



การสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนเนตจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และความเป็นไปได้
ในการปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิแล็กติกแอซิด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนตจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และความเป็นไปได้
ในการปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลกติกแอซิด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

SYNTHESIS OF COPOLYCARBONATE FROM CO₂ AND PROBABILITY
TO IMPROVE IMPACT PROPERTIES OF POLY (LACTIC ACID)



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2017

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ การสังเคราะห์โพลีคาร์บอนเนตจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
และความเป็นไปได้ในการปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทก
ของพอลิแล็กติกแอซิด

โดย ธราเทพ ชัยสกุล

สาขาวิชา วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา
มหาบัณฑิต

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. อนุรักษ์จน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(รองศาสตราจารย์ ดร. กัลยาณี สิริสิงห)

58402213 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : คาร์บอนไดออกไซด์, ความเหนียว, พอลิแลคติกแอซิด, โคพอลิคาร์บอนเนต, พอลิবিพท์
ลีนอะดิเพท

นาย ธรเทพ ชื่นสกุล: การสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนเนตจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ
ความเป็นไปได้ในการปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด อาจารย์ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

งานวิจัยนี้ทำการศึกษากการเตรียมโคพอลิคาร์บอนเนตที่ได้จาก CO_2 และ 1, 2-butylene oxide โดยใช้ ZnGa เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาผลของเวลา, อุณหภูมิ และความดันที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของโคพอลิเมอร์ และทำการสังเคราะห์ poly(butylene adipate) (PBA) จาก 1, 4-Butanediol และ Adipic acid โดยใช้ $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นำ PBC และ PBA มาทำการเติม MDI และทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค NMR และ FTIR, ศึกษาหน้าหนักโมเลกุลและค่าการกระจายตัวของหน้าหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC และศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนโดยเทคนิค TGA จากผลการทดสอบพบว่าโคพอลิคาร์บอนเนตที่สังเคราะห์ได้คือ poly (butylene carbonate) (PBC) ซึ่งยืนยันจากผล NMR และ FTIR จะพบว่าการสังเคราะห์ PBC ที่ 95 °C, 70 bar, และ 52 h ให้ร้อยละผลได้สูงสุดเป็น 52.21% พบว่า PBC ที่สังเคราะห์ได้มีค่า T_g ที่ต่ำ และสามารถยืนยันโครงสร้างของ PBA ได้ด้วย NMR และ FTIR พบว่า PBA มีค่า T_g สูง ทำการนำ PBA และ PBC เชื่อมต่อสายโซ่ด้วย MDI พบว่าจากผล NMR และ FTIR ยืนยันโครงสร้างของ poly(butylene carbonate)-co-poly(butylene adipate) (PBCA) ได้ ซึ่ง PBCA ที่สังเคราะห์ได้มี M_n เท่ากับ 32,104 Da และมีค่า PDI 2.20 และ T_g ของ PBCA มีค่ามากกว่า PBC ศึกษาพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA (90/10 และ 80/20 w/w) ภายในเครื่องผสมแบบปิด ในระบบที่มีการเติมและไม่เติมรีแอกทีฟเอเจนต์ชนิด perkadox-14s พบว่าค่าทอร์คของ PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่เติม Perkadox จะมีค่าลดลงในทุกอัตราส่วนการผสม ซึ่งพบว่าการเติม Perkadox ช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้แสดงดังภาพ SEM โดยค่าElongation at break ของPLA/PBC/Per และ PLA/PBCA/Per จะแสดงค่ามากที่สุดซึ่งมีค่าเป็น 21.0 และ 29.6 เท่า เมื่อเทียบกับ PLA และมีค่า Impact strength ของ PLA/PBC และ PLA/PBCA มีค่าเพิ่มขึ้นมากที่สุด 2.3 และ 4.1 เท่าเทียบกับ PLA

58402213 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Carbon dioxide, Toughness, Poly (lactic acid), Copolycarbonate

MR. THARATHEP CHUNSAKUL : SYNTHESIS OF COPOLYCARBONATE FROM CO₂ AND PROBABILITY TO IMPROVE IMPACT PROPERTIES OF POLY (LACTIC ACID) THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR SUPAKIJ SUTRIRUENGWONG, Ph.D.

This work aimed to study the preparation of copolycarbonate based on carbon dioxide (CO₂) and 1, 2-butylene oxide using zinc glutarate (ZnGA) as a catalyst. The effect of reaction time, temperature, and pressure on the yield of copolycarbonate were investigated. Poly (butylene adipate) (PBA) was synthesized from 1,4-butanediol and adipic acid using Ti(OBu)₄ as a catalyst. Copolymer between PBC and PBA, called PBCA, was prepared using MDI as chain extender via melt-mixing and their chemical structure was then confirmed using NMR and FTIR. The molecular weight and distribution of PBCA were determined by GPC. The thermal stability was measured by TGA. The NMR and FTIR results confirmed that the synthesized copolycarbonate was poly (butylene carbonate) (PBC). Whereas the synthesized PBA showed a higher T_d than PBC. The NMR and FTIR results confirmed that the copolymer between PBA and PBC linked by MDI was poly(butylene carbonate)-co-poly(butylene adipate) (PBCA). T_d of PBCA was higher than PBC. The PBC and PBCA (10 and 20 wt%) were added into PLA with and without a peroxide and melt-blended using an internal mixer at 190 °C and 60 rpm. The effect of PBC and PBCA contents on mechanical properties of PLA were investigated. The torque value of reactive PLA/PBC and PLA/PBCA was decreased compared to non-reactive blend. SEM micrographs showed that the compatibility between PLA and PBC or PBCA was improved when peroxide was added. The elongation at break of reactive PLA/PBC and PLA/PBCA showed the most increased by 21.0 and 29.6 times, respectively, compared to neat PLA. The impact strength of non-reactive PLA/PBC and PLA/PBCA showed the most increased by 2.3 and 4.1 times, respectively, compared to neat PLA.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษา และ รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่คอยให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย ชี้แนะแนวทางในการวิเคราะห์ผลการทดลองตลอดจนการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เพื่อให้ความถูกต้องอย่างละเอียด

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ และ รศ.ดร.กัลยาณี สิริสิงห ที่ให้ข้อเสนอแนะและสละเวลาในการสอบวิทยานิพนธ์ นอกจากนี้ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่าน ที่คอยสั่งสอน ให้ความรู้แก่ข้าพเจ้าทั้งตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน จึงขอขอบพระคุณทุกท่านไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับการให้ความอนุเคราะห์ทุนในการทำวิจัย สถานที่ในการดำเนินงาน รวมถึงเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ

ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ สำหรับการอำนวยความสะดวกในด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อน พี่ และน้องปริญญาโท ที่คอยให้การช่วยเหลือและให้คำปรึกษาจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงกำลังใจที่มีให้ตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การอบรมสั่งสอนและให้การเลี้ยงดู รวมถึงเป็นกำลังใจและให้คำปรึกษาทำให้สามารถแก้ปัญหาและผ่านอุปสรรคต่างๆ จนกระทั่งงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ธราเทพ ชัยสกุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง	ฅ
สารบัญภาพ	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	4
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ	8
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	9
2.1 โพลีคาร์บอเนต (Copolycarbonate).....	9
2.2 โพลีแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid); PLA).....	12
2.3 โพลีเมอร์เบลนด์ (Polymer Blend)	15
2.4 ข้อมูลความปลอดภัยสารเคมี (Material safety data).....	16
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	29
3.1 วัสดุดิบ และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	29
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	30

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ และวิธีการทดสอบ	31
3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย	36
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	42
4.1 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์กลูตาเรต (ZnGA) ที่สังเคราะห์ได้	42
4.1.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์กลูตาเรต (ZnGA) ที่ได้ด้วยเทคนิค Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR).....	43
4.1.2 ผลการศึกษาโครงร่างผลึกของสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์กลูตาเรต (ZnGA) ที่ได้ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction Analysis (XRD)	46
4.1.3 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA).....	47
4.2 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนต (poly (butylene carbonate)) หรือ PBC ที่สังเคราะห์ได้.....	47
4.2.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของพารามิเตอร์ต่างๆในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ (%yield) ของ PBC	49
4.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR	54
4.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR.....	55
2) ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBC ด้วย ¹³ C-NMR	57
4.2.3 ผลการการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC	58
4.2.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA	59
4.2.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC.....	61
4.3 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิบิวทีลีนอะดิเพต (Polybutylene adipate) หรือ PBA ที่สังเคราะห์ได้	62
4.3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR	63

4.3.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR.....	65
4.3.3 ผลการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC	66
4.3.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA	67
4.4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC	68
4.4 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	69
4.4.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR.....	71
4.4.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR.....	73
4.4.3 ผลการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC.....	76
4.4.4 ผลการศึกษาค่าความเป็นกรด (Acid Value; A.V.)	77
4.4.5 ผลการศึกษอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA.....	78
4.4.6 ผลการศึกษสมบัติทางความร้อนของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC.....	79
4.5 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้.....	80
4.5.1 ผลการศึกษสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม	80
4.5.2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสม.....	82
4.5.3 ผลการทดสอบสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC	87
4.5.4 ผลการศึกษอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA.....	88
4.5.5 ผลการศึกษาลักษณะผิวหน้าของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ด้วยเทคนิค SEM.....	89

4.6 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และพอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตโคพอลิบิวทีลีนอะดิเพท (PBCA) ที่มีการเติม และไม่เติมเปอร์ออกไซด์ (Peroxide).....	93
4.6.1 ผลการศึกษาสมบัติการไหลของของพอลิเมอร์ผสม	93
4.6.2 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ด้วยเทคนิค SEM.....	95
4.6.3 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบการดึงยืดของพอลิเมอร์ผสม.....	99
4.6.4 ผลการทดสอบสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA	104
4.6.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA.....	106
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	110
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	110
5.2 ข้อเสนอแนะ	111
ภาคผนวก	113
ภาคผนวก ก	114
ภาคผนวก ข	119
ภาคผนวก ค	122
รายการอ้างอิง	133
ประวัติผู้เขียน	136

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิดเกรดต่างๆ (NatureWorks) [12-14]..... 14

ตารางที่ 2.2 แสดงการเตรียม ZnGA จาก ชนิดของ Zinc ที่แตกต่างกัน กับ Glutaric Acid ที่แตกต่างกัน [1]21

ตารางที่ 2.3 แสดงกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของ CO₂ และ Propylene Oxide (PO) โดยใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มาจากสารตั้งต้นแตกต่างกัน [1]21

ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC [6].....23

ตารางที่ 2.5 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของ PLA,PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 [4] 26

ตารางที่ 2.6 แสดงผลการศึกษาด้วยเทคนิค GPC และสมบัติทางความร้อนของ PBAT, PBS และ PBA ที่สังเคราะห์ได้.....28

ตารางที่ 4.1 แสดงพิกัดสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ GA 44

ตารางที่ 4.2 แสดงพิกัดสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ ZnGA45

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO₂ และ 1, 2-butylene oxide.....50

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของความดันในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO₂ และ 1, 2-butylene oxide51

ตารางที่ 4.5 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO₂ และ 1, 2-butylene oxide53

ตารางที่ 4.6 แสดงผลของการเพิ่มขนาดในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO₂ และ 1, 2-butylene oxide54

ตารางที่ 4.7 แสดงพิกัดสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ PBC55

ตารางที่ 4.8 แสดงพิกัดสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ PBA64

ตารางที่ 4.9 แสดงพิกัดสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ PBCA.....73

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าความเป็นกรดของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสามชนิด..... 77

ตารางที่ 4.11 แสดงเสถียรภาพทางความร้อนของ PBC, PBA และ PBCA ที่สังเคราะห์ได้.....78

ตารางที่ 4.12 แสดงผลของการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสม
 ต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....86

ตารางที่ 4.13 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ของพอลิเมอร์ผสม
 PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....89

ตารางที่ 4.14 แสดงผลของการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA
 ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s..... 103

ตารางที่ 4.15 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA
 ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s..... 106

ตารางที่ 4.16 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ
 PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s 108

ตารางที่ 4.17 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ PBC, PBA
 และ PBCA และอิทธิพลของ Perkadox-14s ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อน 109



สารบัญภาพ

ภาพที่ 1.1 (A) การเกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับอีพอกไซด์ (B) การสังเคราะห์พอลิคาร์บอเนตจากบิสฟีนอลเอ [2]	2
ภาพที่ 1.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Poly (propylene carbonate) จาก CO ₂ [1].....	4
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทั่วไปของพอลิแอลคิลีนคาร์บอเนต [8].....	9
ภาพที่ 2.2 ตำแหน่งการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ และการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์โดย	10
ภาพที่ 2.3 Regio isomers ของ poly (propylene oxide) [8].....	10
ภาพที่ 2.4 Stereo isomer ของ poly(propylene oxide) [8].....	11
ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Zinc Glutarate กับ	11
ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาระหว่างอีพอกไซด์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	12
ภาพที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และอีพอกไซด์โดยมีMetal complex เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [2].....	12
ภาพที่ 2.8 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ PLA [5].....	13
ภาพที่ 2.9 DSC thermogram ของ PLA/PPC [20].....	22
ภาพที่ 2.10 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PLA/PPC [20].....	22
ภาพที่ 2.11 สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC (a) 95/5, (b) 90/10, (c) 80/20, และ (d) 70/30 [6].....	24
ภาพที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress และ %Strain (Stress-strain curve) ของ PLA, PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 [4].....	25
ภาพที่ 2.13 ลักษณะทางสันฐานวิทยาของรอยแตกหักของชิ้นงาน ก).PLA, ข).PLA/PBC และ ค).PLA/PBC/Per14 จากการทดสอบ Tensile [4].....	26
ภาพที่ 2.14 ลักษณะทางสันฐานวิทยาของรอยแตกหักของชิ้นงาน ก).PLA, ข).PLA/PBC และ ค).PLA/PBC/Per14 จากการทดสอบแรงกระแทก [4].....	26
ภาพที่ 2.15 FTIR สเปกตรัมของ PBS, PBAT และ PBA.....	27
ภาพที่ 2.16 ¹ H NMR ของ PBA ที่สังเคราะห์ได้.....	28

ภาพที่ 3.1 แสดงเครื่อง High pressure Reactor จากบริษัท Amar.....	30
ภาพที่ 3.2 แสดงเครื่อง Fourier transform infrared Spectrophotometer	31
ภาพที่ 3.3 เครื่อง NMR ที่ภาควิชาเคมีเป็นเครื่องยี่ห้อ Varian ความถี่ 400 MHz	32
ภาพที่ 3.4 แสดงเครื่อง Gel permeation Chromatography.....	33
ภาพที่ 3.5 แสดงเครื่อง Universal testing machine	34
ภาพที่ 3.6 แสดงลักษณะเครื่องแก้วที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA.....	36
ภาพที่ 3.7 แสดงลักษณะเครื่องแก้วที่ใช้ในการสังเคราะห์ PBA ในกระบวนการ esterification.....	38
ภาพที่ 3.8 แสดงลักษณะเครื่องแก้วที่ใช้ในการสังเคราะห์ PBA ในกระบวนการ condensation....	39
ภาพที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA ที่ได้จากการสังเคราะห์.....	42
ภาพที่ 4.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Zinc Glutarate จาก Zinc Oxide และ Glutaric acid	43
ภาพที่ 4.3 FTIR สเปกตรัมของ GA และ ZnGA	44
ภาพที่ 4.4 แสดงโครงสร้างทางเคมีของกลูตาริกแอซิด (Glutaric acid; GA) [16].....	45
ภาพที่ 4.5 แสดงโครงสร้างทางเคมีของซิงค์กลูตาเรต (Zinc Glutarate; ZnGA)	45
ภาพที่ 4.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ของ ZnO และ ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA ที่สังเคราะห์ได้	46
ภาพที่ 4.7 แสดง thermogram ของสารตั้งต้น GA และ ZnGA ด้วยเทคนิค TGA	47
ภาพที่ 4.8 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ poly (butylene carbonate) จาก 1, 2-butylene oxide และ CO ₂ ใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
ภาพที่ 4.9 แสดงลักษณะทางกายภาพของโคพอลิคาร์บอนเนตที่ได้จากการสังเคราะห์.....	48
ภาพที่ 4.10 โครงสร้างทางเคมีของ Poly (butylene carbonate) หรือ PBC จาก 1, 2-butylene oxide กับ CO ₂ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA.....	49
ภาพที่ 4.11 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิบิวทีลีนคาร์บอนเนตจาก 1, 2-butylene oxide และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA [26]	49
ภาพที่ 4.12 FTIR สเปกตรัมของ PBC ที่สังเคราะห์ได้	54

ภาพที่ 4.13 กราฟ ¹ H-NMR ของ Poly (butylene carbonate) หรือ PBC.....	56
ภาพที่ 4.14 กราฟ ¹³ C-NMR ของ Poly(butylene carbonate) หรือ (PBC)	57
ภาพที่ 4.15 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC.....	58
ภาพที่ 4.16 แสดง thermogram ของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA.....	59
ภาพที่ 4.17 แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวของ PBC แบบ Unzipping degradation	60
ภาพที่ 4.18 แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวของ PBC แบบ Random chain scission.....	61
ภาพที่ 4.19 แสดง DSC thermogram ของ PBC ที่สังเคราะห์ได้	62
ภาพที่ 4.20 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิบีวทีลีนอะดิเพทจาก 1, 4-butanediol และ Adipic acid และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Titanium (IV) butoxide (Ti(OBu) ₄).....	63
ภาพที่ 4.21 แสดงลักษณะทางกายภาพของ PBA ที่ได้จากการสังเคราะห์.....	63
ภาพที่ 4.22 FTIR สเปกตรัมของ PBA ที่สังเคราะห์ได้	64
ภาพที่ 4.23 กราฟ ¹ H-NMR ของ Poly(butylene adipate) หรือ PBA	65
ภาพที่ 4.24 กราฟ ¹³ C-NMR ของ Poly(butylene adipate) หรือ PBA.....	66
ภาพที่ 4.25 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC.....	67
ภาพที่ 4.26 แสดง thermogram ของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA.....	68
ภาพที่ 4.27 แสดง DSC thermogram ของ PBA ที่สังเคราะห์ได้	69
ภาพที่ 4.28 แสดงลักษณะทางกายภาพของ PBCA ที่ได้.....	70
ภาพที่ 4.29 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการของพอลิเมอร์ผสม (PBCA) ระหว่างพอลิบีวทีลีนคาร์บอนเนต และพอลิบีวทีลีนอะดิเพท โดยใช้ Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) เป็น chain extender.....	70
ภาพที่ 4.30 FTIR สเปกตรัมของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้.....	72
ภาพที่ 4.31 กราฟ ¹ H-NMR ของ Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate) หรือ PBCA.....	74

ภาพที่ 4.32 กราฟ $^{13}\text{C-NMR}$ ของ Poly (butylene carbonate)-co- Poly (butylene adipate) หรือ PBCA.....	76
ภาพที่ 4.33 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC.....	77
ภาพที่ 4.34 แสดง thermogram ของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA	79
ภาพที่ 4.35 แสดง DSC thermogram ของ PBC, PBA และ PBCA ที่สังเคราะห์ได้	80
ภาพที่ 4.36 แสดงกราฟทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	81
ภาพที่ 4.37 แสดงแผนภูมิค่าทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง Internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	82
ภาพที่ 4.38 แสดงกราฟ stress-Strain ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	83
ภาพที่ 4.39 แผนภูมิแสดงค่า young's Modulus ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	83
ภาพที่ 4.40 แผนภูมิแสดงค่า tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	84
ภาพที่ 4.41 แผนภูมิแสดงค่า elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	84
ภาพที่ 4.42 แผนภูมิแสดงค่า toughness ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	85
ภาพที่ 4.43 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	87
ภาพที่ 4.44 แสดง thermogram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s	88
ภาพที่ 4.45 แสดงสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC (a).PLA100, (b).PLA/Per0.001, (c).PLA90PBC10, (d).PLA90/PBC10/Per0.001, (e).PLA80/PBC20 และ (f).PLA80/PBC20/Per0.001 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า	91

ภาพที่ 4.46 แผนภูมิแสดงขนาดของอนุภาคของ PBC ที่กระจายตัวอยู่ในเมตริกของ PLA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ ทั้งในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	92
ภาพที่ 4.47 แสดงกราฟทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง Internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่อัตราการเติม PBCA เป็น 0, 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่มีการเติม และไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	94
ภาพที่ 4.48 แสดงแผนภูมิกำลังทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง Internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	95
ภาพที่ 4.49 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA (a).PLA100, (b).PLA/Per0.001, (c).PLA90/PBCA10, (d).PLA90/PBCA10/Per0.001, (e).PLA80/PBCA20 และ (f).PLA80/PBCA20/Per0.001 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า.....	97
ภาพที่ 4.50 แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ PBCA ในเมตริกของ PLA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ ที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	98
ภาพที่ 4.51 แสดงกราฟ Stress-Strain ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	99
ภาพที่ 4.52 แสดงแผนภูมิกำลัง Young's Modulus ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	100
ภาพที่ 4.53 แสดงแผนภูมิกำลัง Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	100
ภาพที่ 4.54 แสดงแผนภูมิกำลัง Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	101
ภาพที่ 4.55 แสดงแผนภูมิกำลัง Toughness ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	101
ภาพที่ 4.56 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s.....	105
ภาพที่ 4.57 แสดง thermogram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s.....	107

ภาพที่ 4.58 แสดง thermogram ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ PBC, PBA และ PBCA และอิทธิพล
ของ Perkadox-14s ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อน..... 108

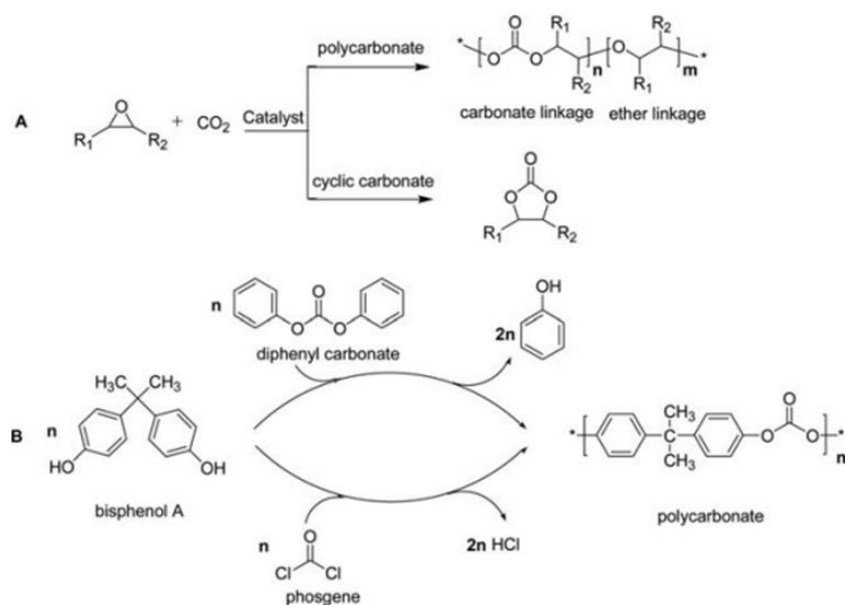


บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จัดว่าเป็นต้นเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของภูมิอากาศ โดยพบว่าในระยะเวลาหนึ่งปีมีปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 2.4 หมื่นล้านตันที่มาจากกิจกรรมของมนุษย์ โดย 2.2 หมื่นล้านตันมาจากการเผาเชื้อเพลิงฟอสซิล แม้ว่าบางส่วนจะถูกใช้โดยพืช, ดิน และในมหาสมุทรแต่ยังเหลือในบรรยากาศสูงถึง 9,000 ล้านตัน ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นทุกปี[1] จึงมีการร่วมมือกันในหลายประเทศเพื่อลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ เช่นลดการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon mitigation) การนำไปเก็บไว้ในมหาสมุทร (Sequestration) การนำกลับไปทำน้ำมันที่หมดแล้วหรือชั้นถ่านหิน การดูดซับโดยใช้กระบวนการทางกายภาพและเคมี ยังมีอีกวิธีหนึ่งที่เป็นไปได้และทำหายคือการนำคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศมาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในอุตสาหกรรม (Carbon source) เช่น อุตสาหกรรมอาหาร และอุตสาหกรรมเคมี [1] อย่างไรก็ตามการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ในอุตสาหกรรมเคมีมีความท้าทายอย่างมาก เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาดำจึงต้องนำไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง อาทิเช่น ก๊าซไฮโดรเจน เพื่อใช้ในการผลิตเมทานอล (Methanol) หรือกรดฟอร์มิก (Formic acid), หมู่อีพอกไซด์ (Epoxide group) เพื่อใช้ในการผลิตไซคลิกคาร์บอเนต (Cyclic carbonate) หรือพอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate) [2] ดังภาพที่ 1.1 (A) พอลิคาร์บอเนตเป็นพลาสติกที่จัดอยู่ในพวกเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics) ประเภทอสัณฐาน (Amorphous) ที่มีความโปร่งใสสูง และจุดเด่นอีกข้อหนึ่งของพอลิคาร์บอเนต คือ สามารถทนต่อแรงกระแทกได้ดี ทนต่อความร้อนได้สูง และสามารถนำกลับมาทำการขึ้นรูปใหม่ได้อีกจึงเป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลายในงานวิศวกรรมต่างๆ เช่น อุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้า อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมอาหาร เป็นต้น [3] พอลิคาร์บอเนตเป็นเทอร์โมพลาสติกเชิงวิศวกรรมผลิตจากการรวมตัวของเกลือไฮเดียมของบิสฟีนอล เอ (Bisphenol A) และฟอสจีน (Phosgene)



ภาพที่ 1.1 (A) การเกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับอีพอกไซด์ (B) การสังเคราะห์พอลิคาร์บอเนตจากบิสฟีนอลเอ [2]

กรณีที่ใช้สารตั้งต้นที่บริสุทธิ์มาก จะได้พอลิเมอร์ใสเหมือนน้ำ แต่ถ้าใช้สารตั้งต้นบริสุทธิ์น้อยลง จะได้พอลิเมอร์สีออกเหลืองๆ พอลิคาร์บอเนตไม่ค่อยละลายในตัวทำละลายทั่วไป แม้จะมีโครงสร้างใกล้เคียงกันก็ตามก็จะละลายได้เฉพาะอิมัลชันเท่านั้นจึงจะสามารถแยกส่วนที่เป็นผลึกออกมาได้ แต่อย่างไรก็ดี สามารถละลายได้ในคลอโรฟอร์ม (Chloroform) และส่วนพวกอะซิโตน (Acetone), เบนซีน (Benzene), คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (Carbontetrachloride) จะทำให้พอลิคาร์บอเนตพองตัว (Swell) แต่ไม่ถึงกับละลาย (Insoluble) [3]

โดยทั่วไปพอลิคาร์บอเนตสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างบิสฟีนอลเอกับฟอสจีน หรือไดฟีนิลคาร์บอเนต (Diphenyl carbonate) ดังภาพที่ 1(B) สารตั้งต้นดังกล่าวได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งเป็นทรัพยากรที่ใช้เวลานานในการเกิดขึ้นใหม่จึงมีแนวคิดที่จะสังเคราะห์อะลิฟาติก พอลิคาร์บอเนตจากวัสดุชีวภาพ (Bio-based material) ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับอีพอกไซด์ เช่น เอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide), โพรพิลีนออกไซด์ (Propylene oxide), ไฮโซบิวทิลีนออกไซด์ (isobutylene oxide), ไสโคลเฮกซีนออกไซด์ (cycloheptene oxide), ไสโคลเพนทีนออกไซด์ (cyclopentene oxide) และไซโคลเฮกซีนออกไซด์ (cyclohexene oxide) เป็นต้น [1] โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ แสดงดังภาพที่ 2 มีงานวิจัยของคูนองง์ และคณะ [4] ที่ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิบิวทิลีนคาร์บอเนตด้วย 1,2-Butylene oxide และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) โดยมีซิงค์กลูตาเรต (Zinc glutarate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า

สามารถสังเคราะห์พอลิคาร์บอเนตได้ในสภาวะอุณหภูมิ 95 °C ที่ความดัน 60 บาร์ และระยะเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง แต่ร้อยละผลได้ต่ำ (%Yield \approx 10%) และน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ยังไม่สูงมากนัก โคพอลิคาร์บอเนต หรือ พอลิบิวทิลีนคาร์บอเนต (Poly (butylene carbonate), PBC) ที่ได้เป็นพอลิเมอร์ อสังฐาน มีลักษณะเหนียวใส และสามารถไหลที่อุณหภูมิห้อง [4] ทำให้มีความยุ่งยากในการนำไปใช้งาน นอกจากนี้จากการสืบค้นยังไม่พบรายงานการสังเคราะห์ PBC โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือวิธีการอื่น จึงนำไปสู่แนวคิดในการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ และน้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิ, ความดัน, เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และการนำ PBC ที่ได้มาทำโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) กับกรดอะดิพิค (Adipic acid) โคพอลิเมอร์แบบบล็อกที่ได้ พอลิบิวทิลีนคาร์บอเนตโคพอลิบิวทิลีนอะดิเพท (Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate), PBCA) มีความน่าจะเป็นที่จะได้พอลิเมอร์ใหม่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi crystalline) ที่สามารถนำไปใช้งานแบบเทอร์โมพลาสติกได้ง่ายขึ้น

พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid), PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable) และเข้ากับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต (Biocompatibility) ซึ่งจะได้มาจากแหล่งวัตถุดิบที่สามารถผลิตขึ้นใหม่อย่างรวดเร็ว มีการนำไปใช้งานอย่างหลากหลายในด้านบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลที่ดี และง่ายต่อการขึ้นรูปอย่างไรก็ตาม PLA ยังมีข้อด้อยในเรื่องของความเปราะ มีความสามารถในการดัดงอที่ต่ำ [5] และทนแรงกระแทกได้ต่ำ จึงทำการปรับปรุงให้ PLA มีความยืดหยุ่น และทนต่อแรงกระแทกเพิ่มมากขึ้น โดยการนำไปผสมกับโคพอลิคาร์บอเนต ซึ่งเป็นโคพอลิคาร์บอเนตที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ มีความยืดหยุ่นมาก และทนแรงกระแทกได้ดี [6] และจากงานวิจัยของ Xuemei Wang [6] พบว่าการผสมพอลิบิวทิลีนคาร์บอเนตกับพอลิแลคติกแอซิด ช่วยเพิ่มระยะการยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) และค่าความสามารถในการทนแรงกระแทก (Impact strength) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนคาร์บอเนตโคพอลิบิวทิลีนอะดิเพท (Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate), PBCA) กับ พอลิแลคติกแอซิด



ภาพที่ 1.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Poly (propylene carbonate) จาก CO₂ [1]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
- 2) เพื่อศึกษาความน่าจะเป็นในเตรียมโคพอลิเมอร์ระหว่างโคพอลิคาร์บอนเนต และพอลิบิวทีลีนอะดิแพท
- 3) เพื่อปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิแล็กติกแอซิด

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1) เม็ดพลาสติกที่ใช้ในงานวิจัยคือ PLA เกรด 4043D จากบริษัท Nature Works LLC
- 2) สังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนเนตจากคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1, 2-butylene oxide
- 3) สังเคราะห์พอลิบิวทีลีนอะดิแพทจาก 1, 4-butane diol และ adipic acid
- 4) เตรียมโคพอลิเมอร์ระหว่างโคพอลิคาร์บอนเนตและพอลิบิวทีลีนอะดิแพทโดยใช้ MDI
- 5) การผสมโคพอลิคาร์บอนเนต และโคพอลิเมอร์ที่ได้กับ PLA โดยเครื่องผสมแบบปิด อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโคพอลิคาร์บอนเนต และโคพอลิเมอร์เป็น 0-20 wt%

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1) ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 2) ออกแบบวิธีและการวางแผนการวิจัย
- 3) ดำเนินการวิจัย

ตอนที่ 1 ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide; ZnO) และกลูตาริกแอซิด (Glutaric acid; GA)

- โดยนำ Glutaric acid ที่อบแล้วใส่ลงในปิกเกอร์ที่มี Toluene หลังจากนั้นเติม ZnO ลงในสารผสม Glutaric acid และ Toluene และทำการกวนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมต่อเข้ากับ Rotary evaporator ทำปฏิกิริยาต่อเป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง

- เมื่อครบ 4 ชั่วโมงปล่อยให้สารเย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการกรองและล้างตะกอนด้วย Acetone 2-3 ครั้งจะได้ Zinc Glutarate (ZnGA) นำ ZnGA ที่ได้อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 2 วัน

- พิสูจน์เอกลักษณ์ ดังนี้

-ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

-ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวและเสถียรภาพทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

-ศึกษาลักษณะผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD

ตอนที่ 2 ศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนเนตโดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับหมู่ไฮดรอกไซด์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGa

-ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGa และ 1,2-butylene oxide ลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด High pressure reactor จากนั้นป้อนก๊าซอาร์กอน (Ar₂) เพื่อไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ออก และทำการป้อนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70-120 °C โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 12-52 ชั่วโมง

-กลั่นมอนอเมอร์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาโดยเครื่อง Rotary evaporator ตั้งอุณหภูมิ 60°C นำพอลิเมอร์ที่ได้ละลายใน Dichloromethane จากนั้นใส่ลงใน Separatory funnel ทำการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาโดย Dil. Hydrochloric 3 ครั้ง และน้ำกลั่น 2 ครั้ง และตกตะกอนใน Methanol ที่เกินพอ และกรองตะกอนที่ได้ จากนั้นอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

- คำนวณหา %Yield (g Copolycarbonate / g Polymer) โดยใช้สมการ ดังนี้

$$\%Yield = \frac{\text{Weight of Copolycarbonate (g)}}{\text{Weight of Catalyst (g)}} \times 100$$

- พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

-ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

-ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีที่ของพอลิเมอร์ที่ได้สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)

-ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

-ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

- ศึกษาอุณหภูมิการหลอมผลึก และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

ตอนที่ 3 ศึกษาการทำโคพอลิเมอร์ระหว่างโคพอลิคาร์บอเนต และพอลิบิวทีลีนอะดิเพท

1) การสังเคราะห์พอลิบิวทีลีนอะดิเพท (Poly (butylene adipate) (PBA)

1.1) นำ 1,4-butanediol 1mol, adipic acid 1mol และ Titanium butoxide (0.3 wt%) ลงใน reactor ทำการให้ความร้อนโดยใช้ oil bath ที่อุณหภูมิ 180°C เพื่อทำให้เกิดการหลอมเหลว และผสม หลังจากนั้น 1 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิ oil bath เป็น 220°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายในบรรยากาศไนโตรเจน

1.2) หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำการลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง และนำไปละลายใน chloroform แยกส่วนที่เหลือออก หลังจากนั้นทำการตกตะกอนใน methanol และทำการกรองล้างด้วย diethyl ether นำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.3) พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

-ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

-ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)

-ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

-ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

- ศึกษาอุณหภูมิการหลอมผลึก และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

2) การสังเคราะห์พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตโคพอลิบิวทีลีนอะดิเพท (Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate)) (PBCA)

2.1) นำ PBC, PBA และสารเพิ่มความยาวสายโซ่ (chain extenders) ชนิดเมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (methylene diphenyl diisocyanate: MDI) โดยทำการผสมด้วยการหลอมผสมพอลิเมอร์ (melt blending) โดยใช้เครื่องกวนสาร Overhead Stirrer ในการปั่นกวน

2.2) พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

-ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

-ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)

-ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

-ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

- ศึกษาอุณหภูมิการหลอมผลึก และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

ตอนที่ 4 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBC และ PLA/PBCA ในระบบรีแอคทีฟเบลนด์โดยการเติมรีแอคทีฟเอเจนท์ชนิด Perkadox

1) อบ PLA ที่อุณหภูมิ 60°C และโคพอลิคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำการผสมของ PLA/PBC และ PLA/PBCA โดยเครื่องผสมแบบปิด อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโคพอลิคาร์บอเนตเป็น 0-20 %wt ผสมที่อุณหภูมิ 170°C ความเร็วรอบ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

2) ทำการขึ้นรูปชิ้นงานด้วย Compression molding machine ทำการให้ความร้อน (Preheat) ที่ อุณหภูมิ 175°C เป็นเวลา 5 นาที และอัดชิ้นงานด้วยความดัน 500 psia เป็นเวลา 5 นาที

3) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ผสม ดังนี้
-ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

- ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM)

- ศึกษาความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค Izod impact testing โดยใช้มาตรฐาน ASTM D256

- ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM)

4) วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย

5) จัดทำรายงานผลงานวิจัย

6) เสนอผลงานวิจัย

7) การสอบโครงการวิจัย

8) บทความวิจัย

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1) สามารถสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้
- 2) สามารถทำโคพอลิเมอร์ระหว่างโคพอลิคาร์บอเนต และพอลิวิตทีลินอะดิเพท
- 3) สามารถใช้โคพอลิคาร์บอเนตในการปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลกติกแอซิดได้
- 4) สามารถเผยแพร่ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยสู่สาธารณชน เพื่อให้เกิดแนวทางในการพัฒนางานวิจัยอื่นๆ และเกิดการพัฒนาระดับอุตสาหกรรมต่อไป

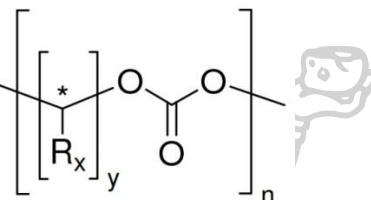


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โคพอลิคาร์บอเนต (Copolycarbonate)

โคพอลิคาร์บอเนต (Copolycarbonate) เกิดจากการทำโคพอลิเมอร์ระหว่าง CO₂ และ Epoxide group เช่น ethylene oxide, propylene oxide, isobutylene oxide, cycloheptene oxide, cyclopentene oxide, cyclohexene oxide และ cyclic oxide อื่นๆ [7] ทำการสังเคราะห์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น heterogeneous catalysts systems metallic complex และ bimetallic catalysts เป็นต้น โครงสร้างทั่วไปของ poly (alkylene carbonate) ดังภาพที่ 2.1

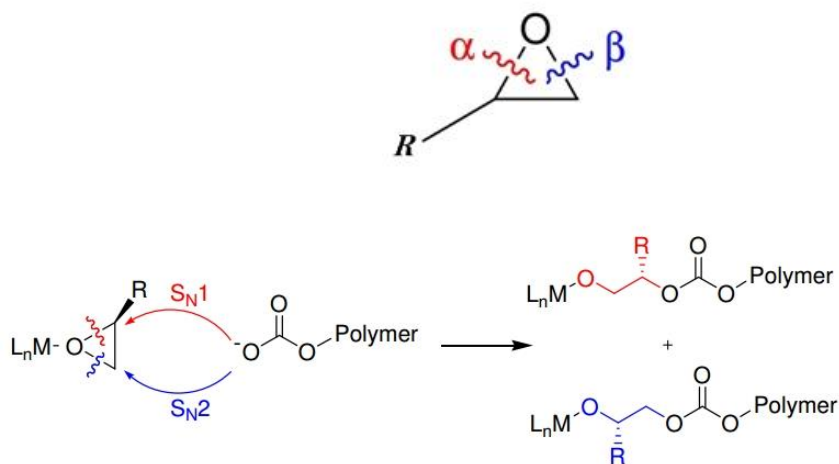


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างทั่วไปของพอลิแอลคิลีนคาร์บอเนต [8]

1) อีพอกไซด์ (Epoxides)

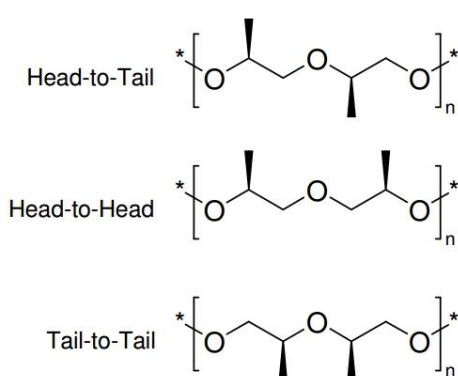
อีพอกไซด์ คือวงของหมู่ ether ที่ภายในวงมีเพียง 3 อะตอม เป็นวงสามเหลี่ยมมุมมน พันธะประมาณ 60° ทำให้มีความเครียดภายในวงสูง ความเครียดภายในวงนี้จะทำให้วงอีพอกไซด์มีความว่องไวมากกว่าหมู่ ether อื่นๆ จึงมีแนวโน้มที่จะเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดี

การเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์สามารถเกิดได้สองบริเวณ คือ เกิดบริเวณระหว่างคาร์บอนอะตอมที่ถูกแทนที่โดยหมู่ alkyl และ oxirane oxygen (α) หรือตำแหน่งระหว่างหมู่ alkylene กับ oxygen atom ของอีพอกไซด์ (β) (ภาพที่ 2.2) อีพอกไซด์สามารถเกิดพอลิเมอร์ได้ทั้ง anionic และ cationic initiators เนื่องจากค่าความเครียดภายในวงที่สูง การถูกกระตุ้นของอีพอกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดง่ายขึ้น เพราะวงคาร์บอนมีลักษณะเป็น electrophilic และ carbon-oxygen bond ในหมู่อีพอกไซด์ที่มีความแข็งแรงต่ำ [8]

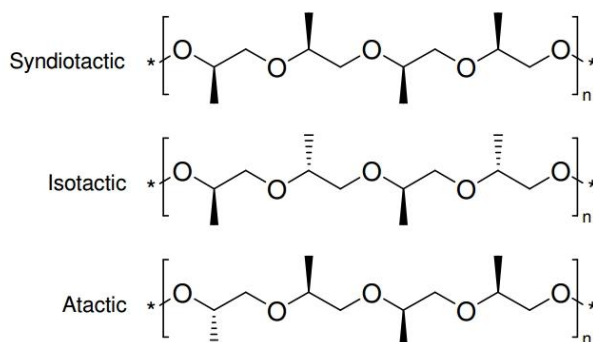


ภาพที่ 2.2 ตำแหน่งการเปิดวงของหมู่เอพิออกไซด์ และการเปิดวงของหมู่เอพิออกไซด์โดยนิวคลีโอไฟล์ิกของหมู่ carbonate อิสระ (L_n = ระบบลิแกนด์) [8]

ภาพแบบการเติบโตของสายโซ่ (Regiochemistry) ในภาพที่ 2.3 ของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับกลไกการเปิดวง โดย Lewis acid จะกระตุ้นให้ epoxides เปิดวงได้ 2 กลไก คือ S_N1 และ S_N2 (ภาพที่ 2.2) กลไก S_N1 เกิดจากการแทนที่ของหมู่ carbonate ตรงตำแหน่ง tertiary carbon atom และเกิดการจัดเรียงตัว ถ้ากลไกของปฏิกิริยาเป็นไปตามกลไก S_N2 จะเกิดการเข้าแทนที่ของอะตอมคาร์บอนที่มีการขัดขวางน้อย และทำให้เกิดการจัดเรียงตัวสลับแบบ stereochemistry ของการแทนที่อะตอมคาร์บอน (ภาพที่ 2.4)



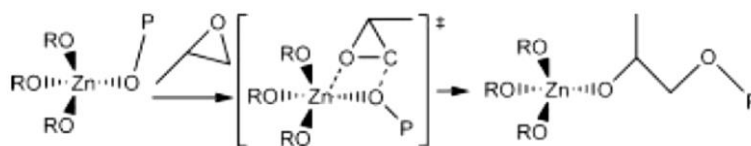
ภาพที่ 2.3 Regio isomers ของ poly (propylene oxide) [8]



ภาพที่ 2.4 Stereo isomer ของ poly(propylene oxide) [8]

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิคาร์บอเนต

ปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของ Propylene oxide และ Carbon dioxide โดยมี ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



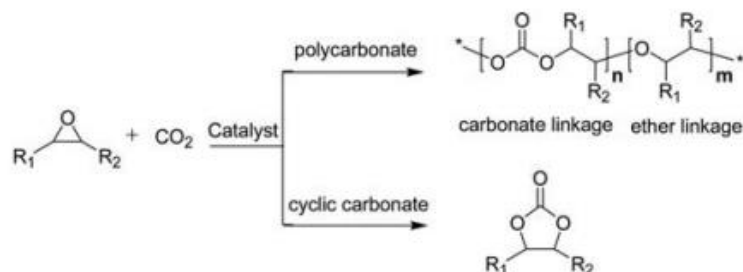
ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Zinc Glutarate กับ Propylene oxide [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำ Copolymerization จะส่งผลต่อทั้ง yield, โครงสร้างของโคพอลิเมอร์ และสมบัติของโคพอลิเมอร์ [10] จากการศึกษาของงานวิจัยของ Ree และคณะ [11] โดยอ้างอิงจากสังเคราะห์ Poly (propylene carbonate) (PPC) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลที่ดีที่สุดคือ Zinc Glutarate (ZnGA) เพราะนอกจากจะให้ผลผลิตมากที่สุดแล้ว ยังทำให้ได้โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ PPC คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 1 กรัม เป็นเวลา 40 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60°C ภายใต้ความดัน CO_2 51.5atm และใช้ปริมาณ Propylene oxide 100 mL

3) ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของอีพอกไซด์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์พอกไซด์

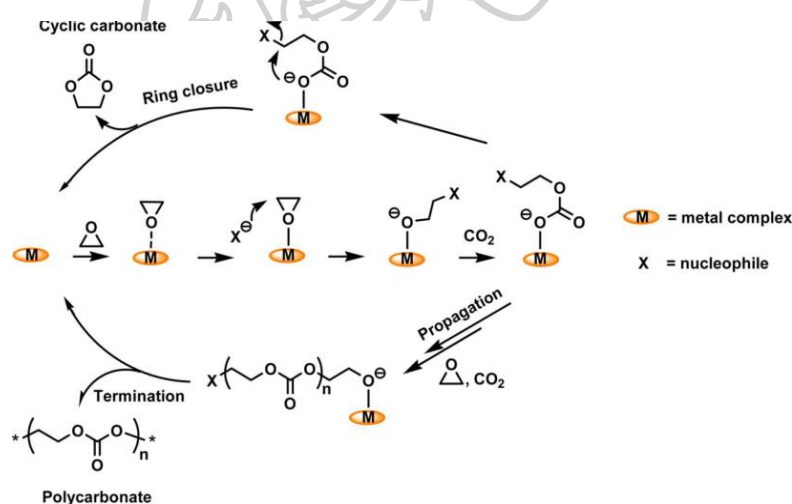
จากบทความวิจัยของ Masoumeh และคณะ [2] ได้ศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนตจากอีพอกไซด์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังในภาพที่ 2.6 ในทางอุดมคติ Copolymerization ที่เกิดขึ้นระหว่างอีพอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแบบสลับ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถเป็นได้ทั้งพอลิคาร์บอเนต และไซคลิกคาร์บอเนต ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดันที่ใช้ในการสังเคราะห์ ลักษณะทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบของคาร์บอนไดออกไซด์-อีพอกไซด์ มักจะเป็นพวก Lewis base



ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาระหว่างอีพอกไซด์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น [2]

ปัจจัยที่ส่งผลต่อร้อยละของผลได้ ค่าในการเลือกเกิด หรือสมบัติทางกายภาพของโคพอลิเมอร์ ได้แก่ ชนิดของอีพอกไซด์ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิและความดันในการสังเคราะห์ ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณของสารเจือปนต่างๆ [2]



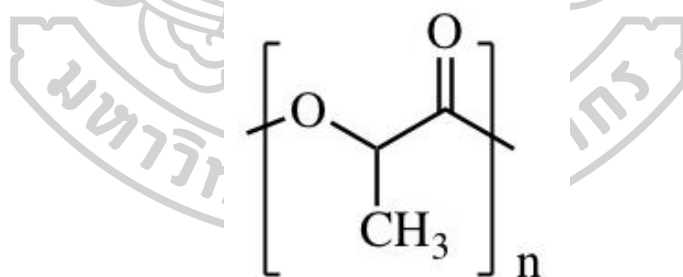
ภาพที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และอีพอกไซด์โดยมีMetal complex เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

2.2 พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid); PLA)

Polylactic acid (PLA) [5] เป็นพลาสติกที่ผลิตจากกระบวนการหมักพืชจำพวกแป้ง (ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย เป็นต้น) ซึ่งกำลังกลายเป็นทางเลือกใหม่มาแทนที่พลาสติกจากปิโตรเลียม นอกจากนี้ยังไม่ก่อให้เกิดก๊าซพิษเมื่อถูกเผาเป็นถ่าน

สมบัติของ PLA มีลักษณะใสและมีความแวววาวสูง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารเติมแต่งที่ใช้ PLA มีสมบัติเชิงกล และสามารถนำไปใช้งานได้เช่นเดียวกับพอลิเมอร์พื้นฐานทั่วไปที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก PLA สามารถกักเก็บกลิ่น และรสชาติได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมัน และไขมันสูง ในขณะที่ก๊าซออกซิเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี มีความคงทนต่อการกระแทก (Impact strength) ต่ำ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ poly (vinyl chloride) หรือ PVC ที่ไม่เติมสารเติมแต่ง มีความแข็ง มีความคงทนต่อการกระแทก และความยืดหยุ่นใกล้เคียงกับ polyethylene terephthalate (PET) นอกจากนี้ PLA ยังมีสมบัติใกล้เคียงกับ polystyrene (PS) และสามารถนำไปดัดดัดแปรให้มีสมบัติใกล้เคียงกับ polyethylene (PE) หรือ polypropylene (PP) ดังนั้น PLA จึงสามารถนำไปปรับปรุงสมบัติพื้นฐานทั้งด้านการขึ้นรูป และการใช้งานเช่นเดียวกันกับพลาสติกโอเลฟินส์ผลิตจากกระบวนการทางปิโตรเคมี [5]

PLA สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และจะย่อยสลายได้ดีในโรงหมักขยะอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 60°C ขึ้นไป แต่จะไม่ย่อยสลายทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจาก PLA มี T_g ใกล้เคียง 60°C โดยขั้นตอนแรก PLA จะถูกย่อยสลายเป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้ และกรดแลคติก โดยการไฮโดรไลซิส ซึ่งจะเกิดขึ้นภายใน 2 สัปดาห์ สารประกอบและกรดแลคติกที่ได้จะถูกย่อยต่อไปด้วยจุลินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยการ Metabolisation อย่างรวดเร็วไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมวลชีวภาพ ซึ่งสมบัติของพอลิแลคติกที่ผลิตเพื่อการค้าได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1[5]



ภาพที่ 2.8 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ PLA [5]

ตารางที่ 2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิดเกรดต่างๆ (NatureWorks) [12-14]

สมบัติของพอลิเมอร์	มาตรฐานการทดสอบ	Extrusion	Injection	Oriented film
		2003D	3051D	4042D
Tensile Strength at break	D882	53.1MPa (D638)	62.1MPa (D638)	-
Tensile yield Strength	D882	60MPa (D638)	48.3MPa (D638)	MD:110.3MPa TD:144.8MPa
Tensile Modulus	D882	3.5GPa (D638)	-	MD:3.3GPa TD:3.9GPa
Tensile Elongation	D882	6.00%	3.5% (D638)	MD:160% TD:100%
Notched Izod Impact	D256	12.8 J/m	16.0J/m	-
Heat Distortion Temperature	E2092	55	55	54

ผู้ผลิตและชื่อเกรดทางการค้า [10] ได้แก่

- บริษัท FKUR ชื่อเกรด Bio-flex[®] S9533
- บริษัท BIOTECH ชื่อเกรด Bioplast[®] 105 และ Bioplast[®] 2149
- บริษัท NatureWorks ชื่อเกรด Ingeo2003D, Ingeo3001D, Ingeo3051D, Ingeo3251D, Ingeo3801x, Ingeo4032D, Ingeo4042D, Ingeo4060, Ingeo5051x, Ingeo6060D, Ingeo6201D, Ingeo6202D, Ingeo6204D, Ingeo6251D, Ingeo6302D, Ingeo6350D, Ingeo6400D, Ingeo6751D, Ingeo7000D, Ingeo7032D
- บริษัท Natureplast ชื่อทางการค้าและเกรด NPC102, NPC201, NPC202
- บริษัท Futerro ชื่อเกรด PLA extrusion grade, PLA fiber melt spinning grade, PLA injection grade

บริษัท Minima ชื่อเกรด FT1, GP1003, GP1025, GP3002

2.3 พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer Blend)

การทำพอลิเมอร์เบลนด์เป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่นิยมใช้กันมาก โดยการนำพอลิเมอร์ 2 ชนิด ซึ่งอยู่ในสถานะที่เป็นของไหล ได้แก่ สารละลาย (Solution) หรือสารหลอมเหลว (Molten) มาผสมให้อยู่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน (Blending) ได้เป็นพอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blend) ซึ่งมีสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมารวมกัน แต่การผสมให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ต่างชนิดกันนั้น โดยธรรมชาติแล้วจะเป็นไปได้ยาก ดังนั้นจะพบว่าเมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นของแข็งพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งจะกระจายอยู่ในเนื้อของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ทั้งนี้การกระจายตัวดังกล่าวต้องเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ มิฉะนั้นจะทำให้เกิดจุดตำหนิของผลิตภัณฑ์ และส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ต่ำลง ดังนั้นจึงต้องพิจารณาถึงความเข้ากันได้ (Compatibility) ของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์กัน

พอลิเมอร์เบลนด์ที่เบลนด์ไม่เข้ากันจะให้สมบัติเชิงกลที่ค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้เพราะพอลิเมอร์เฟสกระจายจะมีขนาดใหญ่ ทำให้มีผิวระหว่างเฟสต่ำและแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสต่ำด้วย ทำให้ไม่สามารถเกิดการถ่ายแรงหรือพลังงานจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งได้ และเฟสกระจายกลายเป็นจุดตำหนิในเนื้อต่อเนื่อง เมื่อมีความเค้นเกิดขึ้นจะเกิดความเค้นเข้มข้นสูงที่ขอบอนุภาคซึ่งจะเป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหัก ดังนั้นความสามารถในการเบลนด์ให้เข้ากันได้จึงมีความสัมพันธ์สูง ในกรณีของเหลวโมเลกุลต่ำที่ผสมไม่เข้ากันเช่น น้ำกับน้ำมัน สารที่ช่วยให้ผสมเข้ากันคือสบู่ ซึ่งสบู่จะเป็นโมเลกุลลักษณะไฮโดรคาร์บอนยาวที่เข้ากับน้ำมันที่ตรงปลายจะเป็นเกลือของกรดที่เข้าน้ำได้ดี ในกรณีของพอลิเมอร์สารที่ช่วยให้เบลนด์เข้ากันจะเป็นโคพอลิเมอร์ที่ด้านหนึ่งเข้ากันได้ดีและอีกด้านหนึ่งเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์อีกตัว โคพอลิเมอร์ที่วุ้นนี้อาจเกิดจากปฏิกิริยาเคมีในระหว่างการผสม (in-situ chemical reaction) เพื่อปรับปรุงแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสของพอลิเมอร์เบลนด์ เพื่อให้ได้โครงสร้างสัณฐานวิทยาและสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เหมาะสม

เมื่อพิจารณาสภาพผสมเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic Miscibility) กลไกที่ใช้พิจารณาว่าการผสมจะสามารถเกิดขึ้นได้หรือไม่โดยการพิจารณาจากพลังงานอิสระของการผสม (free energy of mixing) กล่าวคือการเบลนด์เข้ากันจะเกิดได้ต้องมีพลังงานอิสระของการผสมเป็นลบ โดยที่พลังงานอิสระประกอบด้วยพลังงานจากเอนทัลปีและเอนโทรปี ในกรณีของพอลิเมอร์เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลสูงในเทอมของพลังงานเอนโทรปีจะมีค่าต่ำมาก จึงกล่าวได้ว่า พลังงานอิสระของการผสมจะเป็นลบได้นั้นพลังงานเอนทัลปีของการผสมต้องเป็นลบ นั่นคือต้องมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นและเป็นปฏิกิริยาเคมีที่ให้ความร้อนด้วย

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

โดยที่ ΔG = การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของการผสม

ΔH = การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของการผสม

ΔS = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการผสม

T = อุณหภูมิ (K)

2.4 ข้อมูลความปลอดภัยสารเคมี (Material safety data)

1) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) [15]

ข้อมูลทั่วไป

- ชื่อผลิตภัณฑ์: เมทานอล (Methanol)
- โมเลกุลน้ำหนัก: 81,38
- สูตรทางเคมี: ZnO

อันตราย

- สูดดม: ระคายเคืองทำให้ระคายเคืองที่บริเวณทางเดินหายใจ. อาจมีอาการไอ และ
 ติดขัดของลมหายใจ จะมีอาการเจ็บป่วยภายใน 24 – 48 ชม จะหนาว, ไข้, ปวดกล้ามเนื้อ, ปาก และ
 คอแห้ง มีอาการปวดหัว.

- การนำเข้าไปในร่างกาย: ทางช่องปากอาจทำให้เกิดการระคายเคืองในบริเวณทางเดิน
 อาหาร.

การจัดการและการเก็บรักษา

เก็บในภาชนะปิด อากาศถ่ายเทสะดวก

2) กลูตาริกแอซิด (Glutaric acid) [16]

ข้อมูลทั่วไป

- ชื่อผลิตภัณฑ์: Glutaric acid
- โมเลกุลน้ำหนัก: 132.12 g/mole
- สูตรทางเคมี: C₅H₈O₄

การระบุอันตราย

ผลกระทบต่อสุขภาพที่อาจเกิดขึ้นเฉียบพลัน

- อันตรายในกรณีที่ถูกผิวหนัง: ระคายเคือง

- อันตรายในกรณีที่ถูกตา: ระคายเคือง

การปฐมพยาบาล

- สัมผัสทางตา: ตรวจสอบ และถอดคอนแทคเลนส์ ในกรณีที่สัมผัสให้ล้างตาทันทีด้วยน้ำปริมาณมากเป็นเวลาอย่างน้อย 15 นาที

- สัมผัสผิวหนัง: ในกรณีที่สัมผัสผิวหนังให้ล้างด้วยน้ำปริมาณ ถอดเสื้อผ้าและรองเท้าที่เปื้อน น้ำเย็นอาจจะใช้ ทำความสะอาดเสื้อผ้าก่อนที่จะนำมาใช้ใหม่ รองเท้าทำความสะอาดก่อนนำมาใช้ใหม่

- การสูดดม: ถ้าสูดดมเข้าไปให้ออกไปที่ที่มีอากาศบริสุทธิ์ ถ้าหายใจลำบาก, ให้ออกซิเจน และรีบรับการรักษา

การติดไฟ และระเบิด

- ความไวไฟของผลิตภัณฑ์: อาจติดไฟได้ที่อุณหภูมิสูง
- ผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้: คาร์บอนออกไซด์ (CO, CO₂)

3) 1, 2-BUTYLENE OXIDE [17]

ข้อมูลทั่วไป

- ชื่อผลิตภัณฑ์: 1-Butene oxide, Butylene oxide, 1,2-Epoxybutane
- โมเลกุลน้ำหนัก: 72 g/mole
- สูตรทางเคมี: C₂H₅CHCH₂O

การระบุอันตราย

- อุปกรณ์ป้องกันส่วนบุคคล: ชุดป้องกัน, ถุงมือยาง, แวนตา, เครื่องช่วยหายใจ
- อาการต่อไปนี้ได้รับสาร:
 - การสูดดม: สูดดมมากเกินไป อาจระคายเคือง
 - การกิน: ทำให้เกิดการระคายเคืองของปาก และกระเพาะอาหาร

การรักษาที่ได้รับ:

- การหายใจ: ให้ผู้ป่วยไปอยู่ในบริเวณที่มีอากาศปลอดโปร่ง ถ้าผู้ป่วยหยุดหายใจให้เริ่มรับช่วยเหลือ และส่งพบแพทย์
- การกลืนกิน: ทำให้อาเจียนทันที และรีบส่งรับความช่วยเหลือทางการแพทย์
- ตา: ล้างออกทันทีด้วยน้ำปริมาณมาก และปรึกษาแพทย์
- ผิว: ล้างออกทันทีด้วยน้ำปริมาณมาก; ถอดเสื้อผ้าที่เปื้อนและก่อนที่จะทำการล้าง

การติดไฟ

- ไวไฟ
- ไอรระเหยอาจระเบิดได้หากมีประกายไฟในพื้นที่
- ดับด้วยสารเคมีโฟมแห้ง หรือคาร์บอนไดออกไซด์
- น้ำอาจจะไม่ได้ผลในการดับเพลิง
- ภาชนะบรรจุที่สัมผัสกับน้ำเย็น

4) เมทานอล (Methanol) [18]

ข้อมูลทั่วไป

- ชื่อผลิตภัณฑ์: เมทานอล (Methanol)
- โมเลกุลน้ำหนัก: 32 g/mole
- สูตรทางเคมี: CH_3OH

การระบุนอันตราย

- ทางกายภาพ: ของเหลวและไอระเหยไวไฟสูง
- ทางสุขภาพ:
 - เป็นพิษกรณีกลืนกิน
 - เป็นพิษกรณีสัมผัสผิวหนัง
 - เป็นพิษกรณีได้รับทางหายใจ
 - ทำให้เกิดความเสียหายต่อระบบประสาทส่วนกลาง อวัยวะการมองเห็น

มาตรการป้องกัน:

- เก็บให้ห่างจากแหล่งกำเนิดประกายไฟ เช่น ความร้อน/ประกายไฟ/เปลว

- ห้ามสูบบุหรี่
- เก็บภาชนะบรรจุให้ปิดแน่น ต่อสายดินเชื่อมต่อกับภาชนะบรรจุและอุปกรณ์เต็ม
- ใช้อุปกรณ์ไฟฟ้า/ถ่ายเทอากาศ/แสงสว่าง/ที่ป้องกันการระเบิด
- ใช้เฉพาะเครื่องมือที่ไม่ก่อให้เกิดประกายไฟ
- ดำเนินมาตรการป้องกันการเกิดการคายประจุไฟฟ้าสถิตย์
- สวมถุงมือ / สวมใส่ชุดป้องกัน และสวมอุปกรณ์ ปกป้องดวงตา / หน้า
- หลีกเลี่ยงการสูดดม ฝุ่น/พุ่ม/ก๊าซ/ละออง/ไอระเหย/ละอองลอย
- ใช้เฉพาะภายนอกอาคารหรือในพื้นที่ที่มีการระบายอากาศที่ดี
- ล้างมือให้ทั่วหลังจากปฏิบัติงานกับผลิตภัณฑ์ชนิดนี้
- หลีกเลี่ยงการปล่อยสารสู่สิ่งแวดล้อม

การปฐมพยาบาล

- ถ้าสัมผัสผิวหนัง (หรือเส้นผม): ให้กำจัด/ถอดเสื้อผ้าที่ได้รับการปนเปื้อนออกทันที ล้างผิวหนังด้วยน้ำ/ฟอกบัว
- ในกรณีเกิดเพลิงไหม้ ใช้สารดับเพลิงที่เหมาะสมเพื่อการดับเพลิง
- ถ้าสูดดมเข้าไป: ให้ย้ายไปยังที่มีอากาศบริสุทธิ์และให้พักผ่อน
- ถ้ารู้สึกผิดปกติให้โทรศัพท์ปรึกษาศูนย์พิษวิทยา หรือปรึกษาแพทย์
- ถ้ากลืนกินเข้าไป: ถ้ารู้สึกผิดปกติให้โทรปรึกษาศูนย์พิษวิทยา หรือปรึกษาแพทย์

5) โทลูอิน (Toluene) [19]

ข้อมูลทั่วไป

- ชื่อผลิตภัณฑ์: โทลูอิน (Toluene)
- โมเลกุลน้ำหนัก: 92.13 g/mole
- สูตรทางเคมี: $C_6H_5CH_3$

การระบุอันตราย

- อันตรายเกี่ยวกับความปลอดภัย : เป็นสารไวไฟสูง
- อันตรายต่อคน : เป็นพิษเมื่อสูดดม เสี่ยงต่อการเกิดความเสียหายอย่างรุนแรงต่อ

ดวงตาระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและผิวหนัง

- อันตรายต่อสิ่งแวดล้อม :
 - ระดับมลพิษต่อแหล่งน้ำ: 2 (สารก่อมลพิษ ระดับปานกลาง)

- เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยในน้ำ ต่อปลาและแพลงก์ตอน

การปฐมพยาบาล

- การสัมผัสโดยการหายใจเขาไป: ให้เคลื่อนย้ายออกไปในที่อากาศบริสุทธิ์ ถ้าหยุดหายใจให้ช่วยผายปอด และนำส่งแพทย์
- การสัมผัสทางผิวหนัง: ให้ฉีดล้างผิวหนังทันทีด้วยน้ำสะอาดปริมาณมากๆ ด้วยน้ำสบู่ พรอมถอดเสื้อผ้า และรองเท้าที่เปื้อนสารเคมีออก
- การสัมผัสทางตา: ให้ฉีดล้างตาทันทีด้วยน้ำสะอาดปริมาณมากๆ พรอมกระพริบตาถี่ๆ ขณะทำการล้าง ให้รีบนำส่งแพทย์

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1) การสังเคราะห์โคโพลีคาร์บอเนต

จากงานวิจัยของ REE และคณะ [1] ได้ทำการสังเคราะห์ poly (propylene carbonate) โดยใช้สารตั้งต้นระหว่าง Carbon Dioxide (CO₂) และ propylene oxide (PO) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด zinc glutarate น้ำหนัก 1.00 กรัม ลงไปในถังปฏิกิริยาแล้วทำการเติม PO ลงไปด้วยเข็มฉีดยา และทำการปิดถังปฏิกิริยาทำการเติม CO₂ ที่ความดัน 51.5 atm แล้วทำเพิ่มอุณหภูมิถึง 60°C และทำการกวน หลังจากผ่านไป 40 ชั่วโมง ทำการควบแน่นลงมาที่อุณหภูมิห้อง และปล่อยความดันออก ทำการกลั่นแยก PO ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก ใช้ HCl ในการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาออก ทำซ้ำ 3 ครั้ง และล้างด้วยน้ำกลั่นอีก 2 ครั้ง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปตกตะกอนใน methanol และนำไปอบ

ตารางที่ 2.2 แสดงการเตรียม ZnGA จาก ชนิดของ Zinc ที่แตกต่างกัน กับ Glutaric Acid ที่แตกต่างกัน [1]

Cat. No	Zinc Compound	Glutaric Acid Derivative	Solvent	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (h)	Yield (%)
1	ZnO (100 mmol)	Glutaric acid (98 mmol)	Toluene (150 mL)	55	4	98
2	Zn(OH) ₂ (50 mmol)	Glutaric acid (50 mmol)	Ethanol (150 mL)	60	48	70
3	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (20 mmol)	Glutaric anhydride (120 mmol)	THF ^a (140 mL)	67	12	100
4	ZnEt ₂ (20 mmol)	Glutaric acid (20 mmol)	Dioxane (70 mL)	25	12	100

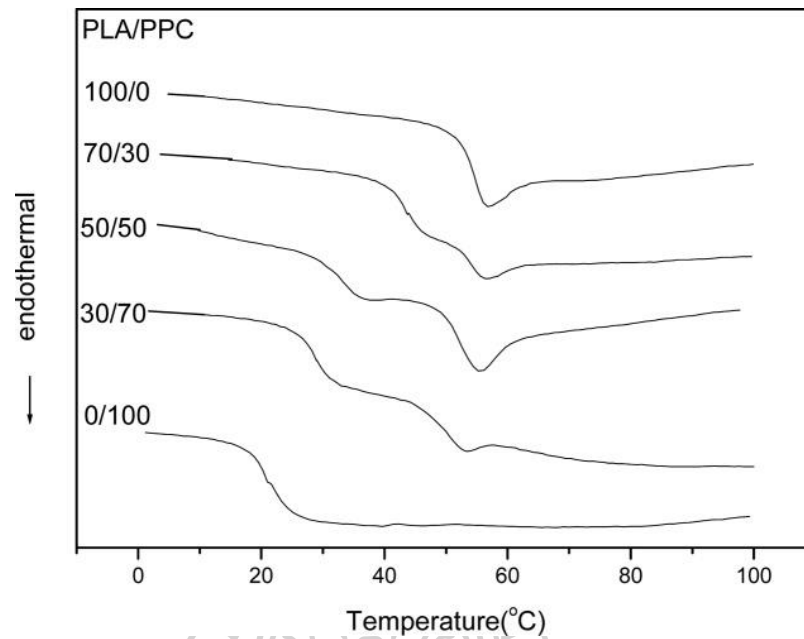
ในการสังเคราะห์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 1.00 กรัม ของกระบวนการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ (Copolymerization) ระหว่าง CO₂ และ PO ที่สภาวะเดียวกันและมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ดังในตารางที่ 2.3 จะได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 จะมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ PPC ที่มีผลผลิต และน้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุด จะได้ว่า การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจาก ZnO และ GA จะทำให้มีความไวในการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ระหว่าง CO₂ และ PO ดีที่สุด

ตารางที่ 2.3 แสดงกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของ CO₂ และ Propylene Oxide (PO) โดยใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มาจากสารตั้งต้นแตกต่างกัน [1]

Catalyst No.	Weight of Catalyst (g)	Volume of PO (mL)	Pressure of CO ₂ (atm)	Solvent	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (h)	Yield (g/g of Catalyst) ^a	$\overline{M}_n/\overline{M}_w/PDI^b$
1	1.00	100	51.5	none	60	40	64.0	143k/343k/2.4
2	1.00	100	51.5	none	60	40	8.8	22k/65k/3.0
3	1.00	100	51.5	none	60	40	15.4	45k/315k/7.0
4	1.00	100	51.5	none	60	40	2.5	11k/124k/11.3

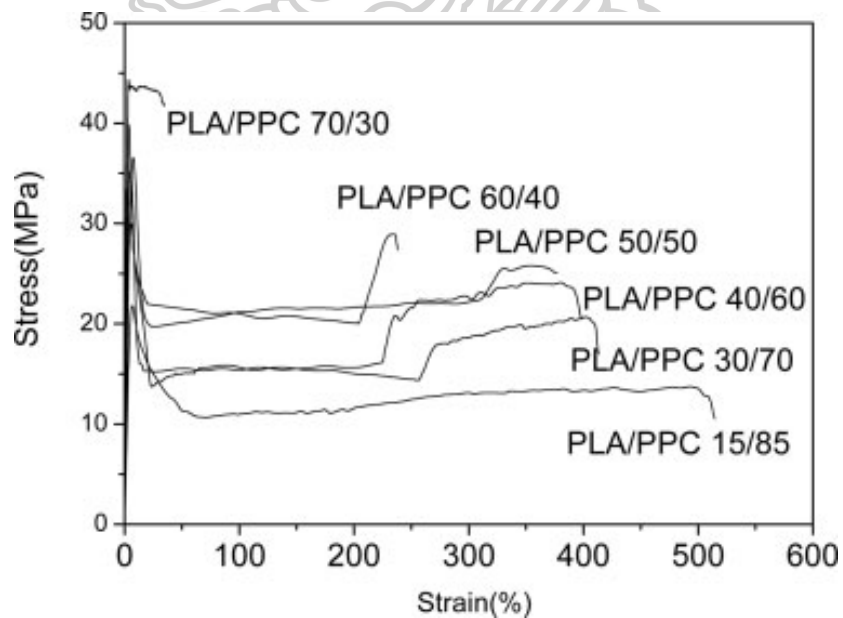
2) ศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิด และพอลิโพรพิลีนคาร์บอนเนตการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนเนต

จากการทบทวนงานวิจัยของ MA และคณะ [20] ซึ่งเป็นการศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิแลกติกแอซิด (PLA) และพอลิโพรพิลีนคาร์บอนเนต (PPC) ที่อัตราส่วนการผสม PLA/PPC เป็น 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 และ 100/0 โดยวิธีการ Single Screw Extruder กำหนดอุณหภูมิของกระบอกหลอมเป็น 110/115/120°C และมีอุณหภูมิที่ตายน์เป็น 90°C จากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/PPC มีความเข้ากันได้บางส่วน (partial compatible) เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีมีความคล้ายคลึงกัน



ภาพที่ 2.9 DSC thermogram ของ PLA/PPC [20]

จากการศึกษาสมบัติเชิงกล พบว่าเมื่อปริมาณของ PPC เพิ่มขึ้นทำให้ Young's modulus และ Stress ลดลง และจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Stress และ %Strain เมื่อพิจารณา Elongation at break พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ PPC



ภาพที่ 2.10 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ PLA/PPC [20]

3) ศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และพอลิโพรพิลีนคาร์บอเนตที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนต [6]

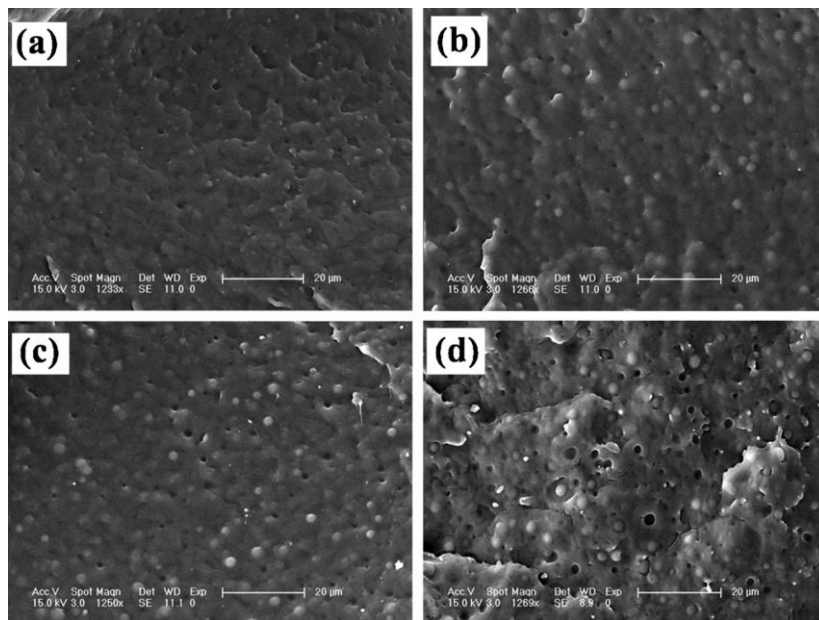
จากงานวิจัยของ Wang และคณะ ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และพอลิโพรพิลีนคาร์บอเนต (PBC) โดยใช้ Zinc glutarate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของ PLA:PBC เป็น 80:20 พบว่าชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBC แตกหักแบบเหนียว ซึ่งแตกต่างจากชิ้นงาน PLA ปกติที่มีรอยแตกแบบเปราะ จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า Young's modulus และ Tensile stress at break ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ในทางกลับกัน Elongation at break เพิ่มขึ้นจาก 11.79 % เป็น 44.64 % สอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาพื้นผิวการแตกหักของพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบ Tensile จากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟของ Stress-Strain ที่ได้จากการทดสอบสมบัติการทนทานต่อการดึงยึดพบว่าค่า impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการผสมกับ PBC คือจาก 5.59 MPa เป็น 265.05 MPa ซึ่งเพิ่มมากขึ้นถึง 47.45 เท่าเมื่อเทียบกับ PLA [6]

ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC [6]

Samples	Storage modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m ²)
100/0	2091	66.7	4.9	5.6
95/5	1805	59.7	70.4	6.7
90/10	1649	50.7	139.3	7.6
80/20	1409	41.2	260.1	12.5
70/30	988	33.9	299.3	25.1

พอลิเมอร์ผสมของ PLA และ PBC ที่ได้จากวิธีการหลอมผสม เมื่อนำไปทดสอบจะพบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/PBC จะมีการผสมที่ไม่เข้ากัน แต่มีการกระจายตัวของเฟส PBC ที่ดี ในการผสม PLA/PBC ที่ไม่เข้ากันนี้ ทำให้พื้นผิวระหว่างเฟสมีการแยกออกจากกัน ซึ่งจะช่วยให้เหนียวทำให้เกิดนิเวศอิสระในการเกิดผลึกให้กับ PLA โดยอัตราการเกิดผลึกของ PLA มากขึ้น เมื่อปริมาณของ PBC มากขึ้น จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม จะเห็นว่ามีการเพิ่มขึ้นของค่าการยืดตัว ณ จุดที่ขาด (Elongation at break) และค่าความทนแรงกระแทก (Impact strength) เมื่อเปรียบเทียบกับ Neat PLA จากภาพที่ 2.11 เป็นผลการทดสอบด้วยเทคนิค SEM แสดงการเสี้ยวรูปของพลาสติกที่เกิดขึ้นในเฟสของ PLA ซึ่งจะพบว่า PLA/PBC มีความเข้ากันไม่ได้ซึ่งจะเห็นการแยกเฟสอย่างชัดเจนระหว่างเฟสกระจายของ PBC กับเฟสของ PLA โดยค่า impact strength จะขึ้นกับระดับการยึดติดระหว่างอนุภาคกระจายกับพอลิเมอร์เมตริก และความสามารถในการเคลื่อนไหวของโมเลกุลเป็น

ตัวแปรที่มีความสำคัญมาก สำหรับความเค้นจุกคราก (Yield stress) และการไหลของพอลิเมอร์ (Polymer flow) [6]



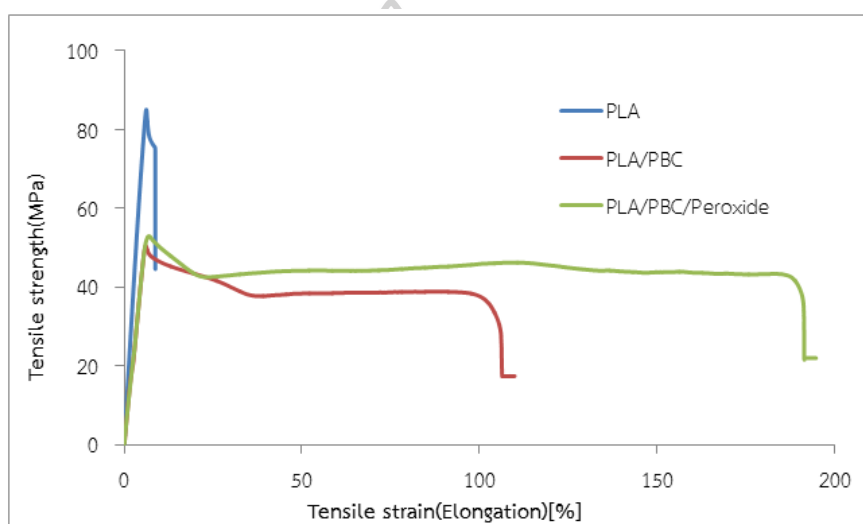
ภาพที่ 2.11 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC (a) 95/5, (b) 90/10, (c) 80/20, และ (d) 70/30 [6]

4) ศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิด และพอลิโพรพิลีนคาร์บอนेटที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนेट

จากงานวิจัยของคุณอรอนงค์ และคณะ [4] เป็นการสังเคราะห์พอลิบิวทิลีนคาร์บอนेट (PBC) จากการทดลองพบว่า Zinc Glutarate สามารถสังเคราะห์ PBC ได้ ในสภาวะ 95°C ปริมาณ ZnGA ที่ใช้ 1.6 กรัม ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 45 ชั่วโมง โดยควบคุมให้เกิดสคาร์บอนไดออกไซด์ให้คงที่

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลของ PLA, PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 โดยศึกษาผลของการเติม PBC และ Perkadox-14 ที่มีผลต่อค่า Tensile strength, Elongation at break และ Young's modulus กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress และ %strain แสดงได้ดังภาพที่ 2.12 จากกราฟ stress-strain curve แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมแบบเหนียว (Ductile) ของพอลิเมอร์ เบลนด์คือปรากฏจุด Yield และเกิด Cold drawing แตกต่างจาก PLA ที่มีพฤติกรรมเป็นแบบเปราะ (brittle) และจากกราฟจะเห็นได้ว่า tensile strength ของพอลิเมอร์ เบลนด์มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับ PLA

ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบดึงยึดแสดงไว้ในตารางที่ 4 การเติม PBC ทำให้ tensile strength ลดลงจาก 84.86 ไปเป็น 50.46 MPa ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับค่า Young's modulus ที่มีการลดลงจาก 1,428.00 เป็น 1,044.60 MPa ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอนุภาคทรงกลมของ PBC กระจายตัวอยู่ใน PLA matrix โดย PBC จะไปแทรกตัวอยู่ระหว่างสายโซ่ของ PLA เนื่องจาก PBC เป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีความอ่อนตัว จึงทำให้สายโซ่ PLA เกิดการเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายขึ้นส่งผลให้ค่า tensile strength และ Young's modulus มีค่าลดลง ในทางตรงกันข้ามส่งผลให้ %Elongation เพิ่มขึ้นจาก 58.72 เป็น 96.90 [4]



ภาพที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress และ %Strain (Stress-strain curve) ของ PLA, PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 [4]

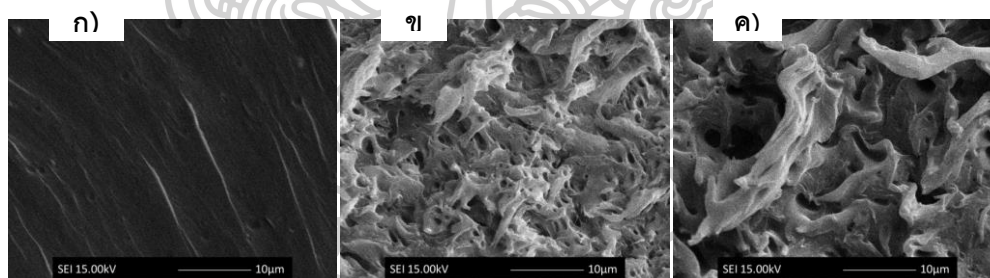
สำหรับพอลิเมอร์เบลนด์มีการเติม Perkadox-14 ซึ่งเป็น reactive agent พบว่าค่า tensile strength แตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับ PLA/PBC เป็นแนวโน้มเดียวกับ Young's modulus ในขณะที่ %Elongation มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 96.90 เป็น 191.40 ซึ่งคิดเป็น 2 เท่า เนื่องจากการเติม Perkadox-14 อาจจะไปทำให้การเบลนด์ระหว่าง PLA กับ PBC มีความเข้ากันได้มากขึ้น ส่งผลให้ %Elongation มีค่าเพิ่มขึ้น ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของรอยแตกหักของชิ้นงาน PLA, PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 จากการทดสอบ Tensile จากภาพที่ 2.13 ก). จะเห็นว่า PLA มีรอยแตกหักที่เรียบซึ่งสัมพันธ์กับพฤติกรรมกรรมการแตกหักแบบเปราะ สำหรับ PLA/PBC และพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC/Per14 (ภาพที่ 2.13 ข). และ ค.) บริเวณรอยแตกหักจะพบช่องว่างซึ่งเกิดจากการขาดออกจากกันของสายโซ่โมเลกุลซึ่งแสดงให้เห็นพฤติกรรมกรรมการแตกหักแบบเหนียว และการเติม

Perkadox-14 ทำให้ PBC มีสายโซ่โมเลกุลที่สั้นลงและสามารถกระจายตัวใน PLA ได้ดีขึ้นดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น

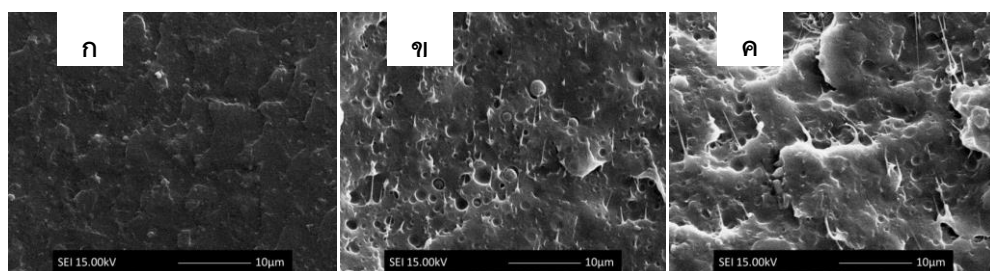
ตารางที่ 2.5 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของ PLA, PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 [4]

polymer	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)	Impact strength (kJ/m ²)
PLA	84.86±3.76	8.72±0.45	1,428.00±85.85	2.51±0.18
PLA/PBC	50.46±7.58	96.90±25.82	1,044.60±86.64	7.59±0.70
PLA/PBC/Per14	51.00±2.73	191.40±25.51	1,026.40±46.42	7.22±0.23

ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA, PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 พบว่าการเติม PBC ทำให้ค่า Impact strength เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ จาก 2.51 kJ/m² สำหรับ PLA ไปเป็น 7.59 kJ/m² สำหรับ PLA/PBC และ 7.22 kJ/m² สำหรับ PLA/PBC/Per14 แสดงให้เห็นว่าการเติม Perkadox-14 ในปริมาณที่น้อยไม่ส่งผลต่อค่า Impact strength ดังตารางที่ 2.5



ภาพที่ 2.13 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของรอยแตกหักของชิ้นงาน ก).PLA, ข).PLA/PBC และ ค).PLA/PBC/Per14 จากการทดสอบ Tensile [4]

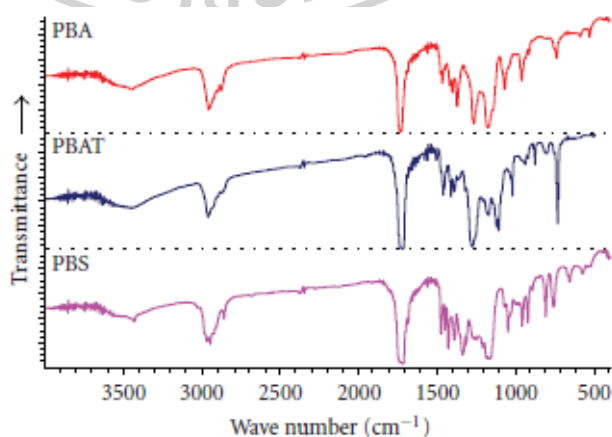


ภาพที่ 2.14 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของรอยแตกหักของชิ้นงาน ก).PLA, ข).PLA/PBC และ ค).PLA/PBC/Per14 จากการทดสอบแรงกระแทก [4]

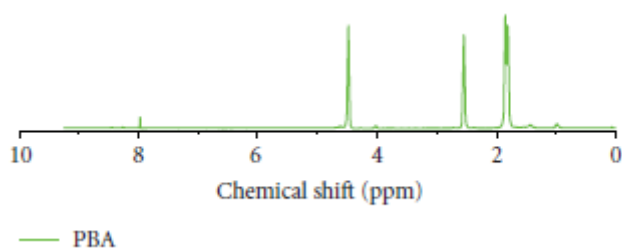
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของรอยแตกหักของชิ้นงาน PLA, PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 จากการทดสอบการรับแรงกระแทกจะเห็นว่ารอยแตกหักของชิ้นงานนั้นสอดคล้องกับค่า Impact strength โดยจากภาพที่ 2.14 ก). neatPLA มีการแตกหักแบบเปราะ และมีผิวการแตกหักที่เรียบ แต่ในกรณีของ PLA/PBC และ PLA/PBC/Per14 (ภาพที่ 2.14 ข). และ ค.) มีการแตกหักแบบเหนียว โดยเกิด fibrils บริเวณรอยแตกหัก

4) ศึกษาการเตรียม, สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง Polyester/Poly (lactic Acid)

จากงานวิจัยของคุณ Zhao และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ชนิดพอลิบิวทิลีนอะดิเพต หรือ PBA จากสารตั้งต้นชนิด 1, 4-butanediol และกรดอะดิพิค (adipic acid) ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จะทำการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาสองขั้นตอนต่อกัน คือ กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) และกระบวนการพอลิคอนเดนเซชัน (Polycondensation) โดยจะทำการใช้ adipic acid ต่อ 1,4-butanediol เป็นอัตราส่วน 1:12 โดยโมล ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 36 ลิตร ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยจะทำการให้ความร้อนที่ 160 องศาเซลเซียส และมีการปั่นกวนผสมเป็นเวลา 1- 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด tetrabutylorthotitanate หรือ TBOT และทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 230 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงภายใต้สุญญากาศ โดยนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และ NMR ซึ่งแสดงดังภาพที่ 2.15 และภาพที่ 2.16 พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะปรากฏพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของพันธะเอสเตอร์ และจากเทคนิค NMR พีคที่ได้สอดคล้องกับโครงสร้าง PBA ที่ได้ทำนายไว้ข้างต้น



ภาพที่ 2.15 FTIR สเปกตรัมของ PBS, PBAT และ PBA

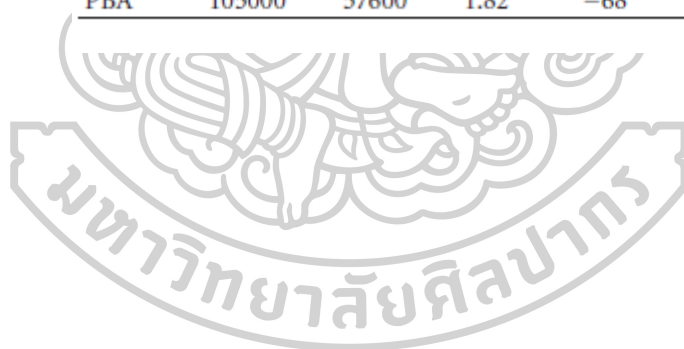


ภาพที่ 2.16 ^1H NMR ของ PBA ที่สังเคราะห์ได้

ซึ่งจากผลการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของ PBA ที่สังเคราะห์ได้พบว่ามีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักเป็น 10,500 g/mol และมีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเป็น 1.82 มีอุณหภูมิกลายแก้วและหลอมผลึกที่ -68 และ 55 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 แสดงผลการศึกษาด้วยเทคนิค GPC และสมบัติทางความร้อนของ PBAT, PBS และ PBA ที่สังเคราะห์ได้

Sample	M_w	M_n	PI	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
PBAT	135000	59730	2.26	-28	114
PBS	98240	54270	1.81	-36	114
PBA	105000	57600	1.82	-68	55



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 5 ส่วน ส่วนแรกจะทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์คลอไรด์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ลิ้นคาร์บอนเนตโดยทำการพิสูจน์และยืนยันเอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ตอนที่สองทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ลิ้นคาร์บอนเนต และพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ ตอนที่สามจะทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ลิ้นอะดิแพทเพื่อทำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางด้านความร้อนของ PBC และพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ ได้ ส่วนที่สี่เป็นการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ PBCA ระหว่างพอลิเมอร์ที่ลิ้นคาร์บอนเนต (PBC) และพอลิเมอร์ที่ลิ้นอะดิแพท (PBA) โดยใช้ MDI เป็นสารเพิ่มความยาวสายโซ่ (chain extenders) และพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ ตอนที่ห้า และหกเป็นการนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง PBC และ PBCA มาทำพอลิเมอร์ผสมกับพอลิแลคติกแอซิด (PLA) เพื่อปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก ทั้งในระบบที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox-14s ซึ่งช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด

3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) Zinc oxide
งานวิจัยนี้ใช้ Zinc Oxide ความบริสุทธิ์ 99.0% จากบริษัท UNIVAR
- 2) Glutaric acid งานวิจัยนี้ใช้ Glutaric acid ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% จากบริษัท MERCK
- 3) Dichloromethane งานวิจัยนี้ใช้ Dichloromethane ความบริสุทธิ์ 99.9% ความหนาแน่น 1.32 g/cm^3 จากบริษัท SCHARLAU
- 4) 1, 2-Butylene oxide งานวิจัยนี้ใช้มอนอเมอร์ 1,2-Butylene oxide ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% จากบริษัท TCI ความหนาแน่นเท่ากับ 0.8316 g/cm^3
- 5) Toluene งานวิจัยนี้ใช้ toluene เป็นตัวกลาง (medium) ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA มีความหนาแน่น 0.87 g/cm^3 จากบริษัท MERCK
- 6) Acetone งานวิจัยนี้ใช้ Acetone ความบริสุทธิ์ 95.5%
- 7) Argon งานวิจัยนี้ใช้ Argon ความบริสุทธิ์ 99.995% จากบริษัท MSG
- 8) Carbon dioxide งานวิจัยนี้ใช้ Carbon dioxide ในสถานะก๊าซมีความบริสุทธิ์ 99.8% จากบริษัท MSG
- 9) น้ำกลั่น

10) Hydrochloric acid solution

งานวิจัยนี้ใช้ HCl ความเข้มข้น 0.001 M ซึ่งเตรียมจาก HCl ความเข้มข้น 37% โดยใช้ Volumetric flask ขนาด 1,000 ml

11) Perkadox-14s

งานวิจัยนี้ใช้ Perkadox-14 ซึ่งมี peroxide 38.64%

12) Ethanol งานวิจัยนี้ใช้ ethanol ในการตกตะกอนโคพอลิเมอร์ซึ่งมีความบริสุทธิ์ 95%

13) Tetrahydrofuran (THF) งานวิจัยนี้ใช้ THF ในการละลายพอลิเมอร์ เพื่อใช้ในการทดสอบ GPC ในการหาน้ำหนักโมเลกุล โดยสารที่ใช้มี %assay ที่ 98%

14) พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA)

งานวิจัยนี้ใช้ PLA เกรด 4043D จากบริษัท Nature Works LLC มีความถ่วงจำเพาะ 1.24 ค่าดัชนีการไหล (MFR) 14 g/min (210°C, 2.16kg) อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) 55-60 °C และมีอุณหภูมิหลอมผลึก (Crystalline melting temperature, T_m) 145-160 °C

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1) High pressure Reactor ใช้สำหรับการสังเคราะห์พอลิบิวทิลีนคาร์บอเนต ซึ่งมีขนาด 400 ml สามารถใช้ที่ความดันและอุณหภูมิ 100 บาร์ และ 250 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แสดงเครื่อง High pressure Reactor จากบริษัท Amar

2) เครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) รุ่น MX105-D40L50 ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ ประเทศไทย

- ใช้สำหรับการผสมพอลิแลกติกแอซิดและพอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตกับรีแอคทีฟเอเจนท์ชนิดเปอร์ออกไซด์ (Perkadox-14s)

- ใช้สำหรับการผสมพอลิแลกติกแอซิดและโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตกับพอลิบิวทีลีนอะดิเพทกับรีแอคทีฟเอเจนท์ชนิดเปอร์ออกไซด์ (Perkadox-14s) เพื่อศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ และรีแอคทีฟเอเจนท์

3) เครื่องขึ้นภาพแบบอัด (Compression molding) บริษัท Labtech engineering ประเทศไทย เพื่อเตรียมชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกล

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ และวิธีการทดสอบ

1) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) จากบริษัท Bruker รุ่น Vertex 70 ดังภาพที่ 3.2 โดยนำ KBr ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง เพื่อทำการไล่ความชื้น แล้วจึงทำการอัดด้วยความดัน 10000 psi เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่ละลายใน Dichloromethane มาหยดลงบนแผ่น KBr แล้วนำไปอบเพื่อให้ตัวทำละลายระเหยออก จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมี โดยใช้ช่วงในการสแกนตั้งแต่ 4000-400 cm^{-1}



ภาพที่ 3.2 แสดงเครื่อง Fourier transform infrared Spectrophotometer จากบริษัท Bruker

2) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง Nuclear magnetic resonance (NMR)

งานวิจัยนี้ได้ทำการหาโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ในช่วงคลื่นวิทยุซึ่งมีพลังงานในช่วงที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการสปินของนิวเคลียสที่จะสามารถนำมาวิเคราะห์ได้จะต้องมีค่าสปินไม่เท่ากับศูนย์เท่านั้น เช่น ^1H ^{13}C ^{31}P และ ^{19}F เป็นต้น เครื่องที่ใช้ในทดสอบจากบริษัท Varian ความถี่ 400 MHz ดังภาพที่ 3.3 สารที่ใช้ละลายพอลิเมอร์คือ D-chloroform ทำการวิเคราะห์ ^1H และ ^{13}C



ภาพที่ 3.3 เครื่อง NMR ที่ภาควิชาเคมีเป็นเครื่องยี่ห้อ Varian ความถี่ 400 MHz

3) การทดสอบสมบัติทางความร้อน

ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุ โดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ซึ่งจะวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิ โดยจะทำการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้และพอลิเมอร์ผสม โดยใช้ช่วงอุณหภูมิ 50-500 °C อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยลักษณะสารที่ใช้เป็นอนุภาคน้ำหนักประมาณ 3-7 mg ใส่ใน Platinum pan เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น TGA/DSC1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม โดยใช้เทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) รุ่น DSC1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ ทำการศึกษาภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยบรรจุตัวอย่างที่ใช้ทดสอบประมาณ 5-10 มิลลิกรัม ใน Alumina pan และทำการศึกษาในโหมดอุณหภูมิไม่คงที่ (temperature scan) โดยการให้ความร้อน-เย็นตัว-ให้ความร้อน ในช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที สำหรับการให้ความร้อนในขั้นตอนแรกทำเพื่อกำจัดประวัติทางความร้อน

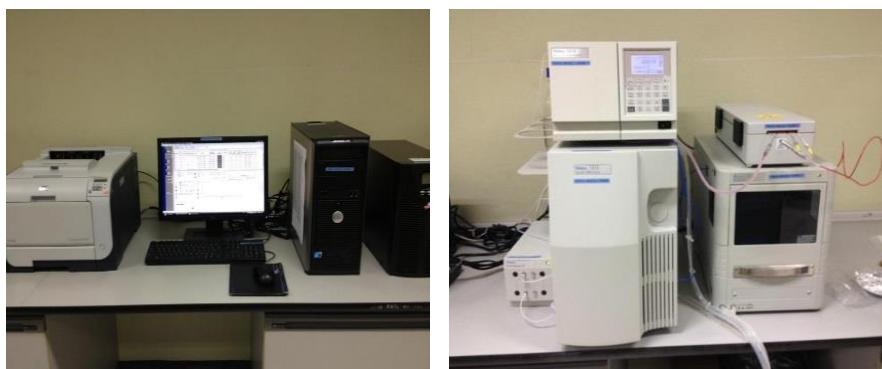
(thermal history) ที่เกิดจากกระบวนการขึ้นรูป ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และความเป็นผลึกของพอลิเมอร์จะได้จากกราฟ DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง

4) การทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยา

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PBC/PBCA ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) โดยใช้เครื่อง Scanning electron microscope ของบริษัท EDAX รุ่น JEOL JSM-5410 โดยในงานวิจัยนี้จะนำชิ้นงานที่ได้จากการทดสอบแรงกระแทกมาทำการศึกษาพื้นผิวเพื่อศึกษาการกระจายตัวของพอลิเมอร์ผสมในแต่ละอัตราส่วนของการผสมซึ่งจะนำไปเคลือบด้วยทอง โดยวิธี Sputtering แล้วนำไปวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง SEM โดยใช้ความต่างศักย์ 15 kV ในสภาวะสุญญากาศ

5) วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค Gel permeation chromatography (GPC) โดยอาศัยหลักการที่ว่า พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันเมื่ออยู่ในสารละลายจะเกิดการพองตัวของ Random coil ที่ให้ขนาดต่างกัน โดยขนาดที่เกิดจากการพองตัวของพอลิเมอร์จะแปรผันตามน้ำหนักโมเลกุลและเมื่อทำการฉีดสารละลายพอลิเมอร์ที่มีขนาดของ Random coil ที่ต่างกันผ่านคอลัมน์ที่อยู่ในบรรจุสารที่มีลักษณะเป็นรูพรุน จะใช้เวลาในการเคลื่อนผ่านคอลัมน์และไหลออกจากคอลัมน์ในเวลาที่ไม่เท่ากัน โดยตัวทำละลายที่ใช้คือ เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) เวลาในการทดสอบ 30 นาที เครื่อง Gel permeation chromatography ที่ใช้ดังภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 แสดงเครื่อง Gel permeation Chromatography

6) ทดสอบการดึงยืด

งานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบการดึงยืด โดยใช้เครื่อง Universal testing machine ดังภาพที่ 3.5 การทดสอบนี้เป็นการดึงขึ้นทดสอบซึ่งทำให้ชิ้นทดสอบอยู่ในสภาวะยืดและเป็นกระบวนการที่ทำให้ชิ้นทดสอบเกิดการเสียหาย โดยการเสียหายเป็นการเปลี่ยนแปลงรูปทรงของชิ้นงานทดสอบจากแรงที่กระทำ การตรวจวัดการเสียรูปจะวัดจากการเปลี่ยนแปลงขนาดชิ้นทดสอบเทียบกับขนาดเริ่มต้น มาตรฐานของชิ้นงานที่ใช้ทดสอบคือ ASTM D638 type V ด้วยอัตราการดึง 10 mm/min



ภาพที่ 3.5 แสดงเครื่อง Universal testing machine

7) ทดสอบความต้านแรงกระแทก

งานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบความต้านแรงกระแทกโดย Impact testing เป็นการวัดการส่งถ่ายพลังงานที่จำเป็นในการแตกหักของวัสดุ ค่าความแข็งแรงการกระแทกจะบ่งบอกถึงความสามารถในการรับแรงแบบฉับพลัน ในการทดสอบการกระแทกจะใช้พลังงานของลูกตุ้มกระแทกให้ชิ้นงานทดสอบแตกหัก สมบัติของวัสดุที่สัมพันธ์กับการแตกหักเรียกว่า ความเหนียว (Toughness) โดยสาเหตุของการแตกหักมาจากการกระแทกหรือแรงกระทำแบบฉับพลัน ความเหนียวและความแข็งแรงจะมีอิทธิพลอย่างมากต่อความแข็งแรงของวัสดุ เครื่อง Impact test ที่ใช้ทดสอบดัง **ผิดพลาด! ไม่พบแหล่งอ้างอิง** มาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบคือ ASTM D256 ทำการทดสอบแบบไอซอด (Izod) แบบมีรอยบาก

8) เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น XRD-6100 ผลิตโดยบริษัท SHIMADZU ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO, GA และ ZnGA ที่ช่วง 2θ เท่ากับ 0-90 องศา ใช้อัตราเร็วในการสแกนเป็น 1 องศาต่อนาที

9) การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acid value; A.V.) โดยจะทำการทำให้กรดภายในสายโซ่ของพอลิเมอร์เป็นกลางโดยการไตเตรดกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ความเข้มข้น 0.5 mol/L โดยการใช้ 0.5% ฟีนอล์ฟทาลีนในเอทานอลเป็นตัวอินดิเคเตอร์ และคำนวณค่า A.V. ดังสมการ

$$\text{Acid Value} = \frac{56.1 \times VN}{W} \quad (\text{สมการที่ 1})$$

โดย

V คือ ปริมาณของ 0.009 M KOH ที่ใช้ในการไตเตรดตัวอย่าง (ml)

N คือ ความเข้มข้นของ KOH (mol/L)

W คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์ตัวอย่าง (mg)



3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

ตอนที่ 1 ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide; ZnO) และกลูตาริกแอซิด (Glutaric acid; GA)

1) นำ ZnO และ Glutaric acid ไปบดให้ละเอียดโดยใช้ครกบด แล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2) ทำการชั่งน้ำหนักของ ZnO 100 mmol และ GA 98 mmol และเติมลงในขวดก้นกลมขนาด 250 ml ที่มี Toluene ปริมาตร 150 ml และทำการประกอบเครื่องแก้วดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 แสดงลักษณะเครื่องแก้วที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA

3) ทำการกวนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิให้ได้ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อครบ 4 ชั่วโมงปล่อยให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิห้อง

4) ทำการกรอง และล้างตะกอนด้วย Acetone 2-3 ครั้ง และนำตะกอนที่ได้อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

5) พิสูจน์เอกลักษณ์

-ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ด้วยเทคนิค fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

-ศึกษาพฤติกรรมของการสลายตัวและเสถียรภาพทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA)

-ศึกษาลักษณะผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD

ตอนที่ 2 ศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนตโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับหมู่อีพอกไซด์โดยใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) นำตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA มาทำการบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร และนำ ZnGA และ chamber ของเครื่องปฏิกรณ์ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น
- 2) ใส่ ZnGA 1.0 กรัม และ 1, 2-butylene oxide 50 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด High pressure reactor ที่มีขนาด 400 ml ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้ว จากนั้นทำการประกอบเครื่องปฏิกรณ์และป้อนก๊าซอาร์กอน (Ar₂) เพื่อไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ออก
- 3) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70-120 °C และทำการป้อนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันประมาณ 5 บาร์ เพื่อทำการตรวจเช็คบริเวณรอยต่อเพื่อป้องกันการรั่วออกของสารที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ หลังจากนั้นทำการเพิ่มความดันเป็น 55-95 บาร์ เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และทำการปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 400 rpm โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 12-52 ชั่วโมง
- 4) หลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยาจะทำการนำสารที่ได้มาทำการกลั่นเอามอนอเมอร์ไม่ทำปฏิกิริยาออก โดยเครื่อง Rotary evaporator ที่อุณหภูมิ 60°C
- 5) นำพอลิเมอร์ที่ได้ละลายใน Dichloromethane ปริมาตร 200 ml จากนั้นใส่ลงใน Separatory funnel ทำการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA โดยใช้ Dil. Hydrochloric 3 ครั้ง และน้ำกลั่น 2 ครั้ง เพื่อล้างความเป็นกรด
- 6) กลั่นอีกครั้งด้วยเครื่อง Rotary evaporator ที่อุณหภูมิ 60 °C เพื่อกำจัด dichloromethane ออกจากพอลิเมอร์ และนำไปตกตะกอนใน ethanol ที่เกินพอ และตกตะกอนที่ได้ใส่ในจานแก้ว จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- 5) คำนวณหา %Yield

$$\%Yield = \frac{\text{Weight of Copolycarbonate (g)}}{\text{Weight of Monomer (g)}} \times 100 \quad (\text{สมการที่ 2})$$
- 6) พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ ดังนี้
 - ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)
 - ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)
 - ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทำการทดสอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

-ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

- ศึกษาอุณหภูมิการหลอมผลึก และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

ตอนที่ 3 ศึกษาการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างโคพอลิคาร์บอเนต และพอลิบิวทีลีนอะดิเพทโดยใช้ MDI สารเพิ่มความยาวสายโซ่ (chain extenders)

3.1 การสังเคราะห์พอลิบิวทีลีน อะดิเพท (Polybutylene adipate; PBA)

1) การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จะเกิดปฏิกิริยา 2 กระบวนการด้วยกัน โดยกระบวนการแรกจะเกิดผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) และปฏิกิริยาที่สองจะเกิดผ่านกระบวนการพอลิคอนเดนเซชัน (Polycondensation) โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ 1, 4-butanediol, adipic acid โดยอัตราส่วนระหว่าง Diol/Diester เป็น 2.2/1 โดยโมลลาร์ ซึ่งจะทำการใช้ Diol เกินพอ เพื่อให้หมู่ปลายสายโซ่ของ PBA เป็นหมู่ของไฮดรอกซิล ลงในขวดก้นกลมสองคอ และประกอบอุปกรณ์ดังภาพที่ 3.7

2) ทำการให้ความร้อน oil bath ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีการกวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน น้ำซึ่งเป็นผลพลอยได้ (by product) ของปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยาและจะถูกกำจัดด้วยกระบวนการกลั่น (Distillation)



ภาพที่ 3.7 แสดงลักษณะเครื่องแก้วที่ใช้ในการสังเคราะห์ PBA ในกระบวนการ esterification



ภาพที่ 3.8 แสดงลักษณะเครื่องแก้วที่ใช้ในการสังเคราะห์ PBA ในกระบวนการ condensation

3) หลังผ่านไป 2 ชั่วโมง ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Titanium butoxide (0.3 mol%) และเพิ่มอุณหภูมิ oil bath เป็น 250°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมงภายในบรรยากาศไนโตรเจน แล้วทำการดูดก๊าซออก (vacuum)

4) หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ทำการลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง และนำไปละลายใน chloroform แยกส่วนที่เหลือออก

5) ทำการตกตะกอนใน methanol และทำการกรองล้างด้วย diethyl ether

6) อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

7) พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

- ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

- ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)

- ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทำการทดสอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

- ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

- ศึกษาอุณหภูมิการหลอมผลึก และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

3.2 การสังเคราะห์พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตอะดิเพท (Poly (butylene carbonate)-co-poly (butylene adipate)); PBCA)

1) นำ PBC 50%wt, PBA 50%wt และตัวเชื่อมประสาน (chain extender) ชนิด เมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (methylene diphenyl diisocyanate: MDI) โดยทำการผสมด้วยการหลอมผสมพอลิเมอร์ (melt blending) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้เครื่องกวนสาร Overhead Stirrer ในการปั่นกวน

2) พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

-ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

-ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)

-ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทำการทดสอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

-ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

- ศึกษาอุณหภูมิการหลอมผลึก และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

ตอนที่ 4 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBC และ PLA/PBCA ในระบบรีแอกทีฟเบลนด์โดยการเติมรีแอกทีฟเอเจนท์ชนิด Perkadox

1) อบ PLA ที่อุณหภูมิ 60°C, PBC และ PBCA ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2) ทำการผสม PLA กับ PBC หรือ PBCA โดยเครื่องผสมแบบปิด อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ PBC หรือ PBCA เป็น 0, 10 และ 20 %wt ผสมที่อุณหภูมิ 190°C ความเร็วรอบ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

3) ขึ้นภาพขึ้นงานด้วย Compression molding machine ทำการให้ความร้อน (Preheat) ที่ อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 5 นาที และอัดขึ้นงานด้วยความดัน 500 psia เป็นเวลา 5 นาที

4) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ดังนี้

-ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัว และเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทำการทดสอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

- ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM)
- ศึกษาความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค Izod impact testing โดยใช้มาตรฐาน ASTM D256
- ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM)



บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

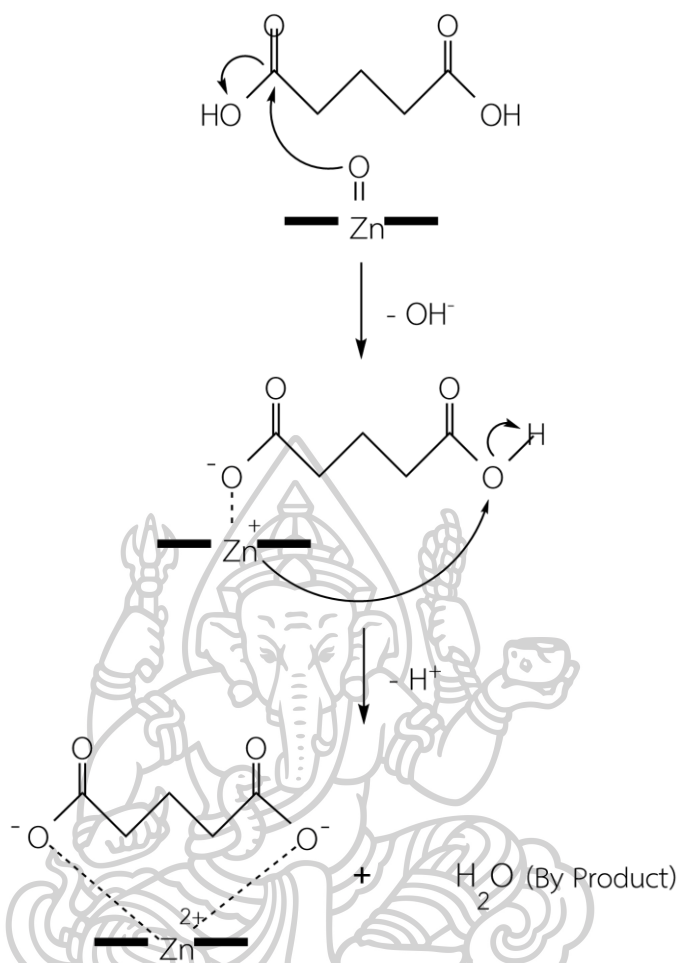
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ลิ้นคาร์บอนเนต (poly(butylene carbonate: PBC) และพอลิเมอร์ที่ลิ้นอะดิเพต (poly(butylene adipate: PBA) และสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่าง PBC และ PBA เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆของ PBC ให้ดีขึ้น โดยใช้ 4,4-เมทิลีนไดฟีนิล ไดไอโซไซยาเนต (4,4-methylene diphenyl diisocyanate: MDI) เป็นสารเพิ่มความยาวสายโซ่ (chain extenders) ซึ่งจะได้พอลิเมอร์ที่ลิ้นคาร์บอนเนตโคพอลิเมอร์ที่ลิ้นอะดิเพต (poly(butylene carbonate)-co- poly(butylene adipate) หรือ PBCA แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิด และทำนายโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ นำ PBC และ PBCA ที่สังเคราะห์ได้มาใช้ในการปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด (poly(lactic acid) : PLA) ในระบบที่มีการเติม และไม่เติมรีแอคทีฟเอเจนท์ชนิดเปอร์ออกไซด์ (Perkadox-14s) แล้วศึกษาและเปรียบเทียบสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล รวมถึงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมในแต่ละอัตราส่วน

4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์กลูตาเรต (ZnGA) ที่สังเคราะห์ได้

เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์กลูตาเรตโดยใช้สารตั้งต้นสองชนิดคือ ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO) และ กลูตาริกแอซิด (Glutaric acid, GA) โดยมีโทลูอีน (Toluene) เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4.2 ซึ่งจะพบว่าผลิตภัณฑ์หลักของการสังเคราะห์จะได้เป็น ZnGA และผลพลอยได้ของกระบวนการสังเคราะห์คือ H₂O ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA ที่สังเคราะห์ได้จะแสดงดังภาพที่ 4.1 ซึ่งจะมีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด มีน้ำหนักเบา ร้อยละผลได้ (%yield) ของ ZnGA เท่ากับ 98.8% และทำการนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อใช้ในการยืนยันหรือระบุชนิดของสารที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิคต่างๆ



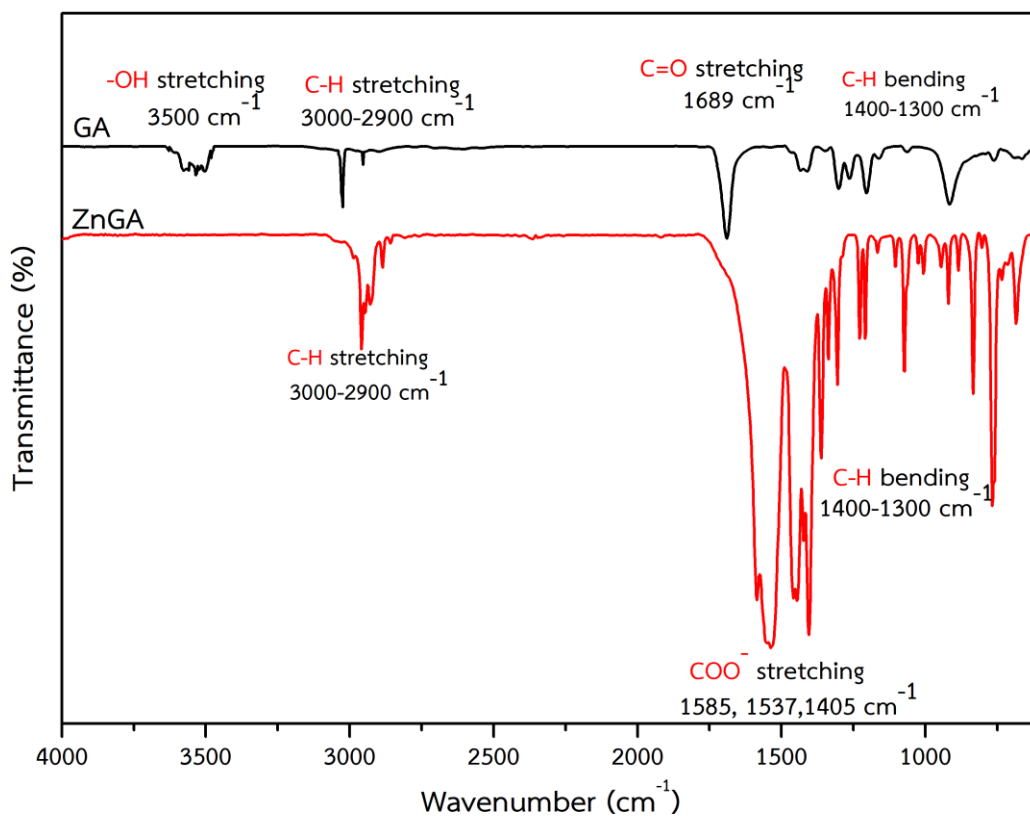
ภาพที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA ที่ได้จากการสังเคราะห์



ภาพที่ 4.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Zinc Glutarate จาก Zinc Oxide และ Glutaric acid

4.1.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์กลูตาเรต (ZnGA) ที่ได้ด้วยเทคนิค Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR)

จากผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (function group) ของ GA และตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA โดยใช้เทคนิค FTIR ที่ช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 4000-500 cm^{-1} จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ GA และ ZnGA ที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค FTIR จะปรากฏ FTIR สเปกตรัม ดังภาพที่ 4.3 และแสดงพีกสำคัญๆที่ได้จากการทดสอบ FTIR ของ GA ดังตารางที่ 4.1 พบพีกที่สำคัญ ได้แก่ พีกที่ 3500 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ -OH ที่ตำแหน่งปลายของหมู่หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl), พีกที่ 3039 และ 2953 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C-H, พีกที่ 1689 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C=O, และ พีกที่ 1411 และ 1301 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบงอ (bending) ของ C-H ของหมู่ CH₂ และ CH₃ ตามลำดับ



ภาพที่ 4.3 FTIR สเปกตรัมของ GA และ ZnGA

ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันที่มีความสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีของ GA แสดงดังภาพที่ 4.4 [1, 7, 9]

ตารางที่ 4.1 แสดงพิกัดสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ GA

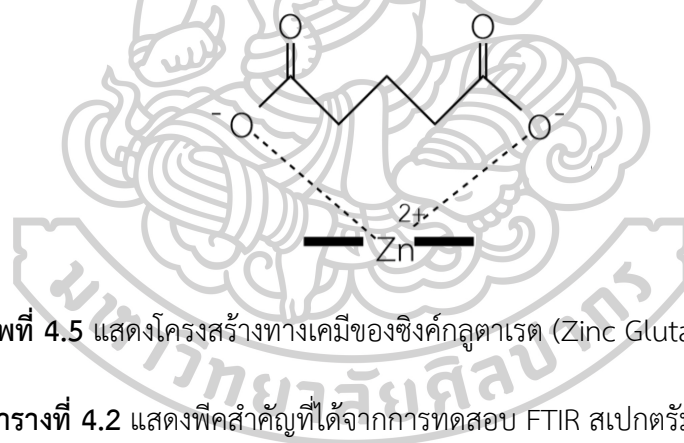
เลขคลื่น (cm^{-1}) พันธะ

3500	-OH stretching
3039, 2953	C-H stretching
1689	C=O stretching
1411, 1301	CH_2 , CH_3 bending



ภาพที่ 4.4 แสดงโครงสร้างทางเคมีของกลูตาริกแอซิด (Glutaric acid; GA) [16]

เมื่อทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของ ZnGA ที่สังเคราะห์ได้ พบพิกที่สำคัญที่แสดงถึง Zinc carboxylate 3 พิกด้วยกัน ได้แก่ พิกที่ 1,585, 1,537 และ 1,405 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดที่ไม่สมมาตรของ COO^- และพิกอื่นๆเช่น พิกที่ 2959 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H และพิกที่ 1,458 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบกรรไกร (scissoring) ของ CH_2 โดยจากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR จะพบว่าหมู่ฟังก์ชันสอดคล้องกับที่พบในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Zinc glutarate ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมี ดังภาพที่ 4.5 [7, 9] ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้คือ ZnGA ซึ่งจะทำให้การยืนยันอีกครั้งด้วยการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD



ภาพที่ 4.5 แสดงโครงสร้างทางเคมีของซิงค์กลูตาเรต (Zinc Glutarate; ZnGA)

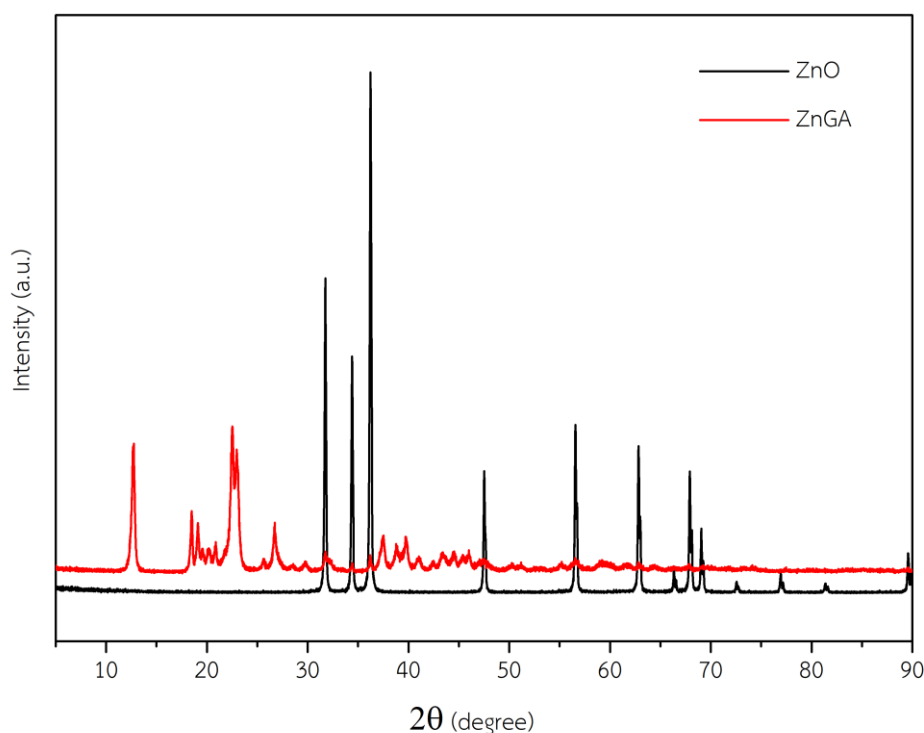
ตารางที่ 4.2 แสดงพิกสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ ZnGA

เลขคลื่น (cm^{-1})	พันธะ
2959	C-H stretching
1585, 1537, 1405	COO^- antisymmetric stretching
1458	CH_2 , scissoring

4.1.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์กลูตาเรต (ZnGA) ที่ได้ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction Analysis (XRD)

การทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ได้ ZnGA แสดงดังภาพที่ 4.6 พบว่าพีคของสารตั้งต้นชนิด ZnO ลักษณะเป็นพีคที่แหลมซึ่งแสดงถึงโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกสูง และปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.8, 34.4, 36.2, 47.5, 56.6, 62.8, 66.9, 67.9, 68.1, 69.0 [22, 23] ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์เฉพาะของ ZnO

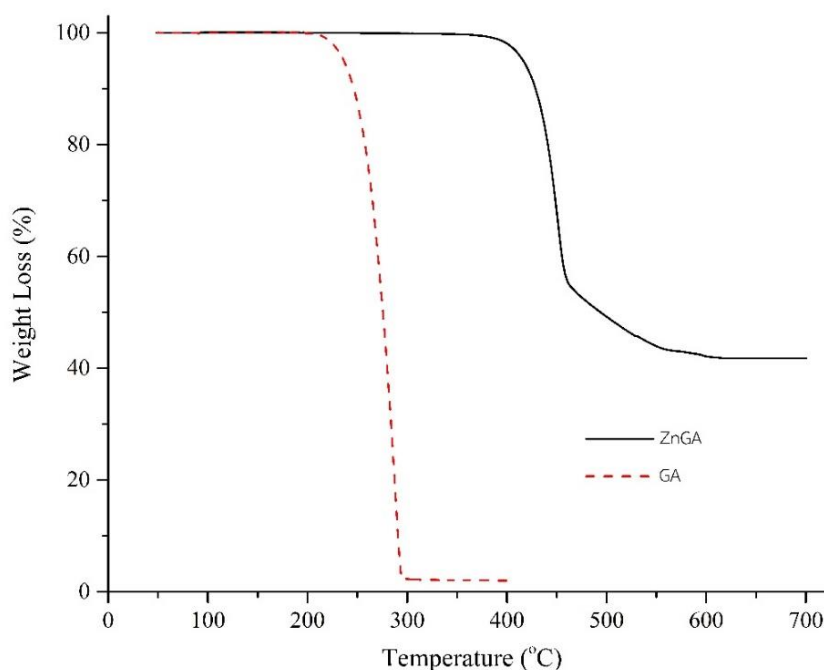
ในขณะที่พีคของ ZnGA ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะที่แหลม แต่มีความเข้มของพีคต่ำกว่าของ ZnO และเมื่อทำการเปรียบเทียบตำแหน่ง 2θ ของสารตั้งต้นชนิด ZnO และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะปรากฏพีคที่ตำแหน่งแตกต่างกับสารตั้งต้นชนิด ZnO ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้นชนิด ZnO ถูกเปลี่ยนไปเป็นสารชนิดใหม่ โดยพีคที่ปรากฏจากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะปรากฏพีค 2θ ที่ตำแหน่ง 12.7, 22.6, 23.0, 26.8, 37.5, 38.8 และ 39.8° ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ ZnGA และสอดคล้องกับงานวิจัย[24, 25] ดังนั้นจากการทดลองสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ZnGA ได้



ภาพที่ 4.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ของ ZnO และตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA ที่สังเคราะห์ได้

4.1.3 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

จากการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ดังภาพที่ 4.7 จะพบว่าสารตั้งต้นกลูตาริกเอซิด (glutaric acid) หรือ GA จะมีการสลายตัว 1 ชั้น ซึ่งจะมีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้น (T_{onset}) และสูงสุดสูงสุด (T_d) ที่ 150 และ 220.2°C ตามลำดับ และเมื่อนำ ZnGA ทำการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนพบว่า มีการสลายตัว 1 ช่วงซึ่งมี T_{onset} , T_d เป็น 350 และ 448.27°C ตามลำดับ ซึ่งจะพบว่าสารตั้ง GA ทำปฏิกิริยากับ ZnO จนหมด สังเกตได้จากกราฟเทอร์โมแกรมของ ZnGA จะพบว่า ZnGA จะเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิที่สูงกว่าการสลายตัวของ GA จึงทำให้สามารถยืนยันได้ว่า GA ถูกเปลี่ยนไปเป็น ZnGA จนหมด และยังพบว่าร้อยละของการสลายตัวของ ZnGA อยู่ที่ 55.89 โดยส่วนที่เหลือ (residue) คาดว่าน่าจะเป็น zinc oxide ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่า 600 °C ดังนั้นจึงทำให้พบ residue เหลืออยู่ และส่วนที่สลายสลายตัวไปในระหว่างการทดสอบคือส่วนที่เป็นโครงสร้างของ glutarate

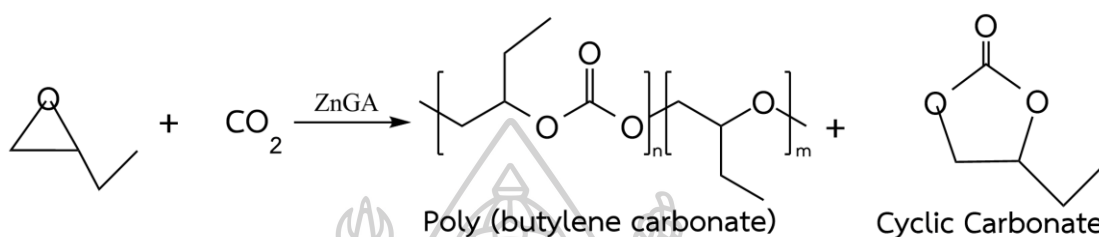


ภาพที่ 4.7 แสดง thermogram ของสารตั้งต้น GA และ ZnGA ด้วยเทคนิค TGA

4.2 ผลการการพืสุจน์เอกลักษณ์พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนต (poly (butylene carbonate)) หรือ PBC ที่สังเคราะห์ได้

เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ Poly (butylene carbonate) หรือ PBC ซึ่งจะทำการสังเคราะห์โดยใช้เครื่อง High pressure reactor ซึ่งมีขนาด 400 ml สามารถทนความดันได้ 100 บาร์ และอุณหภูมิได้สูงถึง 250 องศาเซลเซียส ในการสังเคราะห์ PBC ทางผู้วิจัยได้ทำการใช้ 1,2-butylene

oxide เป็นมอนอเมอร์เข้าทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Zinc Glutarate (ZnGA) โดยในการสังเคราะห์จะได้ผลิตภัณฑ์หลัก (main product) คือ พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนต โดยจะประกอบด้วยพันธะคาร์บอเนต (carbonate linkage) และพันธะอีเทอร์ (ether linkage) ซึ่งจะมีผลพลอยได้ (by product) เป็น cyclic carbonate แสดงดังภาพที่ 4.8 พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะนิ่ม ใส และมีความอ่อนตัว ณ อุณหภูมิห้องดังภาพที่ 4.9



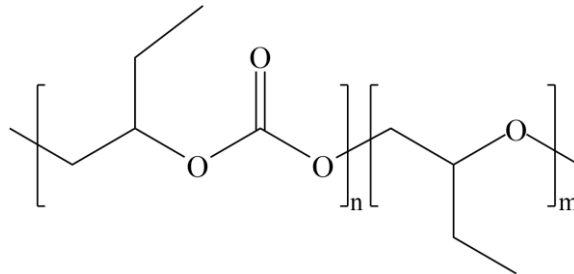
ภาพที่ 4.8 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ poly (butylene carbonate) จาก 1, 2-butylene oxide และ CO₂ ใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



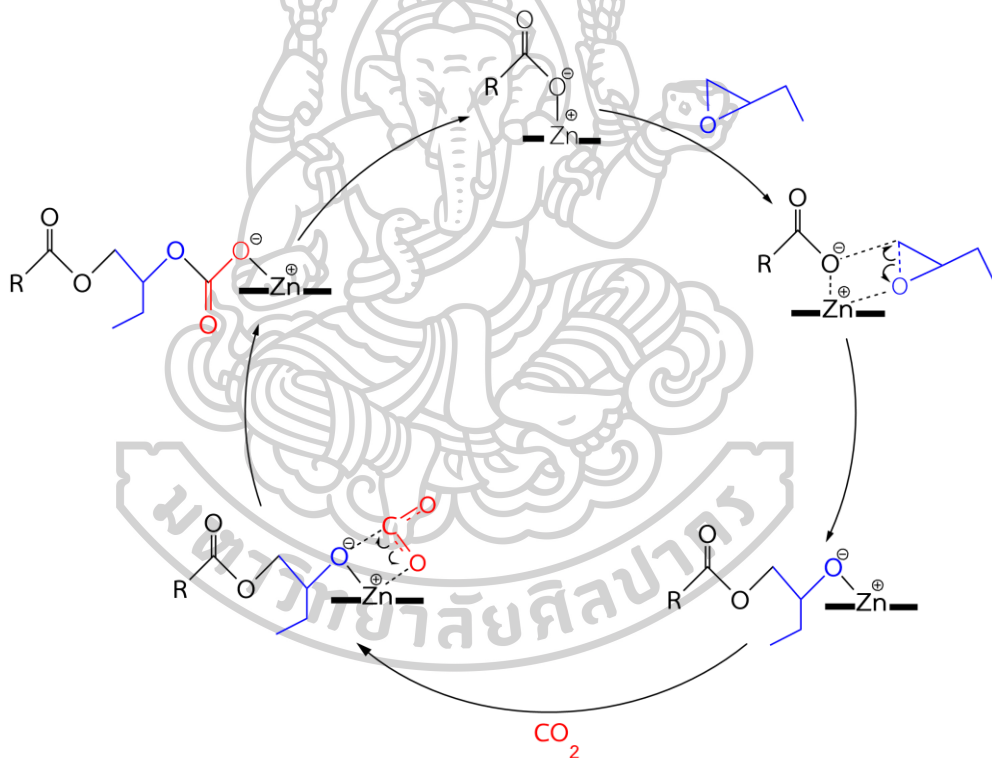
ภาพที่ 4.9 แสดงลักษณะทางกายภาพของโคพอลิคาร์บอเนตที่ได้จากการสังเคราะห์

ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตแสดงดังภาพที่ 4.11 ในขั้นแรกอะตอมของซิงค์ (zinc atom) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA จะทำการเปิดวง (ring opening) ของ 1,2-butylene oxide และจะฟอร์มตัวอยู่ในรูปของ zinc dicarboxylates ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันต่อไป โดย 1, 2-butylene oxide จะถูกเข้าทำปฏิกิริยาด้วย zinc metal เนื่องจาก zinc metal เป็นตัว nucleophilic ที่ดีจึงเข้าทำปฏิกิริยา (attack) อะตอมของออกซิเจน ภายในพันธะคาร์บอเนต (carbonate linkage) หลังจากนั้น CO₂ จะเกิดอันตรกิริยา (interact) กับหมู่ของzinc alkoxide และเมื่อ CO₂ เข้าทำปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วก็จะเกิดการทำ

ปฏิกิริยาเป็นวงจรต่อเนื่อง (propagate cycle) อีกครั้งจนทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่หรือน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น [26]



ภาพที่ 4.10 โครงสร้างทางเคมีของ Poly (butylene carbonate) หรือ PBC จาก 1, 2-butylene oxide กับ CO_2 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA



ภาพที่ 4.11 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตจาก 1, 2-butylene oxide และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA [26]

4.2.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของพารามิเตอร์ต่างๆในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ (%yield) ของ PBC

ร้อยละผลได้ของ PBC ที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เช่นอุณหภูมิ (temperature), ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (pressure), เวลาในการทำ

ปฏิกิริยา (time) และการเพิ่มขนาดในการสังเคราะห์ (scale up) ฯลฯ ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาผลของสภาวะในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

1) อิทธิพลของอุณหภูมิ (Temperature) ในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของ PBC

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ PBC ซึ่งจะทำการศึกษาอุณหภูมิที่ 70, 80, 95 และ 120 °C ตามลำดับ ซึ่งจะกำหนดให้ตัวแปรอื่น ๆ มีค่าคงที่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA 1.00 กรัม, น้ำหนักของ 1, 2-butylene oxide (monomer) 50.0 กรัม, ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 70 บาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 24 ชั่วโมง และดูผลของร้อยละผลได้ของ PBC ที่ได้ ซึ่งร้อยละผลได้ (%yield) จะหาจากน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ได้ต่อน้ำหนักของมอนอเมอร์ จะได้ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิ ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO₂ และ 1, 2-butylene oxide

Samples	Conditions					%Yield (g Copolymer/ g Monomer)
	Catalyst (g)	Monomer (g)	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Time (h)	
1	1.00	50	70	70	24	0.00
2	1.00	50	80	70	24	2.79
3	1.00	50	95	70	24	28.51
4	1.00	50	120	70	24	0.76

จากผลการศึกษาการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ PBC ที่แตกต่างกันจะพบว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิเป็น 70 °C จะพบว่าสารที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวใสสีเหลืองมีกลิ่นคล้ายน้ำมันมะพร้าว และไม่สามารถตกตะกอนได้ในเอทานอล (ethanol) ซึ่งสันนิษฐานว่าของเหลวที่ได้เป็น PBC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ดังนั้นการสังเคราะห์ PBC ที่ 70 °C ไม่สามารถสังเคราะห์ได้พอลิเมอร์ออกมาได้ และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 80 และ 95 °C พบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ และตกตะกอนออกมาได้ ซึ่งจะพบว่ามีร้อยละผลได้เป็น 2.79 และ 28.51

ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ระบบจะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของสารทั้งอนุภาคของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และอนุภาคของมอนอเมอร์ จึงทำให้อนุภาคของสารเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น จึงช่วยเพิ่มโอกาสให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 120°C ทำให้ร้อยละผลได้ของ PBC มีค่าลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้เกิดการสลายตัว (depolymerization) ของพอลิเมอร์ระหว่างกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ดังนั้นจากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของ PBC จะได้ว่า การใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 95°C จะให้ร้อยละผลได้มากที่สุด

2) อิทธิพลของความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Pressure) ในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของ PBC

ในการศึกษาผลของความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์ PBC ซึ่งจะทำศึกษาที่ความดัน 55, 70, 85 และ 95 บาร์ ตามลำดับ ซึ่งจะกำหนดให้ตัวแปรอื่น ๆ มีค่าคงที่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGa 1.00 กรัม, น้ำหนักของ 1, 2-butylene oxide (monomer) 50.0 กรัม, อุณหภูมิ 95°C และเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 24 ชั่วโมง และดูผลของร้อยละผลได้ของ PBC ที่ได้ ซึ่งร้อยละผลได้ (%yield) จะหาจากน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ได้ต่อน้ำหนักของมอนอเมอร์ จะได้ผลการศึกษาผลของความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของความดันในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO_2 และ 1, 2-butylene oxide

Samples	Conditions					%Yield (g Copolymer/ g Monomer)
	Catalyst (g)	Monomer (g)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Pressure (bar)	Time (h)	
1	1.00	50	95	55	24	26.08
2	1.00	50	95	70	24	28.51
3	1.00	50	95	85	24	23.52
4	1.00	50	95	95	24	17.13

จากผลการศึกษาการใช้ความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์ PBC ที่แตกต่างกันจะพบว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยความดันเป็น 55 บาร์ จะพบว่า สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ออกมาได้ร้อยละผลได้เป็น 26.08 และเมื่อเพิ่มความดันเป็น 70 บาร์ทำให้ได้ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 28.51 % ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นการเพิ่มปริมาณของสารตั้งต้น (CO_2) ในระบบการสังเคราะห์ให้มากขึ้น จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าทำให้ได้ร้อยละผลได้ของ PBC เพิ่มขึ้น แต่เมื่อทำการเพิ่มความดันเป็น 85 และ 95 บาร์ จะพบว่า ร้อยละผลได้ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าน้อยลงตามความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งมีค่าเป็น 23.52 และ 17.13 ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้มากเกินไปอาจจะทำให้ความสามารถในการละลาย (solubility) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ในสารผสมระหว่างมอนอเมอร์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ใช่ตัวทำละลาย (nonsolvent) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จึงทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับพอลิเมอร์ (propagation chain) เป็นไปได้ยาก ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของ PBC มีค่าลดลง [26]

3) อิทธิพลของเวลา (Time) ในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของ PBC

ในการศึกษาผลของเวลาในการสังเคราะห์ PBC ซึ่งจะศึกษาที่เวลาเป็น 12, 24, 45 และ 52 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งจะกำหนดให้ตัวแปรอื่นๆมีค่าคงที่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA 1.00 กรัม, น้ำหนักของ 1, 2-butylene oxide (monomer) 50.0 กรัม, อุณหภูมิ 95°C และความดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 70 บาร์ และดูผลของร้อยละผลได้ของ PBC ที่ได้ซึ่งร้อยละผลได้ (%yield) จะหาจากน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ได้ต่อน้ำหนักของมอนอเมอร์ จะได้ผลการศึกษาผลของเวลาในการสังเคราะห์ PBC ดัง

ตารางที่ 4.5 จากผลการศึกษาการใช้เวลาในการสังเคราะห์ PBC ที่แตกต่างกันจะพบว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยเวลาเป็น 12 ชั่วโมง จะพบว่า สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ออกมาได้ร้อยละผลได้เป็น 16.30 และเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์เป็น 24, 45 และ 52 ชั่วโมง จะพบว่าร้อยละผลได้ของพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้นเป็น 28.51, 35.57 และ 38.25 % เนื่องจากการเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์จะเป็นการเพิ่มเวลาให้สารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์จะทำให้ร้อยละผลได้ของ PBC มีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.5 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO₂ และ 1, 2-butylene oxide

Samples	Conditions					%Yield (g Copolymer/ g Monomer)
	Catalyst (g)	Monomer (g)	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Time (h)	
1	1.00	50	95	70	12	16.30
2	1.00	50	95	70	24	28.51
3	1.00	50	95	70	45	35.57
4	1.00	50	95	70	52	38.25

4) อิทธิพลของการขยายขนาดในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของ PBC

ในการศึกษาผลของการขยายขนาดในการสังเคราะห์ PBC ซึ่งจะทำการศึกษามีการเพิ่มขนาดเป็น 80.0 กรัม จากเดิมใช้ 50.0 กรัม โดยจะทำการกำหนดให้อัตราการใช้มอนอเมอร์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 50.0:1.0 g/g และให้อุณหภูมิ 95°C, ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 70 บาร์ และเวลาในการสังเคราะห์เป็น 52 ชั่วโมงมีค่าคงที่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA เท่ากับ 1.6 กรัม, น้ำหนักของ 1, 2-butylene oxide (monomer) 80.0 กรัม, และดูผลของร้อยละผลได้ของ PBC ที่ได้ ซึ่งร้อยละผลได้ (%yield) จะหาจากน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ได้ต่อน้ำหนักของมอนอเมอร์ จะได้ผลการศึกษาค่าผลของเวลาในการสังเคราะห์ PBC ดังตารางที่ 4.6

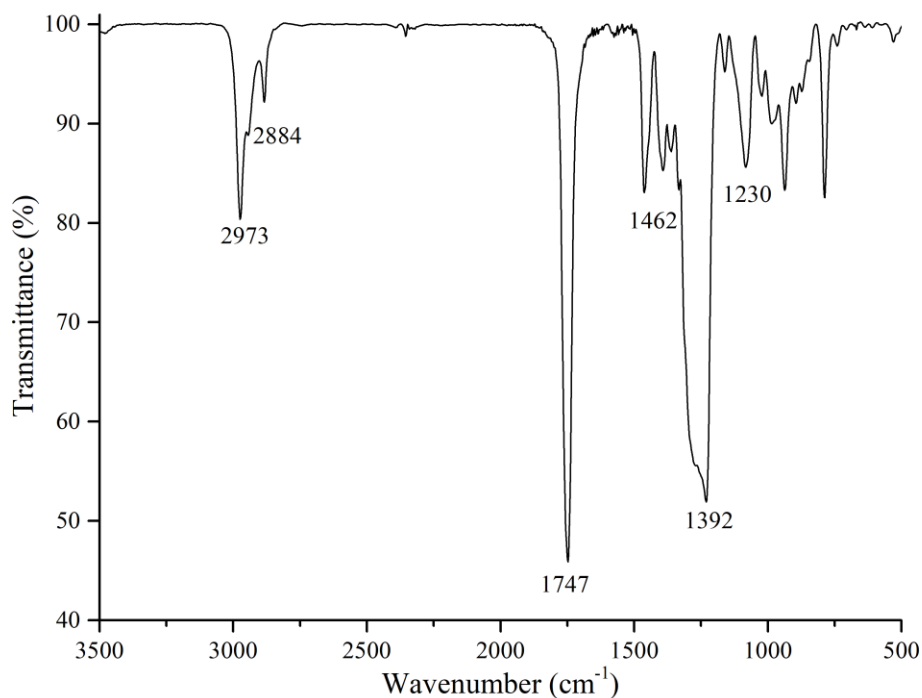
จากผลการศึกษาค่าการขยายขนาดในการสังเคราะห์ PBC จะพบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์โดยการเพิ่มขนาดเป็น 80.0 กรัมจะทำให้ได้ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 52.21% โดยการเพิ่มขนาดของการสังเคราะห์สามารถปรับปรุงร้อยละผลได้ให้มีการเพิ่มขึ้นจากเดิมคิดเป็น 36.5 %

ตารางที่ 4.6 แสดงผลของการเพิ่มขนาดในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จาก CO₂ และ 1, 2-butylene oxide

Entry	Conditions					%Yield (g Copolymer/ g Monomer)
	Catalyst (g)	Monomer (g)	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Time (h)	
1	1.00	50	95	70	52	38.25
2	1.6	80	95	70	52	52.21

4.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR

จากผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (function group) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิค FTIR ที่ช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 4000-500 cm⁻¹ จากการพิสูจน์เอกลักษณ์จะปรากฏ FTIR สเปกตรัม ดังภาพที่ 4.10 และแสดงพิกัดสำคัญๆที่ได้จากการทดสอบ FTIR ดังตารางที่ 4.7



ภาพที่ 4.12 FTIR สเปกตรัมของ PBC ที่สังเคราะห์ได้

พบพีคที่สำคัญ ได้แก่ พีคที่ 2973 และ 2886 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C-H ที่อิ่มตัว, พีคที่ 1750 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C=O, พีคที่ 1234 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นยืด (stretching) ของ C-O ของพันธะเอสเทอร์ (ester bond) หรือของพันธะอีเทอร์ (ether bond) โดยจากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR จะพบว่าปรากฏหมู่ฟังก์ชันของพันธะ ester หรือ ether ซึ่งสอดคล้องกับที่พบในโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมี ดังภาพที่ 4.12

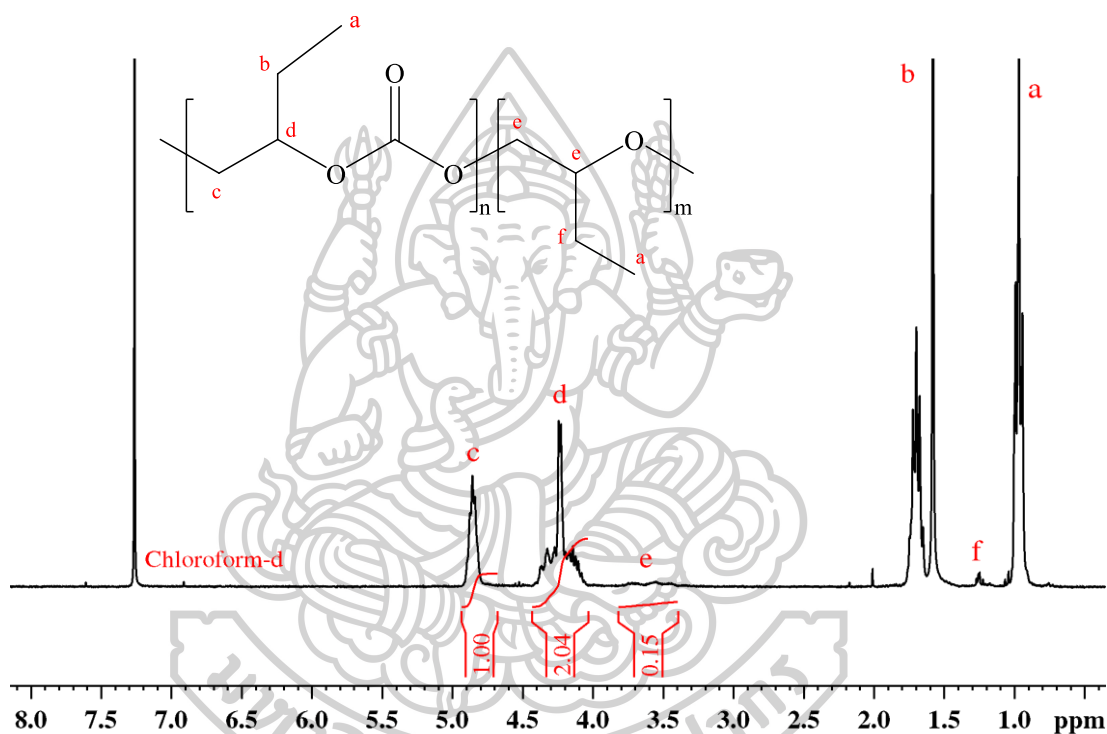
ตารางที่ 4.7 แสดงพีคสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ PBC

Wavenumber (cm^{-1})	Bonding
2973, 2886	Stretching vibration of saturated C-H bond
1750	Stretching vibration of C=O
1234	Stretching vibration of C-O (ester bond or ether bond)

4.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR

1) ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBC ด้วย $^1\text{H-NMR}$

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ $^1\text{H-NMR}$ ในการแปลความหมายของสเปกตรัม NMR สามารถพิจารณาได้จากหลายลักษณะ ดังนี้คือ ตำแหน่งของพีค (peak position) พื้นที่ใต้พีค (peak area or peak intensity) สามารถบอกจำนวนโปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับคาร์บอนแต่ละอะตอมได้ และการแยกกันของพีค (peak splitting) สามารถบอกจำนวนโปรตอนของหมู่คาร์บอนที่อยู่ติดกันได้



ภาพที่ 4.13 กราฟ $^1\text{H-NMR}$ ของ Poly (butylene carbonate) หรือ PBC

เมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ดังภาพที่ 4.13 พบพีคที่ตำแหน่งต่างๆดังนี้
 ตำแหน่ง $\delta_a = 0.9$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 3 อะตอมใน CH_2CH_3 ,
 ตำแหน่ง $\delta_b = 1.57$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 2 อะตอมใน CHCH_2CH_3 ,
 ตำแหน่ง $\delta_d = 4.21$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 1 อะตอมใน CH_2CHO
 และตำแหน่ง $\delta_c = 4.86$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 2 อะตอมใน OCH_2CH โดยจะมี chemical shift ที่สอดคล้องกับโครงสร้างพอลิบิวทีลีนในส่วนที่เป็นพันธะคาร์บอนเนต (carbonate linkage)

เมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่งต่างๆดังนี้

ตำแหน่ง $\delta_a = 0.9$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 3 อะตอมใน CH_2CH_3 ,
ตำแหน่ง $\delta_f = 1.25$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 2 อะตอมใน CHCH_2CH_3
และตำแหน่ง $\delta_e = 3.4-3.8$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 2 อะตอมใน
 OCH_2CH , CH_2CH โดยจะมี chemical shift ที่สอดคล้องกับโครงสร้างพอลิเอทิลีนในส่วนที่เป็น
พันธะอีเทอร์ (ether linkage)

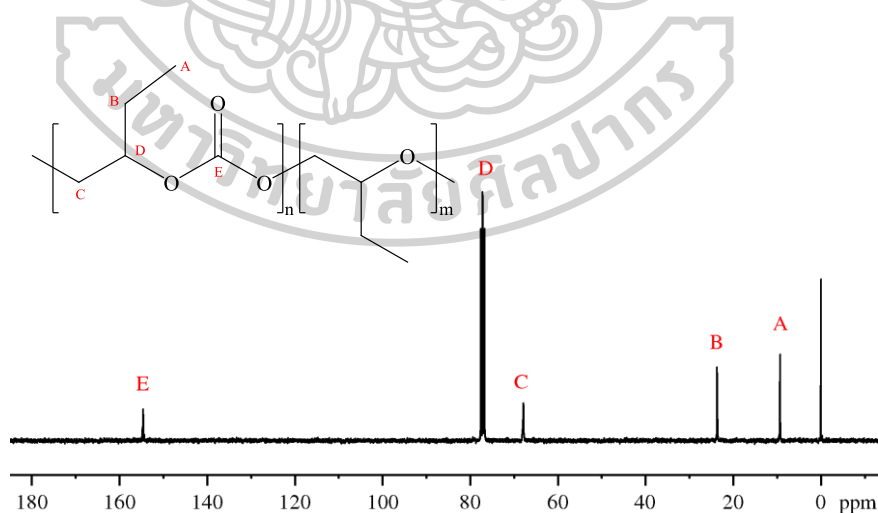
จากสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ สามารถหาปริมาณของพันธะคาร์บอเนต (carbonate content หรือ f_c) ที่มีอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ PBC ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ค่าอินทิเกรชัน (integration หรือ I) ของสัญญาณโปรตอนที่เกี่ยวข้องกัน (correlated proton signals) ดังสมการที่ 3

$$f_c (\text{mol}\%) = \frac{(I_{4.86} + I_{4.21})}{(I_{4.86} + I_{4.21} + I_{3.4-3.8})} \times 100\% \quad (\text{สมการที่ 3})$$

จะพบว่าพอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์ได้จะประกอบด้วยพันธะคาร์บอเนต(carbonate linkage) เป็นหลักซึ่งมีอัตราส่วนเป็น 95.3% และส่วนที่เหลือคือพันธะอีเทอร์ (ether linkage)

2) ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBC ด้วย $^{13}\text{C-NMR}$

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ $^{13}\text{C-NMR}$ ในการแปลความหมายของสเปกตรัม NMR สามารถพิจารณาได้จากหลายลักษณะ ดังนี้คือ ตำแหน่งของพีค (peak position) สามารถบอกตำแหน่งของคาร์บอนแต่ละอะตอมได้



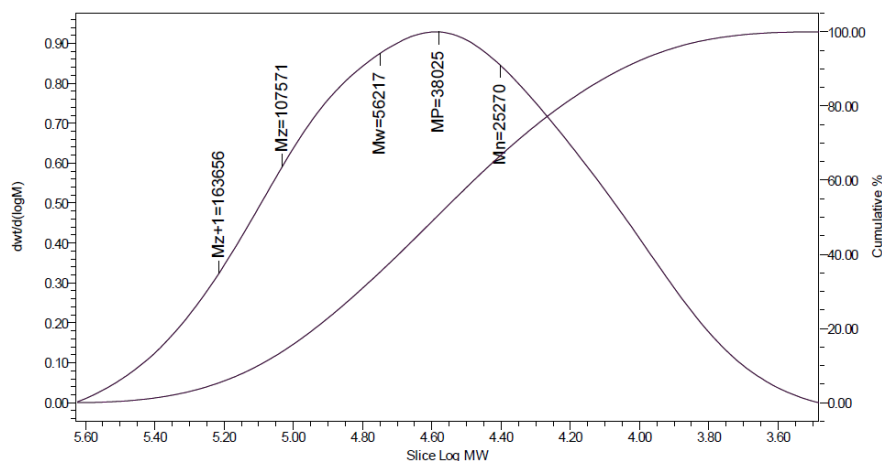
ภาพที่ 4.14 กราฟ $^{13}\text{C-NMR}$ ของ Poly(butylene carbonate) หรือ (PBC)

เมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมของ $^{13}\text{C-NMR}$ ดังภาพที่ 4.14 พบพีคที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้
ตำแหน่ง $\delta_A = 9.2$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน CH_2CH_3 ,

ตำแหน่ง $\delta_B = 23.6$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
 ตำแหน่ง $\delta_C = 67.7$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน OCH_2CH ,
 ตำแหน่ง $\delta_D = 77.0$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน CH_2CHO ,
 และ ตำแหน่ง $\delta_E = 154.6$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน OCOO
 จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค NMR ตามภาพที่ 4.13 และภาพที่ 4.14
 สามารถยืนยันได้ว่า สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สิ้นคาร์บอนเตได้จริงตามโครงสร้างทางเคมี ดังแสดง
 ในภาพที่ 4.10 ซึ่งสอดคล้องกับผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR

4.2.3 ผลการการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC

จากการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC จะทำให้ทราบถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก หรือ M_w (g/mol), น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน หรือ M_n (g/mol) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) โดยจากการทดลองนำ PBC ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปทำการละลายในสารละลาย tetrahydrofuran หรือ THF ผลการทดสอบด้วยเทคนิค GPC ดังภาพที่ 4.15



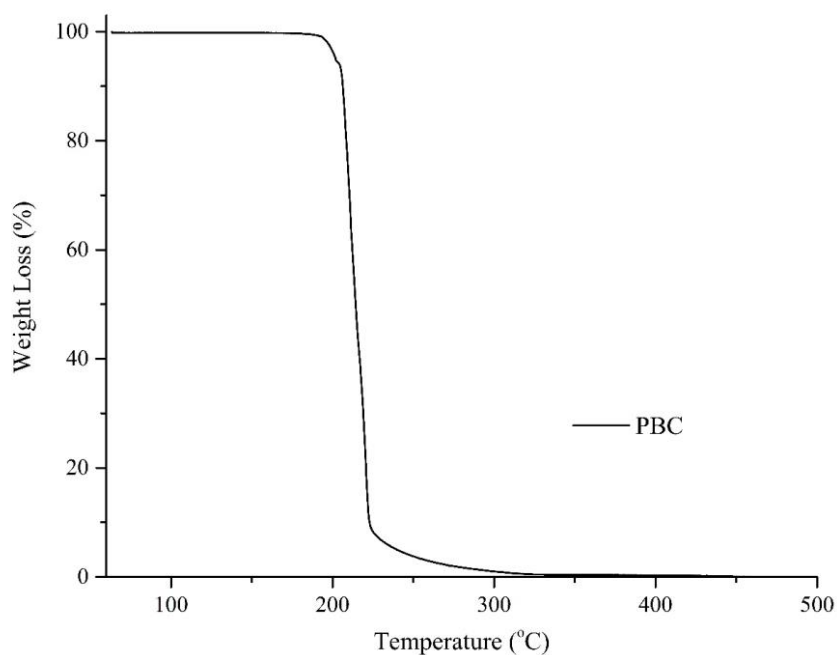
Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	25270	56217	38025	107571	163656	2.224640	1.913502	2.911159

ภาพที่ 4.15 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (M_w) เป็น 56,217 g/mol, น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (M_n) 25,270 g/mol และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล หรือ PDI (M_w/M_n) เป็น 2.22

4.2.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA

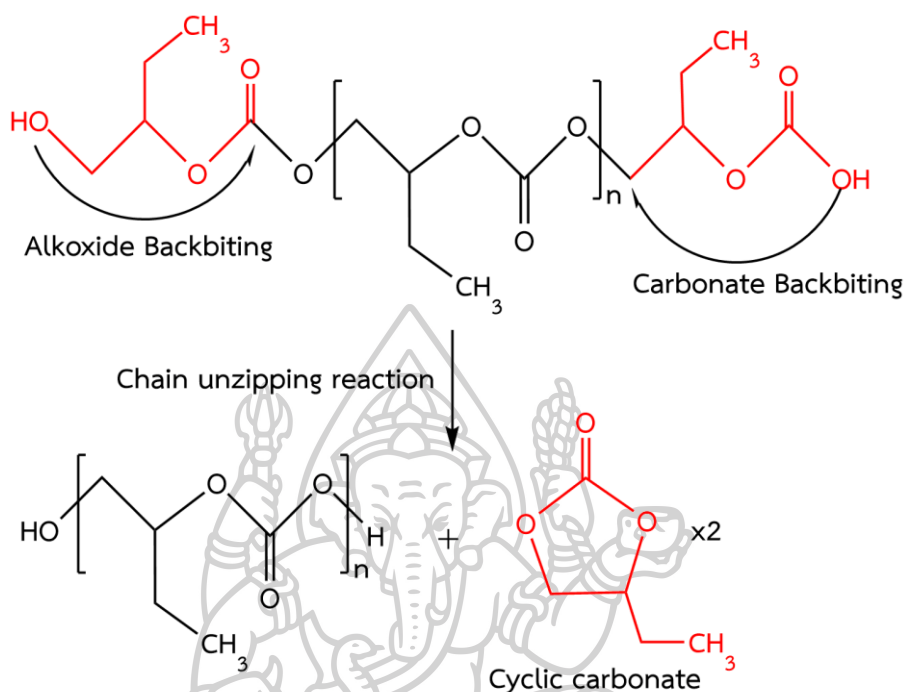
จากผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของ PBC ดังภาพที่ 4.16 พบว่า PBC มีอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวทางความร้อนที่ 214.50 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (T_d) ที่ 229.0 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.16 แสดง thermogram ของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA

จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค TGA จะพบว่า PBC มีการสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยขั้นที่หนึ่งจะมีการสลายตัวช่วง 180-250 องศาเซลเซียส และขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวช่วง 250-380 องศาเซลเซียส โดยจากการรายงานของ Inoue et al [15-17] จะพบว่า PBC มีการสลายตัวผ่าน 2 กลไกด้วยกัน คือ การสลายตัวแบบ unzipping (unzipping degradation) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ (150-250 องศาเซลเซียส) ซึ่งจะเกิดจากการที่ PBC มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl end group) และคาร์บอกซิลซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งคาร์บอนอะตอม (carbon atom) ของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) บนสายโซ่ของ PBC เอง และทำให้เกิดการตัดสายโซ่ และฟอร์มตัวเป็นวง cyclic carbonate ซึ่งมีลักษณะเป็นวงห้าเหลี่ยมและพบว่ามีจุดเดือดประมาณ 249 องศาเซลเซียส จึงทำให้ %weight loss มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อถึงจุดเดือดของ

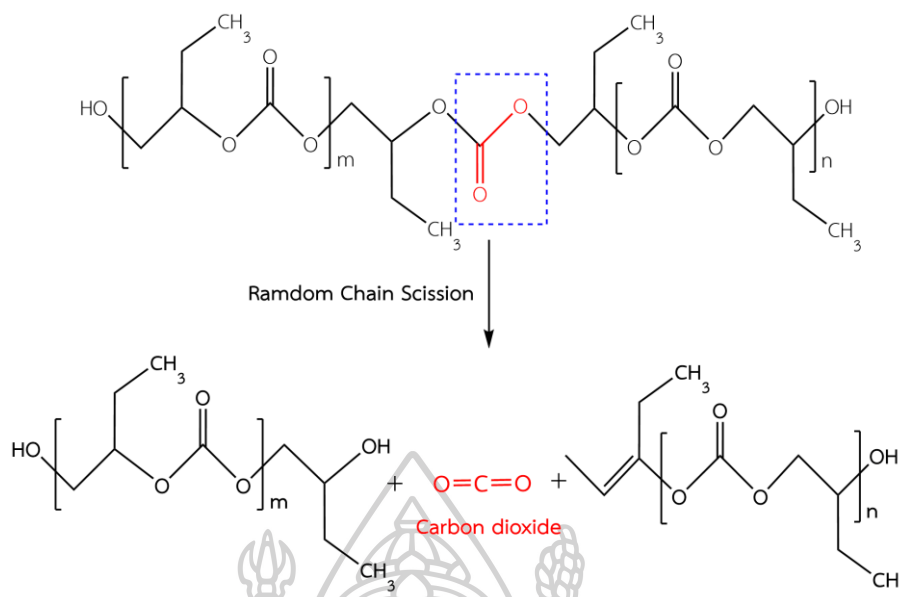
cyclic carbonate แสดงดังภาพที่ 4.17 โดยทั่วไปแล้วจะพบมากในพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เนื่องจากมีหมู่ปลายจำนวนมาก



ภาพที่ 4.17 แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวของ PBC แบบ Unzipping degradation

และการตัดสายโซ่หลักแบบสุ่ม (main chain random scission) ซึ่งจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง (250-350 องศาเซลเซียส) ซึ่งพบมากใน PBC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เนื่องจากมีหมู่ปลายสายโซ่น้อย โดยการสลายตัวจะเกิดการขาดออกของสายโซ่หลัก ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีขนาดสั้นลง ดังภาพที่ 4.18

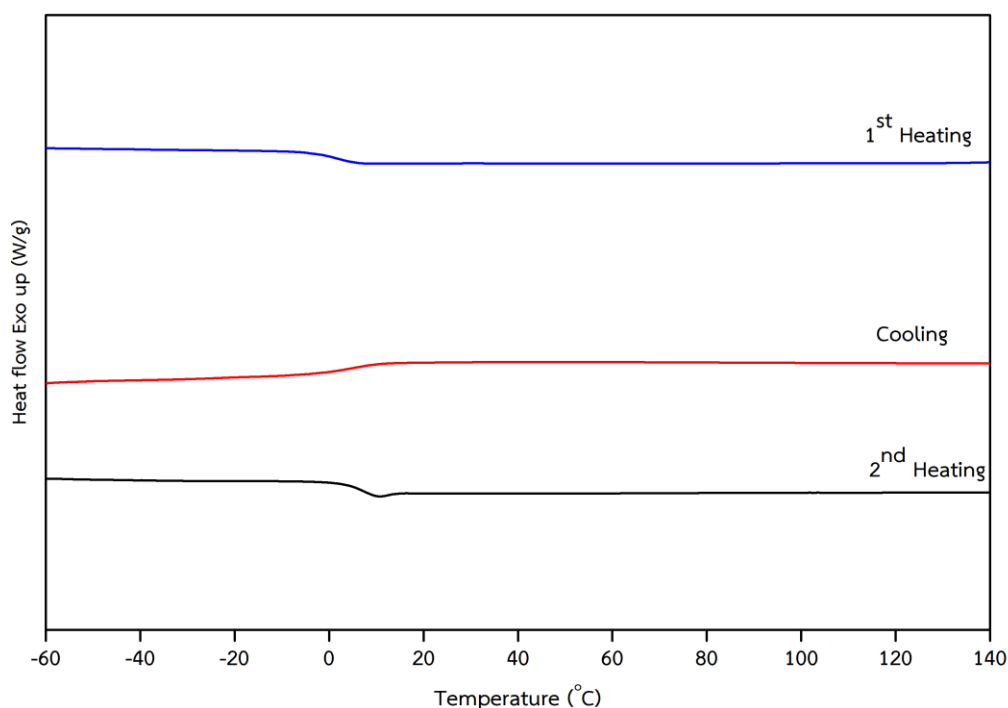
จากผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของ PBC จะพบว่ามีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 180-250 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 90 แสดงให้เห็นว่า PBC จะมีการสลายตัวแบบ unzipping เป็นหลัก เนื่องจาก PBC ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จึงทำให้มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นจำนวนมาก และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำ



ภาพที่ 4.18 แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวของ PBC แบบ Random chain scission

4.2.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC

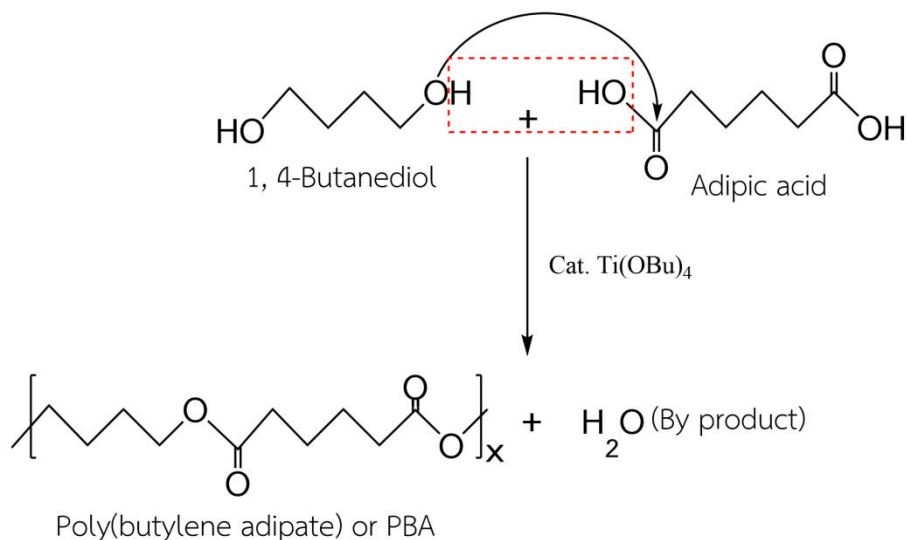
การทดสอบสมบัติทางความร้อนของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC เพื่อศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature; T_g), อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature; T_m) และปริมาณความเป็นผลึก (%crystallization; $\%X_c$) ของ PBC โดยทำการทดสอบทั้งหมด 3 step โดย step ที่ 1 เป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ -60 ถึง 140 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังภาพที่ 4.19 พบว่า PBC ที่สังเคราะห์ได้มี T_g ที่ 10.1 องศาเซลเซียส และไม่ปรากฏ T_m ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PBC ที่สังเคราะห์ได้เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของ PBC ที่สังเคราะห์ได้มีหมู่แทนที่เป็นหมู่เอทิล (ethyl group) ซึ่งขัดขวางการเกิดผลึก และยังมีอะตอมออกซิเจน (oxygen atom) ถึง 2 อะตอมอยู่บนสายโซ่หลัก (main chain) จึงทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PBC ที่สังเคราะห์ได้มีความยืดหยุ่นมาก ส่งผลให้ไม่สามารถเกิดการแพ็คตัว และเกิดผลึกได้



ภาพที่ 4.19 แสดง DSC thermogram ของ PBC ที่สังเคราะห์ได้

4.3 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิบิวทีลีนอะดิเพท (Polybutylene adipate) หรือ PBA ที่สังเคราะห์ได้

ศึกษาการสังเคราะห์ Poly (butylene adipate) หรือ PBA โดยใช้ 1, 4-butandiol เข้าทำปฏิกิริยากับ adipic acid และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Titanium (IV) butoxide ($Ti(OBu)_4$) ซึ่งการสังเคราะห์จะเกิดผ่านกระบวนการพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ระหว่างหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของ adipic acid และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ของ 1, 4-butandiol โดยในการสังเคราะห์จะได้ผลิตภัณฑ์หลัก (main product) คือ พอลิบิวทีลีนอะดิเพท และผลพลอยได้ (by product) เป็นน้ำ แสดงดังภาพที่ 4.20 พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะแข็งเปราะคล้ายเทียน, มีสีขาว ดังภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.20 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สิ้นอะดิเพตจาก 1, 4-butanediol และ Adipic acid และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Titanium (IV) butoxide (Ti(OBu)_4)

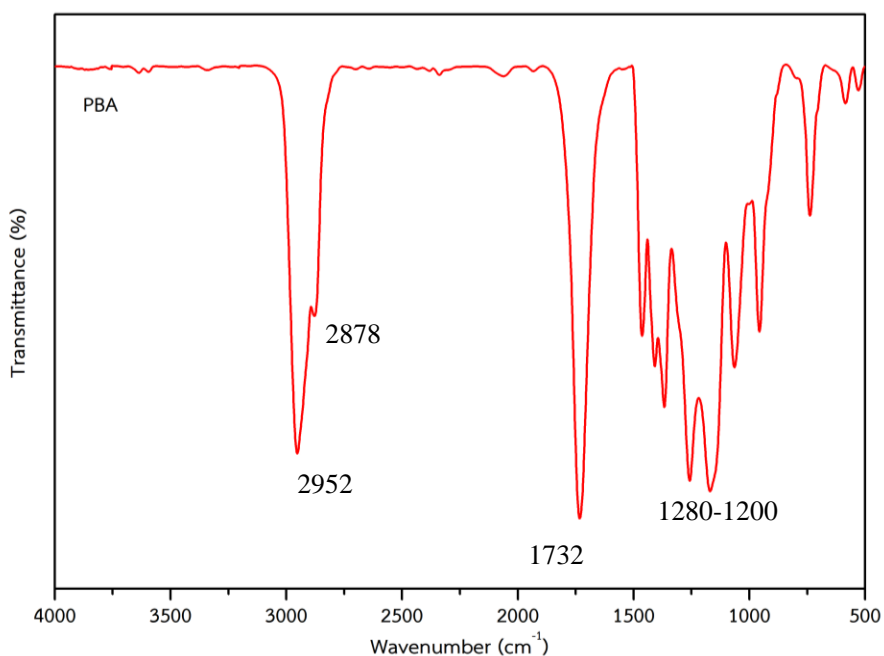


ภาพที่ 4.21 แสดงลักษณะทางกายภาพของ PBA ที่ได้จากการสังเคราะห์

4.3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR

จากผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (function group) ของพอลิเมอร์ PBA ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิค FTIR จากการพิสูจน์เอกลักษณ์จะปรากฏ FTIR สเปกตรัม ดังภาพที่ 4.22 และแสดงพิกัดสำคัญๆที่ได้จากการทดสอบ FTIR ดังตารางที่ 4.8 พบพิกัดที่สำคัญ ได้แก่ พิกัดที่ 2952 และ 2878 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C-H ที่อิ่มตัว, พิกัดที่ 1732 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C=O, พิกัดที่ $1280\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของ C-O ของพันธะเอสเทอร์ (ester bond) โดยจากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR จะ

พบว่าปรากฏหมู่ฟังก์ชันพันธะเอสเทอร์ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของพอลิบิวทีลีนอะดิเพท ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมี ดังภาพที่ 4.20



ภาพที่ 4.22 FTIR สเปกตรัมของ PBA ที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.8 แสดงพีคสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ PBA

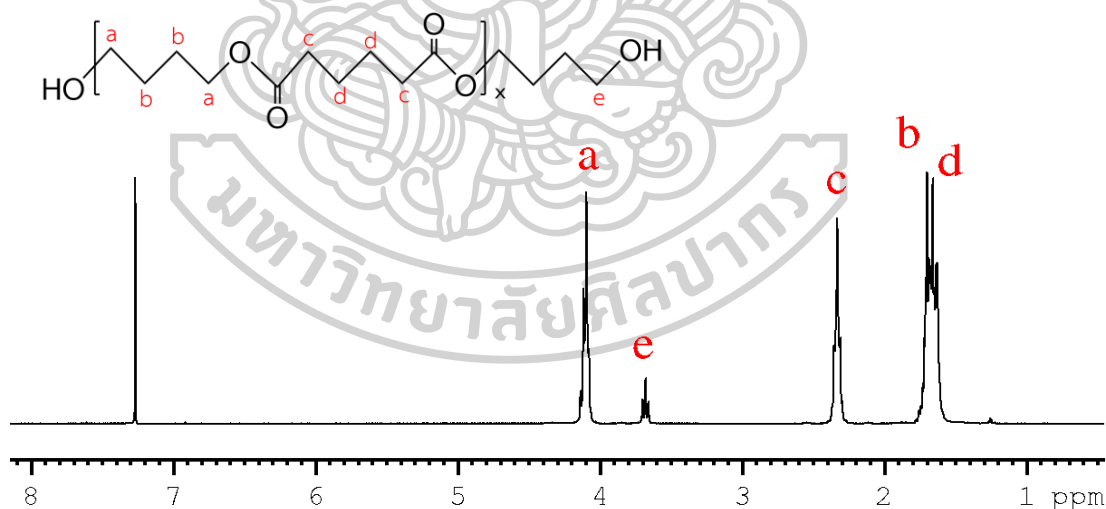
Wavenumber (cm ⁻¹)	Bonding
2952, 2878	Stretching vibration of saturated C-H bond
1732	Stretching vibration of C=O
1280-1200	Stretching vibration of C-O (ester bond)

4.3.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR

1) ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBA ด้วย $^1\text{H-NMR}$

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ $^1\text{H-NMR}$ เมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ ดังภาพที่ 4.23 พบพีคที่ตำแหน่งต่างๆดังนี้

ตำแหน่ง $\delta_d = 1.66$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, ตำแหน่ง $\delta_b = 1.70$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, ตำแหน่ง $\delta_c = 2.33$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, ตำแหน่ง $\delta_e = 3.68$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ซึ่งเป็นโปรตอนของ $-\text{CH}_2-$ ที่ติดกับหมู่ปลายที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล $-\text{OH}$ (hydroxyl group) จะแสดงให้เห็นว่าการเติม 1, 4-butanediol ที่มากเกินไป (excess) ทำให้เกิดการหยุดปฏิกิริยา (terminated) ด้วย 1, 4-butanediol จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้พบ 1, 4-butanediol อยู่ที่ตำแหน่งปลายของสายโซ่ PBA และตำแหน่ง $\delta_a = 4.09$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$

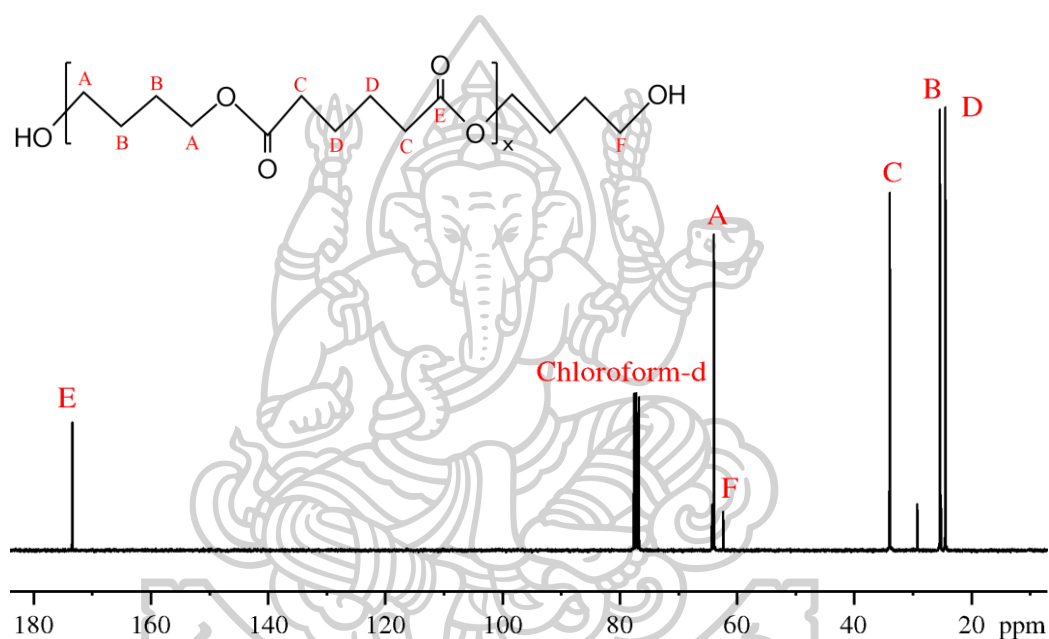


ภาพที่ 4.23 กราฟ $^1\text{H-NMR}$ ของ Poly(butylene adipate) หรือ PBA

2) ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBA ด้วย $^{13}\text{C-NMR}$

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ $^{13}\text{C-NMR}$ เมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมของ $^{13}\text{C-NMR}$ ดังภาพที่ 4.24 พบพีคที่ตำแหน่งต่างๆดังนี้

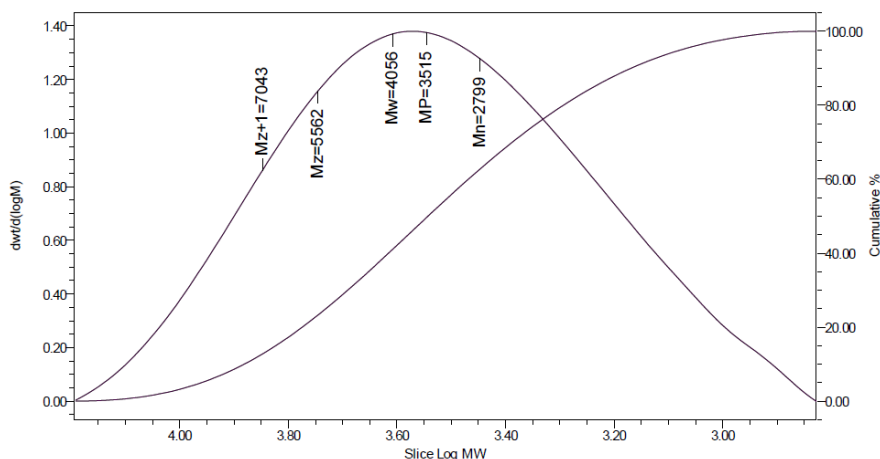
ตำแหน่ง $\delta_D = 24.37$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, ตำแหน่ง $\delta_B = 25.31$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, ตำแหน่ง $\delta_C = 33.85$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, ตำแหน่ง $\delta_F = 62.7$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ตำแหน่ง $\delta_A = 63.85$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ และ ตำแหน่ง $\delta_E = 173.32$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{OC}=\text{O}$



ภาพที่ 4.24 กราฟ ^{13}C -NMR ของ Poly(butylene adipate) หรือ PBA

4.3.3 ผลการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC

จากการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC จะทำให้ทราบถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก หรือ M_w (g/mol), น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน หรือ M_n (g/mol) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) โดยจากการทดลองนำ PBA ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปทำการละลายในสารละลาย tetrahydrofuran หรือ THF ผลการทดสอบด้วยเทคนิค GPC ดังภาพที่ 4.25



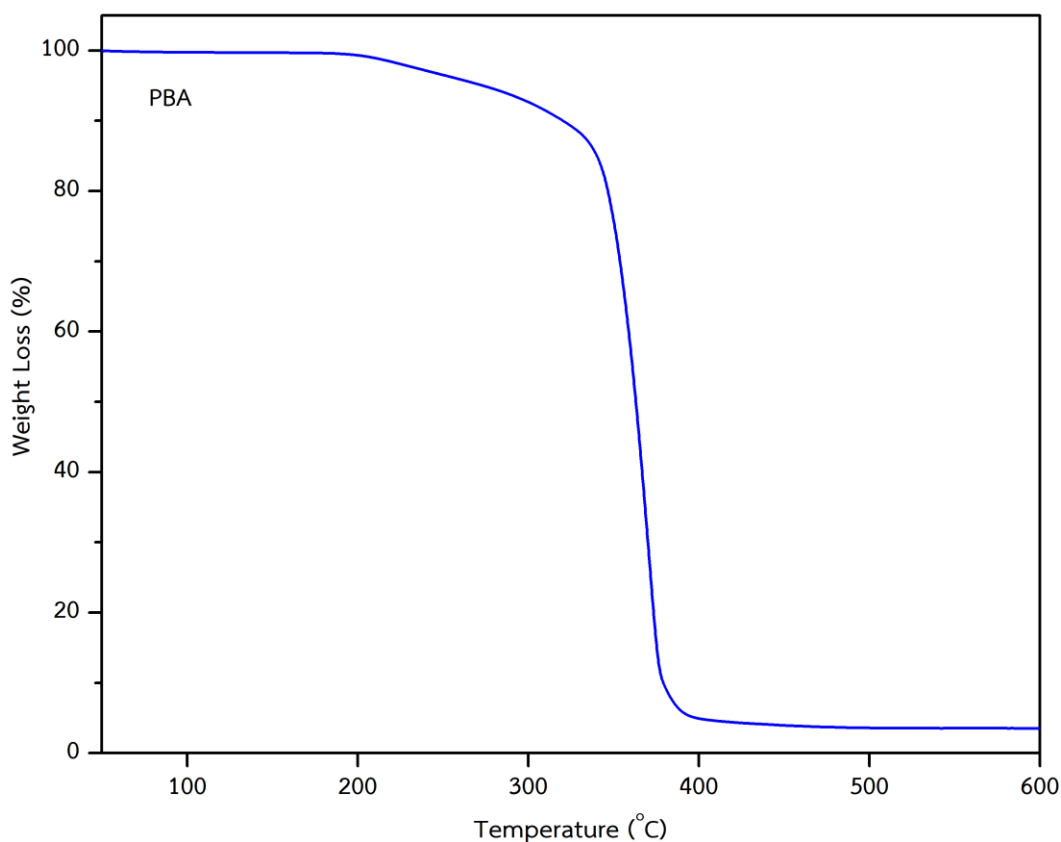
Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	2799	4056	3515	5562	7043	1.448901	1.371287	1.736536

ภาพที่ 4.25 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC

จะปรากฏพีคของการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PBA ที่สังเคราะห์ได้จะมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) ที่น้อย ซึ่งจะพบว่ามีความเป็น 1.45 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (M_w) เป็น 4,056 g/mol, น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (M_n) 2,799 g/mol

4.3.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA

จากผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของ PBA ดังภาพที่ 4.26 พบว่า PBA มีอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวทางความร้อน ($T_{5\%}$) ที่ 190 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (T_d) ที่ 365 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.26 แสดง thermogram ของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA

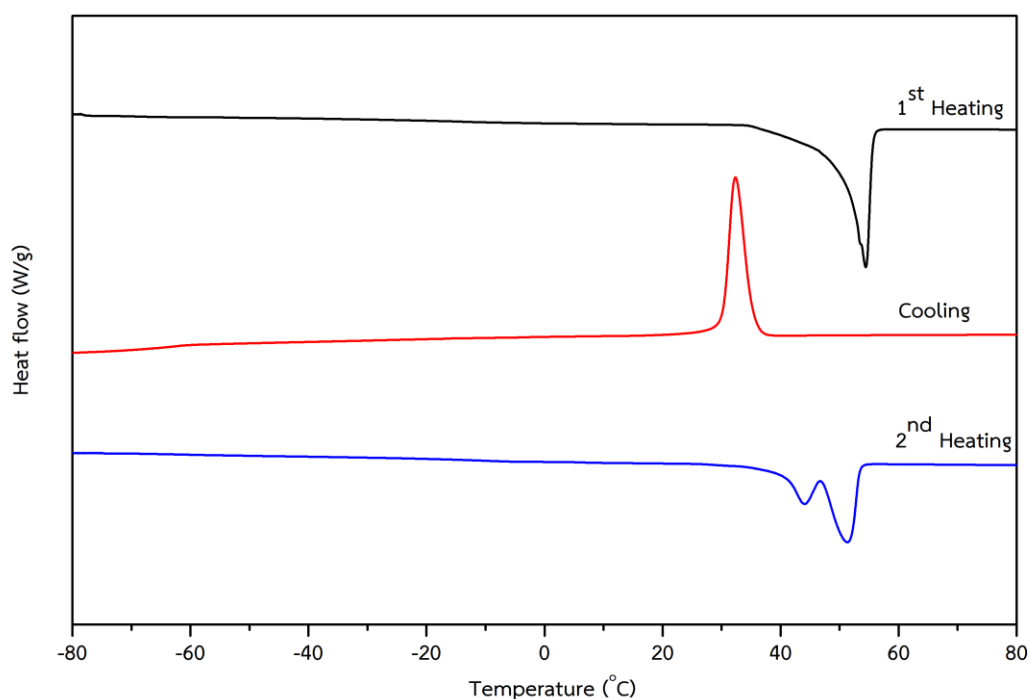
จากภาพที่ 4.26 จะพบว่า PBA มีการสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยขั้นที่หนึ่งจะมีการสลายตัวช่วง 180-300 องศาเซลเซียส และขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวช่วง 300-380 องศาเซลเซียส ซึ่งจะมีลักษณะการสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอน

จากผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของ PBA จะพบว่าการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 10 เท่านั้น ซึ่งเป็นการสลายตัวทางความร้อนแบบ unzipping โดยเป็นผลมาจาก PBA ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ ส่งผลให้มีจำนวนหมู่ปลายสายโซ่จำนวนมาก แต่ก็ยังพบว่า PBA มีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิสูง (250-380 องศาเซลเซียส) จะมีการละลายตัวแบบการตัดสายโซ่หลักแบบสุ่ม (main chain random scission) ซึ่งจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของ PBA จะพบว่าการสลายตัวหลักๆ ณ อุณหภูมิที่สูงจึงแสดงให้เห็นว่า PBA ที่สังเคราะห์ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี

4.4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC

การทดสอบสมบัติทางความร้อนของ PBA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC โดยทำการทดสอบทั้งหมด 3 step โดยขั้นที่หนึ่งเป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส ขั้นที่

สองเป็นการหล่อเย็นจากอุณหภูมิ 80 ถึง -80 องศาเซลเซียส และขั้นสุดท้ายเป็นการให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังภาพที่ 4.27 โดยจะทำการพิจารณาในขั้นที่สาม (2nd heating) พบว่า PBA ที่สังเคราะห์ได้มี T_g ที่ -61.8 องศาเซลเซียส และปรากฏพีคของการหลอมผลึก 2 ตำแหน่งที่ T_m เท่ากับ 44 และ 51.2 องศาเซลเซียส โดย PBA สามารถเกิดผลึกได้สองรูปแบบคือ ผลึกรูปแบบแอลฟาฟอร์ม (α -form) ซึ่งจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และเป็นผลึกที่มีความไม่สมบูรณ์ และผลึกรูปแบบเบตาฟอร์ม (β -form) จะเกิดที่อุณหภูมิที่สูงกว่า และเป็นผลึกที่มีความเสถียร ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PBA ที่สังเคราะห์ได้เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymer) เนื่องจากสายโซ่ของ PBA มีลักษณะเป็นเส้นตรง ไม่มีกิ่ง จึงทำให้สามารถเข้ามาแพ็คตัวเกิดเป็นผลึกได้ดี ส่งผลให้ PBA สามารถเกิดผลึกได้



ภาพที่ 4.27 แสดง DSC thermogram ของ PBA ที่สังเคราะห์ได้

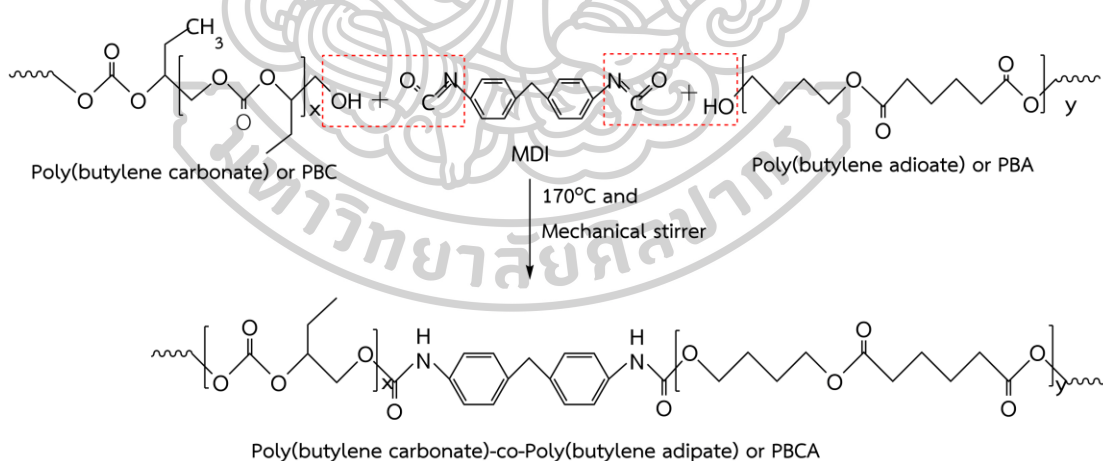
4.4 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตโคพอลิบิวทีลีนอะดิเพท (Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate)) หรือ PBCA ที่สังเคราะห์ได้

เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate) หรือ PBCA จากผลการศึกษา PBC จะพบว่ามีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำ ดังนั้นทางผู้วิจัยต้องการที่จะทำการปรับปรุงสมบัติทางด้านความร้อนของ PBC โดยการนำ PBA ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีมาทำปฏิกิริยากันโดยการเชื่อมต่อสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน โดย

พอลิเมอร์ที่นำมาใช้คือ พอลิบิวทีลีนคาร์บอเนต (Poly (butylene carbonate) และพอลิบิวทีลีนอะดิเพต Poly (butylene adipate) ซึ่งจะทำกรใช้ PBC/PBA ในอัตราส่วน 50/50 %โดยน้ำหนัก โดย PBC ที่ใช้จะได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาพวะที่ดีที่สุด(อุณหภูมิ 95 °C, ความดัน 70 บาร์ และเวลา 52 ชั่วโมง) และทำกรใช้ Methylene diphenyl diisocyanate หรือ MDI เป็นสารเพิ่มความยาวสายโซ่ (chain extenders) ที่อัตราการเติมเป็น 7 phr. แสดงปฏิกิริยาดังภาพที่ 4.29 ซึ่งโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะแข็ง และมีความเหนียว ฃ อุณหภูมิห้อง มีสีเหลืองขุ่น ดังภาพที่ 4.28



ภาพที่ 4.28 แสดงลักษณะทางกายภาพของ PBCA ที่ได้



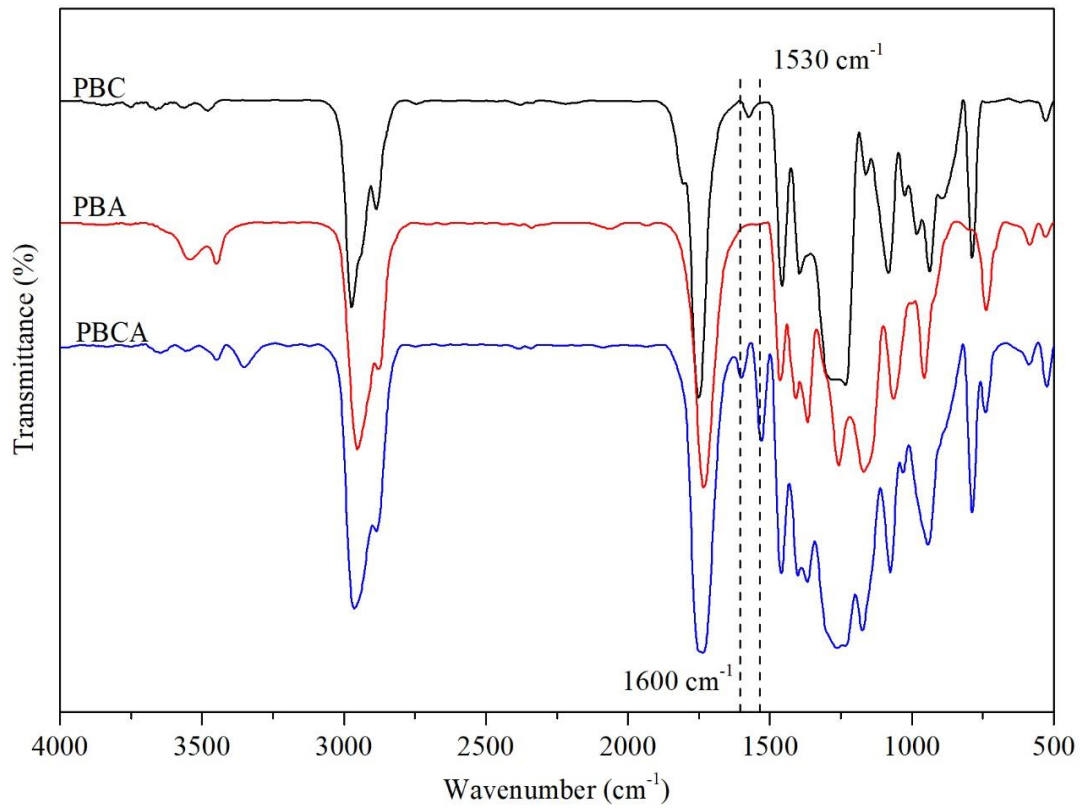
ภาพที่ 4.29 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการของพอลิเมอร์ผสม (PBCA) ระหว่างพอลิบิวทีลีนคาร์บอเนต และพอลิบิวทีลีนอะดิเพต โดยใช้ Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) เป็น chain extender

จากการสังเคราะห์ PBC และ PBA จะมีหมู่ปลายสายโซ่ที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยานต (isocyanate group) ของ MDI ให้กลายเป็นพันธะ

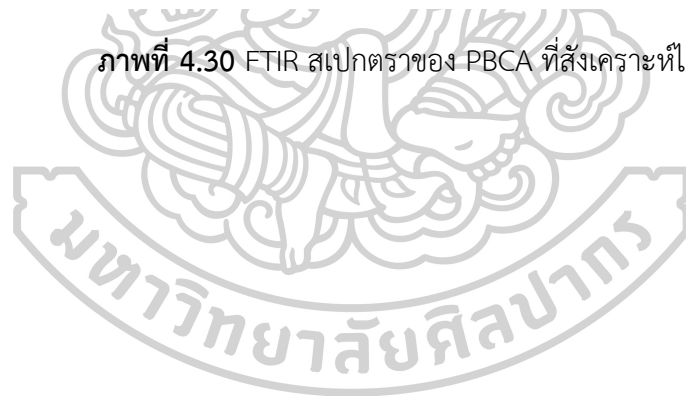
ยูรีเทน (urethane linkage) โดย MDI มีหมู่ปลายที่เป็นไอโซไซยาเนตถึงสองหมู่ทำให้เกิดการปฏิกิริยาสองด้าน และทำให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความยาวสายโซ่มากขึ้นซึ่งจะทำการยืนยันอีกครั้งด้วยการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PBCA ที่ได้ด้วยเทคนิค GPC

4.4.1 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR

จากผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของ PBCA ที่ได้ โดยใช้เทคนิค FTIR จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของจะปรากฏ FTIR สเปกตรัม ดังภาพที่ 4.30 ซึ่งจะทำการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ตั้งต้น 2 ชนิด คือ PBC และ PBA กับ PBCA ที่ได้ และแสดงพิกัดสำคัญของ PBCA ดังตารางที่ 4.9 พบพิกัดที่สำคัญของ PBCA ได้แก่ พิกัดช่วงที่ $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C-H ที่อิ่มตัว, พิกัดที่ 1735 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ C=O, พิกัดที่ 1262 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นยืด (stretching) ของ C-O ของพันธะเอสเตอร์ (ester bond) จะสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันที่พบใน PBC และ PBA แต่จะพบพิกัดใหม่ที่ปรากฏขึ้นที่ 1600 cm^{-1} และพิกัดที่ 1530 cm^{-1} ซึ่งจะสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดของพันธะเอไมด์ (amide C=O และ N-H ตามลำดับ) เนื่องมาจากการที่หมู่ปลายสายโซ่ที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลของ PBC และ PBA ทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตของ MDI ทำให้เกิดเป็นพันธะยูรีเทนเกิดขึ้น ดังภาพที่ 4.28 และจะปรากฏพิกัดที่ 2382 และ 2341 cm^{-1} ซึ่งพบใน PBCA สอดคล้องกับหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระ (unreacted isocyanate) ซึ่งเป็นไอโซไซยาเนตที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.30 FTIR สเปกตรัมของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้



ตารางที่ 4.9 แสดงพีคสำคัญที่ได้จากการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของ PBCA

Wavenumber (cm ⁻¹)	Bonding
3000-2800	Stretching vibration of saturated C-H bond
2382, 2341	Free isocyanate groups (NCO)
1735	Stretching vibration of C=O
1600	Stretching vibration of amide I (C=O)
1530	Stretching vibration of amide II (N-H)
1262	Stretching vibration of C-O (ester bond)

4.4.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR

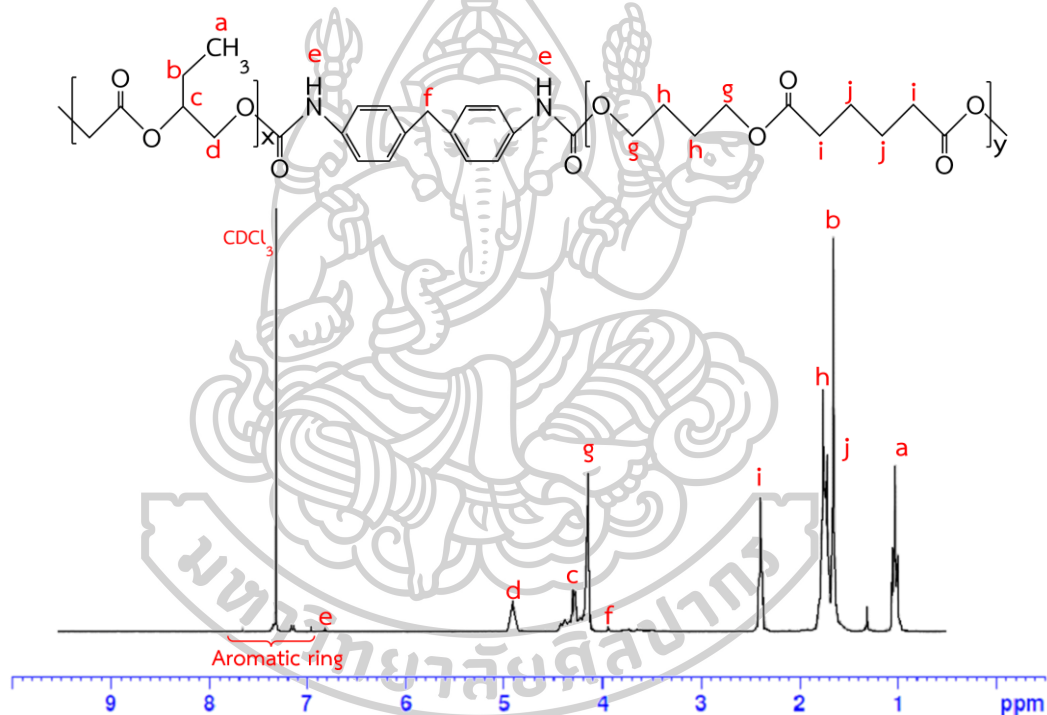
1) ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBCA ด้วย ¹H-NMR

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ ¹H-NMR เมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมของ ¹H-NMR ดังภาพที่ 4.31 พบพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ทั้ง PBC และ PBA ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้

พบพีคที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังนี้ ตำแหน่ง $\delta_a = 0.9$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 3 อะตอมใน CH_2CH_3 , ตำแหน่ง $\delta_b = 1.57$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 2 อะตอมใน CHCH_2CH_3 , ตำแหน่ง $\delta_d = 4.21$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 1 อะตอมใน CH_2CHO และตำแหน่ง $\delta_c = 5.86$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอน 2 อะตอมใน OCH_2CH โดยจะมี chemical shift ที่สอดคล้องกับโครงสร้างพอลิเมอร์ที่ลิ้นในส่วนที่เป็นพันธะคาร์บอนเนต (carbonate linkage) และพบพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของ PBA (ตำแหน่ง g, h, i และ j) จะพบที่ ตำแหน่ง $\delta_g = 4.09$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC=O}$, ตำแหน่ง $\delta_h = 1.70$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC=O}$, ตำแหน่ง $\delta_i = 2.33$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$ และตำแหน่ง $\delta_j = 1.66$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$

และจะพบว่าพีคที่ตำแหน่ง $\delta = 3.68$ ppm ซึ่งเป็นโปรตอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ที่ติดกับหมู่ปลายที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ของ PBA ไม่ปรากฏขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจาก

หมู่ปลายที่เป็น -OH ของ PBA จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต (isocyanate group) ของ MDI ให้กลายเป็นพันธะยูรีเทน (urethane linkage) จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้พีคที่ตำแหน่งนี้หายไป และนอกเหนือจากพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดแล้วยังพบพีคที่ตำแหน่ง e มี $\delta_e = 6.78$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมใน aromatic-NHC=OO ซึ่งเป็นของ -NH- ที่อยู่ในพันธะยูรีเทน (urethane linkage) ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ -NCO ของ MDI และหมู่ -OH ที่เป็นหมู่ปลายของ PBC และ PBA ซึ่งสอดคล้องกับการหายไปของพีคที่ตำแหน่ง $\delta = 3.68$ ppm ของ PBA และพีคที่ตำแหน่ง f มี $\delta_e = 3.93$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของโปรตอนอะตอมที่ตำแหน่ง aromatic-CH₂-aromatic ซึ่งจะพบอยู่ในโครงสร้างของ MDI



ภาพที่ 4.31 กราฟ ¹H-NMR ของ Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate) หรือ PBCA

2) ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ PBCA ด้วย ¹³C-NMR

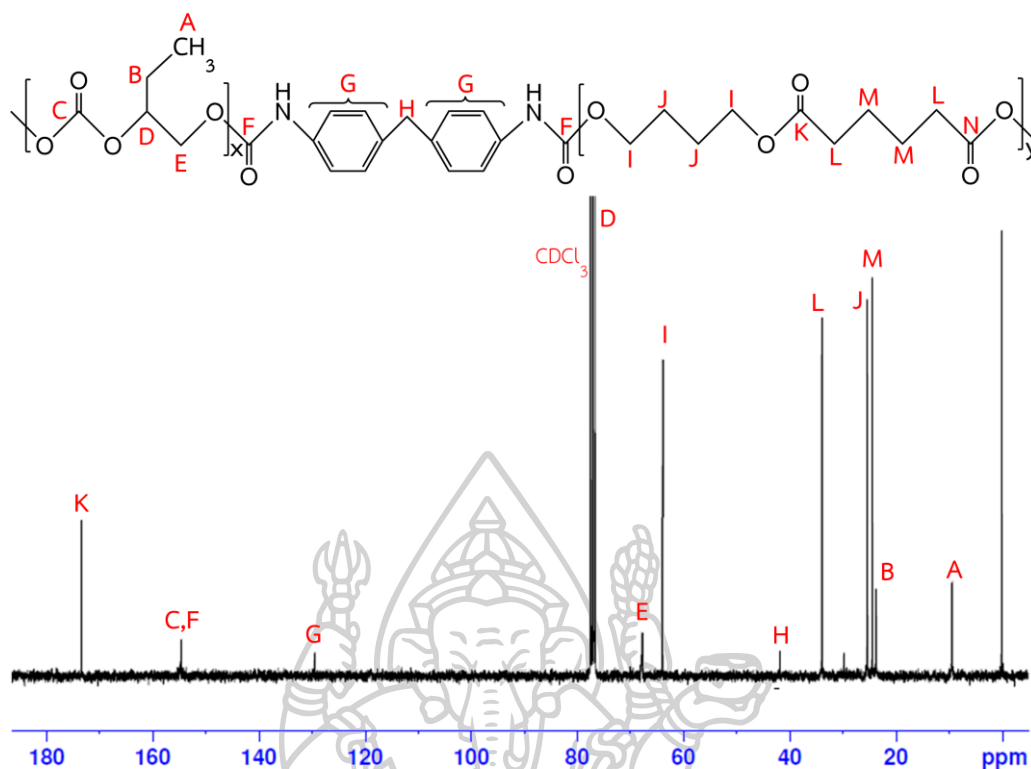
จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ ¹³C-NMR เมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมของ ¹³C-NMR ดังภาพที่ 4.32 พบพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ทั้ง PBC และ PBA ที่ตำแหน่งต่างๆดังนี้

โดยพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของโคพอลิเมอร์ส่วนที่เป็น PBC (ตำแหน่ง A, B, C, D และ E) ตำแหน่ง $\delta_A = 9.2$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน CH₂CH₃,

ตำแหน่ง $\delta_B = 23.6$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
 ตำแหน่ง $\delta_E = 67.7$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน OCH_2CH ,
 ตำแหน่ง $\delta_D = 77.0$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน CH_2CHO , และ
 ตำแหน่ง $\delta_C = 154.6$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน OC=O

ตำแหน่ง $\delta_M = 24.37$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$, ตำแหน่ง $\delta_J = 25.31$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC=O}$, ตำแหน่ง $\delta_L = 33.85$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$, ตำแหน่ง $\delta_I = 63.85$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC=O}$ และ ตำแหน่ง $\delta_K = 173.32$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน OC=O แต่จะพบว่าจะไม่ปรากฏพีคตำแหน่ง $\delta = 62.7$ ppm ของคาร์บอนอะตอมใน $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ที่เป็นหมู่ปลายของ PBA ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหมู่ -OH ได้เกิดปฏิกิริยากับหมู่ -NCO ของ MDI ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ ^1H NMR และจะพบพีคเกิดขึ้นใหม่ที่ตำแหน่ง (F, G และ H) ต่างๆดังนี้ พีคที่ตำแหน่ง F มี $\delta_F = 153.8$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน $-\text{NHC=O}$ ซึ่งเป็นของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ที่อยู่ในพันธะยูรีเทน (urethane linkage), พีคที่ตำแหน่ง G มี $\delta_G = 129.4$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน Aromatic ring ซึ่งเป็นโครงสร้างทางเคมีของ MDI และพีคที่ตำแหน่ง H มี $\delta_H = 42.5$ ppm ซึ่งสอดคล้องกับ chemical shift ของคาร์บอนอะตอมใน aromatic- CH_2 -aromatic ซึ่งจะพบอยู่ในโครงสร้างของ MDI

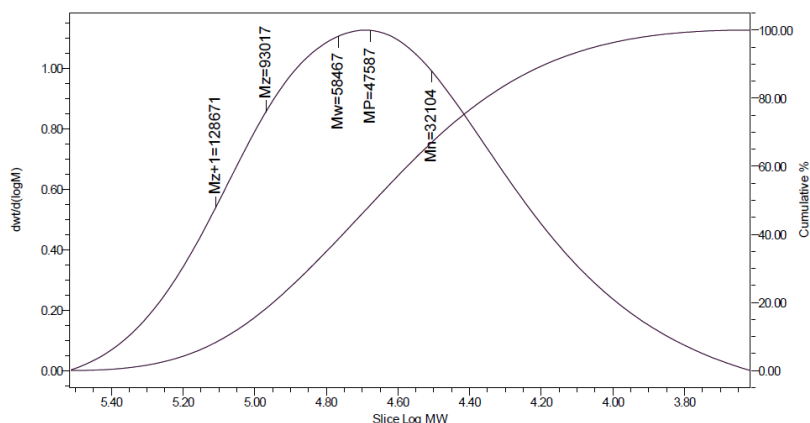
ดังนั้นจากผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค NMR สามารถยืนยันถึงการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ PBCA ระหว่าง PBC และ PBA โดยใช้ MDI เป็นตัวเชื่อมประสาน (chain extender) และได้ตรงตามโครงสร้างที่ได้ทำนายไว้ข้างต้น



ภาพที่ 4.32 กราฟ $^{13}\text{C-NMR}$ ของ Poly (butylene carbonate)-co-Poly (butylene adipate) หรือ PBCA

4.4.3 ผลการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC

จากการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC จะทำให้ทราบถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก หรือ M_w (g/mol), น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน หรือ M_n (g/mol) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) โดยจากการทดลองนำ PBCA ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปทำการละลายในสารละลาย tetrahydrofuran หรือ THF ผลการทดสอบด้วยเทคนิค GPC ดังภาพที่ 4.33 จะพบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (M_w) เป็น 58,467 g/mol, น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (M_n) 32,104 g/mol และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล หรือ PDI (M_w/M_n) เป็น 1.82



	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		32104	58467	47587	93017	128671	1.821161	1.590947	2.200761

ภาพที่ 4.33 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PBC ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC

เมื่อทำการพิจารณาน้ำหนักโมเลกุลของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ จะพบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก PBC ซึ่งมี M_n 25,270 g/mol, PDI เป็น 2.2 และ PBA มี M_n 2,799 g/mol, PDI เป็น 1.45 โดยจะทำการแสดงลักษณะของโคพอลิเมอร์ PBCA ที่ได้ดังภาพที่ 4.33 โดยที่หมู่ปลายสายโซ่ของ PBC ทั้งสองด้านจะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อกับหมู่ $-NCO$ ข้างหนึ่งของ MDI และหมู่ $-NCO$ อีกข้างหนึ่งของ MDI จะไปทำการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อกับหมู่ปลายสายโซ่ที่เป็นหมู่ $-OH$ ของ PBA

4.4.4 ผลการศึกษาค่าความเป็นกรด (Acid Value; A.V.)

นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสามชนิดคือ PBC, PBA และ PBCA มาทำการการไตเตรดกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ความเข้มข้น 0.5 mol/L จะได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าความเป็นกรดของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสามชนิด

Samples	Acid Value
PBC	5.5
PBA	6.3
PBCA	5.0

โดยจะพบว่า PBC และ PBA จะมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 5.5 และ 6.3 ตามลำดับ และจะพบว่า PBCA จะมีค่าความเป็นกรดที่ลดลงเป็น 5.0 ซึ่งเป็นผลมาจากการที่หมู่ปลายสายโซ่ที่เป็นกรดของ PBC และ PBA ถูกทำปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็นหมู่ยูรีเทน จึงทำให้ PBCA ที่สังเคราะห์ได้มีค่าความเป็นกรดลดลง

4.4.5 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA

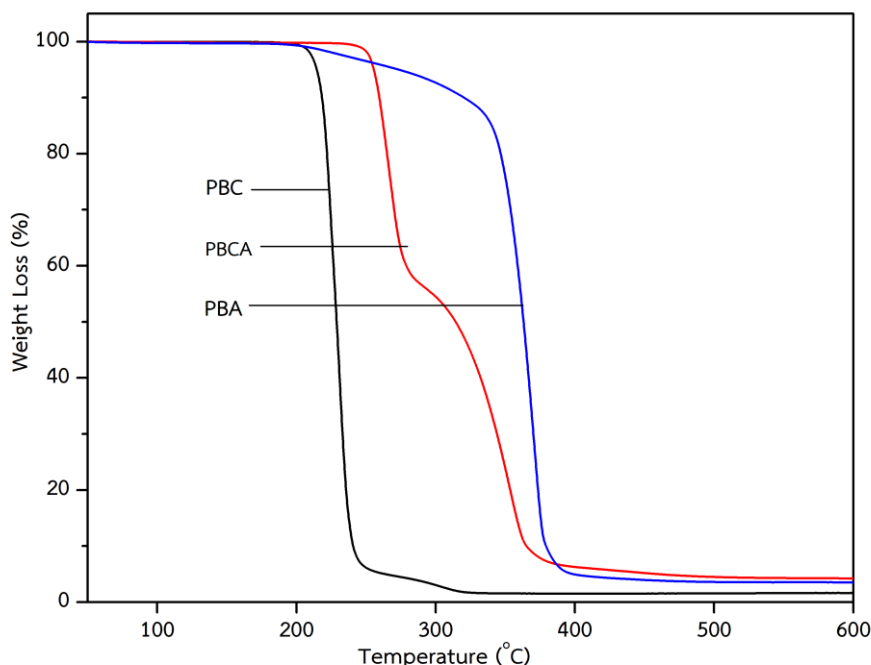
จากผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของ PBCA พบว่า PBCA มีอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวทางความร้อนที่ 255.7 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (T_d) ที่ 314.3 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 4.11 ซึ่งจะแสดงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 3 ชนิด

ตารางที่ 4.11 แสดงเสถียรภาพทางความร้อนของ PBC, PBA และ PBCA ที่สังเคราะห์ได้

Samples	T _{-5%} (°C)	T _{-50%} (°C)
PBC	214.5	229.0
PBA	190.0	365.0
PBCA	255.7	314.3

จากผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ ดังภาพที่ 4.16 จะพบกว่ากราฟของการสลายตัวของ PBCA จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับ PBC โดย T_{-5%} จะเพิ่มขึ้นจาก 214.5 เป็น 255.7 °C นอกจากนี้ T_{-50%} ของ PBCA ก็มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกันจาก 229.0 เป็น 314.3 °C ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหลังจากการนำ PBC ที่สังเคราะห์ได้มาทำการเชื่อมต่อกับ PBA โดยใช้ MDI เป็นตัวเชื่อมประสานสามารถปรับปรุงสมบัติทางความร้อนได้ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของเสถียรภาพทางความร้อนใน PBCA เป็นผลมาจากการลดลงของหมู่ปลายที่เป็นหมู่ -OH ของ PBC ที่ทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนแบบ unzipping ที่อุณหภูมิต่ำช่วง 180-250 องศาเซลเซียสลดลง ซึ่งสังเกตได้จากกราฟ TGA ของ PBCA ดังภาพที่ 4.34 จะพบว่ามี การสลายตัวทางความร้อน 2 ชั้น โดยขั้นแรกจะพบว่ามี การสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 °C ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าไม่พบการสลายตัวแบบ unzipping ใน PBCA และขั้นที่สองจะมีการสลายตัวช่วง 300-350 °C เป็นการสลายตัวของพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่โมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงมากขึ้น ดังนั้นจะแสดงให้เห็นว่าการ

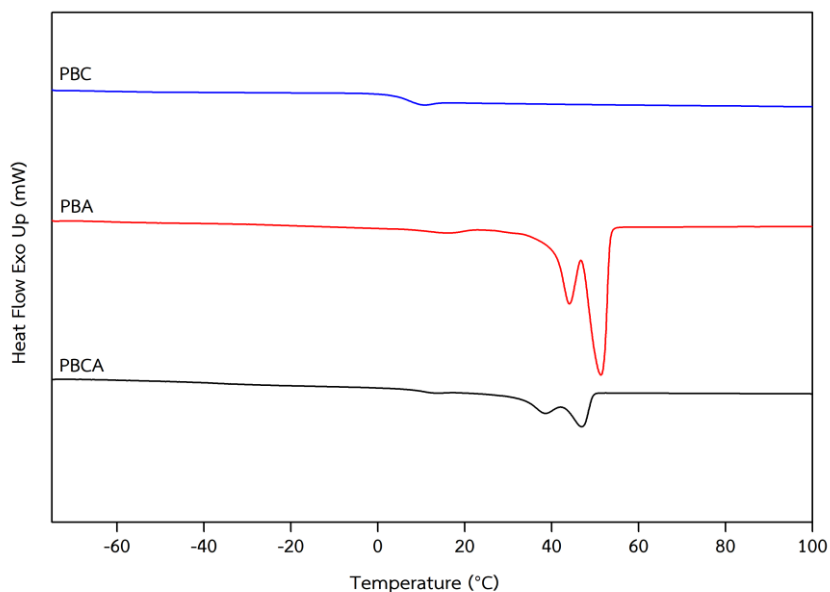
นำ PBA และ MDI มาเชื่อมต่อเข้ากับสายโซ่ของ PBC สามารถปรับปรุงสมบัติเสถียรภาพทางความร้อนให้มีค่าสูงขึ้นประมาณ 85 °C ได้



ภาพที่ 4.34 แสดง thermogram ของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA

4.4.6 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PBCA ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค DSC โดยทำการทดสอบทั้งหมด 3 step จะทำการศึกษาช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเป็น 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังภาพที่ 4.35 โดยจะทำการพิจารณาพบว่า PBCA ที่สังเคราะห์ได้มี T_g คือ 12.8 องศาเซลเซียส โดยจะพบว่า T_g ของ PBCA จะมีค่าสูงกว่า T_g ของ PBC และ PBA ซึ่งเป็นผลมาจากสายโซ่ของ PBC และ PBA จะถูกเชื่อมต่อกับ MDI ซึ่งโครงสร้างของ MDI จะประกอบด้วย aromatic ring 2 วง จึงทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น ส่งผลให้ T_g มีค่าเพิ่มขึ้น และจะพบ T_m ปรากฏขึ้นสองพีคที่ตำแหน่ง 35.5 และ 46.8 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลึกของส่วนที่เป็น PBA ซึ่งจะพบว่า PBCA จะมีปริมาณผลึก (% X_c) ที่ลดลงเมื่อเทียบกับ PBA จาก 39.9 เป็น 12.43 % ซึ่งเป็นผลมาจากสายโซ่ของ PBA ถูกเชื่อมต่อกับ PBC ซึ่งมีโครงสร้างที่มิกซ์ และความยืดหยุ่นสูง ทำให้ความสามารถในการแพ็คตัวเกิดเป็นผลึกได้ยากขึ้น



ภาพที่ 4.35 แสดง DSC thermogram ของ PBC, PBA และ PBCA ที่สังเคราะห์ได้

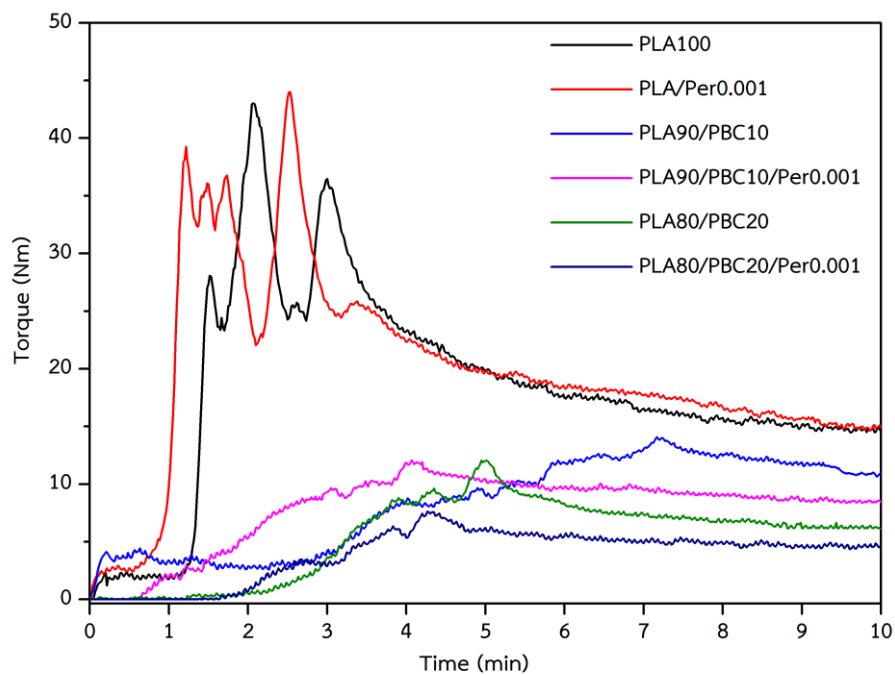
4.5 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ผสมของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และพอลิบิวทิลีนคาร์บอเนต (PBC) ที่มีการเติม และไม่เติม Perkadox-14s

4.5.1 ผลการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม

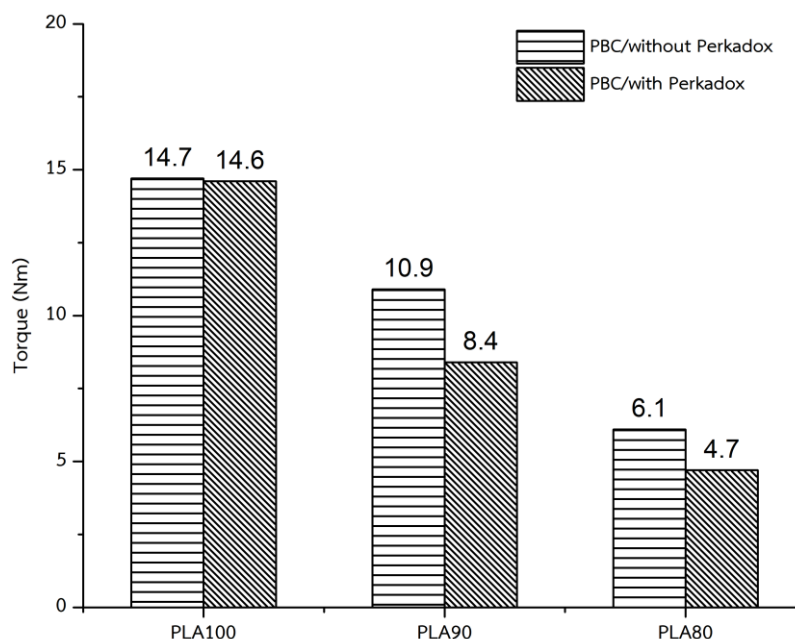
ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิด และพอลิบิวทิลีนคาร์บอเนต (PLA/PBC) โดยทำการผสมที่สัดส่วนของ PBC เท่ากับ 0, 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิการผสม 190 องศาเซลเซียส โดยจะทำการศึกษาในระบบที่มีการเติม และไม่เติม Perkadox-14s ที่ปริมาณ 0.001 phr เป็นสารรีแอคทีฟเอเจนต์ (reactive agent) เพื่อใช้ในการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ PBC นำไปสู่ซึ่ง Perkadox-14s ที่ใช้จะมีปริมาณเปอร์ออกไซด์ 40% โดยน้ำหนัก และส่วนที่เหลือประกอบไปด้วยซิลิกา และแคลเซียมคาร์บอเนต

กราฟทอร์ก และค่าทอร์กของการผสมระหว่าง PLA และ PBC ที่มีการเติมและไม่เติม perkadox-14s ซึ่งได้จากการผสมในเครื่อง internal mixer จะแสดงดังภาพที่ 4.37 และภาพที่ 4.37 จะพบว่า ค่าทอร์กของ PLA มีค่าเป็น 14.8 Nm และจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ PBC เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการเติม PBC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีความอ่อนตัว จึงทำค่าทอร์กของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง และเมื่อทำการผสมในระบบที่ทำการเติม perkadox-14s ลงไป จะพบว่า PLA100 จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ในทางกลับกันจะพบว่าในระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC มีค่าทอร์กที่ลดลง

อย่างมาก ตามปริมาณ PBC ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก PBC มีโครงสร้างทางเคมีที่มี tertiary carbon หลายตำแหน่งซึ่งเป็นตำแหน่งที่สามารถเกิดฟรีแรดดิคอลได้ง่าย จึงทำให้มีจำนวนฟรีแรดดิคอลเกิดขึ้นบนสายโซ่ของ PBC จำนวนมากเกินไป ทำให้เกิดการตัดสายโซ่แบบเบต้า (β scission) ส่งผลให้สายโซ่ของ PBC มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่งผลให้ความหนืดมีค่าลดลง จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมสามารถไหลได้ง่ายขึ้น



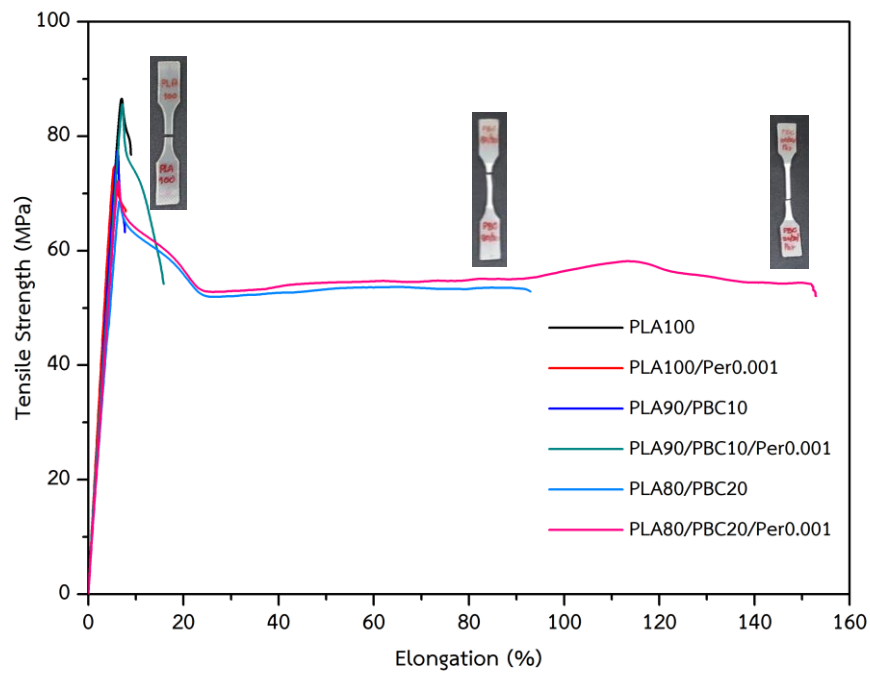
ภาพที่ 4.36 แสดงกราฟทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s



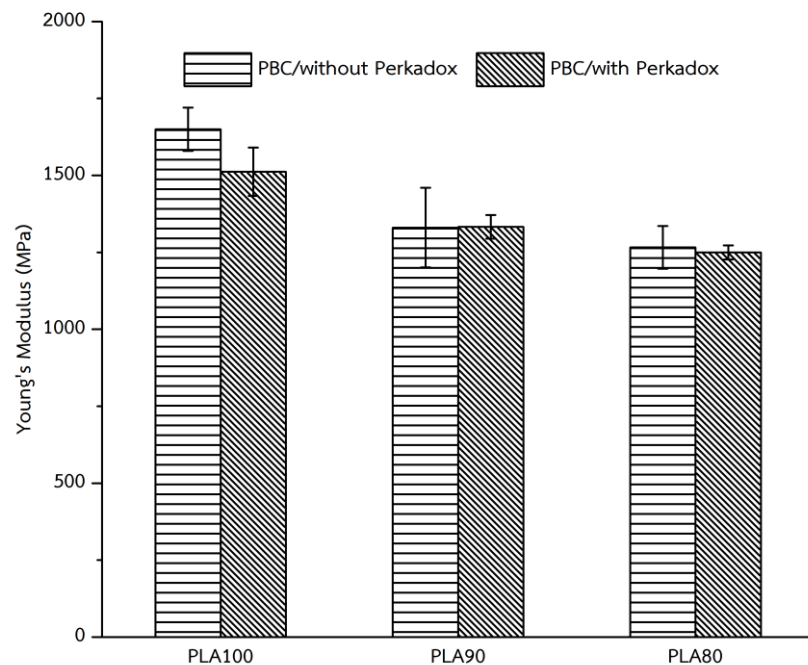
ภาพที่ 4.37 แสดงแผนภูมิค่าทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง Internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

4.5.2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสม

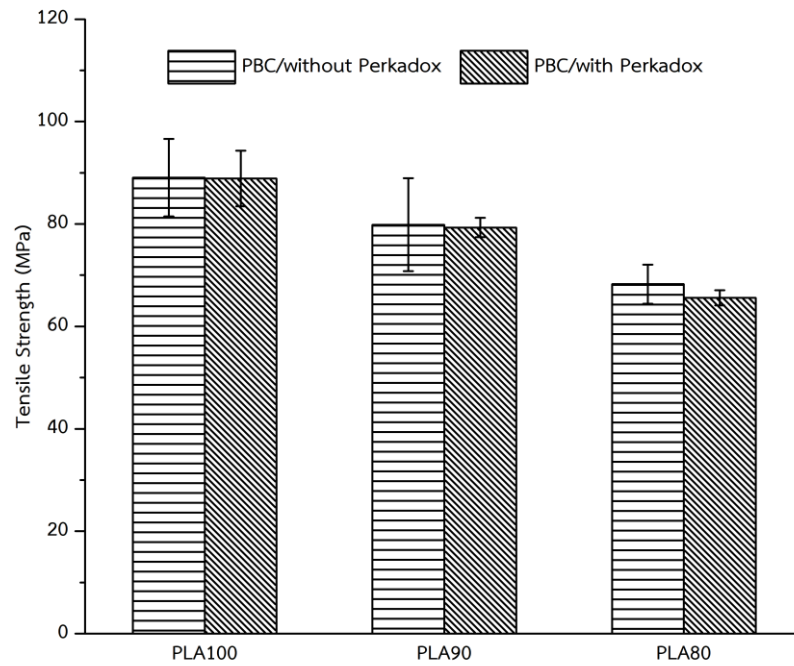
เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBC ที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox-14s ที่ปริมาณ 0.001 phr โดยใช้สัดส่วนของ PBC เท่ากับ 0, 10, และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และการทดสอบสมบัติการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ โดยจะทำการศึกษาผลของการเติม PBC และ Perkadox-14s ที่มีผลต่อค่า young's modulus, tensile strength, elongation at break และ toughness จากภาพที่ 4.38 แสดงกราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่อัตราส่วนของ PBC ที่แตกต่างกัน จะพบว่าหลังจากการดึงยึดจะปรากฏจุด yield และเกิด cold drawing นอกจากนั้นจะสังเกตเห็น strain hardening เกิดขึ้นหลังจากจุด yield อย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งชิ้นงานถูกดึงจนขาด (failure) พฤติกรรมการแตกหักของชิ้นงานที่ทดสอบ tensile จะมีการเปลี่ยนจากการแตกหักแบบเปราะ (brittle) ของ PLA ไปเป็นการแตกหักแบบเหนียว (Ductile) สำหรับพอลิเมอร์ผสมซึ่งจะแสดงให้เห็นพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงนี้ได้ในภาพที่ 4.38 ของกราฟ stress-stain โดย PLA100 จะมีการแตกหักก่อนถึงจุด yield และมีค่า elongation at break เพียง 7.7% และในทางตรงกันข้าม ที่พอลิเมอร์ผสม PLA80/PBC20 และ PLA80/PBC20/Per0.001 ปรากฏจุด yield และเกิด cold drawing แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมแบบเปราะของ PLA เป็นแบบเหนียว (ductile)



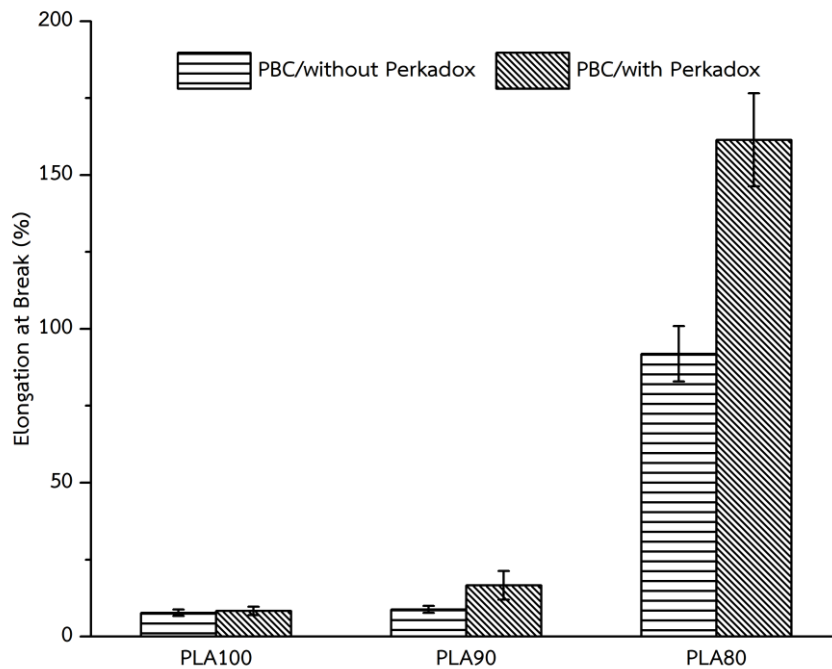
ภาพที่ 4.38 แสดงกราฟ stress-Strain ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s



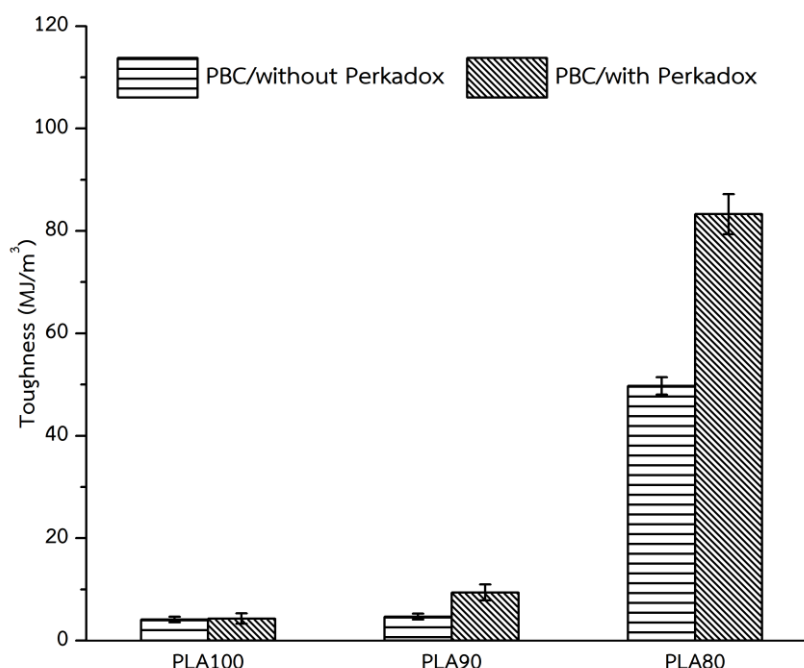
ภาพที่ 4.39 แผนภูมิแสดงค่า young's Modulus ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s



ภาพที่ 4.40 แผนภูมิแสดงค่า tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s



ภาพที่ 4.41 แผนภูมิแสดงค่า elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s



ภาพที่ 4.42 แผนภูมิแสดงค่า toughness ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

สมบัติการดึงยึดที่ได้จากการศึกษาค่า young's modulus, tensile strength, elongation at break และค่า toughness ของพอลิเมอร์ผสมจะแสดงดังภาพที่ 4.39, ภาพที่ 4.40 ภาพที่ 4.41, และภาพที่ 4.42 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของการเติม PBC ที่มีผลต่อค่า young's modulus และค่า tensile strength พบว่าจะมีค่าลดลง เมื่ออัตราส่วนของ PBC เพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาค่าต่างๆจากตารางที่ 4.12 จะพบว่าค่า young's modulus ของ PLA จะลดลงจาก 1,649.9 เป็น 1,266 MPa และ tensile strength จาก 89 เป็น 68.3 MPa ที่มีการเติม PBC 20% โดยน้ำหนัก ซึ่งจะพบว่ามีการลดลงเพียงเล็กน้อย แต่จะพบว่าค่า elongation at break จะมีค่าเพิ่มขึ้น ตามปริมาณ PBC ที่เพิ่มขึ้น โดยจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 7.7 เป็น 91.9 % เมื่อทำการเติม PBC 20% โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับ PLA100 ซึ่งจะเพิ่มขึ้นประมาณ 12 เท่า เนื่องจากการเติม PBC ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่นิ่ม ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความแข็งแรงลดลง และอีกทั้งยังมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ และมีโครงสร้างที่มีความยืดหยุ่นสูง จึงทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ (slip) ผ่านกันได้ง่ายขณะถูกดึงยึด จึงให้ชิ้นงานสามารถยึดได้มาก และเมื่อพิจารณาถึงค่า toughness จะพบว่ามีความเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PBC ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่า elongation at break ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากค่า Toughness สามารถ

คำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ Stress-Strain ซึ่งจะพบว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้น 4.1 เป็น 49.8 MJ/m³ เมื่อเทียบกับ PLA100 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจากแบบเปราะ (brittle) เป็นแบบเหนียว (ductile)

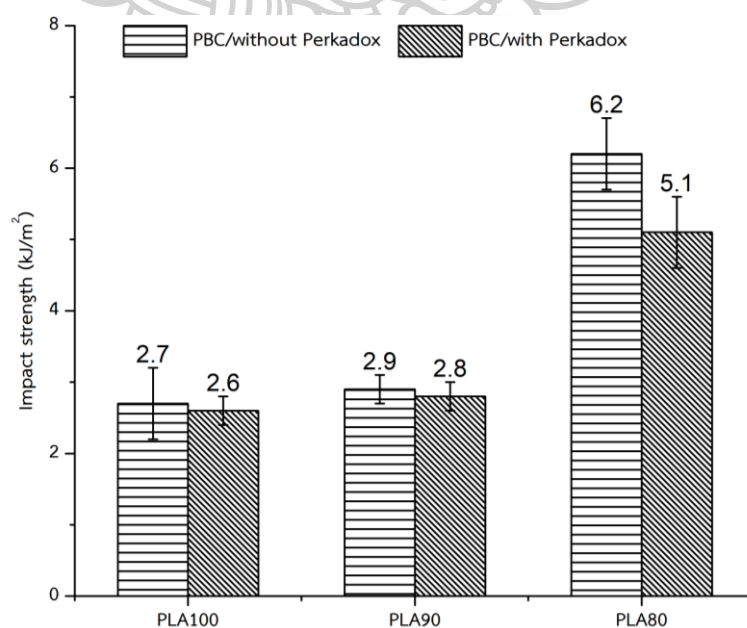
เมื่อพิจารณาผลของการเติม Perkadox-14s ที่ปริมาณ 0.001 phr ที่สัดส่วนการเติม PBC ต่างๆ จะพบว่าทั้งค่า young's modulus และ tensile strength ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่จะพบว่าค่า elongation at break ที่อัตราส่วน PLA80/PBC20/Per0.001 จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก จาก 7.7 เป็น 161.4% เมื่อเทียบกับ PLA100 ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 21 เท่า เนื่องจากการเติม PBC ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ และเป็นพลาสติกที่มีความอ่อนตัว จึงทำให้สายโซ่ของ PLA เกิดการเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่าย และเมื่อทำการเติม Perkadox-14s เข้าไปในระบบจะทำให้ PBC ถูกตัดสายโซ่ และทำให้น้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลงมากขึ้น ซึ่งจากผลการทดสอบมาตรฐานวิทยาของพื้นผิวการแตกหัก จะพบว่าอนุภาคของเฟสกระจาย PBC ในเมตริกของ PLA มีขนาดเล็กลง ทำให้ความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ PLA และ PBC มีค่าเพิ่มมากขึ้นกว่าระบบที่ไม่ทำการเติม Perkadox-14s สายโซ่ของ PLA ทำให้เกิดเคลื่อนที่ผ่านกันของสายโซ่โมเลกุลขณะดึงยึดเป็นไปได้อย่างง่าย จึงทำให้ระบบที่มีการเติม PBC ที่ 20% โดยน้ำหนัก และการเติม Perkadox-14s จึงทำให้ได้ค่า elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก เช่นเดียวกับค่า toughness ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้น 4.1 เป็น 83.3 MJ/m³ เมื่อเทียบกับ PLA100 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าระบบที่ไม่มีการเติม Perkadox-14s และแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจากแบบเปราะ (brittle) เป็นแบบเหนียว (Ductile)

ตารางที่ 4.12 แสดงผลของการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

Samples	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (MJ/m ³)
PLA100	1,650±70.7	89.0±7.6	7.7±1.1	4.1±0.5
PLA/Per0.001	1,512±78.3	88.9±5.4	8.4±1.4	4.3±1.7
PLA90/PBC10	1,331±129.6	79.9±9.1	8.8±1.1	4.7±0.6
PLA90/PBC10/Per0.001	1,433±38.2	79.3±2.0	16.7±4.7	9.4±1.6
PLA80/PBC20	1,266±69.3	68.3±3.8	91.9±9.0	49.8±1.7
PLA80/PBC20/Per0.001	1,250±22.9	65.6±1.5	161.4±22.1	83.3±3.9

4.5.3 ผลการทดสอบสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC

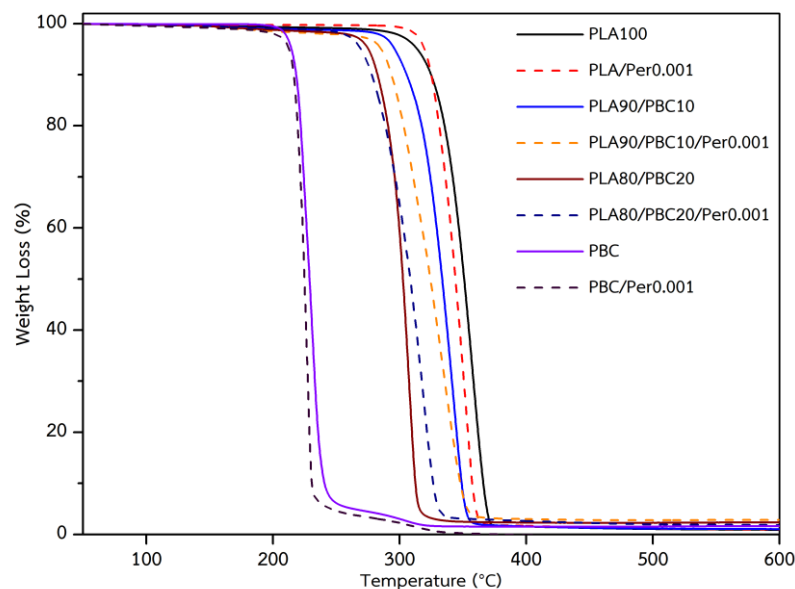
ศึกษาสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBC ในระบบที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox ที่ปริมาณ 0.001 phr โดยจะทำการศึกษาผลของการเติม PBC ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ และผลของการเติม Perkadox ที่มีผลต่อสมบัติการรับแรงของพอลิเมอร์ผสม แสดงดังภาพที่ 4.43 เมื่อพิจารณาผลของการเติม PBC ที่สัดส่วน 0, 10 และ 20% โดยน้ำหนัก ในระบบที่ไม่ทำการเติม Perkadox จะพบว่าเมื่อปริมาณ PBC เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า Impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.7 เป็น 6.2 kJ/m^2 ที่มีการเติม PBC 20%โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับ PLA100 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเติม PBC ที่มีโครงสร้างที่มีความยืดหยุ่นได้ดีลงไปจะช่วยในการรับแรงกระแทกให้แก่เฟสของ PLA จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความสามารถในการรับแรงกระแทกได้มากขึ้น ซึ่งที่การเติม PBC ที่สัดส่วน 20%โดยน้ำหนักจะให้ค่า impact strength มากที่สุด ซึ่งจะมีค่ามากกว่า PLA100 ประมาณ 2.3 เท่า และเมื่อพิจารณาในระบบที่มีการเติม Perkadox ในปริมาณ 0.001 phr จะพบว่าค่า impact strength จะมีแนวโน้มที่มีค่าลดลงกว่าระบบที่ไม่ได้มีการเติม Perkadox ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเติม Perkadox จะไปตัดสายโซ่ของ PBC สั้นลง ส่งผลให้เฟสของ PBC สามารถรับแรงกระแทกได้ลดลงและสอดคล้องกับผลการศึกษาด้านวิทยาศาสตร์พื้นผิวของการแตกหักซึ่งจะพบว่า ในระบบที่ไม่ทำการเติม Perkadox จะมีขนาดอนุภาคของ PBC ที่ใหญ่กว่าระบบการเติม Perkadox ในพอลิเมอร์ผสม ส่งผลให้สามารถดูดซับพลังงานได้มากกว่าอนุภาคนขนาดเล็ก



ภาพที่ 4.43 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

4.5.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

จากผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBC ในระบบที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox ที่ปริมาณการเติม 0.001 phr จะทำการแสดง thermogram และค่าต่างๆของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค TGA ดังภาพที่ 4.44 และตารางที่ 4.13 โดยจากภาพที่ 4.44 เมื่อทำการพิจารณาปริมาณ PBC ที่เติมต่อเสถียรภาพของพอลิเมอร์ผสม จะพบว่าเมื่อปริมาณของ PBC เพิ่มขึ้นจะทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC มีแนวโน้มที่มีค่าลดลง จากผลในตารางที่ 4.13 จะได้ว่า $T_{-5\%}$ ของ PLA100 มีการเปลี่ยนแปลงจาก 314.0 เป็น 275.3 °C ที่สัดส่วนการเติม PBC 20% โดยน้ำหนัก และจะเป็นแนวโน้มเช่นเดียวกันกับค่า T_d ซึ่งมีค่าลดลงจาก 351.0 ไปเป็น 302.7 °C เมื่อเทียบกับ PLA100 เนื่องจาก PBC มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำจึงทำให้เกิดการสลายตัวแบบ unzipping ได้ง่าย และเมื่อทำการพิจารณาในระบบที่ทำการเติม Perkadox จะพบว่า PLA100/Per0.001 มีค่า $T_{-5\%}$ และ T_d ไม่แตกต่างเมื่อเทียบกับ PLA100 แต่ในระบบที่มีการผสม PBC จะพบว่าเมื่อเติม Perkadox ลงไปจะทำให้ PBC ถูกตัดสายโซ่ให้น้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลง ส่งผลให้จำนวนหมู่ปลายสายโซ่ของ PBC เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ PBC สลายตัวแบบ unzipping ได้ง่ายยิ่งขึ้น



ภาพที่ 4.44 แสดง thermogram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

ตารางที่ 4.13 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

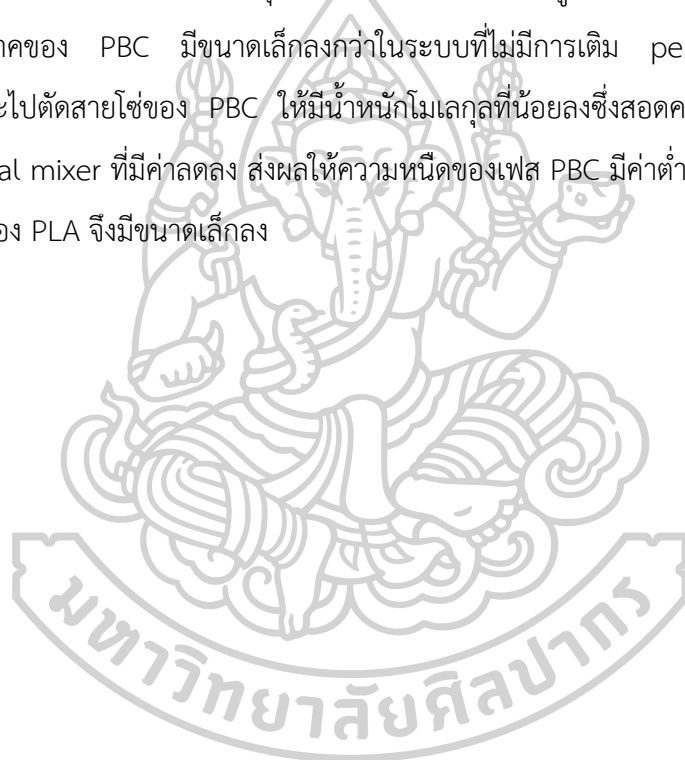
Samples	อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว	อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด
	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)
PLA100	314.0	351.0
PLA/Per0.001	319.7	349.2
PLA90/PBC10	296.2	333.7
PLA90/PBC10/Per0.001	285.5	324.3
PLA90/PBC20	275.3	302.7
PLA90/PBC20/Per0.001	269.3	308.4
PBC	214.5	229.0
PBC/Per0.001	212.8	224.9

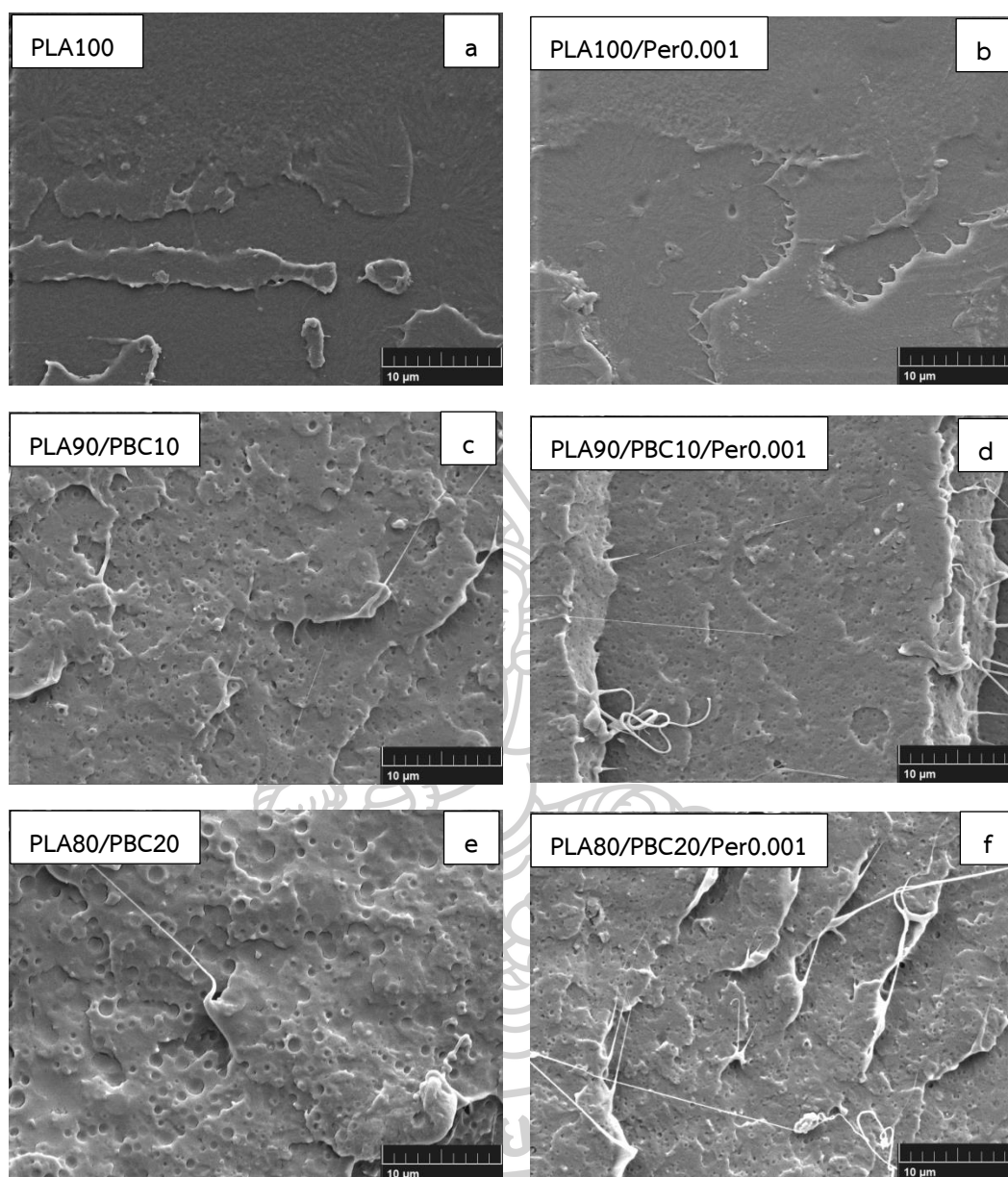
4.5.5 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ด้วยเทคนิค SEM

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBC ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ ทั้งในระบบที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox-14s ที่ปริมาณ 0.001 phr โดยจะทำการศึกษาพื้นผิวชิ้นงานที่ได้จากการทดสอบการทนต่อแรงกระแทก (impact test) มาใช้ในการทดสอบด้วยเทคนิค SEM และทำการศึกษารูปภาพที่กำลังขยายเท่ากับ 5000 เท่า เพื่อดูลักษณะการกระจายตัวของ PBC ในเมตริกของ PLA แสดงดังภาพที่ 4.45

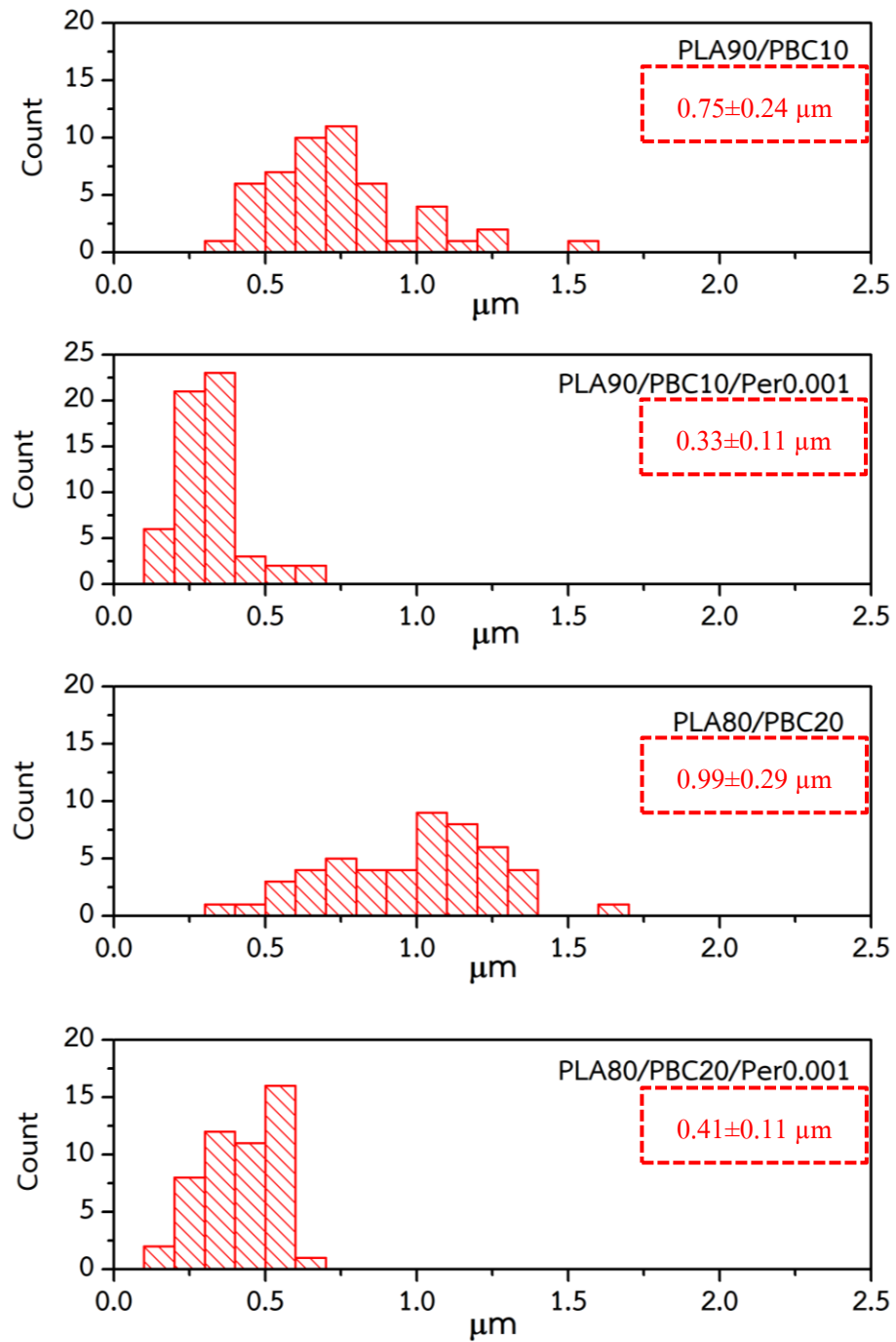
เมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม PBC ลงไปในเมตริกหลักของ PLA จะพบว่าเมื่อ PLA100 จะมีพื้นผิวของการแตกหักที่เรียบซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ และเมื่อทำการเติม PBC เป็น 10 และ 20%โดยน้ำหนัก จะพบว่าพื้นผิวของการแตกหักจะมีลักษณะที่ขรุขระ ดังนั้นการเติม PBC ในเมตริกของ PLA สามารถปรับปรุงให้ PLA มีเปลี่ยนพฤติกรรมการแตกหักจากแบบเปราะไปเป็นแบบเหนียวได้ และจากภาพที่ 4.46 จะแสดงแผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาค PBC ในเมตริกของ PLA ซึ่งจะพบว่าขนาดอนุภาคของ PBC มีขนาดใหญ่ขึ้น ตามปริมาณการเติม PBC ที่เพิ่มมากขึ้น และสามารถสังเกตรอยต่อระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดได้อย่างชัดเจน แสดงถึงความเข้ากันไม่ได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด

และเมื่อทำการพิจารณาในระบบที่ทำการเติม perkadox จากภาพที่ 4.45 การเติม perkadox ใน PLA100/Per0.001 จะไม่ส่งผลต่อลักษณะการแตกหักของ PLA พบว่ายังคงมีการแตกหักแบบเปราะ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่อัตราส่วนต่างๆจะพบว่าพื้นผิวของการแตกหักจะมีความขรุขระลดน้อยลงกว่าระบบที่ไม่ได้ทำการเติม perkadox และจะพบพอลิเมอร์เกิดการยืดออกกลายเป็นเส้นใย (fibrils) อาจเป็นผลมาจาก Perkadox ทำให้พอลิเมอร์ผสม PLA/PBC เกิดความเข้ากันได้มากขึ้น จากการเกิดปฏิกิริยา free radical ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานที่บริเวณพื้นผิวรอยต่อระหว่างเฟสของ PLA และ PBC จึงทำให้พบ fibril เกิดขึ้นบนพื้นผิวของการแตกหัก และเมื่อพิจารณาขนาดของอนุภาค PBC ที่กระจายตัวอยู่ในเมตริกของ PLA ดังภาพที่ 4.46 จะพบว่าอนุภาคของ PBC มีขนาดเล็กกว่าในระบบที่ไม่มีการเติม perkadox-14s เนื่องจาก peroxide จะไปตัดสายโซ่ของ PBC ให้น้ำหนักโมเลกุลที่น้อยลงซึ่งสอดคล้องกับค่าทอร์กที่ได้จากเครื่อง internal mixer ที่มีค่าลดลง ส่งผลให้ความหนืดของเฟส PBC มีค่าต่ำ ขนาดอนุภาคที่กระจายตัวในเมตริกของ PLA จึงมีขนาดเล็ก





ภาพที่ 4.45 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC (a).PLA100, (b).PLA/Per0.001, (c).PLA90PBC10, (d).PLA90/PBC10/Per0.001, (e).PLA80/PBC20 และ (f).PLA80/PBC20/Per0.001 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



ภาพที่ 4.46 แผนภูมิแสดงขนาดของอนุภาคของ PBC ที่กระจายตัวอยู่ในเมตริกของ PLA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ ทั้งในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

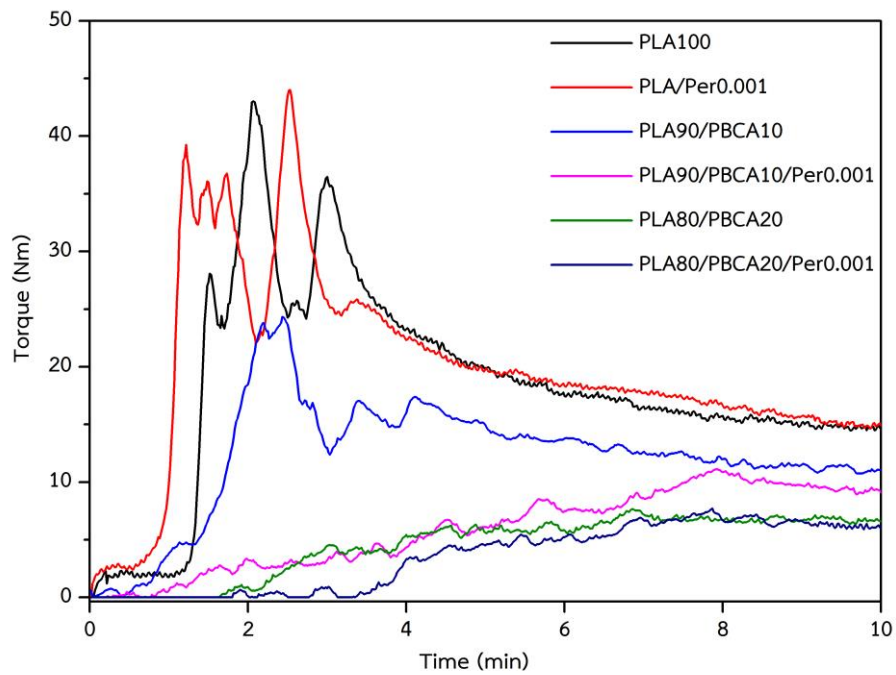
4.6 ผลการการพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และพอลิบิวทีลีนคาร์บอเนตโคพอลิบิวทีลีนอะดิเพต (PBCA) ที่มีการเติม และไม่เติมเปอร์ออกไซด์ (Peroxide)

4.6.1 ผลการศึกษาสมบัติการไหลของของพอลิเมอร์ผสม

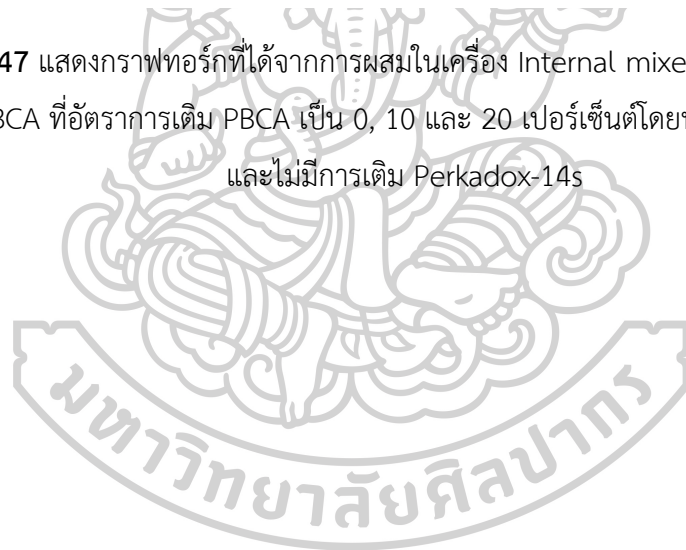
ทำการศึกษพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และพอลิบิวทีลีนอะดิเพต (PLA/PBCA) โดยทำการผสมที่อัตราส่วนการผสมของ PBCA ที่ 0, 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทำการศึกษาผลของสารรีแอคทีฟเอเจนท์ชนิด Perkadox-14s ที่ปริมาณการเติม 0.001 phr ซึ่งจะมีการผสมในเครื่อง internal mixer ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 10 นาที โดยจะทำการพิจารณาผลของการปรับปรุงสมบัติ PBC ที่สังเคราะห์ได้ จนได้เป็น PBCA ที่มีผลต่อสมบัติทางด้านต่างๆ

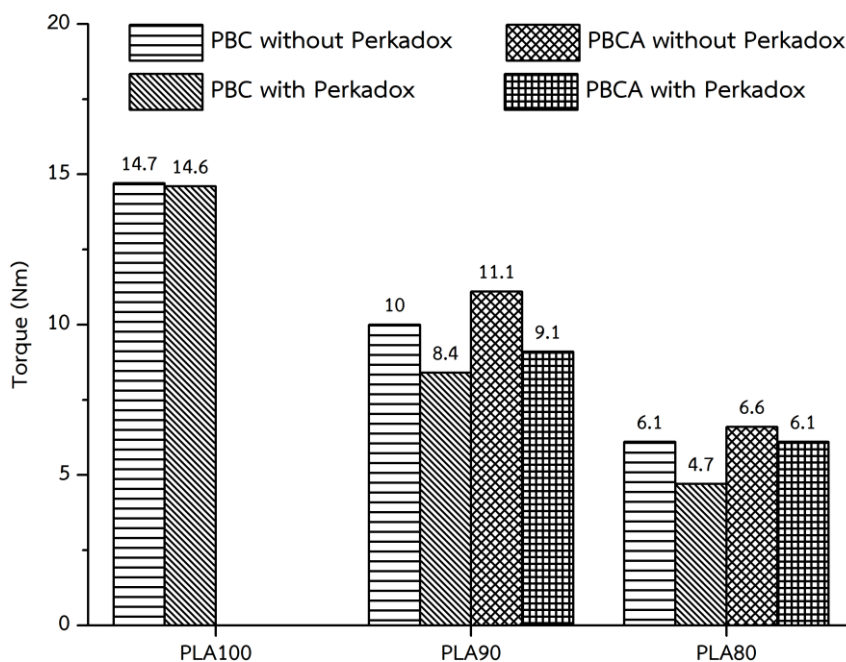
จากภาพที่ 4.47 แสดงกราฟทอร์กของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่อัตราส่วนการผสม PBCA ที่ 0-20 %wt ในระยะเวลา 10 นาที เมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม PBCA ลงไปใน PLA จะพบว่าค่าทอร์กจะมีค่าลดลง ตามปริมาณของ PBCA ที่เพิ่มขึ้น และจะลดจากเดิมของ PLA100 เป็น 14.7 Nm ไปเป็น 6.6 Nm ที่การเติม PBCA 20%wt ซึ่งเป็นผลมาจาก PBCA น้ำหนักโมเลกุลที่ยังต่ำอยู่ และสายโซ่โมเลกุลของ PBCA เองก็มีความยืดหยุ่น จึงทำให้เมื่อทำการผสม PBCA มากขึ้น ค่าทอร์กของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีค่าลดลง

เมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม Perkadox-14s ที่ปริมาณ 0.001phr ลงไปในระบบของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA จะพบว่าทุกๆอัตราส่วนการผสมจะมีค่าทอร์กที่ลดลงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่ทำการเติม Perkadox-14s เนื่องจาก Peroxide สามารถทำปฏิกิริยาตัดสายโซ่ของ PBCA ได้น้อยลง จากการปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของ PBC ให้กลายเป็น PBCA ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้น



ภาพที่ 4.47 แสดงกราฟทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง Internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่อัตราการเติม PBCA เป็น 0, 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่มีการเติม และไม่มีการเติม Perkadox-14s





ภาพที่ 4.48 แสดงแผนภูมิค่าทอร์กที่ได้จากการผสมในเครื่อง Internal mixer ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

เมื่อทำการพิจารณาเปรียบเทียบพฤติกรรมการไหลภายในเครื่อง internal mixer ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ ทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม Perkadox-14s ดังภาพที่ 4.48 จะพบว่าการผสม PBCA ลงใน PLA จะมีค่าทอร์กที่สูงกว่าการใช้ PBC ในทุกๆอัตราส่วนการผสมกับ PLA และเมื่อพิจารณาระบบที่มีการเติม Perkadox-14s จะพบว่าจะมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน คือ การใช้ PBCA จะมีค่าทอร์กที่สูงกว่าการใช้ PBC ซึ่งเป็นผลมาจากการปรับปรุงสมบัติของ PBCA ให้เสถียรภาพทางความร้อนที่สูงขึ้น และ PBCA ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มสูงกว่า PBC จึงทำให้การใช้ PBCA ในการผสมกับ PLA มีค่าทอร์กที่สูงขึ้นกว่าการใช้ PBC

4.6.2 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ด้วยเทคนิค SEM

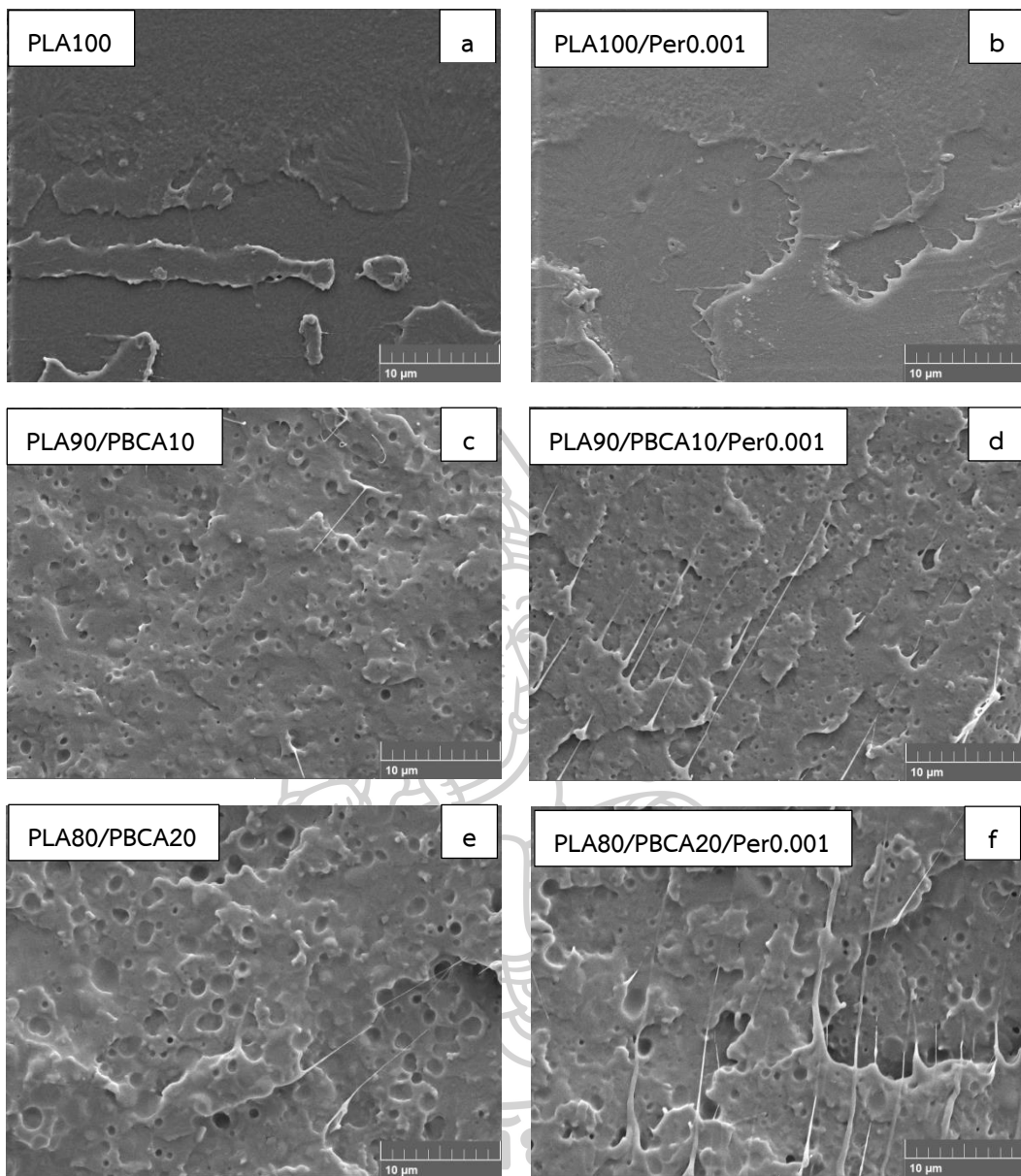
การศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆ ทั้งในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox ในปริมาณ 0.001 phr ซึ่งจะทำการใช้ชิ้นงานที่ได้จากการทดสอบ impact test โดยทำการศึกษาพื้นผิวชิ้นงานบริเวณรอยแตกที่กำลังขยาย 5000 เท่าดังภาพที่ 4.49

โดยเมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม PBCA ลงไปในพอลิเมอร์ผสม จะพบว่าพื้นผิวของการแตกหักจะมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของ PBCA เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเติม

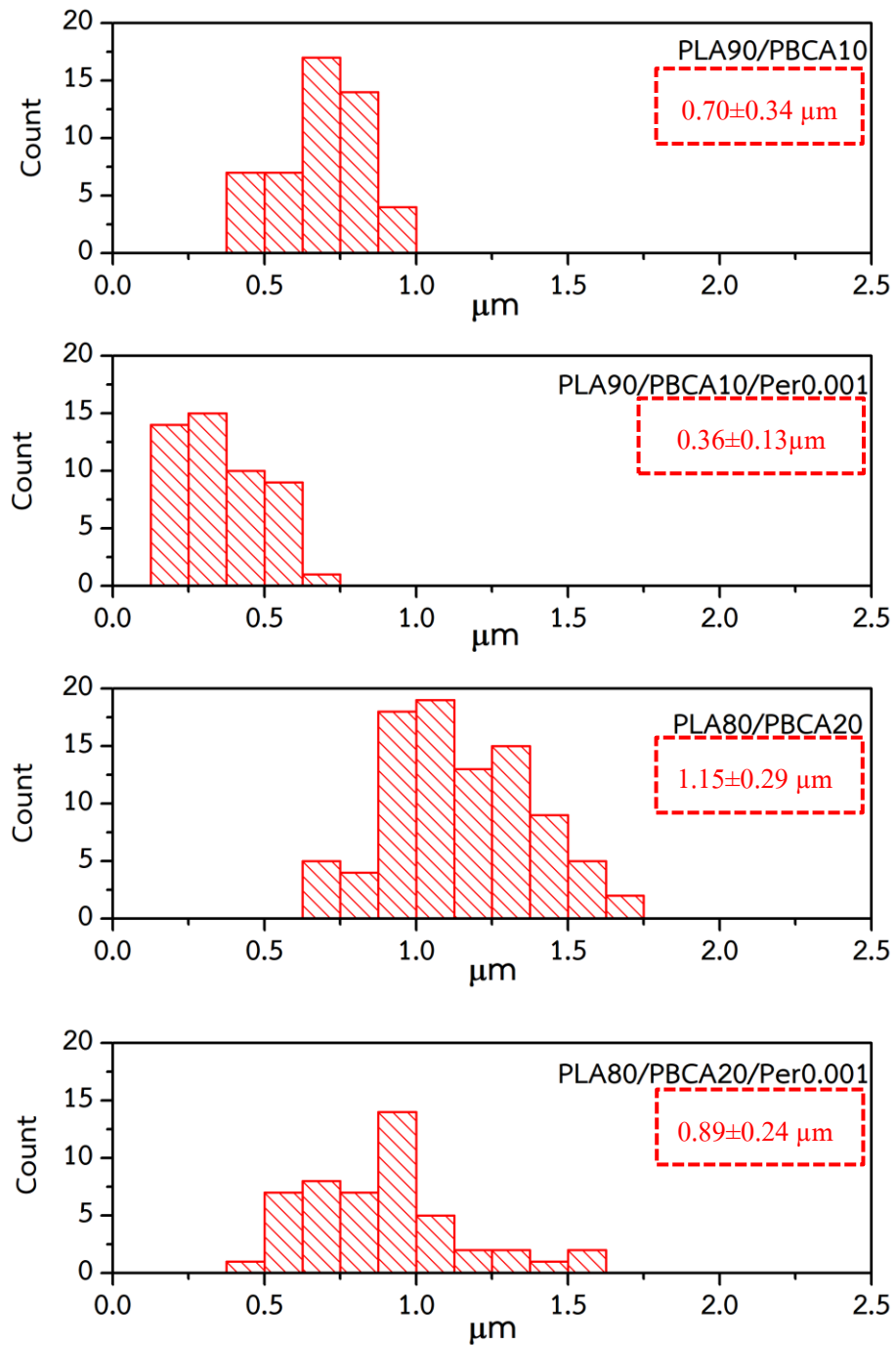
PBCA ลงไปในเมตริกของ PLA สามารถทำให้เกิดพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียวได้ และสามารถสังเกตรอยต่อระหว่างเฟสได้อย่างชัดเจน บ่งบอกถึงความเข้ากันไม่ได้ระหว่างเฟสของ PLA และ PBCA และจากภาพที่ 4.50 แสดงให้เห็นว่าการขนาดของอนุภาค PBCA ที่กระจายตัวอยู่ในเมตริกของ PLA จะมีค่าขนาดที่ใหญ่ขึ้นตามปริมาณการเติม PBCA ที่เพิ่มขึ้น และในพอลิเมอร์ผสม PLA80/PBCA20 จะมีขนาดของอนุภาค PBCA ที่ใหญ่ที่สุด ทำให้สามารถดูดซับแรงได้มาก ซึ่งสอดคล้องกับผลของทดสอบ impact ซึ่งจะพบว่าที่ PLA80/PBCA20 จะมีค่า impact strength ที่สูงที่สุด

และเมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม Perkadox ของไปนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBCA จะพบว่าพื้นผิวของการแตกหักมีลักษณะที่ขรุขระลดน้อยลง และปรากฏเฟสของพอลิเมอร์ที่เกิดการยึดกลายเส้นใยเพิ่มมากขึ้น และจะพบมาที่การเติม PBCA 20% โดยน้ำหนัก รอยต่อระหว่างเฟสมีการยึดติดที่ดีขึ้น จึงแสดงให้เห็นว่าการเติม Perkadox สามารถช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ PLA และ PBCA จากภาพที่ 4.50 แสดงให้เห็นขนาดของอนุภาคกระจาย PBCA จะพบว่ามีค่าขนาดของเฟส PBCA ที่เล็กลง ซึ่งเป็นผลมาจาก peroxide ได้ทำการตัดสายโซ่ของ PBCA ส่งผลให้ความหนืดของเฟส PBCA มีค่าต่ำ ซึ่งสังเกตได้จากผลของค่าทอร์กในพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่มีการเติม Perkadox ดังภาพที่ 4.47 ดังนั้นขนาดของเฟสกระจาย PBCA จึงมีขนาดเล็ก





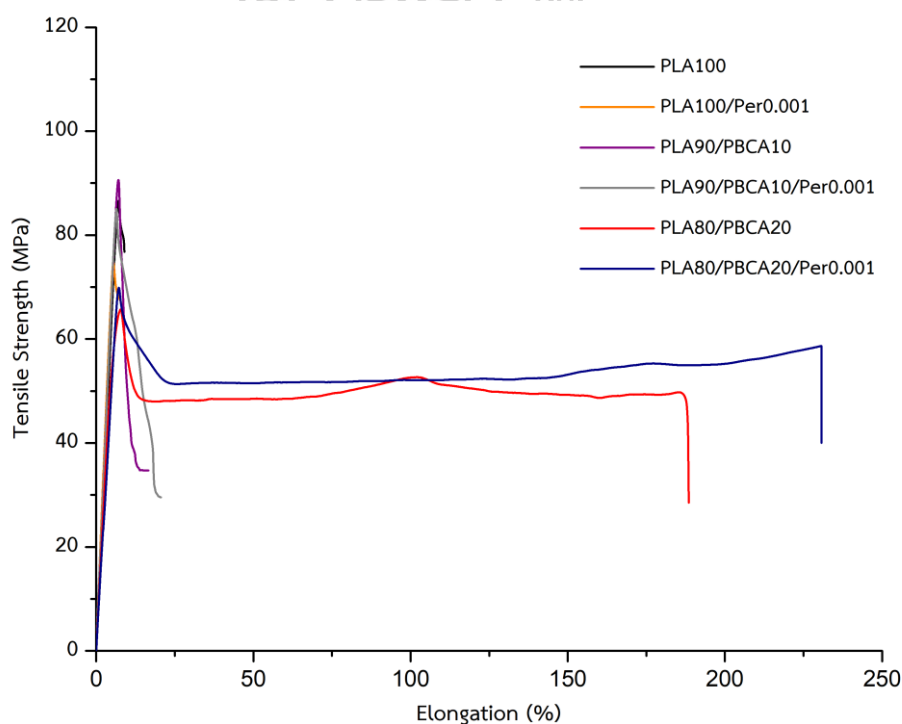
ภาพที่ 4.49 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA (a).PLA100, (b).PLA/Per0.001, (c).PLA90PBCA10, (d).PLA90/PBCA10/Per0.001, (e).PLA80/PBCA20 และ (f).PLA80/PBCA20/Per0.001 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



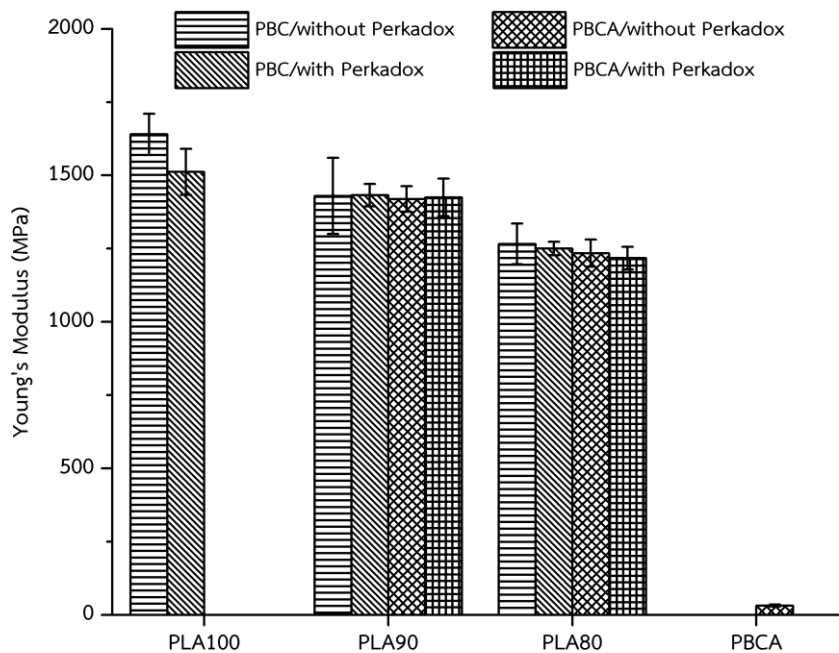
ภาพที่ 4.50 แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ PBCA ในเมตริกของ PLA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ ที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

4.6.3 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสม

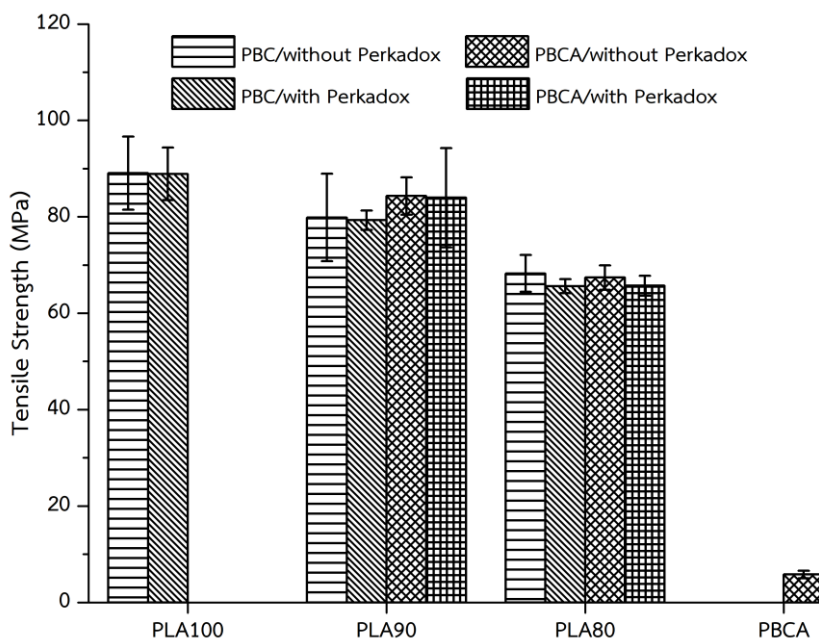
ทำการศึกษาศสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBCA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆ ในระบบที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox-14s ที่ปริมาณ 0.001 phr ในเครื่องผสม internal mixer และทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน tensile จะได้ผลการทดสอบดังภาพที่ 4.51 ที่ทำการแสดงกราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA จะพบว่า กราฟเส้นของพอลิเมอร์ผสม PLA80/PBCA20 และ PLA80/PBCA20/Per0.001 จะปรากฏจุด yeild และเกิด cold drawing ขณะดึงยึด ซึ่งจะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจากแบบเปราะเป็นแบบเหนียวของพอลิเมอร์ผสม แต่จะพบว่าในสูตรการผสมอื่นๆเมื่อทำการทดสอบจะไม่เกิด cold drawing แสดงให้เห็นถึงการแตกหักเปราะของชิ้นงานตัวอย่าง



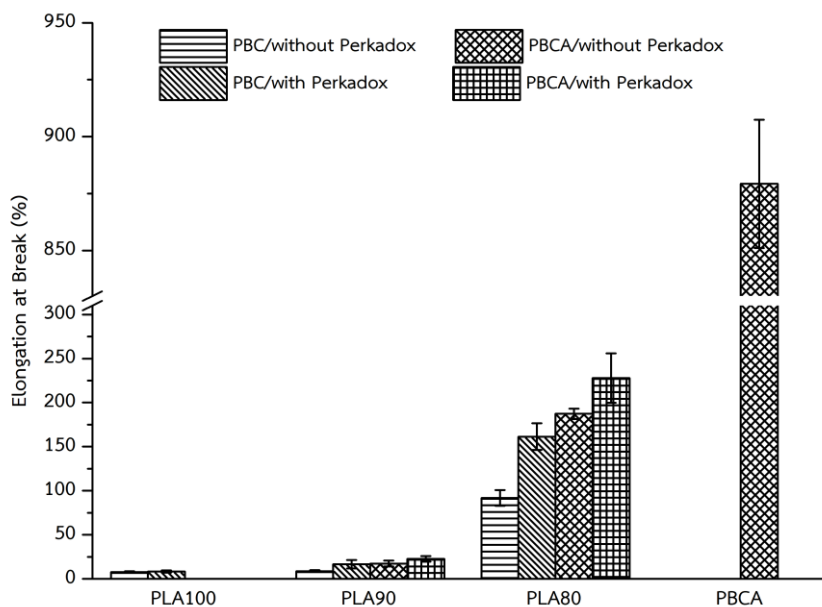
ภาพที่ 4.51 แสดงกราฟ Stress-Strain ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s



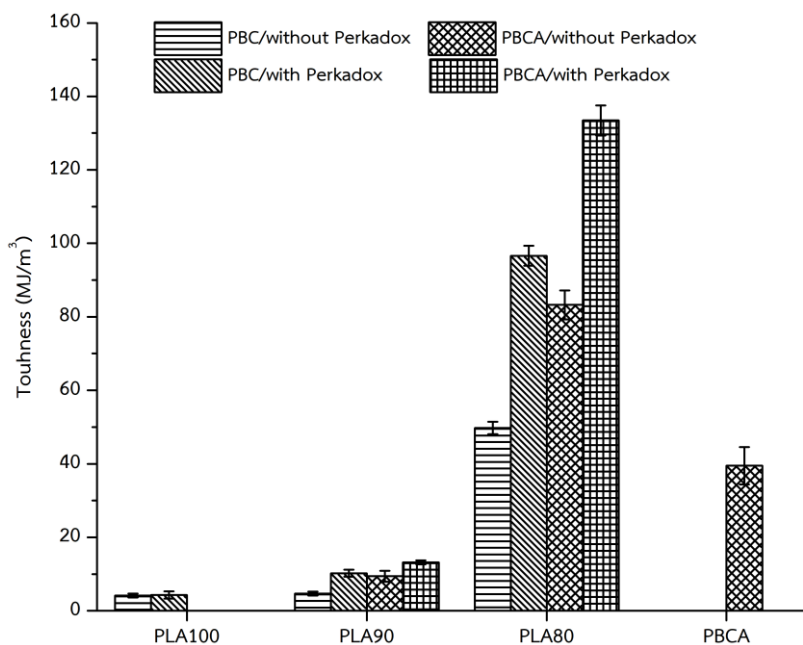
ภาพที่ 4.52 แสดงแผนภูมิค่า Young's Modulus ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s



ภาพที่ 4.53 แสดงแผนภูมิค่า Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s



ภาพที่ 4.54 แสดงแผนภูมิค่า Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s



ภาพที่ 4.55 แสดงแผนภูมิค่า Toughness ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

จากภาพที่ 4.52 ภาพที่ 4.53 ภาพที่ 4.54 และภาพที่ 4.55 โดยจะแสดงแผนภูมิค่า young's modulus, tensile strength, elongation at break และค่า toughness ตามลำดับ และจะทำการแสดงค่าต่างๆอย่างละเอียดในตารางที่ 4.14 ซึ่งเป็นผลที่ได้จากการทดสอบการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC เทียบกับ PLA/PBCA

โดยเมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม PBCA ที่อัตราส่วนการเติมต่างๆ จะพบว่า ค่า young's modulus และค่า tensile strength จะมีค่าลดลง เมื่ออัตราส่วนของ PBCA เพิ่มขึ้น โดยค่า young's modulus ของ PLA100 จะลดลงจาก 1,649.9 เป็น 1,235 MPa และสำหรับค่า tensile strength จะมีค่าลดลงจาก 89 เป็น 67.4 MPa แต่ในทางกลับกันเมื่อทำการพิจารณาที่ค่า elongation at Break จะพบว่า เมื่อทำการเติม PBCA มากขึ้นจะทำให้ชิ้นงานตัวอย่างสามารถยืดได้มากขึ้น เมื่อทำการเติม PBCA ที่ 20%wt จะพบว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 7.7 เป็น 187.3 % เมื่อเทียบกับ PLA100 ซึ่งจะมีความสามารถในการยืดประมาณ 24.3 เท่าเมื่อเทียบกับ PLA100 และจะพบว่าค่า Toughness ของพอลิเมอร์ผสมก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ PBCA ที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยจะเพิ่มขึ้นจาก 4.1 เป็น 96.6 MJ/m³ แสดงให้เห็นว่า PBCA สามารถทำให้พอลิเมอร์ผสมมีพฤติกรรมแบบเหนียวเพิ่มมากขึ้น

เมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม Perkadox-14s ที่ 0.001 phr จะพบว่าค่า young's modulus และ tensile strength ที่สัดส่วนการเติม PBCA ต่างๆจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่ได้ทำการเติม Perkadox แต่ในทางกลับกันจะพบว่าค่า elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่การสัดส่วนการเติม PBCA ที่สัดส่วน 10% โดยน้ำหนัก แต่จะมีการเพิ่มขึ้นอย่างมากที่ PLA80/PBCA20/Per0.001 ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าระบบที่ไม่เติม Perkadox และจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 7.7 เป็น 227.8% เมื่อเทียบกับ PLA100 ซึ่งจะมีค่ามากกว่าถึง 29.6 เท่า โดยค่า elongation at break ที่เพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการสายโซ่ของ PBCA มีโครงสร้างมีความความยืดหยุ่นสูงมากขึ้นจากการมีส่วนของ PBA ซึ่งมีอะตอมของออกซิเจนอยู่บนสายโซ่หลัก และเมื่อพิจารณาถึงขนาดอนุภาคกระจายของ PBCA ในเมตริกของ PLA ที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค SEM จะพบว่าอนุภาคของ PBCA มีขนาดเล็กลงเมื่อทำการเติม Perkadox ทำให้ PBCA กระจายตัวได้ดีในเมตริกของ PLA ซึ่งช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ PBCA ให้ดีขึ้น จึงทำให้ค่า elongation at break ของ PLA80/PBCA20/Per0.001 มีค่าเพิ่มขึ้นสูงกว่า PLA/PBCA20 ที่ไม่มีการเติม Perkadox

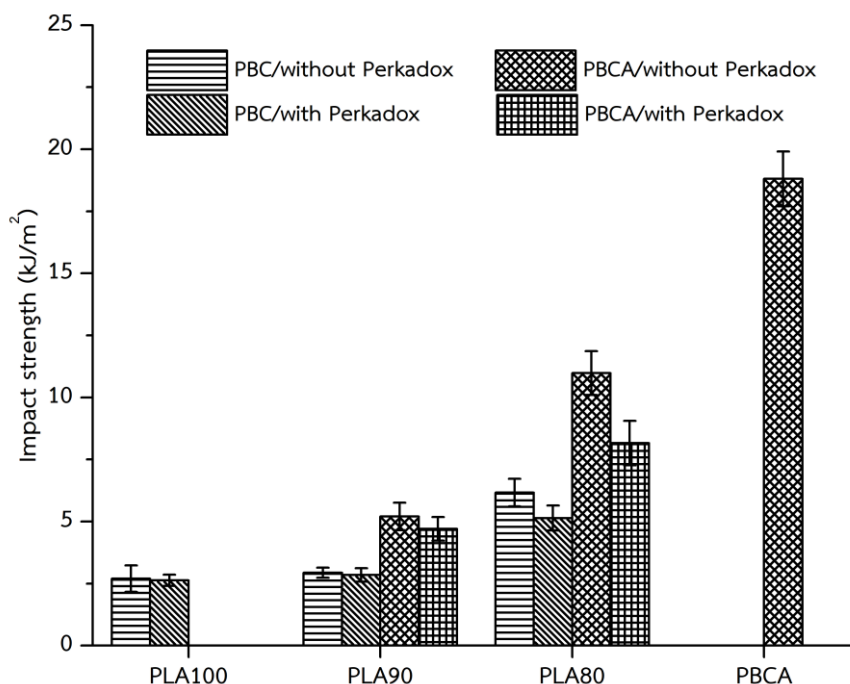
ตารางที่ 4.14 แสดงผลของการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

Samples			PLA100	PLA90	PLA80	PLA0
Young's Modulus (MPa)	PBC	without Peroxide	1641±70.7	1331±129.6	1266±69.3	-
		with Peroxide	1511±78.3	1433±38.2	1250±22.9	-
	PBCA	without Peroxide	1641±70.7	1419±44.0	1235±46.8	31.8±3.7
		with Peroxide	1512±78.3	1425±63.9	1218±38.8	-
Tensile strength (Mpa)	PBC	without Peroxide	89.0±7.6	79.9±9.1	68.3±3.8	-
		with Peroxide	88.9±5.4	79.3±2.0	65.6±1.5	-
	PBCA	without Peroxide	89.0±7.6	84.3±3.9	67.4±2.5	5.8±0.8
		with Peroxide	88.9±5.4	84.0±10.3	65.7±2.1	-
Elongation at break (%)	PBC	without Peroxide	7.7±1.1	8.8±1.1	91.9±9.0	-
		with Peroxide	8.4±1.4	16.7±4.7	161.4±15.1	-
	PBCA	without Peroxide	7.7±1.1	17.4±3.3	187.3±5.9	879.3±28.2
		with Peroxide	8.4±1.4	22.6±3.1	227.8±28.0	-

Samples			PLA100	PLA90	PLA80	PLA0
Toughness (MJ/m ³)	PBC	without Peroxide	4.1±0.5	4.7±0.6	49.8±1.7	-
		with Peroxide	4.3±1.7	9.4±1.6	83.3±3.9	-
	PBCA	without Peroxide	4.1±0.5	10.2±1.0	96.6±2.7	39.5±5.1
		with Peroxide	4.3±1.7	13.2±0.5	133.5±4.1	-

4.6.4 ผลการทดสอบสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA

ศึกษาความสามารถในการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่อัตราส่วนการผสม PBCA เป็น 0, 10 และ 20% โดยน้ำหนัก ทั้งในระบบที่ไม่เติม และเติม Perkadox-14s ที่ปริมาณการเติมเป็น 0.001 phr จะทำการแสดงผลการทดสอบที่ได้ดังภาพที่ 4.56 และแสดงข้อมูลดังตารางที่ 4.15 โดยจะทำการพิจารณาผลของการเติม PBCA ที่มีผลต่อสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA จะพบว่าค่า impact strength จะมีค่าเพิ่มขึ้น ตามปริมาณของ PBCA ที่เพิ่มขึ้น และจะมีค่าสูงสุดที่การเติม PBCA เป็น 20 % โดยน้ำหนัก จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก PLA100 ที่ 2.7 เป็น 11.0 kJ/m² ซึ่งมีค่ามากกว่าประมาณ 4 เท่า ซึ่งเป็นผลมาจาก PBCA มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าทั้งโครงสร้างทางเคมีของ PBCA มีความยืดหยุ่นที่สูง จึงทำให้เฟสกระจายของ PBCA สามารถดูดซับแรงกระแทกได้ดี แต่เมื่อพิจารณาในระบบที่มีการเติม Perkadox-14s ที่ปริมาณ 0.001 phr จะพบว่าค่า impact strength ยังคงมีค่ามากกว่า PLA100 แต่จะมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่ทำการเติม Perkadox เนื่องจากการเติม Perkadox จะทำให้สายโซ่ของ PBCA ถูก peroxide ตัดสายโซ่ให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดน้อยลง สังเกตได้จากค่าทอร์กที่ลดลง จึงทำให้เฟสของ PBCA มีความหนืดลดลงเล็กน้อย สอดคล้องกับผลการทดสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA/Per0.001 จะพบว่าขนาดของอนุภาคของ PBCA มีขนาดเล็กลง จึงทำให้เฟสของ PBCA สามารถดูดซับแรงได้น้อย จึงทำให้พอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA เมื่อเติม Perkadox สามารถทนต่อแรงกระแทกได้ลดลง



ภาพที่ 4.56 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

จากภาพที่ 4.56 และตารางที่ 4.15 จะแสดงการเปรียบเทียบความสามารถในการต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆ จะพบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA จะมีค่า impact strength ที่สูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA กับ PBC ในทุกอัตราส่วน เนื่องจาก PBCA มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง และมีโครงสร้างทางเคมีที่มีความยืดหยุ่นมากกว่า PBC จากการที่ PBCA มีส่วนของสายโซ่โมเลกุล PBA ที่มีอะตอมออกซิเจนอยู่บนสายโซ่หลัก จึงทำให้สามารถดูดซับแรงกระแทกได้มาก และเมื่อพิจารณาจากภาพสัณฐานวิทยาของพื้นผิวการแตกหัก ดังภาพที่ 4.49 จะพบว่าพอลิเมอร์ผสม PLA กับ PBCA จะมีขนาดอนุภาคกระจายของเฟส PBCA ที่ใหญ่กว่าอนุภาค PBC ในเมตริกของ PLA จึงทำให้เฟสของ PBCA ดูดซับแรงได้มาก และสอดคล้องกับค่าทอร์ก (ภาพที่ 4.48) ของพอลิเมอร์ผสมที่พบว่าการผสม PLA ด้วย PBCA จะทำให้ค่าทอร์กสูงกว่าการเติม PBC (ความหนืดของเฟส PBCA มากกว่าเฟสของ PBC ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคของ PBCA ในเมตริกของ PLA มีขนาดที่ใหญ่กว่าอนุภาคของ PBC) และเมื่อนำชิ้นงานตัวอย่างของ PBCA ไปทำการทดสอบ impact test พบว่ามีค่า impact strength เป็น 18.8 kJ/m^2 ซึ่งจะเกิดการแตกหักแบบ Non-break เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างของ PBCA มีความอ่อนตัว ณ

อุณหภูมิห้อง (T_g ของ PBCA ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง) และพอลิเมอร์ผสมที่ทำการเติม PBCA 20%wt ทั้งในระบบที่มีการเติมและไม่เติม perkadox จะมีค่า impact strength มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อเทียบกับ neatPLA เนื่องจากอนุภาคของ PBCA ในเมตริกของ PLA มีขนาดของอนุภาคที่อยู่ใกล้กับช่วงขนาดอนุภาคที่เหมาะสม (0.7-0.9 ไมโครเมตร) ในการปรับปรุงให้ PLA มีความเหนียวมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของคุณ Kfoury และคณะ [27] ซึ่งกล่าวไว้ว่า สำหรับพอลิเมอร์ที่เปราะการมีอนุภาคทรงกลมกระจายอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์จะทำหน้าที่เก็บความเครียด (stress) และเป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหัก (crazing) โดยถ้าขนาดของอนุภาคกระจายมีขนาดที่ใหญ่กว่า 0.5 ไมโครเมตร จะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดเป็นจุดริเริ่มการแตกหัก และยังเพิ่มความสามารถในการดูดซับแรงหรือพลังงานได้มากขึ้น ดังนั้นขนาดของอนุภาคเฟสกระจายที่เหมาะสมจะมีขนาดประมาณ 0.7-0.9 ไมโครเมตร สำหรับการปรับปรุงให้ PLA มีความเหนียวที่ดีขึ้น

ตารางที่ 4.15 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

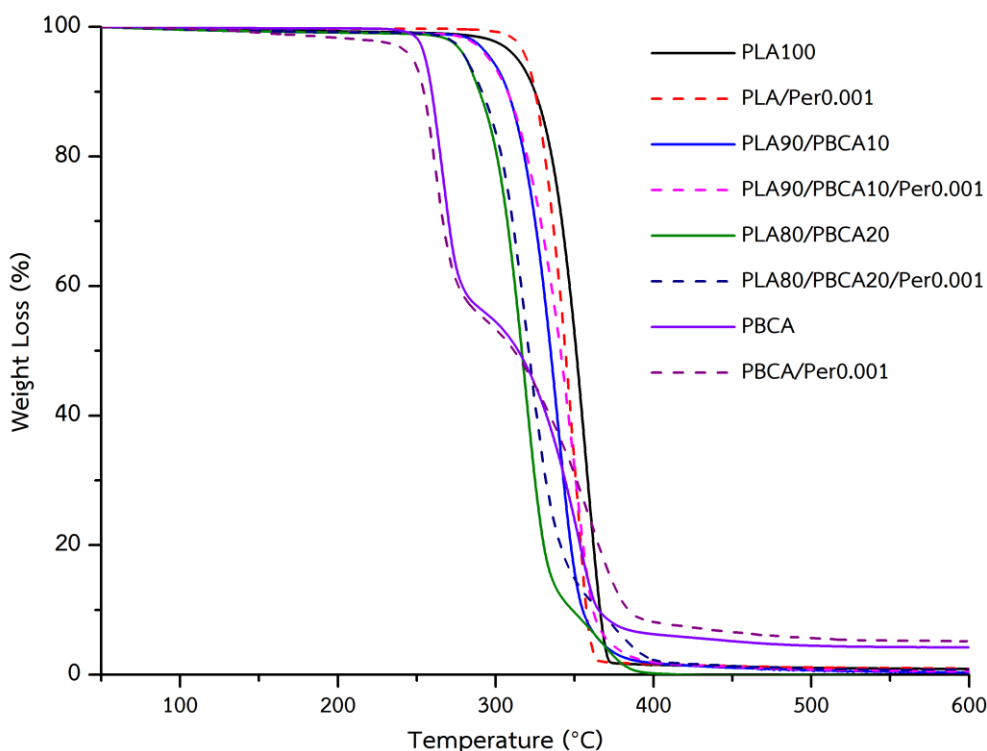
Samples	Impact strength (kJ/m ²)			
	PBC		PBCA	
	without Peroxide	with Peroxide	without Peroxide	with Peroxide
PLA100	2.7±0.5	2.6±0.2	2.7±0.5	2.6±0.2
PLA90	2.9±0.2	2.9±0.3	5.2±0.6	4.7±0.5
PLA80	6.2±0.6	5.1±0.5	11.0±0.9	8.2±0.9
PLA0	-	-	NB	-

NB=Non-Break

4.6.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ในการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆทั้งในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox ที่ปริมาณ 0.001 phr แสดงดังภาพที่ 4.57 และตารางที่ 4.16 โดยทำการพิจารณาถึงผลของการเติม PBCA ที่ผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนจะพบว่า ทั้ง $T_{-5\%}$ และ T_d จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติม PBCA มากขึ้น โดย $T_{-5\%}$ จะลดลงจาก 314.0 เป็น 281.4 °C และค่า T_d ลดลงจาก 351 เป็น 316.6 °C ที่การเติม PBCA 20%โดยน้ำหนัก

เมื่อเทียบกับ PLA100 และเมื่อทำการพิจารณาผลของการเติม Perkadox จะพบว่าจะทำให้ค่า $T_{-5\%}$ มีการลดลงเล็กน้อย แต่ T_d มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก PBCA ประกอบด้วยพอลิเมอร์ 2 ชนิดในสายโซ่ เดียวกันคือ PBC และ PBA เมื่อพิจารณาภาพที่ 4.58 และตารางที่ 4.17 พบว่าทั้ง PBC และ PBA จะมีพฤติกรรมทางความร้อนที่แตกต่างกันเมื่อเติม perkadox โดยจะพบว่า PBC/Per0.001 จะทำให้ทั้ง $T_{-5\%}$ และ T_d มีค่าลดลง เนื่องจาก peroxide ไปทำการตัดสายโซ่ แต่ในทางกลับกัน PBA/Per0.001 จะมีค่า $T_{-5\%}$ และ T_d มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจาก peroxide ทำให้สายโซ่ของ PBA เกิดการเชื่อมขวางกันเกิดขึ้น ส่งผลให้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้น ดังนั้น PBCA จึงประกอบด้วย 2 พฤติกรรม คือ $T_{-5\%}$ มีค่าลดลงจากส่วนที่เป็นสายโซ่ของ PBC และ T_d มีค่าเพิ่มขึ้น จากส่วนของ PBA ซึ่งจะสอดคล้องกับค่า $T_{-5\%}$ และ T_d ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ดังที่กล่าวไปก่อนหน้านี้



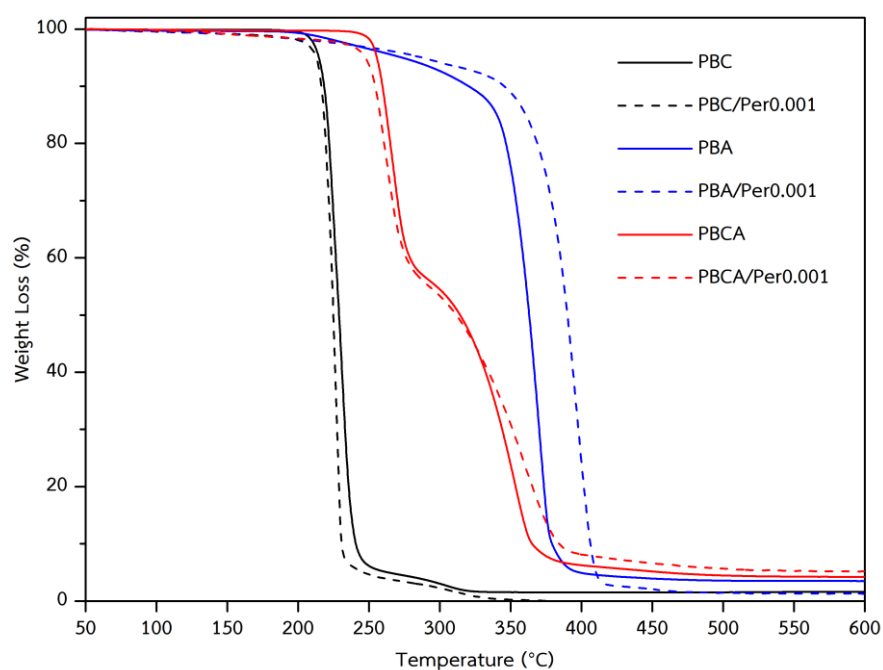
ภาพที่ 4.57 แสดง thermogram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBCA ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

เมื่อทำการพิจารณาผลของการผสม PLA ด้วย PBC และ PBCA ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมดังตารางที่ 4.16 จะพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ทำการผสมระหว่าง PLA และ PBCA จะมีค่า $T_{-5\%}$ และ T_d มากกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ในทุกๆอัตราส่วนของการผสม

เนื่องจาก PBCA ได้ถูกปรับปรุงให้มีเสถียรภาพที่ดีขึ้นมากกว่า PBC จึงทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ PBCA ถูกปรับปรุงด้วยเช่นกัน

ตารางที่ 4.16 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

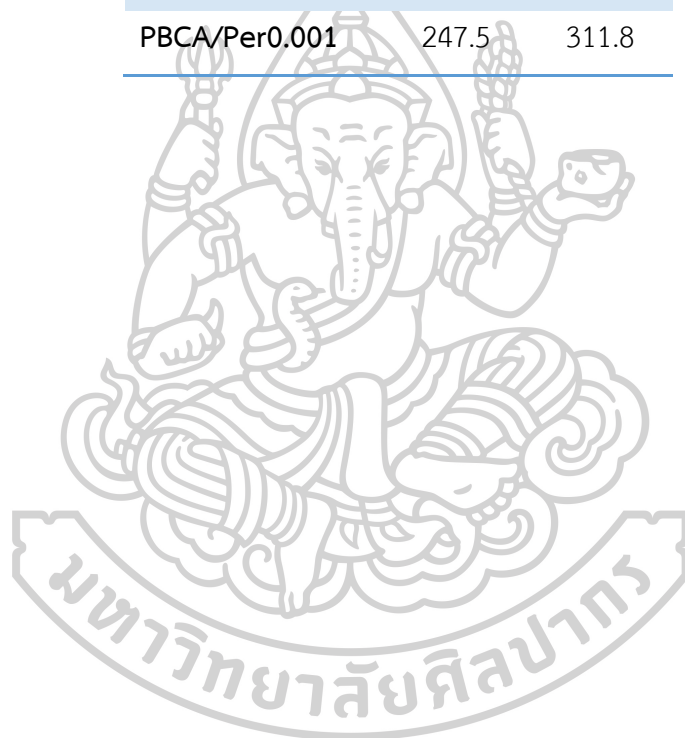
ตัวอย่าง	PBC				PBCA			
	Without Peroxide		with Peroxide		Without Peroxide		with Peroxide	
	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)
PLA100	314.0	351.0	319.7	349.2	314.0	351.0	319.7	344.2
PLA90	296.2	333.7	285.5	324.3	297.3	334.8	296.0	341.1
PLA80	275.3	302.7	269.3	308.4	281.4	316.6	281.7	321.0
PLA0	214.5	229.0	212.8	224.9	255.7	314.3	247.5	311.8



ภาพที่ 4.58 แสดง thermogram ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ที่ได้ PBC, PBA และ PBCA และอิทธิพลของ Perkadox-14s ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อน

ตารางที่ 4.17 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ PBC, PBA และ PBCA และอิทธิพลของ Perkadox-14s ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อน

Samples	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)
PBC	214.5	229.0
PBC/Per0.001	212.8	224.9
PBA	273.3	263.1
PBA/Per0.001	287.7	390.1
PBCA	255.7	314.3
PBCA/Per0.001	247.5	311.8



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และทำการปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของ PLA โดยการนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการเล่นด์กับ PLA ในระบบที่ทำการเติมรีแอคทีฟเอเจนท์ชนิด Perkadox-14s

งานวิจัยในตอนแรกจะเป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA เพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนตในตอนต่อไป ซึ่งจะทำการศึกษาโดยใช้สารตั้งต้นสองชนิดคือ ZnO และ GA โดยมี toluene เป็นตัวกลาง ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ และสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ZnGA

งานวิจัยในตอนสอง เป็นการศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็น 1,2-Butylene oxide และมีการใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่อง high pressure reactor ขนาด 400 ml โดยจะพบว่าที่สภาวะการสังเคราะห์เป็น 95 องศาเซลเซียส, ความดัน 70 บาร์ ที่เวลา 52 ชั่วโมงจะได้อัตราผลได้ของโคพอลิเมอร์มากที่สุดเป็น 38.25% และนำโคพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อยืนยันโครงสร้างที่เป็นไปได้พบว่า มีโครงสร้างเป็น Poly (butylene carbonate) ซึ่งประกอบด้วย Carbonate linkage 95.3% และที่เหลือเป็น Ether linkage มีค่า Mn 25,270 Dalton และ PDI เท่ากับ 2.22 แต่พบว่า PBC ที่สังเคราะห์ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำ ซึ่งมี T_g เท่ากับ 229.0 องศาเซลเซียส

งานวิจัยในตอนสามเป็นการสังเคราะห์พอลิเอสเตอ์ชนิด poly(butylene adipate) ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี จึงได้มีแนวคิดที่จะนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางความร้อนให้แก่ PBC โดย PBA จะสังเคราะห์จาก 1,4-butanediol และ adipic acid โดยใช้ $Ti(OBu)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะสีขาวขุ่น แข็งเปราะ หนัก อุณหภูมิห้อง และนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์และยืนยันโครงสร้างทางเคมี

งานวิจัยในตอนสี่ เป็นการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ PBCA ระหว่าง PBC และ PBA โดยใช้ MDI เป็น chain extender เพื่อปรับปรุงสมบัติทางด้านเสถียรภาพทางความร้อนของ PBC ให้มีสมบัติที่ดีขึ้น โดยจะทำการเติม MDI ที่ 7% โดยน้ำหนัก จะได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะสีเหลืองขุ่น แข็ง และมีความเหนียว หนัก อุณหภูมิห้อง โดยนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ และยืนยันโครงสร้างทางเคมี ซึ่งจะพบว่า หมู่ฟังก์ชันของ urethane linkage ในพอลิเมอร์ที่ได้ แสดงให้เห็นว่า MDI สามารถเชื่อมต่อสายโซ่ของ PBC และ PBA ได้ และพบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิ

เมอร์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 229.0 เป็น 314.3 องศาเซลเซียส ดังนั้นการโคพอลิเมอร์ PBCA ที่ได้จะมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้น

งานวิจัยตอนที่ห้าและหกเป็นการศึกษาพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ตามลำดับ โดยจะทำการเติม PBC และ PBCA ในเมตริกของ PLA ที่อัตรา 0, 10 และ 20 wt% ในระบบที่มีการเติมและไม่เติม Perkadox ที่ปริมาณ 0.001 phr โดยจะทำการผสมภายในเครื่อง internal mixer ที่ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จะพบว่า การเติม PBC และ PBCA ที่มากขึ้นจะทำให้ค่าทอร์กมีค่าลดลงตามปริมาณ PBC และ PBCA ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการเติม Perkadox จะพบว่า ค่าทอร์กทั้งการเติม PBC และ PBCA มีค่าลดลงแต่ ในกรณีที่เป็น PBCA จะมีค่าลดลงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับระบบที่ไม่ได้ทำการเติม Perkadox เมื่อทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA โดยพบว่า ค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงเล็กน้อย เมื่อมีสัดส่วนของ PBC และ PBCA เพิ่มมากขึ้น แต่ในทางกลับกันพบว่า ค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก และจะมีค่าเพิ่มขึ้นมากขึ้นในระบบที่ทำการเติม Perkadox ซึ่งจะมีค่ามากที่สุดที่ PLA80/PBC20/Per0.001 และ PLA80/PBCA20/Per0.001 เป็น 161.4 และ 227.8 % ตามลำดับ และสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม PBC และ PBCA เพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะมีค่า Impact strength มากที่สุดที่ PLA80/PBC20 และ PLA80/PBCA20 มีค่าเป็น 6.2 และ 11.0 kJ/m² และเมื่อทำการเติม Perkadox จะทำให้ค่า Impact strength มีค่าลดลงเล็กน้อย เมื่อนำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ไปทำการศึกษาสมบัติเสถียรภาพทางความร้อนจะพบว่า T_g มีค่าลดลงตามปริมาณ PBC และ PBCA ที่เพิ่มขึ้น แต่ในระบบที่เป็น PLA/PBCA จะมีค่า T_g ที่สูงกว่าในระบบพอลิเมอร์ผสมของ PLA/PBC เป็นผลมาจากจาก PBCA ถูกปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนให้ดีขึ้น สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมพบว่าขนาดของอนุภาคกระจายจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PBC และ PBCA ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการเติม Perkadox จะพบว่าอนุภาคกระจายของ PBC และ PBCA มีขนาดที่เล็กลง เนื่องจากถูกตัดสายโซ่โมเลกุลด้วย Peroxide โดย PBC จะถูกตัดสายโซ่ที่รุนแรงกว่า PBCA จากค่าทอร์กที่ลดลงมากกว่า จึงทำให้อนุภาคกระจายของ PBC จึงมีขนาดที่เล็กกว่าของ PBCA ที่สอดคล้องกับค่า Impact strength ที่การเติม PBCA จะมีค่าที่สูงกว่าการเติม PBC

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้สารตั้งต้นจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถนำไปประยุกต์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นได้ โดยทำการเปลี่ยนชนิดของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ PBC ต้องทำการอบตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGa และ chamber ของ

reactor ทุกครั้งที่อุณหภูมิสูงเพื่อไล่ความชื้น เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ PBC มีความ
ว่องไวต่อความชื้นสูงมาก และจะส่งผลต่อร้อยละผลได้ของ PBC มีค่าน้อยมาก



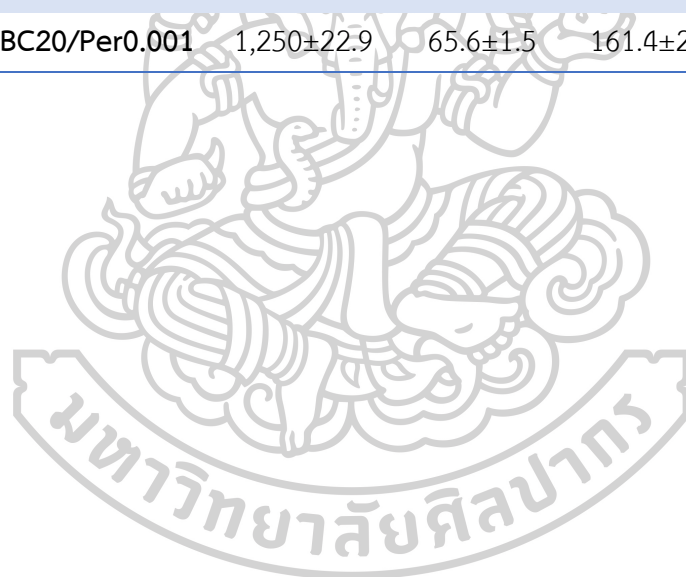




ก-1 การทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

ตารางผนวก ก. 1 แสดงผลของการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

Samples	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (MJ/m ³)
PLA100	1,650±70.7	89.0±7.6	7.7±1.1	4.1±0.5
PLA/Per0.001	1,512±78.3	88.9±5.4	8.4±1.4	4.3±1.7
PLA90/PBC10	1,331±129.6	79.9±9.1	8.8±1.1	4.7±0.6
PLA90/PBC10/Per0.001	1,433±38.2	79.3±2.0	16.7±4.7	9.4±1.6
PLA80/PBC20	1,266±69.3	68.3±3.8	91.9±9.0	49.8±1.7
PLA80/PBC20/Per0.001	1,250±22.9	65.6±1.5	161.4±22.1	83.3±3.9



ตารางผนวก ก. 2 แสดงผลของการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

Samples			PLA100	PLA90	PLA80	PLA0
Young's Modulus (MPa)	PBC	without Peroxide	1641±70.7	1331±129.6	1266±69.3	-
		with Peroxide	1511±78.3	1433±38.2	1250±22.9	-
	PBCA	without Peroxide	1641±70.7	1419±44.0	1235±46.8	31.8±3.7
		with Peroxide	1512±78.3	1425±63.9	1218±38.8	-
Tensile strength (Mpa)	PBC	without Peroxide	89.0±7.6	79.9±9.1	68.3±3.8	-
		with Peroxide	88.9±5.4	79.3±2.0	65.6±1.5	-
	PBCA	without Peroxide	89.0±7.6	84.3±3.9	67.4±2.5	5.8±0.8
		with Peroxide	88.9±5.4	84.0±10.3	65.7±2.1	-
Elongation at break (%)	PBC	without Peroxide	7.7±1.1	8.8±1.1	91.9±9.0	-
		with Peroxide	8.4±1.4	16.7±4.7	161.4±15.1	-
	PBCA	without Peroxide	7.7±1.1	17.4±3.3	187.3±5.9	879.3±28.2
		with Peroxide	8.4±1.4	22.6±3.1	227.8±28.0	-

Samples			PLA100	PLA90	PLA80	PLA0
Toughness (MJ/m ³)	PBC	without Peroxide	4.1±0.5	4.7±0.6	49.8±1.7	-
		with Peroxide	4.3±1.7	9.4±1.6	83.3±3.9	-
	PBCA	without Peroxide	4.1±0.5	10.2±1.0	96.6±2.7	39.5±5.1
		with Peroxide	4.3±1.7	13.2±0.5	133.5±4.1	-

ตารางผนวก ก. 3 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

Samples	Impact strength (kJ/m ²)			
	PBC		PBCA	
	without Peroxide	with Peroxide	without Peroxide	with Peroxide
PLA100	2.7±0.5	2.6±0.2	2.7±0.5	2.6±0.2
PLA90	2.9±0.2	2.9±0.3	5.2±0.6	4.7±0.5
PLA80	6.2±0.6	5.1±0.5	11.0±0.9	8.2±0.9
PLA0	-	-	18.8±1.1 ^{NB}	-

ก-2 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

ตารางผนวก ก. 4 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC ที่สัดส่วนการผสมต่างๆในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม Perkadox-14s

Samples	อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว	อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด
	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)
PLA100	314.0	351.0
PLA/Per0.001	319.7	349.2
PLA90/PBC10	296.2	333.7
PLA90/PBC10/Per0.001	285.5	324.3
PLA90/PBC20	275.3	302.7
PLA90/PBC20/Per0.001	269.3	308.4
PBC	214.5	229.0
PBC/Per0.001	212.8	224.9

ตารางผนวก ก. 5 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBC และ PLA/PBCA ที่อัตราส่วนต่างๆในระบบที่ทำการเติมและไม่เติม Perkadox-14s

ตัวอย่าง	PBC				PBCA			
	Without Peroxide		with Peroxide		Without Peroxide		with Peroxide	
	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)	T _{-5%} (°C)	T _d (°C)
PLA100	314.0	351.0	319.7	349.2	314.0	351.0	319.7	344.2
PLA90	296.2	333.7	285.5	324.3	297.3	334.8	296.0	341.1
PLA80	275.3	302.7	269.3	308.4	281.4	316.6	281.7	321.0
PLA0	214.5	229.0	212.8	224.9	255.7	314.3	247.5	311.8



ภาคผนวก ข
การคำนวณ

ข-1 การคำนวณหาค่าความเป็นกรด (Acid Value; A.V.)

การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acid value; A.V.) โดยจะทำการทำให้กรดภายในสายโซ่ของพอลิเมอร์เป็นกลางโดยการไตเตรดกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (KHP) ความเข้มข้น 0.5 mol/L โดยการใช้ 0.5% ฟีนอล์ฟทาลีนในเอทานอลเป็นตัวอินดิเคเตอร์ และคำนวณค่า A.V. ดังสมการ

$$\text{Acid Value} = \frac{56.1 \times VN}{W} \quad (\text{สมการที่ 1})$$

โดย

V คือ ปริมาณของ 0.009 M KOH ที่ใช้ในการไตเตรดตัวอย่าง (ml)

N คือ ความเข้มข้นของ KOH (mol/L)

W คือ น้ำหนักของพอลิเมอร์ตัวอย่าง (mg)

อ้างอิงจากผลการทดลอง โดยใช้สารละลาย KOH ที่มีความเข้มข้นเป็น 0.009 mol/L

Samples	น้ำหนักของ ตัวอย่างที่ใช้ (g)	KOH ที่ใช้ (ml)
PBC	0.11	1.2
PBA	0.12	1.5
PBCA	0.10	1

หาค่า A.V. ของ PBC จะได้

$$\text{Acid Value} = \frac{56.1 \times VN}{W}$$

จะได้

$$\text{Acid Value} = \frac{56.1 \times 1.2 \times 0.009}{0.11}$$

$$\text{Acid Value} = 1.2$$

ข-2 การคำนวณหาร้อยละผลได้ (%yield) ของ PBC

สูตรการคำนวณ

$$\%Yield = \frac{\text{Weight of Copolymer (g)}}{\text{Weight of Monomer (g)}} \times 100 \quad (\text{สมการที่ 2})$$

อ้างอิงผลจากการศึกษาการขยายขนาดในการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์

โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ 80 กรัม

น้ำหนักของ Copolymer ที่ได้ 41.77 กรัม

$$\begin{aligned} \%Yield &= \frac{41.77 \text{ g}}{80 \text{ g}} \times 100 \\ &= 52.21 \% \end{aligned}$$

ข-3 การคำนวณหาปริมาณของพันธะคาร์บอเนต (carbonate content หรือ f_C) ของ PBC

จากสเปกตรัมของ $^1\text{H-NMR}$ สามารถหาปริมาณของพันธะคาร์บอเนต (carbonate content หรือ f_C) ที่มีอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ PBC ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ค่าอินทิเกรชัน (integration หรือ I) ของสัญญาณโปรตอนที่เกี่ยวข้องกัน (correlated proton signals) ดังสมการที่ 3

$$f_C (\text{mol}\%) = \frac{(I_{4.86} + I_{4.21})}{(I_{4.86} + I_{4.21} + I_{3.4\sim 3.8})} \times 100\% \quad (\text{สมการที่ 3})$$

โดยค่า Integration ที่ 4.86 มีค่า 1.00

Integration ที่ 4.21 มีค่า 2.04

Integration ที่ 3.4-3.8 มีค่า 0.15

จะได้

$$\begin{aligned} f_C (\text{mol}\%) &= \frac{(1 + 2.04)}{(1 + 2.04 + 0.15)} \times 100\% \\ &= 95.3\% \end{aligned}$$



Thermal properties of poly (butylene carbonate) and its modification

Author: Tharathep Chunsakul, Supakij Suttiengwong
Department of Materials Science and Engineering, Silpakorn University

Abstract

The aim of this work was to study the thermal properties of poly (butylene carbonate) and modification. PBC was poor thermal stability to processing. Copolymerization with PBA using MDI act as chain extender to improve the thermal properties of PBC. In the FTIR spectra of PBC/PBA/MDI blends, the terminal hydroxyl group of PBC and PBA reacted with the NCO group of MDI to produce an amide bond at 1600 cm^{-1} (C = O) and (N – H) are shown at 1530 cm^{-1} . In the thermal properties, then adding PBA and MDI to PBC showed that the T_{onset} was increase from 209.7 to 256.07°C as a result of PBA and MDI were reacted the hydroxyl end group of PBC. The ^1H NMR spectrum of PBC/PBA/MDI. The peaks at 6.92 ppm (NH) and $7.68\text{--}7.71\text{ ppm}$ (aromatic ring), which could be ascribed to the urethane and aromatic ring of MDI, confirm the existence of the terminal hydroxyl group of PBC and PBA reacted with the NCO group of MDI to produce an amide bond.

Key Word (s): Poly (butylene carbonate), Poly (butylene adipate), MDI

Introduction

Poly (alkylene carbonate) is a thermoplastic polymer, which can be synthesized from CO_2 and epoxide group such as ethylene oxide, propylene oxide, isobutylene oxide, cycloheptene oxide, cyclopentene oxide, cyclohexene oxide and cyclic oxide etc. [1, 2]. CO_2 is particularly attractive due to its availability, low cost, abundance, and non-toxicity. The conversion of carbon dioxide to useful chemicals is a challenging task because CO_2 has a low free energy therefor fixation through reaction with the highly reactive reactant. Poly (alkylene carbonate) represent the other interesting synthetic target of the coupling reaction between CO_2 and epoxides [1, 2]. The structure of poly (alkylene carbonate) is presented in Figure 1.

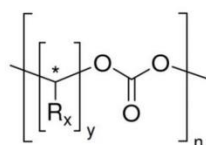


Figure 1. The general structure of poly (alkylene carbonate) [1].

Poly (butylene carbonate) is a bio-based amorphous to synthesized by 1, 2-butylene oxide with CO_2 using Zinc glutarate (ZnGA) as a catalyst [3-5]. Poly (butylene carbonate) (PBC) is a bio-based amorphous and more than 50% of CO_2 by weight can be converted into PBC, showing the cost competitiveness and environmental friendly advantages of PBC because carbon dioxide (CO_2) is

a currently a major greenhouse gas causing global warming. These factors demonstrate its potential to be a substitute for petroleum-based plastics [4].

The structure of PBC provide chain flexibility and favorable property of PBC which gives opportunities to blending with PBC to enhance its poor stiffness and improve toughness of the other polymer. However, the poor thermal stability of PBC because the weak carbonate linkage in the backbone and reactive end groups of PBC lead to its relatively low thermal decomposition temperature, which is unfavorable for processing [6, 7]. To improve the thermal stability of PBC. Generally, the blending of most polymers is performed at high temperatures, this the condition, PBC would be degraded and poor blending is inevitable. Therefore, it is of great necessity to improve the thermal stability of PBC [6].

Aliphatic polyesters are semi-crystalline polymers with a wide variety of physical properties, mechanical properties, and biodegradability. It was polymerized through a polycondensation reaction between a diol, and diacid, such as poly (butylene succinate) (PBS) and poly (butylene adipate) (PBA), etc. PBA is synthesized through polycondensation of adipic acid and 1, 4-butanediol using Titanium (IV) butoxide ($Ti (BuO)_4$) as a catalyst [8, 9].

This research will present and discuss the synthesis and characterization of poly (butylene carbonate-co-butylene adipate) between poly (butylene carbonate) (PBC) and poly (butylene adipate) (PBA) with methylene diphenyl diisocyanate (MDI) act as chain extender.

Objectives

1. To synthesis and characterization of poly (butylene carbonate)-co-poly (butylene adipate) from poly (butylene carbonate) and poly (butylene adipate) using MDI as a chain extender to improve the thermal property of PBC.

Research Methodology

Material

1, 2-butylene oxide (99%, density of 0.83g/ml) was purchased from TCI Chemicals, Carbon dioxide (99.8%) was purchased from MSG. Zinc oxide (ZnO) (99%) was purchased from UNIVAR. Glutaric acid (>99%), and toluene (density 0.87g/ml) was purchased from MERCK. Dichloromethane (99%) was purchased from SCHARLAU. 1, 4-Butanediol, adipic acid were purchased from TCI Chemicals. Titanium (IV) butoxide reagent grade, 97% and 4, 4'-Methylenebis (phenyl isocyanate) (MDI) were purchased from Sigma-Aldrich.

Synthesis of PBC

The ZnGA was dried at 60°C for 30 min. The dried ZnGA catalyst (1.00 g) and 1, 2-butylene oxide were added into the reactor. The reactor was pressurized to 70 bar with CO_2 after were cleaned out by dry argon gas. Then the reactor was heated up to 95 °C. After the reaction time 52 h, the reactor was cooled to 50 °C. The product was dissolved in dichloromethane and extracted catalyst from the product solution by adding a diluted hydrochloric acid. The extraction, washing and removed dichloromethane from polymer solution. Then the product solution was precipitated in excess methanol and dried at for 48 h at 60°C.

Synthesis of PBA

Poly (butylene adipate) were synthesized from adipic acid and excess of the 1, 4-butanediol (diol/diacid molar ratio of 2.2/1) by thermal polycondensation. Titanium butoxyde (0.3 mol %) was used as a catalyst. Initially, the temperature was kept at 190 °C under a slow stream of N₂ to help eliminate the H₂O and excess of diol. After 2 h, the three neck was connected to a vacuum pump (0.8 bar), whereas the temperature of the bath was raised to 250 °C for 9 hr. under vacuum. Precipitation in excess methanol and dried at for 48 h at 60 °C.

PBC/PBA Blend

Preparation the PBC/PBA/MDI form PLA and PPC, which blended in 50/50 ratio with the addition of 7 phr of MDI using internal mixer, the temperature, time and rotor speed were set at 60°C, 15 min, and 40 rpm, respectively. PBC and PBA was dried in a vacuum oven for 12 h at 60°C.

Characterization

Fourier Transform Infrared spectrophotometry (FTIR) using Bruker Vertex 70 spectrometer at a resolution of 2 cm⁻¹ and 32 scans were signal averaged. The testing range was from 400 to 4000 cm⁻¹ to analyze the functional groups of PBC, PBA, and PBC/PBA/MDI. Thermal stability was measured in a nitrogen atmosphere by Thermogravimetric analyzer (TGA), METTLER TGA. The samples, under a nitrogen atmosphere, were heated from 50 to 600°C at a rate of 10°C/min⁻¹. Nuclear magnetic resonance (NMR) using NMR spectrometer from Varian (400 MHz) with ¹H probes. In the NMR spectroscopic measurements, chemical shifts were calibrated with the chemical shifts of the solvents used: chloroform-d.

Results/Conclusion

The chemical structure of PBC/PBA/MDI

Figure 2 presents the FTIR spectra of PBC, PBA, and the PBC/PBA/MDI blends for comparison, and Table 1, 2 lists the vibration modes and wavenumbers of the IR absorption peaks.

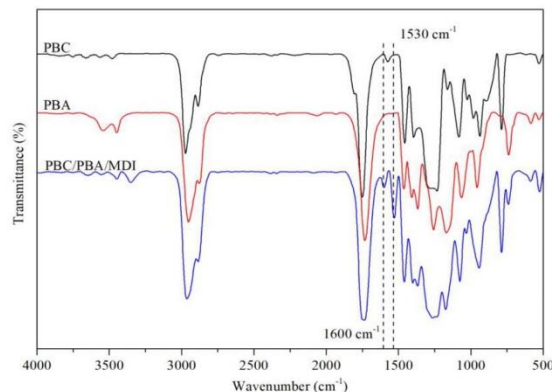


Figure 2. Comparison of FTIR of PBC, PBA, and PBC/PBA/MDI.

Table 1. Vibration modes and wavenumbers of IR absorption peaks in FTIR spectra of PBC and PBA

Peak value (cm ⁻¹)	Group
3000-2800	Stretching vibration of saturated C-H bond
1750-1700	Stretching vibration of C=O
1280-1200	Stretching vibration of C-O (ester bond)

Table 2. Vibration modes and wavenumbers of IR absorption peaks in FTIR spectra of PBC/PBA/MDI

Peak value (cm ⁻¹)	Group
3000-2800	Stretching vibration of saturated C-H bond
2382, 2341	Free isocyanate groups (NCO)
1735	Stretching vibration of C=O
1600	Stretching vibration of amide I (C=O)
1530	Stretching vibration of amide II (N-H)
1262	Stretching vibration of C-O (ester bond)

The results in Figure 2 and Table 1 show, two strong peaks for PBC and PBA can be found. Peak at 1750-1700 cm⁻¹ represents the strong absorption of the C = O bond and peak at 1280-1200 cm⁻¹ is the stretching vibration of C - O (ester linkage). In the PBC/PBA/MDI blend, the terminal hydroxyl group of PBC and PBA reacted with the NCO group of MDI to produce an amide bond in Figure 3.

In the spectra of PBC/PBA/MDI blends, that will be present a new characteristic peaks corresponding to the amide bond can be found. Characteristic peak of amide I (C = O) is indicated at 1600 cm⁻¹ and peaks representing the absorption of amide II (N - H) are shown at 1530 cm⁻¹. Peak at 2382, 2341 cm⁻¹ are found in PBC/PBA/MDI blend, indicating that it has free NCO group (unreacted isocyanate) [6, 7, 9-12].

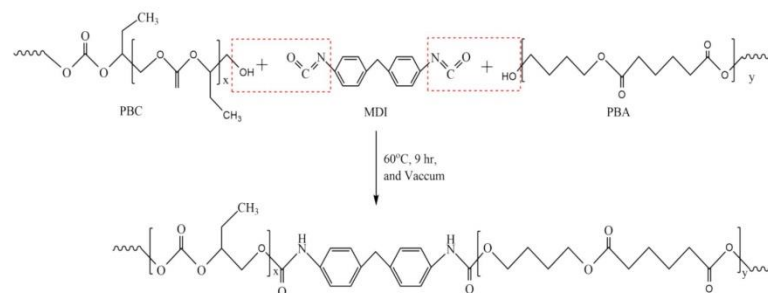


Figure 3. Chain extension reaction of PBC, PBA, and PBC/PBA/MDI.

The ^1H NMR spectra of PBC was in accordance with proposed structure. ^1H NMR spectra of PBC is shown in Figure 4. The signal of polycarbonate (carbonate linkage) confirmed its expected structure. The ^1H -NMR spectrum of PBC reveals no signal of $-\text{CH}_2-$ of ether linkage (3.5-3.6ppm).

Figure 5 shows ^1H NMR spectra of these polyesters and corresponding proton resonance signals, respectively. The signals occurring at 4.08, 2.3, 1.68, and 1.64 ppm can be assigned to the methylene protons d, e, b, and f, corresponding to those of butylene adipate unit. The signals at 3.66 ppm assignable to proton of the terminated hydroxyl group. These data indicate that synthesized linear PBA chains are terminated by hydroxyl functional end groups [7, 13, 14].

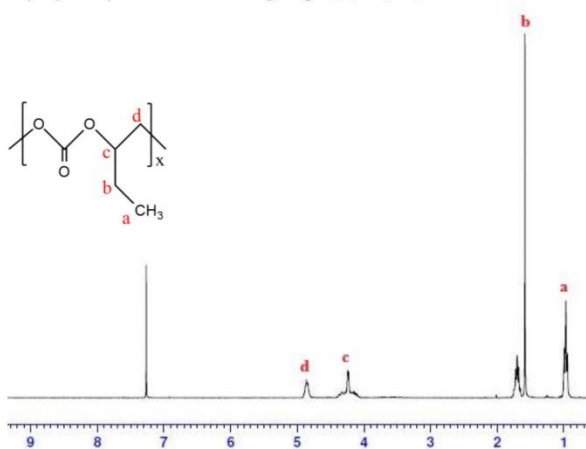


Figure 4 ^1H NMR spectra of synthesized PBC.

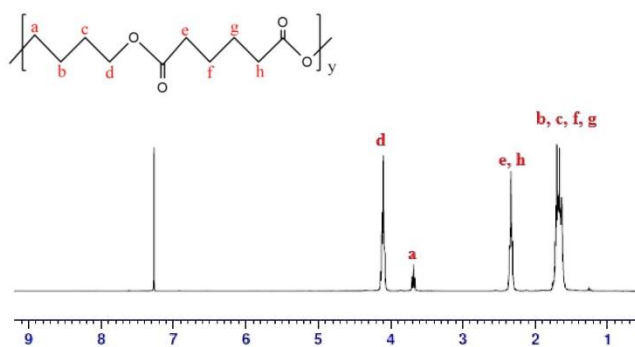


Figure 5 ^1H NMR spectra of synthesized PBA.

From the figure 6 shows the ^1H NMR spectrum of PBC/PBA/MDI. The peaks at 6.92 ppm (NH) and 7.68–7.71 ppm (aromatic ring), which could be ascribed to the urethane and aromatic ring of MDI, confirm the existence of the terminal hydroxyl group of PBC and PBA reacted with the NCO group of MDI to produce an amide bond [11].

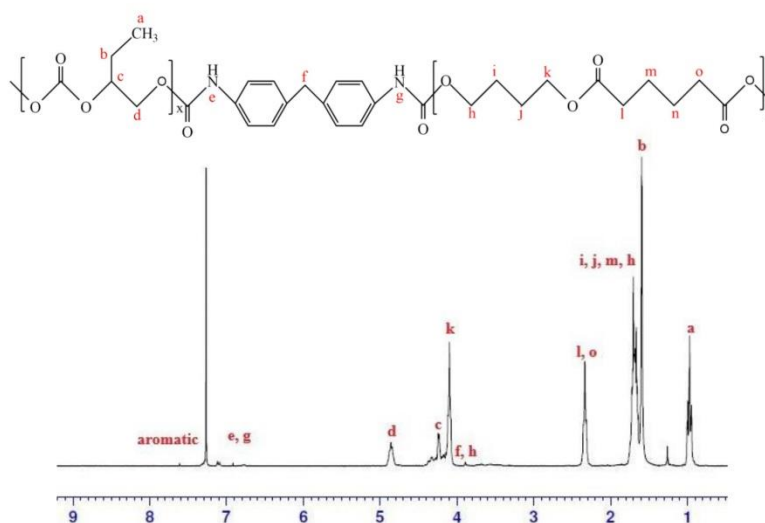


Figure 6 ^1H NMR spectra of synthesized PBC/PBA/MDI.

The thermal properties of polymer blends

Figure 7 and Table 3 shows the TGA curves of PBC, PBA, and PBC/PBA/MDI blend, and Table 3 lists the decomposition thermal of PBC, PBA, and PBC/PBA/MDI.

As shown in Figure 7 and Table 3, PBC has two stages of weight loss. In the initial temperature of weight loss was 209.70°C. The temperature at the first stage of weight loss ranged from 180 to 250°C, and the final temperature at the second stage [6] of weight loss was 250–320°C. According to the reported Inoue et al [15-17] have indicated that the thermal decomposition of PBC exhibits two decomposition mechanisms: main chain random scission (Figure 8) at high temperature and unzipping degradation (Figure 9) at low temperature.

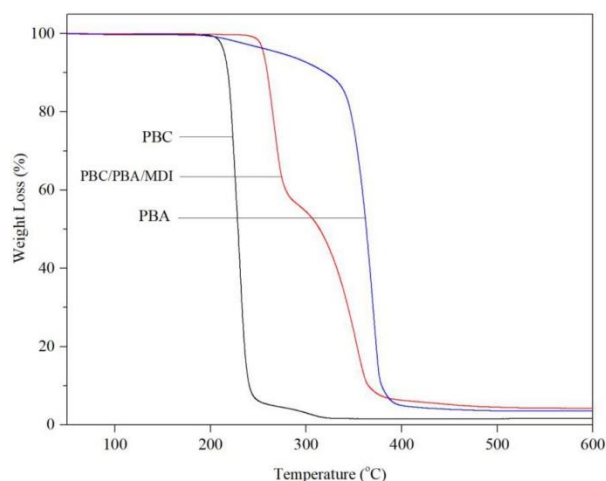


Figure 7. TGA curves of PBC, PBA, and PBC/PBA/MDI.

The reactive hydroxyl end group in PBC can lead to a chain unzipping degradation mechanism from a “backbiting”, the terminal hydroxyl groups attack on the carbonyl group. Therefore, PBC with uncapped end groups of lower molecular weight more easily induces a chain unzipping reaction due to the existence of an abundance of hydroxyl groups.

Table 3. Thermal degradation data of the PBC, PBA, and PBC/PBA/MDI

Formular	T_{onset} (°C)		T_d (°C)		T_{endset} (°C)	
	$T_{onset,1}$	$T_{onset,2}$	$T_{d,1}$	$T_{d,2}$	$T_{endset,1}$	$T_{endset,2}$
PBC	209.70	-	220.52	-	238.52	-
PBC/PBA/MDI	256.07	329.74	267.4	345.74	276.29	367.57
PBA	-	349.49	-	364.56	-	381.27

In contrast, PBC with a high molecular weight induces the main chain random scission reaction due to a small amount of the active terminal group, and has higher thermal stability than PBC with a low molecular weight, in which the decomposition mechanism is controlled by chain unzipping degradation because the PBC has low molecular weight [6]. Then adding PBA and MDI to PBC showed that the T_{onset} was increase from 209.7 to 256.07°C as a result of PBA and MDI were reacted the hydroxyl end group of PBC.

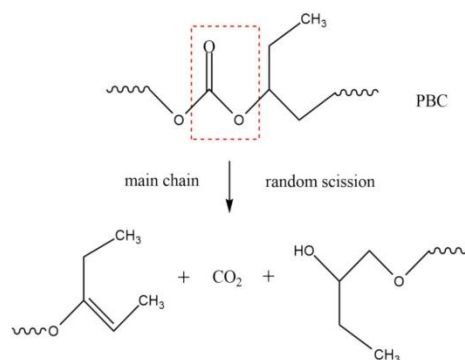


Figure 8. The degradation of PBC : random chain scission [6].

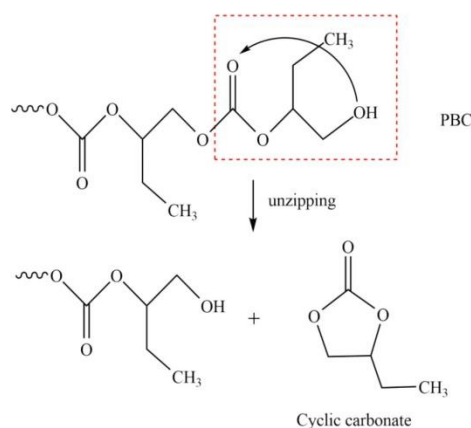


Figure 9. The degradation of PBC: unzipping degradation [6].

Conclusions

PBC was poor thermal stability to processing. Copolymerization with PBA using MDI act as chain extender to improve the thermal properties of PBC. In the FTIR spectra of PBC/PBA/MDI blends, produce an amide bond at 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) and ($\text{N}-\text{H}$) are shown at 1530 cm^{-1} . In the thermal properties, then adding PBA and MDI to PBC showed that the $T_{\text{on set}}$ was increase from 209.7 to 256.07°C . The ^1H NMR spectrum of PBC/PBA/MDI, which could be ascribed to the urethane and aromatic ring of MDI to confirm the existence of the terminal hydroxyl group of PBC and PBA reacted with the NCO group of MDI to produce an amide bond.

Discussion

Poly (butylene carbonate) was improved the thermal properties using MDI act as chain extender with poly (butylene adipate). The thermal degradation temperature of PBC increase from 209.7 to 256.07°C. It was explain that hydroxyl group of PBC react with isocyanate group of MDI. The thermal degradation properties of PBC have been improved.

Recommendations

The improvement of PBC thermal degradation properties with PBA and MDI will result in the mechanical properties and impact properties of the polymer blends. So MDI content should be added appropriately.

References

1. Ree, M., et al., *New findings in the catalytic activity of zinc glutarate and its application in the chemical fixation of CO₂ into polycarbonates and their derivatives*. Catalysis Today, 2006. 115(1–4): p. 134-145.
2. Ree, M., et al., *A new copolymerization process leading to poly(propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999. 37(12): p. 1863-1876.
3. Gao, L.J., et al., *Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with zinc glutarate as catalyst in the presence of compounds containing active hydrogen*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. 104(1): p. 15-20.
4. Wang, J.T., et al., *Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using zinc adipate as catalyst*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. 99(1): p. 200-206.
5. Meng, Y.Z., et al., *Effects of the structure and morphology of zinc glutarate on the fixation of carbon dioxide into polymer*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. 40(21): p. 3579-3591.
6. An, J., et al., *A novel method to improve the thermal stability of poly(propylene carbonate)*. Polymer Chemistry, 2014. 5(14): p. 4245-4250.
7. Wang, X.-y., et al., *Chain extension and modification of polypropylene carbonate using diphenylmethane diisocyanate*. Polymer International, 2015. 64(10): p. 1491-1496.
8. Herrera, R., et al., *Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. 40(23): p. 4141-4157.
9. Yang, J., et al., *Temperature-dependent polymorphic crystalline structure and melting behavior of poly(butylene adipate) investigated by time-resolved FTIR spectroscopy*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. 47(20): p. 1997-2007.
10. Gan, Z., H. Abe, and Y. Doi, *Temperature-Induced Polymorphic Crystals of Poly(butylene adipate)*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2002. 203(16): p. 2369-2374.

11. Rogulska, M., A. Kultys, and S. Pikus, *The effect of chain extender structure on the properties of new thermoplastic poly(carbonate-urethane)s derived from MDI*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017. 127(3): p. 2325-2339.
12. Zhong, W., et al., *Study on biodegradable polymer materials based on poly(lactic acid). I. Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. 74(10): p. 2546-2551.
13. Saito, T., et al., *Organophosphate-catalyzed bulk ring-opening polymerization as an environmentally benign route leading to block copolyesters, end-functionalized polyesters, and polyester-based polyurethane*. Polymer Chemistry, 2015. 6(24): p. 4374-4384.
14. Zulkifli, N.N.b., et al., *Palm kernel oil-based polyurethane film: Biocompatibility and antibacterial activity studies*. AIP Conference Proceedings, 2017. 1817(1): p. 020005.
15. Phillips, O., J.M. Schwartz, and P.A. Kohl, *Thermal decomposition of poly(propylene carbonate): End-capping, additives, and solvent effects*. Polymer Degradation and Stability, 2016. 125: p. 129-139.
16. Kuran, W. and P. Górecki, *Degradation and depolymerization of poly(propylene carbonate) by diethylzinc*. Die Makromolekulare Chemie, 1983. 184(5): p. 907-912.
17. Sheng, X., et al., *Efficient synthesis and stabilization of poly(propylene carbonate) from delicately designed bifunctional aluminum porphyrin complexes*. Polymer Chemistry, 2015. 6(26): p. 4719-4724.

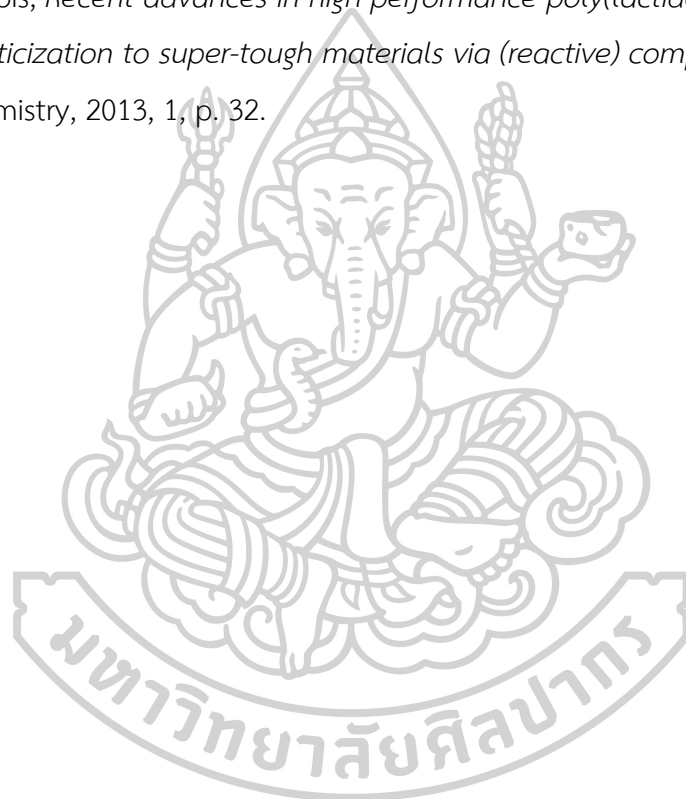
รายการอ้างอิง

- [1]. M. Ree, J. Bae, J. Jung, and T. Shin, *A new copolymerization process leading to poly (propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(12), p. 1863-1876.
- [2]. M. Taherimehr and P.P. Pescarmona, *Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO₂ with epoxides*, Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(21).
- [3]. M.J. Wongsak, *Fesability Study of Polycarbonate in Rotarional Molding*, in *Materials Engineering*. 2014, Rajamangala University of Technology Thanyaburi.
- [4]. O. Phengkhilai, K. Kongpean, and T. Chunsakul, *Study on Synthesis of Poly (butylene carbonate) Using different catalysts and properties of Poly (lactic acid) based Poly (butylene carbonate) in reactive blending*, in *Materials Science and Engineering Faculty of Engineering and Industrial Technology*. 2014, Silpakorn University.
- [5]. B.o.S.a.T. Information, *Biogradable plastic*. 2553.
- [6]. X. Wang, Y. Zhuang, and L. Dong, *Study of biodegradable polylactide/poly (butylene carbonate) blend*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(1), p. 471-477.
- [7]. M. Ree, Y. Hwang, J.-S. Kim, H. Kim, G. Kim, and H. Kim, *New findings in the catalytic activity of zinc glutarate and its application in the chemical fixation of CO₂ into polycarbonates and their derivatives*, Catalysis today, 2006, 115(1), p. 134-145.
- [8]. G. Haas, *Green and sustainable polymers: high-value aliphatic polycarbonates from CO₂ and epoxides*. 2010, Universität Ulm.
- [9]. M. Ree, J. Bae, J. Jung, T.J. Shin, Y.T. Hwang, and T. Chang, *Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using various zinc glutarate derivatives as catalysts*, Polymer Engineering & Science, 2000, 40(7), p. 1542-1552.
- [10]. G.A. Luinstra and E. Borchardt, *Material properties of poly (propylene*

- carbonates), in *Synthetic Biodegradable Polymers*. 2011, Springer. p. 29-48.
- [11]. N.-Y. Mun, K.-H. Kim, D.-W. Park, Y. Choe, and I. Kim, *Copolymerization of phenyl glycidyl ether with carbon dioxide catalyzed by ionic liquids*, Korean Journal of Chemical Engineering, 2005, 22(4), p. 556-559.
- [12]. L. NatureWorks, *Ingeo Biopolymer2003D Technical Data Sheet*. 2013.
- [13]. L. NatureWorks, *Ingeo Biopolymer3052D Technical Data Sheet*. 2013.
- [14]. L. NatureWorks, *Ingeo biopolymer 4043D technical data sheet*. 2013, Minnetonka, MN: Author.
- [15]. S.-A.C.L.S.D. SHEET, *Zinc oxide SAFETY DATA SHEET* 2016.
- [16]. S.-A.C. LLC., *Glutaric acid SAFETY DATA SHEET* 2016.
- [17]. S.-A.C. LLC, *1, 2- Butylene oxide SAFETY DATA SHEET* 2016.
- [18]. S.-A.C. LLC, *Methanol SAFETY DATA SHEET* 2016.
- [19]. S.-A.C. LLC, *Toluene SAFETY DATA SHEET* 2016.
- [20]. X. Ma, J. Yu, and N. Wang, *Compatibility characterization of poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44(1), p. 94-101.
- [21]. P. Zhao, W. Liu, Q. Wu, and J. Ren, *Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends*, Journal of Nanomaterials, 2010, 2010, p. 8.
- [22]. M.J. Akhtar, M. Ahamed, S. Kumar, M.M. Khan, J. Ahmad, and S.A. Alrokayan, *Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species*, International journal of nanomedicine, 2012, 7, p. 845.
- [23]. L. Kumari, W. Li, C.H. Vannoy, R.M. Leblanc, and D. Wang, *Zinc oxide micro-and nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties*, Materials Research Bulletin, 2010, 45(2), p. 190-196.
- [24]. Y. Meng, L. Du, S. Tjong, Q. Zhu, and A.S. Hay, *Erratum: Effects of the structure and morphology of zinc glutarate on the fixation of carbon dioxide into polymer*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(19), p. 2860-2860.
- [25]. L. Gao, Y. Luo, Y. Lin, T. Su, R. Su, and J. Feng, *Silica-supported zinc glutarate*

catalyst synthesized by rheological phase reaction used in the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide, Journal of Polymer Research, 2015, 22(11), p. 220.

- [26]. L. Tang, M. Xiao, Y. Xu, S. Wang, and Y. Meng, *Zinc adipate/tertiary amine catalytic system: efficient synthesis of high molecular weight poly(propylene carbonate)*, Journal of Polymer Research, 2013, 20(7), p. 190.
- [27]. G. Kfoury, J.-M. Raquez, F. Hassouna, J. Odent, V. Toniazzo, D. Ruch, and P. Dubois, *Recent advances in high performance poly(lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding*, Frontiers in Chemistry, 2013, 1, p. 32.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ธราเทพ ชันสกุล
วัน เดือน ปี เกิด	26 มีนาคม 2534
สถานที่เกิด	ตรัง
วุฒิการศึกษา	มัธยมศึกษา โรงเรียนสภาราจีนี จังหวัดตรัง ปริญญาตรี สาขาวิชา ปิโตรเคมี และวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปริญญาโท สาขาวิชา วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ประสบการณ์ฝึกงาน บริษัท สยามยูไนเต็ดรีไซเคิล จำกัด
ที่อยู่ปัจจุบัน	127/1 หมู่ 1 ตำบลปะเหลียน อำเภอปะเหลียน จังหวัดตรัง 92180
ผลงานตีพิมพ์	Tharathep Chunsakul and Supakij Suttiruengwong "Thermal properties of poly (butylene carbonate) and its modification". The 7th National and International Graduate Study Conference 2017 " Thailand 4.0 Creative Innovation for Sustainable Development ", Princess Maha Chakri Sirindhorn Anthropology Centre, Bangkok, Thailand, June 28-29 2018
รางวัลที่ได้รับ	พ.ศ. 2558-2560 ได้รับทุนนักศึกษาผู้ช่วยสอน จากภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร