



KKU Engineering Journal

<http://www.en.kku.ac.th/enjournal/th/>**สมบัติของพอลิแลคติกที่สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก 85% ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรง****Property of polylactic acid synthesized from 85% lactic acid via direct condensation polymerization**

พรรชนก เมฆฉาย สมใจ ขจรชีพนันธุ์งาม* และ กันยรัตน์ โหละสุต

Panchanok Makchay, Somjai Kajorncheappunngam* and Kanyarat Holasut

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, 40002

Received September 2012

Accepted April 2013

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ 85% ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดคือ สแตนนัสคลอไรด์ และ สแตนนัสคลอไรด์ผสมพาราโทลูอินซัลโฟนิกแอซิด ที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 140 150 และ 160°C เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ 24 36 และ 48 hr วิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วย FT-IR ¹³C-NMR และ ¹H-NMR ทดสอบสมบัติทางความร้อนและหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Mw) ของพอลิแลคติกแอซิดที่ได้ ด้วย DSC และ GPC ตามลำดับ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักสูงสุด (Mw=32,956) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 160°C ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 36 hr และ ใช้สแตนนัสคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

คำสำคัญ : กรดแลคติก พอลิแลคติกแอซิด พอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น ตัวเร่งปฏิกิริยา**Abstract**

This research work is a study of the synthesis of polylactic acid (PLA) from 85% lactic acid via condensation polymerization. Stannous chloride and stannous chloride mixed with p-toluene sulphononic acid were used as catalyst for condensation polymerization reaction. The reaction was conducted at three different levels of temperature namely 140, 150 and 160°C with reaction time of 24, 36 and 48 hr. The polymer obtained was characterized by FT-IR, ¹³C-NMR and ¹H-NMR. Thermal property and weight average molecular weight of PLA were determined by DSC and GPC, respectively. It was found that the optimal condition to synthesize PLA with the highest weight average molecular weight (Mw=32,956) was occurred at temperature of 160°C, reaction time of 36 hr and using stannous chloride as catalyst.

Keywords : Lactic acid, Polylactic acid, Polycondensation, Catalyst

*Corresponding author.

Email address: ksomja@kku.ac.th

1. บทนำ

ปัจจุบันความต้องการใช้พลาสติกที่ผลิตได้จากชีวมวล (biomass) แทนพลาสติกสังเคราะห์จากปิโตรเคมีมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากพลาสติกชนิดนี้ช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากขยะพลาสติกสังเคราะห์ซึ่งมีการย่อยสลายตามธรรมชาติค่อนข้างช้า นอกจากนี้ในการผลิตพลาสติกจากชีวมวลนี้ไม่ต้องใช้สารปิโตรเคมีจึงช่วยลดปริมาณการใช้น้ำมันจากฟอสซิลซึ่งนับวันจะมีการใช้ที่มากขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้พลาสติกที่ผลิตจากชีวมวล (พลาสติกชีวภาพ) ในปัจจุบันยังมีไม่มากนักเนื่องจากต้นทุนในการผลิตค่อนข้างสูง คือประมาณ 3-10 เท่า ของพลาสติกสังเคราะห์ [1]

พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่สังเคราะห์จากชีวมวลโดยมีกระบวนการที่เกี่ยวข้อง 3 กระบวนการ คือ 1) กระบวนการหมัก โดยทำการหมักพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบเช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง อ้อย ซึ่งเป็นพืชเศรษฐกิจหลักของประเทศไทยเพื่อให้ได้กรดแลคติก 2) กระบวนการแยกสาร เพื่อทำการแยกกรดแลคติกออกจากน้ำหมัก 3) กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารตั้งต้นกรดแลคติก (Lactic acid, LA) ให้เป็น PLA เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตจากสารตั้งต้นกรดแลคติกซึ่งได้จากการหมักพืช เมื่อ PLA ถูกนำมาฝังกลบใต้ดินจะเกิดการย่อยสลายได้น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงทำให้ PLA เป็นพอลิเมอร์ตัวหนึ่งที่ทั่วโลกให้ความสนใจ PLA จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายเช่น ด้านการแพทย์ และเกษตรกรรม เป็นต้น โดยทั่วไป PLA สามารถสังเคราะห์ได้จาก 2 วิธีหลักๆ คือ 1) สังเคราะห์ PLA จากสารตั้งต้นกรดแลคติก โดยผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรง วิธีนี้จะป็นวิธีที่ง่ายกว่าและสิ้นเปลืองน้อยกว่าวิธีที่ 2 แต่จะได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Mw) ของ PLA ต่ำกว่าวิธีที่ 2 [2] และต้องใช้สารตั้งต้นกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์สูง 2) สังเคราะห์ PLA โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแลคไทด์ โดยแลคไทด์สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก วิธีที่ 2 เป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อนกว่าแต่มีข้อดีคือสามารถสังเคราะห์ PLA ที่มี Mw สูง

ในการสังเคราะห์ PLA โดยวิธีที่ 1 จะต้องใช้สารตั้งต้นกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์สูง ($\geq 90\%$) แต่เนื่องจากในการทำให้กรดแลคติกให้บริสุทธิ์โดยการแยกน้ำออกจากกรดแลคติกนั้น เป็นกระบวนการที่ยากและสิ้นเปลืองมาก จึงทำให้กรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์สูงมีราคาค่อนข้างแพงและหาซื้อได้ยาก ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ กรดแลคติกที่มีจำหน่ายทั่วไปจะมีความบริสุทธิ์ 85% และมีราคาถูกกว่า นอกจากนี้จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง พบว่าผลงานตีพิมพ์ส่วนใหญ่จะใช้กรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ $\geq 90\%$ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ PLA ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น [3-9] นี่เป็นเหตุผลที่ทำให้ทางคณะวิจัยสนใจที่จะใช้สารตั้งต้นกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ที่ต่ำกว่า คือกรดแลคติกความบริสุทธิ์ 85% ซึ่งหาซื้อได้ง่ายในประเทศ มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ PLA ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (วิธีที่ 1) โดยใช้สแตนนิลคลอไรด์ (SnCl_4) และ SnCl_2 ผสมพาราโทลูอินซัลฟอนิกแอซิด (PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบของโลหะทรานซิชัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบของ Ti และ Sn แต่สารประกอบของ Ti มีข้อเสียที่ทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นสีเหลืองได้ง่าย [10] และจากงานวิจัยที่ทำมาก่อนหน้านี้ [11] พบว่าเมื่อใช้ SnCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ได้ร้อยละผลได้ของ PLA สูง แต่ การใช้ SnCl_4 มีข้อเสีย กล่าวคือเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน (depolymerization) ได้ง่าย เมื่ออุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันเกิดจากน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น หากไม่สามารถกำจัดน้ำออกไปจากระบบได้อย่างรวดเร็วแล้ว น้ำจะทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เกิดการสลายตัว หรือ เกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันนั่นเอง ดังนั้นจึงต้องพยายามหาตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดเพื่อลดการสลายตัวของ PLA ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งจากงานวิจัยของ Suthapakti [12] พบว่า PTSA มีสมบัติช่วยกำจัดน้ำได้ดี จึงสนใจที่จะนำ PLA มาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา SnCl_2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม PTSA ที่มีต่อการสังเคราะห์ PLA ในงานวิจัยนี้ โดยใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง $140\text{--}160^\circ\text{C}$ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 24-48 hr จากนั้นคำนวณร้อยละผลได้ (% yield) และวิเคราะห์สมบัติของ PLA

ที่สังเคราะห์ได้ เช่น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และ Mw เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PLA จากกรดแลคติกความบริสุทธิ์ 85%

2. วิธีการวิจัย

2.1 สารเคมี

กรดแลคติกความบริสุทธิ์ 85% (Ajax finechem ประเทศนิวซีแลนด์) พาราโทลูอินซัลโฟนิคแอซิด (เกรด HPLC, Fluka ประเทศฝรั่งเศส) เมทานอลและคลอโรฟอร์มดี (เกรด absolute, Fisher scientific ประเทศสหราชอาณาจักร) สเตนเนสคลอไรด์ (เกรด HPLC, Sigma ประเทศเยอรมันนี) ไดคลอโรมีเทน (Lab scan ประเทศไทย)

2.2 อุปกรณ์

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR, Spectrum one, Perkin-Elmer) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (NMR-400MHz, Varian) ดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC, Pyris Diamond, Perkin-Elmer) และ เจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี (GPC, LC-10Advp, Shimadzu) สำหรับวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน โครงสร้างของสาร สมบัติทางความร้อนและ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Mw) ของสารตัวอย่างตามลำดับ

2.3 การทดลอง

เติมกรดแลคติกความบริสุทธิ์ 85% ลงในขวดรูปชมพู่ ทำการกลั่นแยกน้ำที่มีอยู่ในกรดแลคติกโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 5 hr ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ปล่องให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วตวงกรดแลคติกที่ผ่านการกลั่นแล้วปริมาตร 20 ml ลงในขวดก้นกลม 3 คอ ที่มีเทอร์โมมิเตอร์สำหรับวัดอุณหภูมิภายในขวดก้นกลมเสียบอยู่ เติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปนี้ได้แก่ SnCl_2 หรือ SnCl_2 ผสมกับ PTSA ในปริมาณ 1% (โดยมวลต่อปริมาตร) ลงในขวดก้นกลมที่มีกรดแลคติกบรรจุไว้ แล้วนำไปตั้งบนแผ่นให้ความร้อน แล้วต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น บั้มสุญญากาศ และเครื่องหมุนเวียนน้ำ ปรับอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นตามที่ต้องการ แล้วปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่กำหนด ใช้เม็ดยางแท่งช่วยในการกวนสารในขณะที่เกิดปฏิกิริยา สภาวะในการสังเคราะห์ PLA แสดงในตารางที่ 1 หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาปล่อยให้ผลิตภัณฑ์ที่

สังเคราะห์ได้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องแล้วเติมตัวทำละลาย ไดคลอโรมีเทน แล้วกรองด้วยแผ่นเยื่อบางไนลอน (nylon membrane) ขนาด 0.45 ไมครอน เพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออก เติมเมทานอลเย็นลงในสารละลายที่ได้จากการกรอง จะเกิดตะกอนของแข็งขึ้น ทำการแยกตะกอนของแข็งออกจากสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 นำตะกอนแข็งที่กรองได้ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 hr แล้วนำไปชั่งเพื่อคำนวณหาผลได้ตามสมการที่ (1) แล้วทำการวิเคราะห์ตรวจสอบคุณลักษณะและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ดังนี้คือ วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FT-IR วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR วิเคราะห์หาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค DSC โดยการให้ความร้อนแก่สารจากอุณหภูมิ 10°C จนถึง 180°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10°C/min และหาค่า Mw ด้วยเทคนิค GPC โดยใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน

ตารางที่ 1 สภาวะในการสังเคราะห์ PLA

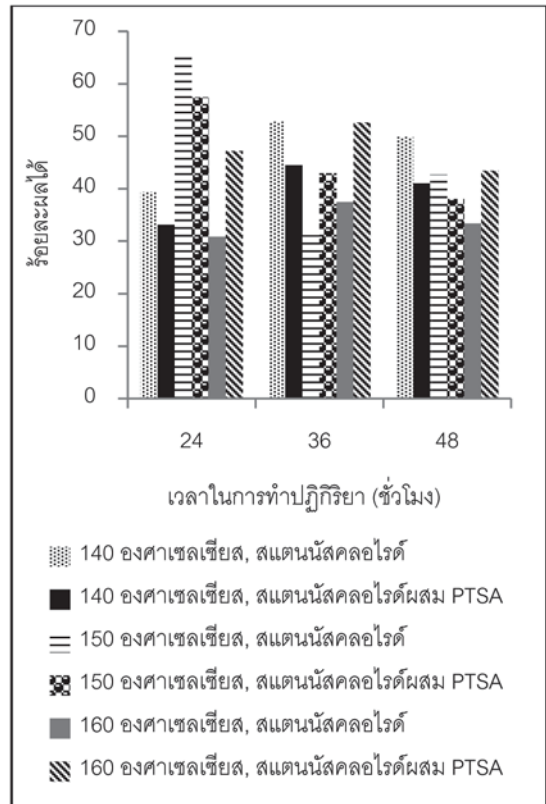
สภาวะ	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (hr)
1	SnCl_2	140	24
2			36
3			48
4	SnCl_2	150	24
5			36
6			48
7	SnCl_2	160	24
8			36
9			48
10	$\text{SnCl}_2 + \text{PTSA}$	140	24
11			36
12			48
13	$\text{SnCl}_2 + \text{PTSA}$	150	24
14			36
15			48
16	$\text{SnCl}_2 + \text{PTSA}$	160	24
17			36
18			48

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์} \times 100}{\text{น้ำหนักสารตั้งต้น}} \quad (1)$$

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์กรดแลคติกด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรงที่ทุกสภาวะการทดลองมีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว เมื่อทำการคำนวณหาค่าร้อยละผลได้ที่ทุกสภาวะการทดลองได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่าชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีอิทธิพลร่วมกันต่อค่าร้อยละผลได้ โดยที่อุณหภูมิในช่วง 140°C-150°C พบว่าเมื่อระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากันแนวโน้มการใช้ SnCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าร้อยละผลได้ที่สูงกว่าการใช้ SnCl_2 ผสม PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นที่เวลา 36 hr และพบว่าที่อุณหภูมิสูง (160°C) การใช้ SnCl_2 ผสม PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหมาะสมกว่า เพราะให้ค่าร้อยละผลได้ที่สูงกว่าการใช้ SnCl_2 อย่างเดียว

เมื่อเปรียบเทียบที่ทุกสภาวะของการเกิดปฏิกิริยาพบว่าร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 65.18 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 150°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 hr ใช้ SnCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าร้อยละผลได้สูงสุดที่ได้ในงานวิจัยนี้ (ใช้กรดแลคติก 85% เป็นสารตั้งต้น) กับงานวิจัยที่คณะวิจัยชุดนี้ได้ทำการสังเคราะห์ PLA ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรงเหมือนกันแต่ใช้สารตั้งต้นกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า คือความบริสุทธิ์ เท่ากับ 90% จะได้ร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 85.67 ที่อุณหภูมิ 140°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 48 hr ใช้ SnCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [13] ซึ่งได้ร้อยละผลได้ค่อนข้างสูง ทั้งนี้เนื่องจากกรดแลคติกบริสุทธิ์ 90% มีเนื้อของกรดแลคติกเริ่มต้นในปริมาณที่มากกว่ากรดแลคติก 85% ดังนั้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีก็ย่อมจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายในปริมาณที่มากกว่า นอกจากนี้กรดแลคติกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ยังมีน้ำผสมอยู่มากกว่ากรดแลคติก 90% (ถึงแม้ว่าจะทำการกลั่นแยกน้ำออกก่อนใช้งานแล้วก็ตาม) ประกอบกับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรงของกรดแลคติกนอกจากจะได้ PLA เป็นผลิตภัณฑ์หลักแล้วจะเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ (by product) ด้วย

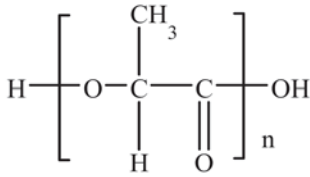


รูปที่ 1 ร้อยละผลได้ที่ระยะเวลาต่างๆของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น ใช้ SnCl_2 และ SnCl_2 ร่วมกับ PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

ดังนั้นหากในขณะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันไม่สามารถกำจัดน้ำออกจากระบบได้เร็วแล้วน้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Depolymerization) เรียกทั่วไปว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ปฏิกิริยานี้จะทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็นสารตั้งต้น (กรดแลคติก) อีกครั้ง ดังนั้นหากมีน้ำในระบบมากจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายน้อยลงส่งผลทำให้ได้ร้อยละผลได้น้อยลง

3.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

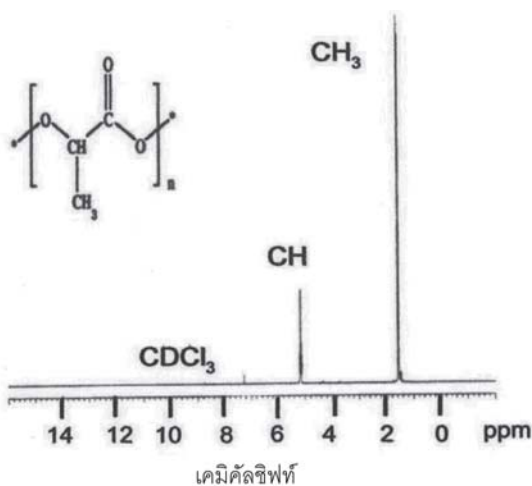
ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ร่วมกับ $^{13}\text{C-NMR}$ และเทคนิค FT-IR ในการยืนยันว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็น PLA โดย PLA มีโครงสร้างของหน่วยซ้ำดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 โครงสร้างหน่วยซ้ำของ PLA

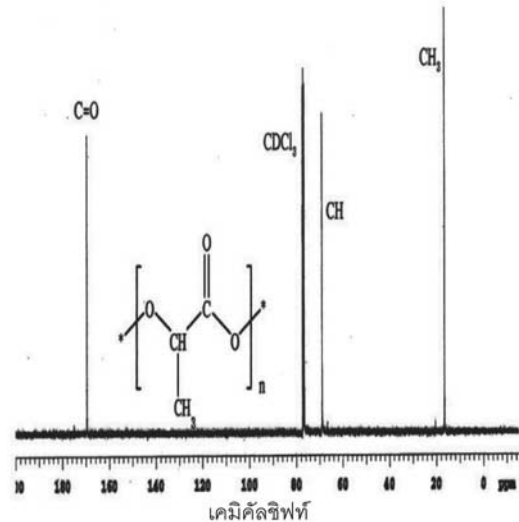
1) ผลการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$

รูปที่ 3 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ PLA ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ โดยสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้ที่ทุกสภาวะมีลักษณะเหมือนกันทุกประการคือ แต่ละสเปกตรัมปรากฏพีค 2 พีค แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีไฮโดรเจนในโมเลกุล 2 ชนิดที่มีสิ่งแวดล้อมต่างกัน โดยมีอัตราส่วนอินทิเกรชันเป็น 1:3 ของ CH และ CH_3 เรียงจากสนามแม่เหล็กต่ำไปสูงและเมื่อรวมอัตราส่วนจะได้ 4 โปรตอน และจากค่าเคมีคัลชิฟท์ของพีคทั้งสอง คือ ประมาณ 5.16 ppm และ 1.55 ppm แสดงถึงสัญญาณของไฮโดรเจนใน CH ที่ต่อกับ CH_3 ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมของสาร PLA มาตรฐานและผลงานวิจัยของ Gupta et al. [14] และ Kister et al. [15]

รูปที่ 3 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้2) ผลการวิเคราะห์ $^{13}\text{C-NMR}$

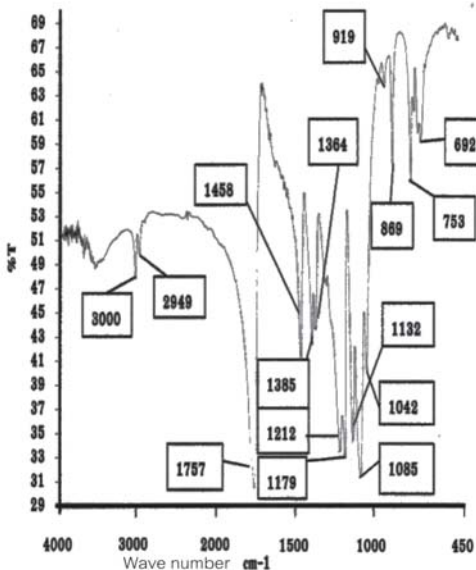
รูปที่ 4 แสดงตัวอย่างสเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ พบว่ามีพีค 3 พีค และจากค่าเคมีคัลชิฟท์ของแต่ละพีค คือประมาณ 169.56 ppm 68.98 ppm และ 16.60 ppm ตามลำดับ ซึ่งค่าเคมีคัลชิฟท์ที่ 169.56 ppm เป็นของคาร์บอนิลของเอสเทอร์ (C=O) ค่าเคมีคัลชิฟท์

ที่ 68.98 ppm เป็นของมีไทน์ (methine, CH) และค่าเคมีคัลชิฟท์ที่ 16.60 ppm เป็นของเมทิล (methyl, CH_3) ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมของสาร PLA มาตรฐานและผลงานวิจัยของ Chen et al. [4]

รูปที่ 4 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้

3) ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR

ในรูปที่ 5 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของ PLA พบพีคที่ประมาณ 3000 cm^{-1} ของการสั่นแบบยืดของ C-H ทั้งแบบสมมาตรและไม่สมมาตร พีคที่ประมาณ 1757 cm^{-1} ของการสั่นแบบยืดของ C=O ของเอสเทอร์ พีคที่ประมาณ 1458 cm^{-1} ของการสั่นแบบงอของ $-\text{CH}_3$ พีคที่ประมาณ 1385 cm^{-1} และ 1364 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบงอของ $-\text{CH}-$ ทั้งแบบสมมาตรและไม่สมมาตร และพีคที่ประมาณ 1132 cm^{-1} เป็นพีคที่สำคัญที่ใช้ออกถึง C-O ในเอสเทอร์ ซึ่งสเปกตรัมของ FT-IR ในงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับ สเปกตรัมของ FT-IR ของสาร PLA มาตรฐานและผลงานวิจัยของ Garlotta [16] และเมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ และ FT-IR ร่วมกันสามารถยืนยันได้ว่าสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้คือสาร PLA



รูปที่ 5 สเปกตรัม FT-IR ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้

3.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC

ข้อมูลแสดงค่าอุณหภูมิ T_g และ T_m ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ที่สภาวะการทดลองต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2 ในการศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยการใช้นี้เทคนิค DSC พบว่าผลิตภัณฑ์ PLA ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดทุกสภาวะมีทั้งอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก (T_m) ซึ่งค่า T_g และ T_m เป็นตัวบ่งชี้ว่าผลิตภัณฑ์ PLA ที่สังเคราะห์ได้ ในงานวิจัยนี้ที่ทุกสภาวะการทดลองมีโครงสร้างเป็นแบบกึ่งผลึก (Semicrystalline) กล่าวคือมีโครงสร้างที่เป็นทั้งผลึก และอสัณฐาน การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำการทดสอบสารผลิตภัณฑ์ PLA ด้วยเทคนิค DSC โดยการให้ความร้อนแก่สาร PLA จากอุณหภูมิ 10°C ถึง 180°C ด้วยอัตรา 10°C ต่อ นาที สามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อ PLA ซึ่งมีโครงสร้างกึ่งผลึกถูกทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วทันทีที่ทันใดที่อุณหภูมิ 10°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่า T_g ของ PLA โครงสร้างส่วนที่เป็นอสัณฐานจะเกิดการแข็งตัว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น สายโซ่โมเลกุลของ PLA จะเริ่มมีพลังงานมากขึ้นและเริ่มมีการสั่นของอะตอมและโมเลกุล โดยจะมีการสั่นเพิ่มขึ้นตามพลังงานที่ได้รับจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ T_g การสั่นของสายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และแสดงการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะของแข็งเปราะคล้ายแก้วเป็นของแข็งนิ่มคล้ายยาง เมื่อผ่านสภาวะคล้ายแก้วของ PLA

ตารางที่ 2 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว อุณหภูมิหลอมเหลว และ Mw ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้

สภาวะ	T_g (°C)	T_m (°C)	Mw	Mw/Mn
1	48	155	21,243	2.37
2	41	156	21,766	2.70
3	46	143	11,546	1.63
4	41	141	9,953	1.71
5	53	158	31,955	2.35
6	39	142	12,746	1.92
7	42	154	19,696	1.86
8	50	161	32,956	2.69
9	50	149	15,678	1.75
10	43	143	12,267	1.77
11	40	150	18,153	2.93
12	43	151	19,495	3.23
13	27	111	10,795	1.64
14	44	154	20,607	2.32
15	51	160	21,665	1.72
16	50	150	18,989	1.90
17	40	146	12,929	2.29
18	47	158	19,712	1.80
PLA	49	170	51,521	
มาตรฐาน				

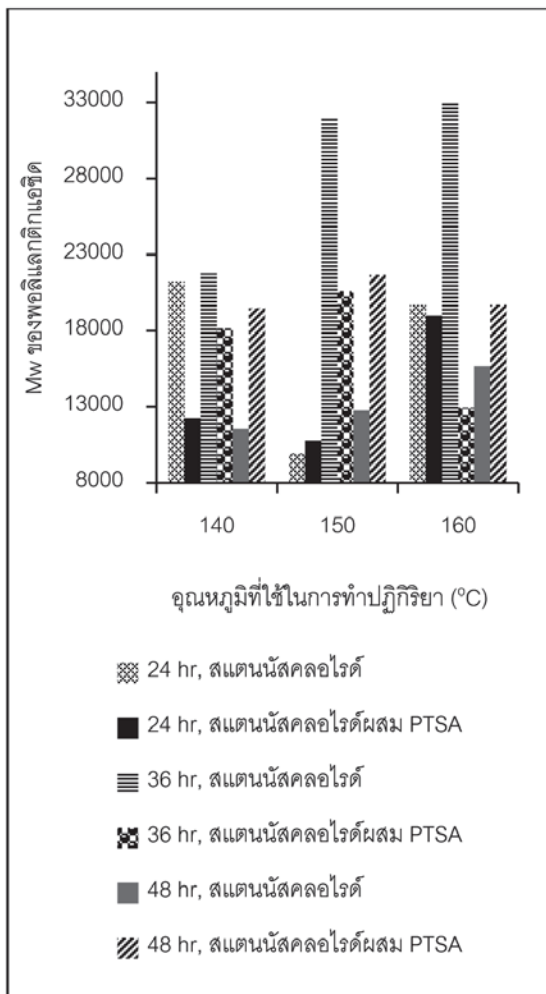
แล้ว การเพิ่มอุณหภูมิให้ PLA ทำให้โมเลกุลของ PLA สามารถเคลื่อนที่ได้มากยิ่งขึ้น และเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก พลังงานความร้อนที่เพิ่มขึ้นนี้จะถูกโมเลกุล PLA นำไปใช้ในการสลายพันธะในส่วนที่เป็นโครงสร้างผลึก และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง T_m จะทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA สามารถไหลได้หรือเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ทำให้ PLA หลอมเหลวเป็นของเหลว พบว่า T_g และ T_m ของสาร PLA ที่สังเคราะห์ได้มีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 27°C - 53°C และ 111°C - 161°C ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามค่า T_m ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดทุกสภาวะก็ยังคงต่ำกว่าค่า T_m ของสาร PLA มาตรฐาน ($T_m = 170^\circ\text{C}$) ซึ่งให้เห็นว่าโมเลกุลของ PLA ที่สังเคราะห์ได้น่าจะมีโครงสร้างในส่วนที่เป็นผลึกน้อยกว่าสาร PLA มาตรฐาน และเมื่อเปรียบเทียบ T_m ของ PLA ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ 90% โดยใช้ SnCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 140°C จะสังเคราะห์ได้ PLA ที่มีค่า T_m สูงสุดคือ 165°C (ผลจากการศึกษาที่ก่อนหน้านี้

ของคณะวิจัยชุดนี้ [13] แสดงให้เห็นว่า PLA ที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ 90% จะมีโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นมากกว่า PLA ที่สังเคราะห์จากกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ 85% เพราะโดยทั่วไปแล้วพอลิเมอร์ที่มีปริมาณโครงสร้างผลึกมากจะมีอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึกสูงตามไปด้วย

3.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC

รูปที่ 6 และตารางที่ 2 แสดง Mw ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ พบว่าเมื่อ Mw ของ PLA เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก (T_m) เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะว่า PLA



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง Mw ของ PLA กับอุณหภูมิที่ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ โดยใช้ SnCl_4 และ SnCl_4 ผสม PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มี Mw สูงกว่าจะมีสายโซ่โมเลกุลที่ยาวกว่าจึงมีการดูดพลังงานเพื่อนำไปใช้ในการทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น การเคลื่อนไหวและการสลายพันธะระหว่างโมเลกุลและระหว่างอะตอมมากกว่า จึงส่งผลให้อุณหภูมิ T_g และ T_m สูงกว่า เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 6 จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิเท่ากัน หากให้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 48 hr การใช้ SnCl_4 ผสม PTSA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ PLA ที่มี Mw ที่สูงกว่าเมื่อใช้ SnCl_4 อย่างเดียวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากให้ปฏิกิริยาเกิดในช่วงเวลา 24-36 hr การใช้ SnCl_4 อย่างเดียวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ PLA ที่มี Mw สูงกว่า ยกเว้นที่เวลา 24 hr อุณหภูมิ 150°C จะให้ค่า Mw ต่ำกว่าเล็กน้อย และจากรูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่าที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นาน (48 hr) ไม่ว่าจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใดก็ตาม (140°C, 150°C หรือ 160°C) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SnCl_4 ผสม PTSA จะได้ PLA ที่มี ค่า Mw สูงกว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SnCl_4 เพียงอย่างเดียว ซึ่งน่าจะเป็นอิทธิพลจาก PTSA ซึ่งมีส่วนช่วยทำให้ PLA ที่เกิดขึ้นเสถียร โดย PTSA จะไปเกาะหรือสร้างพันธะที่ปลายโซ่ของโมเลกุลของ PLA ทำให้น้ำที่เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์แบบควบแน่นไม่สามารถทำปฏิกิริยาที่ปลายโซ่โมเลกุลของ PLA ได้จึงทำให้ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันของ PLA ที่สังเคราะห์ได้นอกจากนี้ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง (160°C) และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน (48 hr) การมี PTSA ผสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยายังส่งผลทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้สูงกว่าเมื่อใช้ SnCl_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียวอีกด้วย (รูปที่ 1) แสดงให้เห็นว่าการมี PTSA ผสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา SnCl_4 เหมาะกับการสังเคราะห์ PLA ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นาน เมื่อพิจารณาที่ทุกสภาวะการสังเคราะห์ PLA พบว่าการสังเคราะห์ PLA ที่สภาวะที่ 8 (ที่อุณหภูมิ 160°C เวลา 36 hr ใช้ SnCl_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) จะได้ PLA ที่มี Mw สูงสุดคือ 32,956 ทั้งนี้เพราะว่า PLA ที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะดังกล่าวเกิดสายโซ่โมเลกุลที่ยาวและยังมีโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่มีความเป็นระเบียบสูง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือมีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกสูง สังเกตได้จากมีค่า T_m สูงคือ 161°C เมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิจัยก่อนหน้านี้ซึ่งได้ทำการทดลองโดยใช้กรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ 90% สามารถสังเคราะห์ PLA ที่มีค่า T_m สูงสุดเท่ากับ 165°C และ Mw สูงสุด เท่ากับ 34,397 [13]

ซึ่งสูงกว่า T_m สูงสุด และ M_w สูงสุดที่ได้จากงานวิจัยนี้ เมื่อเปรียบเทียบ ค่า M_w ของงานวิจัยปัจจุบัน กับงานวิจัยของผู้อื่นที่ทำมาก่อนหน้านี้ซึ่งได้ค่า M_w เท่ากับ 16,000 [6] และ 11,000 [8] โดยใช้กรดแลคติก 90% เป็นสารตั้งต้น พบว่างานวิจัยปัจจุบันสามารถสังเคราะห์ PLA ที่มี M_w สูงกว่าและใช้สารตั้งต้นกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่า คือความบริสุทธิ์ 85% แต่อย่างไรก็ตามทั้งค่า T_m และ M_w ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยปัจจุบันจากทั้งสองกรณี (จากกรดแลคติก 90% และ 85%) ก็ยังต่ำกว่า T_m และ M_w ของสาร PLA มาตรฐาน ซึ่งให้เห็นว่า PLA ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกละเอียดกว่า PLA มาตรฐาน ดังนั้นยังมีความจำเป็นในการหาวิธีในการปรับปรุงพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ PLA ต่อไป เช่นหาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกว่าเพื่อให้ได้ทั้ง ค่าร้อยละผลได้ และ M_w ของ PLA ที่สูงขึ้นเพื่อจะได้นำ PLA ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ ได้หลากหลายและในวงที่กว้างขึ้น ซึ่งจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศที่มีการปลูกพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ PLA ถึงแม้ว่า PLA ที่สังเคราะห์ได้มีค่า M_w ต่ำ ($M_w = 32,956$) ในทางการค้าค่า M_w ในช่วงนี้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางการแพทย์ เช่น ใช้ทำไหมละลาย และระบบควบคุมการปลดปล่อยยา [12]

4. สรุป

การสังเคราะห์ PLA จากกรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ 85% โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นโดยตรง จะได้ผลิตภัณฑ์ PLA มีลักษณะเป็นผงสีขาว ให้ร้อยละผลได้ต่ำกว่าเมื่อใช้กรดแลคติกที่มีความบริสุทธิ์ 90% เป็นสารตั้งต้น และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ร่วมกับเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็น PLA นอกจากนี้ PLA ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด มีค่าอุณหภูมิ T_g และ T_m อยู่ในช่วงประมาณ 27°C - 53°C และ 111°C - 161°C ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างของ PLA ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างทั้งส่วนที่เป็นอสัณฐานและส่วนที่เป็นผลึก ค่า M_w ของ PLA ที่สังเคราะห์ได้สูงสุดเท่ากับ 32,956 ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อทำการสังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ 160°C ด้วยระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 36 hr โดยใช้ SnCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก กองทุนวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Yuwono SD, Kokugan T. Study the effects of temperature and pH on lactic acid production from fresh cassava roots in tofu liquid waste by *Streptococcus bovis*. Biochem. Eng.J. 2008; 40(1): 175-183.
- [2] Maharana T, Mohanty B, Negi YS. Melt-Solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. Progress in polymer science. 2009; 34: 99-124.
- [3] Achmad F, Yamane K, Quan S, Kokugan T. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. Chem.Eng.J. 2009; 151: 342-350.
- [4] Chen GX, Kim HS, Kim ES, Yoon JS. Synthesis of high-molecular-weight poly (L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. European polymer J. 2006; 42: 468-472.
- [5] Cheng Y, Deng S, Chen P, Ruan R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: A review. Front Chem. 2009; 4(3): 259-264. (China).
- [6] Hyon S, Jamshidi K, Ikada Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. Biomaterials. 1997; 18(22): 1503-1508.
- [7] Kylma J, Tuominen J, Helminen A, Seppala J. Chain extending of lactic acid oligomers: Effect of 2,2' - bis (2-oxazoline) on 1,6 -hexamethylene diisocyanate linking reaction. Polymer. 2001; 42: 3333-3343.

- [8] Woo S, Kim BO, Jun HS, Chang HN. Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly (lactic acid) by chain-extending with hexamethy-lene diisocyanate. *Polymer Bulletin*. 1995; 35: 415-421.
- [9] Yoda S, Bratton D, Howdle SM. Direct synthesis of poly (L-lactic acid) in super-critical carbon dioxide with dicyclohexyldi- methylcarbodiimide and 4-dimethylamino-pyridine. *Polymer*. 2004; 45: 7839-7843.
- [10] Pang K, Kotex R, Tonelli A. Review of Conventional and novel polymerization Processes for polyesters. *Prog. Polym.* 2006; 31 1009-1037.
- [11] Laohapiboonrattana T. A Study of the Kinetics of Ring-Opening Polymerisation of ϵ -Caprolactone by Gravimetry. Chiang Mai: Chiang Mai University; 1997. (In Thai).
- [12] Suthapakti K. A Study of the Physical Properties of Poly (L-lactic acid) Synthesized by the Ring-Opening Polymerisation of L-Lactide. Chiang Mai: Chiang Mai University; 1998. (In Thai).
- [13] Makchay P, Kajorncheap-pun-ngam S. Synthesis of polylactic acid by polycondensation under various conditions. *Proceedings of the 9th PSU-Engineering Conference*; 2011 May 2-3; Phuket, Thailand. 2011. P. 94-8. (in Thai).
- [14] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly (lactic acid) fiber : An overview. *Progress in polymer science*. 2007; 32: 455-482.
- [15] Kister G, Cassanas G, Vert M. Effect of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman Spectra of various poly (lactic acid). *Polymer*. 1998; 39(2): 267-273.
- [16] Garlotta D. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymer and the Environment*. 2001; 9: 63-84.

