโครงสร้างของ PLLA เกิดขึ้นและบล็อกอยู่กับ PBAT

และพบว่าปริมาณผลึกของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะร้อยละมีปริมาณผลึกเฉลี่ยแล้วสูงกว่าที่การสังเคราะห์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลคือ การสังเคราะห์ที่ใช้เวลานาน 8 ชั่วโมง จะทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ในทุกๆอัตราส่วนของ L-lactide/PBAT ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าการให้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า จะทำให้สารสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์มากกว่า มีเวลาในการจัดเรียงโมเลกุลได้ดีกว่า ซึ่งการที่พอลิเมอร์มีปริมาณผลึก และน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่า ก็จะมีคุณสมบัติเชิงกลที่สูงกว่า เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานมากกว่านั่นเอง



รูปที่ 4.3 กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC ของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 กราฟการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ได้จาก DSC ของ PLLA-*b*-PBAT ที่สังเคราะห์โดยใช้ อัตราส่วนระหว่าง L-lactide/PBAT ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

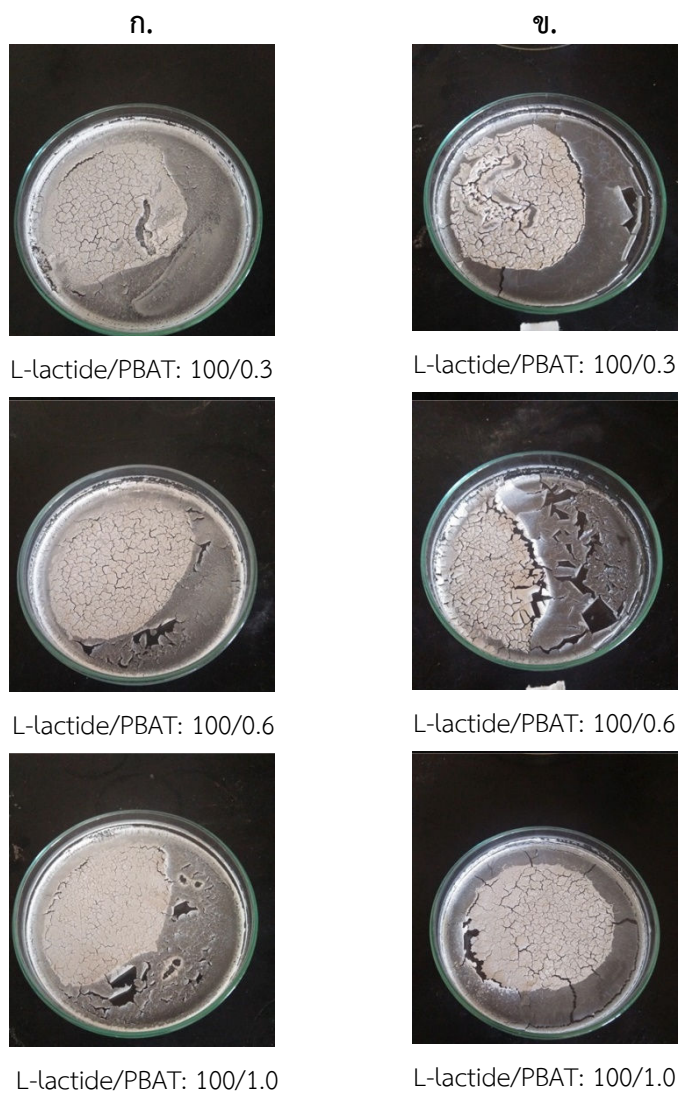
ตารางที่ 4.4 ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วย DSC ของ PLA-*b*-PBAT

ตัวอย่าง L-lactide/PBAT (wt%)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	Yield (%)	Crystallinity (%)
100/0.3	160	4	74.01	162.9	92.60	79.58
100/0.6			64.55	162	97.22	69.41
100/1.0			41.91	161.65	92.30	44.09
100/0.3		8	65.93	168.61	95.05	70.89
100/0.6			56.42	167.47	96.27	60.67
100/1.0			65.86	167.38	93.37	70.82
PBAT	-	-	93.28	95.55	-	-
Lactide	-	-	91.85	96.45	-	-

#### 4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT โดยการเทฟิล์ม

ในการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT โดยการเทฟิล์ม ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ลักษณะการขึ้นรูปของตัวอย่าง ในการทดสอบทำโดยนำ PLLA-*b*-PBAT ประมาณ 5 กรัม ไปละลายด้วยคลอโรฟอร์ม 50 ml เทสารละลายของตัวอย่างลงในจานเพาะเชื้อ ที่ให้สารละลายคลอโรฟอร์มระเหยจนหมด ผลของการทำแผ่นฟิล์มของตัวอย่างทุกชนิดแสดงดังรูปที่ 4.5

จากการทดสอบวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT ที่ทำการเทฟิล์มและทิ้งให้สารละลายคลอโรฟอร์มระเหยจนหมด ซึ่งผลการทดสอบการขึ้นรูปทางกายภาพแสดงดังรูปที่ 4.4 ซึ่งพบว่าในช่วงสังเคราะห์ที่เวลา 8 ชั่วโมงของอัตราส่วนของ L-lactide/PBAT เป็น 100/0.3 wt% และ 100/0.6 wt% ลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มมากที่สุด แต่ยังคงมีความเปราะจึงไม่สามารถนำไปทดสอบคุณสมบัติเชิงกลได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลคือที่สภาวะดังกล่าว ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด ซึ่งการที่น้ำหนักโมเลกุลสูงจะส่งผลต่อการเกี่ยวพันกันของโมเลกุลพอลิเมอร์ได้มาก ซึ่งจะทำให้เกิดลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มได้ แต่ทั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการวิจัยนี้ก็ยังคงค่อนข้างต่ำมาก จึงไม่สามารถเกิดแผ่นฟิล์มขึ้นได้ ซึ่งต้องมีการวิจัยต่อยอด เพื่อให้ได้ PLLA-*b*-PBAT ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น จึงจะสามารถนำไปทดสอบคุณสมบัติเชิงกลได้ และสามารถประยุกต์ใช้งานได้ในอนาคต



รูปที่ 4.5 ลักษณะทางกายภาพของ PLLA-*b*-PBAT หลังจากผ่านกระบวนการเทฟิล์ม ก. PLLA-*b*-PBAT ที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ 4 ชั่วโมง ข. PLLA-*b*-PBAT ที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ 8 ชั่วโมง อุณหภูมิ 160°C