

### บทที่ 3

## การสังเคราะห์และวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะโคและเทอร์พอลิเมอร์

### 3.1 สารเคมี เครื่องมือ และ อุปกรณ์

#### 3.1.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 ชื่อสารเคมี ลักษณะการใช้งาน ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิตสารเคมี

ชื่อสารเคมี	ลักษณะการใช้งาน	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
กรดแลค (+)-แลคติก (L(+)-lactic acid)	มอนอเมอร์	88 %	Carlo Erbra
กรด ไกลคอลิก (glycolic acid)	มอนอเมอร์	99 %	Carlo Erbra
คาโพรแลคโตน ( $\epsilon$ -caprolactone)	มอนอเมอร์	99 %	Acros Organics
สแตนนัสแอซิเตด (stannous acetate)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	95 %	Sigma
กรดพาราโทลูอิน ซัลโฟนิก (p-toluene sulfonic acid)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	99 %	Aldrich
แอนติโมนีไตรออกไซด์ (antimony trioxide)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Fluka AG
เอทิลอะซิเตด (ethyl acetate)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Merck

ชื่อสารเคมี	ลักษณะการใช้งาน	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
คลอโรฟอร์ม (chloroform)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Merck
แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Merck
โมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 4 A (molecular sieves 4 A)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Merck
น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)	ตัวให้ความร้อน	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Fluka AG

### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติ และลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์สำหรับการทดลองนี้แสดงดังตาราง 3.2

ตาราง 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

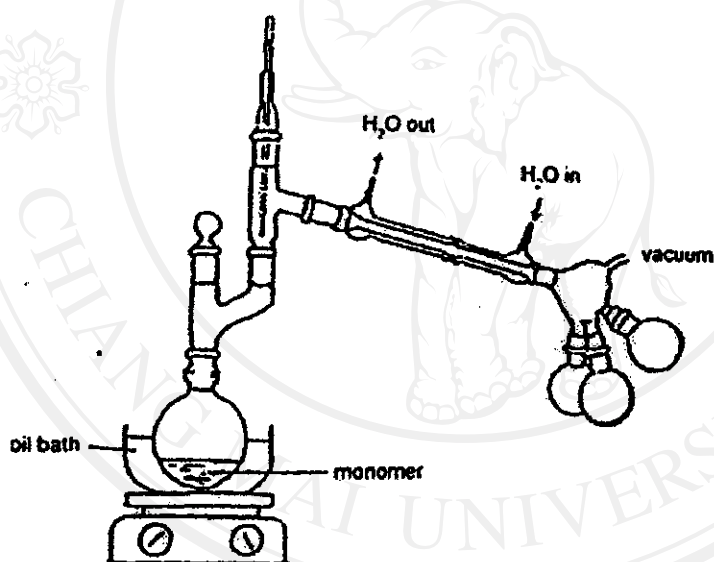
เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	รุ่น(Model)
ฟูเรียรทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR Spectrometer)	Bruker	TENSER 27
โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ ( <sup>1</sup> H-NMR Spectrometer)	Bruker	PRX 400
คาร์บอน- 13 เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ ( <sup>13</sup> C-NMR Spectrometer)	Bruker	PRX 400

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต	รุ่น(Model)
คิฟเฟอร์เรนเชียล สแกนนิ่ง แคลลอรี่มิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter)	Perkin-Elmer	DSC7
เทอร์โมกราวิเมตริก แอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer)	Perkin-Elmer	TGA7
เจล เพอร์มีเอชัน โครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatograph)	Waters	150-CV
เครื่องวัดโคมิเตอร์ระบบอัตโนมัติ (Automatic Viscosity Measuring System)	Schott- Gerate	AVS 300
ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Oven)	Eyela	VOS-300SD
ตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Controlled Atmosphere Glove Box)	Labconco	50004

## 3.2 การทำสารเคมีให้บริสุทธิ์

### 3.2.1 การกลั่น $\epsilon$ -caprolactone

ในการสังเคราะห์ให้ได้พอลิเมอร์มวลโมเลกุลสูง จำเป็นต้องใช้  $\epsilon$ -caprolactone ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99% จึงต้องทำการกลั่น  $\epsilon$ -caprolactone ให้บริสุทธิ์ภายใต้สุญญากาศ ดังรูป 3.1 โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 68-80 °C ความดัน 5 mmHg ระหว่างกลั่นต้องรอให้อุณหภูมิคงที่ก่อนจึงทำการเก็บส่วนที่จะนำไปใช้งาน  $\epsilon$ -caprolactone ที่กลั่นได้มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี แล้วนำไปเก็บในขวดสีชาที่บรรจุโมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 4 Å โดยเก็บไว้ในตู้เย็นก่อนนำไปใช้งานเพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน



รูป 3.1 การจัดอุปกรณ์การกลั่น  $\epsilon$ -caprolactone ภายใต้สุญญากาศ

### 3.2.2 การกลั่นเอธิลอะซิเตท

เอธิลอะซิเตทที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการเป็นเกรดสำหรับทางการค้า ซึ่งมีความบริสุทธิ์ที่ไม่สูงพอสำหรับเป็นตัวทำละลายในการตกผลึกใหม่ของมอนอเมอร์ (แอล-แลคไทด์ และ โกลคอไรด์) ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการกลั่นให้บริสุทธิ์ก่อน โดยทำการกลั่นที่อุณหภูมิ 50 °C ด้วยเครื่อง rotary evaporator ภายใต้ความดัน 300 mbar เอธิลอะซิเตทที่กลั่นได้จะมีความบริสุทธิ์สูง นำไปเก็บในขวดสีชาที่บรรจุโมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 4 Å ก่อนนำไปใช้งาน

### 3.2.3 การกลั่นกลอโรฟอร์ม

กลอโรฟอร์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายพอลิเมอร์ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบลักษณะเฉพาะ โดยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี ซึ่งสามารถทำให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการกลั่น โดยใช้เครื่อง rotary evaporator เหมือนกับที่ใช้กลั่นเอธิลอะซิเตท แต่ใช้สภาวะการกลั่นที่ต่างกัน คือ กลั่นที่อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  ภายใต้ความดัน 400 mbar และกลอโรฟอร์มที่กลั่นได้นำไปเก็บในขวดสีชาที่บรรจุ โมเลกุลควาร์ ซีฟ ขนาด 4 Å ก่อนนำไปใช้งาน

## 3.3 การสังเคราะห์

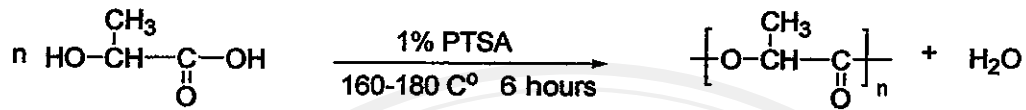
### 3.3.1 วิธีการเตรียมมอนอเมอร์ และทำให้บริสุทธิ์

#### 3.3.1.1 การสังเคราะห์ L-lactide

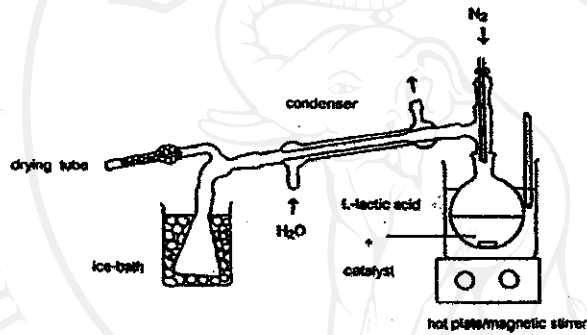
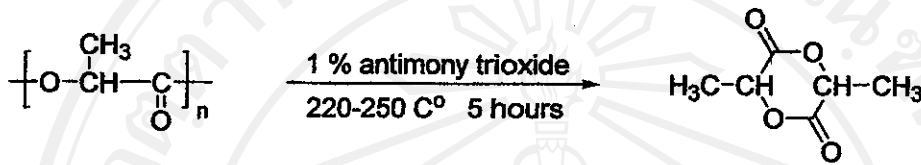
วิธีการสังเคราะห์ L-lactide มี 2 ขั้นตอนคือ

- (ก) การทำพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) ของ L-lactic acid โดยใช้กรดพาราโทลูอิน ซัลโฟนิก (p-toluene sulphonic acid ; PTSA) 1% โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผสมสารทั้งสองลงในขวดก้นกลมที่มีแท่งคนแม่เหล็ก และจัดตั้งอุปกรณ์การทดลองดังรูป 3.2 (ก) โดยให้ความร้อนแก่อ่างน้ำมันซิลิโคน อุณหภูมิ  $160-180^{\circ}\text{C}$  น้ำจะกลายเป็นไอน้ำควบแน่นลงในภาชนะที่รองรับซึ่งใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง จากนั้นต่อระบบเข้ากับปั๊มสุญญากาศ เพื่อช่วยในการกำจัดน้ำ ได้ดีใช้เวลาอีกประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้ poly(L-lactic acid) เรียกย่อ ๆ ว่า PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
- (ข) การสลายตัวโดยความร้อน (thermal decomposition) ของ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ (antimony trioxide;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 1% โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใส่แอนติโมนีไตรออกไซด์ลงในขวดก้นกลมที่มี PLLA ที่ได้จากขั้นตอนแรก จากนั้นจัดอุปกรณ์ดังรูป 3.2(ข) แล้วให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ  $220-250^{\circ}\text{C}$  ภายใต้ความดันประมาณ 3-5 mmHg เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสดงดังสมการข้างล่างนี้

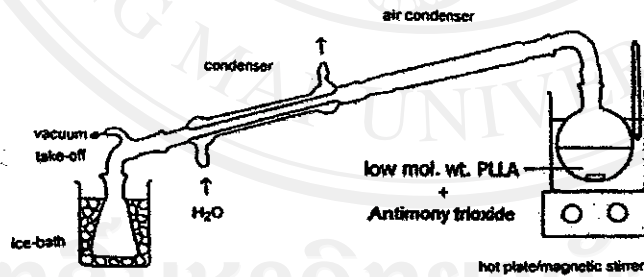
ขั้นตอนที่ 1 การสังเคราะห์ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยกระบวนการควบแน่น



ขั้นตอนที่ 2 การสลายตัวด้วยความร้อนของ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำให้เป็น L-lactide



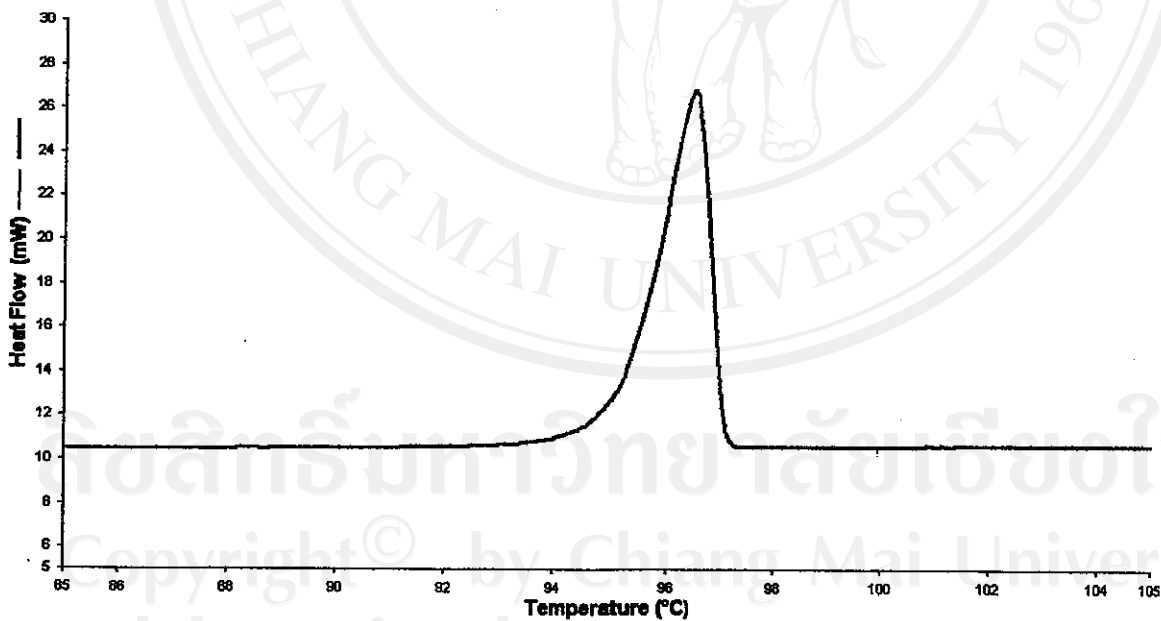
(ก)



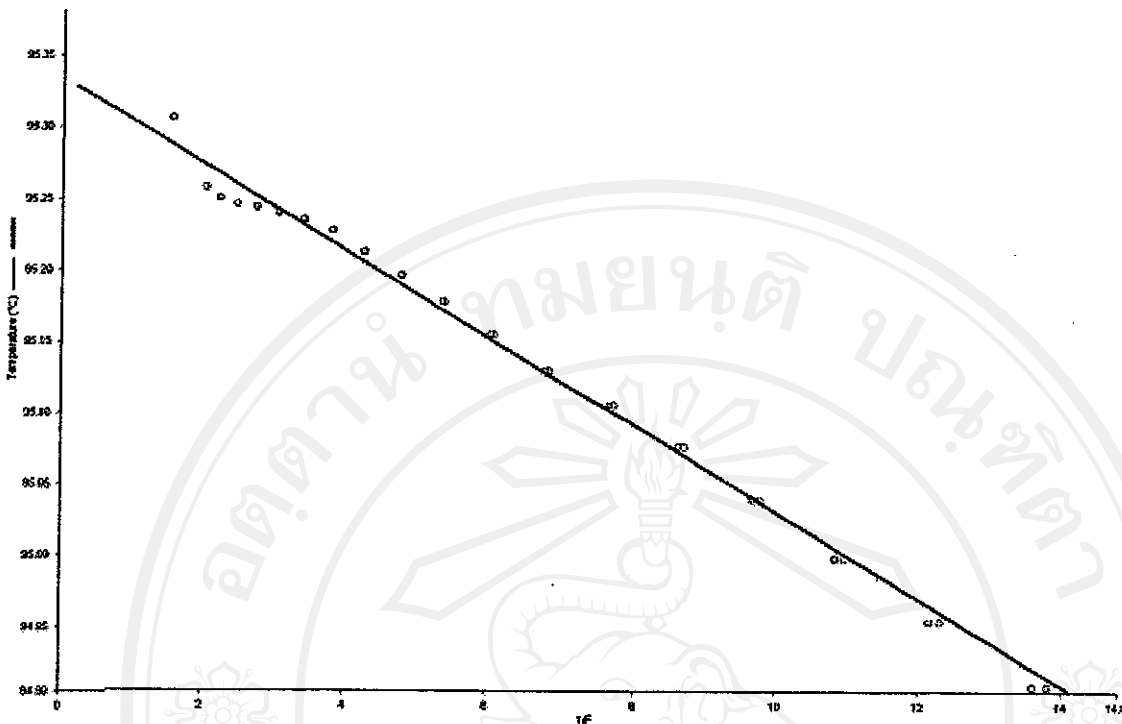
(ข)

รูป 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ L-lactide (ก) ขั้นตอนที่ 1 (ข) ขั้นตอนที่ 2

L-lactide ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกสีน้ำตาลแดง นำ L-lactide ที่ควบแน่นเป็นผลึกเกาะที่ condenser (crude L-lactide) ออกมาใส่ขวดรูปชมพู่จากนั้นทำการตกผลึกใหม่ (recrystallisation) โดยใช้เอธิลอะซิเตทที่กลั่นบริสุทธิ์แล้วเป็นตัวทำละลาย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60-70°C จนผลึก L-lactide ละลายหมด ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในอุณหภูมิห้องจะได้ผลึกของ L-lactide สีขาวขุ่นที่เกาะอยู่ด้านล่างปนอยู่กับสารละลายเอธิลอะซิเตท จากนั้นนำเข้าสู่เย็น ซึ่งเป็น การลดอุณหภูมิ L-lactide จะตกผลึกได้เพิ่มมากขึ้น กรองผลึกที่ได้อีกครั้งด้วย buchner funnel แล้วล้างตะกอนด้วยเอธิลอะซิเตทเย็น แล้วทำการการตกผลึกใหม่ด้วยกระบวนการที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำซ้ำ 3-4 ครั้ง จนได้ผลึก L-lactide ที่มีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นนำไปกรองโดยใช้ sintered glass filter เบอร์ 4 และอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำ L-lactide ไปวิเคราะห์หาร้อยละของความบริสุทธิ์ โดยใช้เครื่อง DSC และจากการวิเคราะห์จากสมการของ van't Hoff (ดูภาคผนวก) พบว่า L-lactide มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.96 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูป 3.3 และ รูป 3.4



รูป 3.3 DSC เทอร์โมแกรมของ L-lactide ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 4 ครั้ง



รูป 3.4 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ L-lactide โดยการพล็อตจากสมการ van't Hoff

### 3.3.1.2 การสังเคราะห์ Glycolide

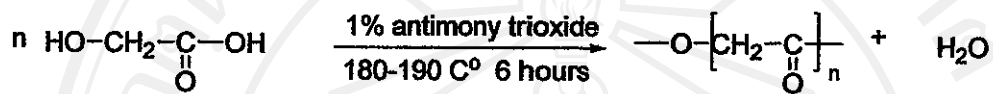
วิธีการสังเคราะห์ Glycolide มี 2 ขั้นตอนคือ

- (ก) การทำพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) ของ glycolic acid โดยใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ (antimony trioxide;  $Sb_2O_3$ ) 1% โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผสมสารทั้งสองลงในขวดก้นกลมที่มีแท่งคนแม่เหล็กและจัดตั้งอุปกรณ์การทดลองดังรูป 3.2 (ก) (ในรูปเป็นการแสดงรายละเอียดของการสังเคราะห์ LL) โดยให้ความร้อนแก่อ่างน้ำมันซิลิโคนอุณหภูมิ  $180-190^{\circ}C$  น้ำจะกลายเป็นไอแล้วควบแน่นลงในภาชนะที่รองรับซึ่งใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง จากนั้นต่อระบบเข้ากับปั๊มสุญญากาศ เพื่อช่วยในการกำจัดน้ำได้ดีใช้เวลาอีกประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้ poly(glycolic acid) เรียกย่อ ๆ ว่า PGA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

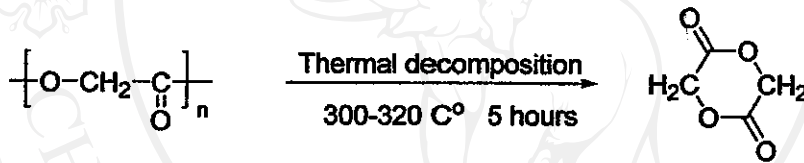


- (๗) การสลายตัวโดยความร้อน (thermal decomposition) ของ PGA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ที่ได้จากขั้นตอนแรก จากนั้นจัดอุปกรณ์ดังรูป 3.2(ข) (ในรูปเป็นการแสดงรายละเอียดของการสังเคราะห์ LL) แล้วให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 300-320 °C ภายใต้ความดันประมาณ 3-5 mmHg เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ปฏิบัติการสังเคราะห์แสดงดังสมการข้างล่างนี้

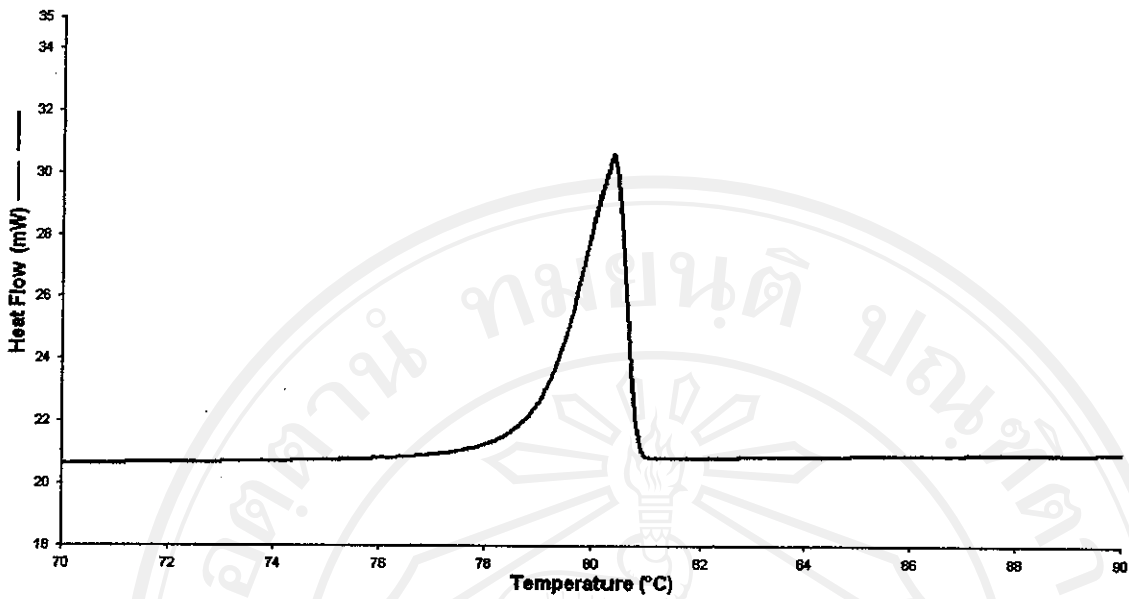
ขั้นตอนที่ 1 การสังเคราะห์ PGA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยกระบวนการควบแน่น



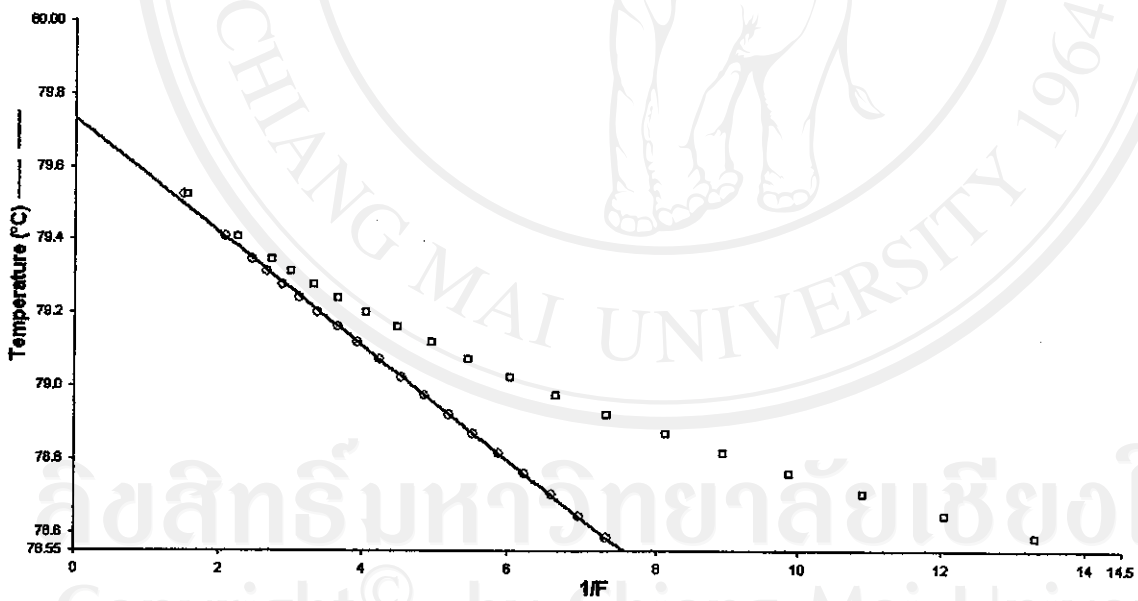
ขั้นตอนที่ 2 การสลายตัวด้วยความร้อนของ PGA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำให้เป็น glycolide



glycolide ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลืองอ่อน นำ glycolide ที่ควบแน่นเป็นผลึกเกาะที่ condenser (crude glycolide) ออกมาใส่ขวดรูปชมพู่จากนั้นทำการตกผลึกใหม่ (recrystallisation) โดยใช้เอทิลอะซิเตทที่กลั่นบริสุทธิ์แล้วเป็นตัวทำละลาย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60-70 °C จนผลึก glycolide ละลายหมด ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในอุณหภูมิห้องจะได้ผลึกของ glycolide สีขาวขุ่นมีลักษณะคล้ายไขไม้เกาะอยู่ด้านล่างปนอยู่กับสารละลายเอทิลอะซิเตท จากนั้นนำเข้าสู่เย็น ซึ่งเป็นการลดอุณหภูมิ glycolide จะตกผลึกได้เพิ่มมากขึ้น กรองผลึกที่ได้อีกครั้งด้วย buchner funnel แล้วล้างตะกอนด้วยเอทิลอะซิเตทเย็น แล้วทำการตกผลึกใหม่ด้วยกระบวนการที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำซ้ำ 3-4 ครั้ง จนได้ผลึก glycolide ที่มีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นนำไปกรองโดยใช้ sintered glass filter เบอร์ 4 และอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 55 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำ glycolide ไปวิเคราะห์หาร้อยละของความบริสุทธิ์ โดยใช้เครื่อง DSC และจากการวิเคราะห์จากสมการของ van't Hoff พบว่า L-lactide มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.80 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดังรูป 3.5 และ รูป 3.6



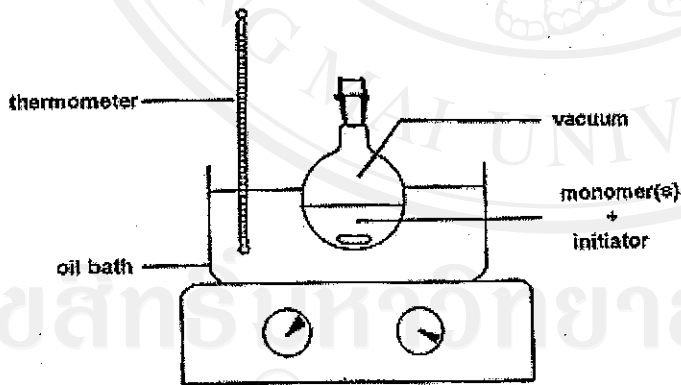
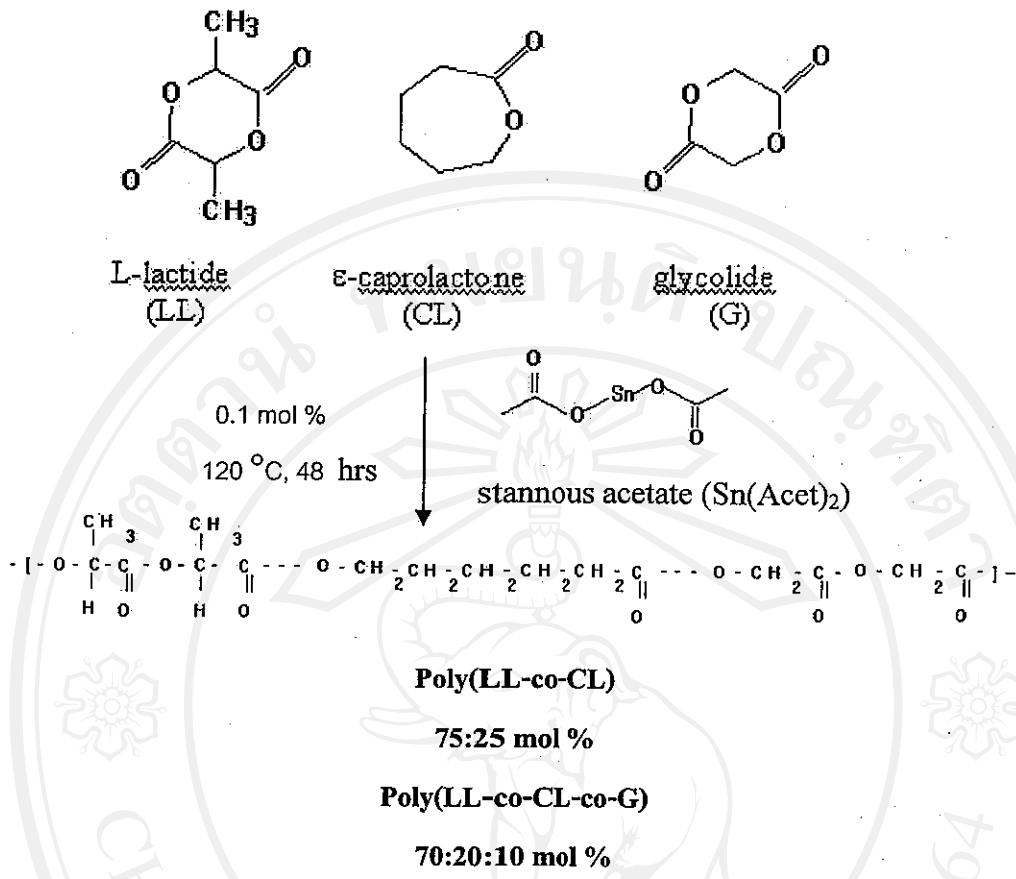
รูป 3.5 DSC เทอร์โมแกรมของ glycolide ที่ผ่านการตกผลึกให้บริสุทธิ์ 4 ครั้ง



รูป 3.6 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ glycolide โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff

### 3.4 การสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์และเทอร์พอลิเมอร์

การสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์แบบสุ่มของ L(+)-lactide (LL)  $\epsilon$ -caprolactone (CL) และ glycolide (G) โดยสังเคราะห์โคโพลีเมอร์(P(LL-co-CL)) ในอัตราส่วน LL : CL = 75 : 25 mol % และเทอร์พอลิเมอร์(P(LL-co-CL-co-G)) ในอัตราส่วน LL : CL : G = 70 : 20 : 10 mol % ทำโดยผ่านกระบวนการบัลค์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (bulk ring-opening polymerisation) โดยผสม L(-)-lactide,  $\epsilon$ -caprolactone และ glycolide ตามอัตราส่วนในตาราง 3.3 โดยมี stannous acetate 0.1mol % เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เทของผสมทั้งหมดลงในขวดกั้นกลมและทำในตู้ควบคุมความชื้นที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนแห้ง ปิดด้วย vacuum stopcock จากนั้นนำออกจากตู้ควบคุมความชื้น เพื่อนำไปตั้งใน silicone oil ดังแสดงในรูป 3.7 ที่อุณหภูมิ 120°C เพื่อให้หลอม พร้อมกวนสารให้เข้ากันด้วยแท่งคนแม่เหล็กชนิดได้ของเหลวหนืด เป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็น และพอลิเมอร์ออกจากขวด ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้ความดันสุญญากาศเพื่อไล่มอนอเมอร์ที่เหลือในปฏิกิริยาออกให้หมด แล้วเก็บไว้ใน vacuum desiccator จนกว่าจะใช้งาน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์แสดงดังสมการข้างล่างนี้



รูป 3.7 การจัดอุปกรณ์ในการสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์แบบสุ่ม

ตาราง 3.3 ปริมาณของมอนอเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

Polymer code	LL:CL:G (mol %)	มอนอเมอร์ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักที่ คำนวณได้ (g)	น้ำหนักที่ จริง (g)
P(LL-co-CL)	75:25:0	L-lactide	15.8420	15.830
		$\epsilon$ -caprolactone	4.1760	4.1790
		Sn(Acet) <sub>2</sub>	0.0346	0.0350
P(LL-co-CL-co-G)	70:20:10	L-lactide	18.6375	18.6399
		$\epsilon$ -caprolactone	4.2150	4.3130
		glycolide	2.1450	2.1460
		Sn(Acet) <sub>2</sub>	0.0437	0.0436

### 3.5 การหาลักษณะเฉพาะของโคและเทอร์พอลิเมอร์

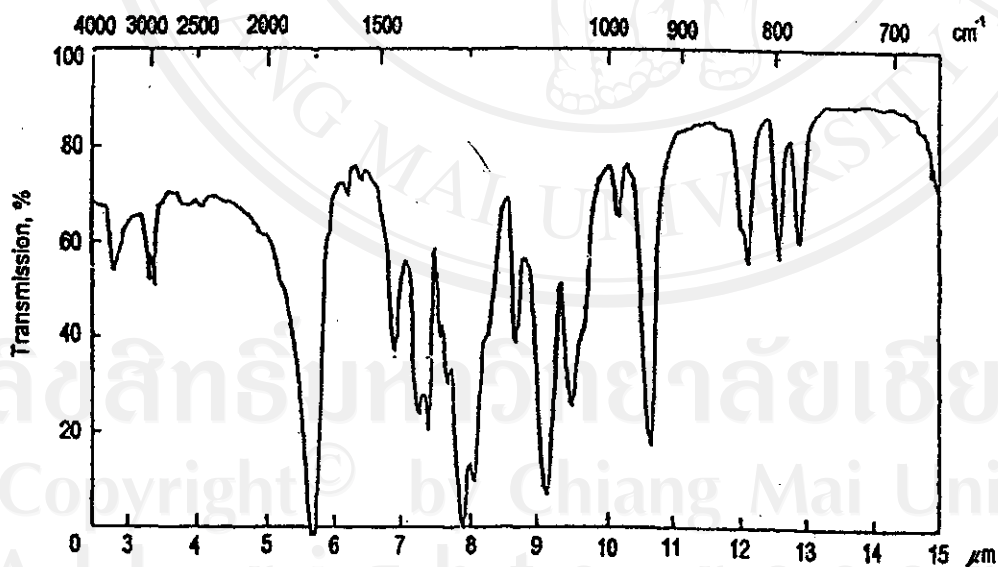
#### 3.5.1 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy, IR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy, IR) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้พิสูจน์หาโครงสร้างโมเลกุล และวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสาร [42-44] โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโมเลกุล เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะในโมเลกุล จะทำให้แอมพลิจูดของการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลเพิ่มขึ้น หรือโมเลกุลถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า (excited state) และจะกลับคืนสู่สถานะปกติ (ground state) เมื่อพลังงานที่ถูกดูดเข้าไป ถูกปลดปล่อยออกมาในรูปพลังงานความร้อน โดยโมเลกุลที่มีอะตอมต่างชนิดกัน เช่น C-H C=O และ O-H จะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ความถี่ต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะและมวลของอะตอม

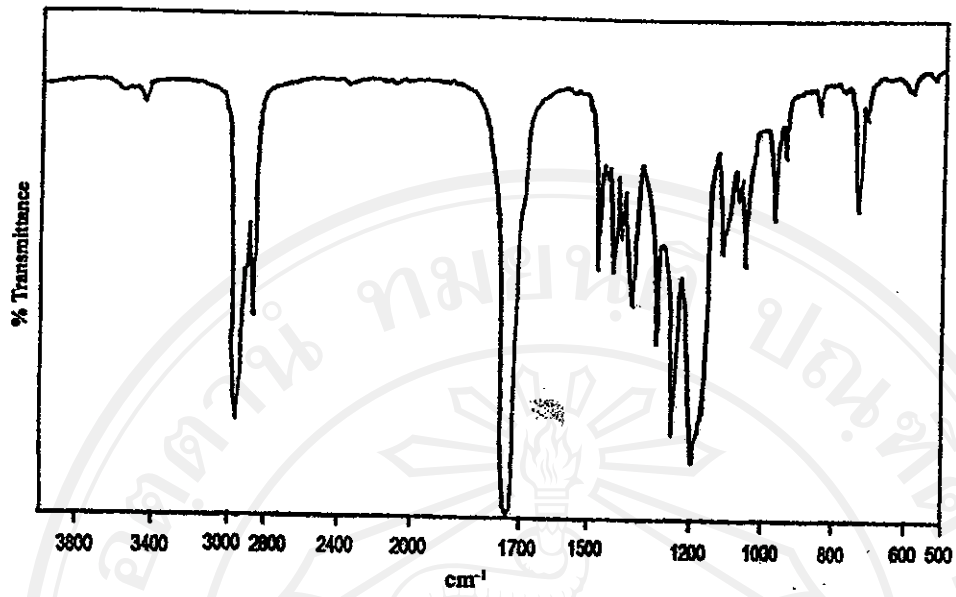
IR สเปกตรัม แบ่งออกเป็น 3 ช่วง (1) ช่วงเนียร์อินฟราเรด (near IR region) ช่วงนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบโรรมาติก (2) ช่วงมิดเดิลอินฟราเรด (middle IR region) ช่วงนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างโมเลกุลของสาร และ (3) ช่วงฟาร์อินฟราเรด (far

IR region) สเปกตรัมในช่วงนี้เกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล จึงไม่ค่อยนำมาใช้กับการวิเคราะห์ เพราะฉะนั้นช่วงที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์คือ ช่วงมิดเดิลอินฟราเรดที่เลขคลื่น (wave number) อยู่ในช่วง  $4,000-650\text{ cm}^{-1}$  โดยแบ่งออกอีกเป็น 2 ช่วง คือ ย่านความถี่ของหมู่ฟังก์ชัน (group frequency region) เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง  $4,000-1300\text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากฟังก์ชัน แต่ไม่ใช่จากโครงสร้างทั้งหมด และย่านรอยนิ้วมือ (finger print region) เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง  $1300-650\text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้เกิดจากโครงสร้างโมเลกุลที่สมบูรณ์ การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธี เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว [43-44]

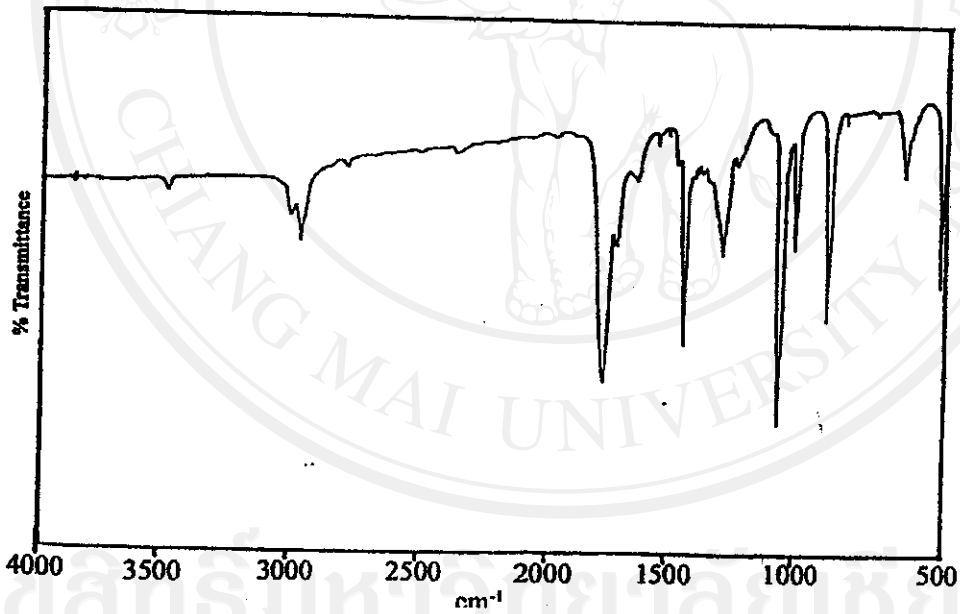
ในงานวิจัยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกตรัม (FT-IR) สำหรับวิเคราะห์พอลิเมอร์ ในส่วนการเตรียมสารตัวอย่างทำโดยละลายพอลิเมอร์ในคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปหยดบนเซลล์ NaCl ตั้งทิ้งไว้จนคลอโรฟอร์มระเหยหมด จะได้แผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์เคลือบบนเซลล์ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นสเปกตรัมของการพล็อตระหว่าง % transmission กับ wave number ( $\text{cm}^{-1}$ ) รูป 3.8-3.10 แสดง IR สเปกตรัมของ poly(L-lactide) poly( $\epsilon$ -caprolactone) และ poly glycolide ตามลำดับ เปรียบเทียบกับ IR สเปกตรัมของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ดังแสดงในรูป 3.11-3.12 และตำแหน่งของพีคส่วนใหญ่แสดงในตาราง 3.4



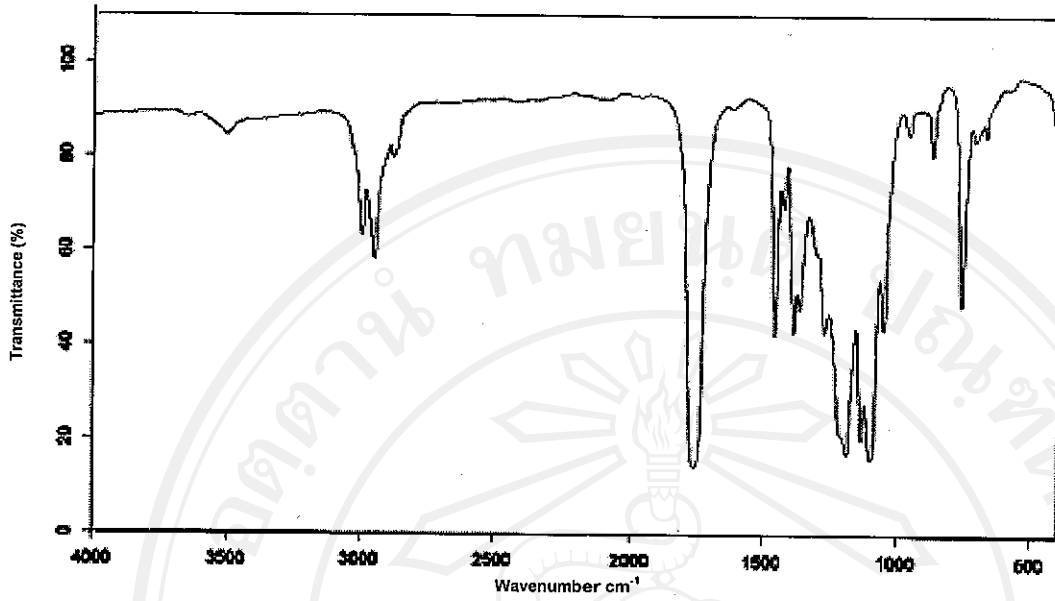
รูป 3.8 IR สเปกตรัม ของ poly (L-lactide), PLL [45]



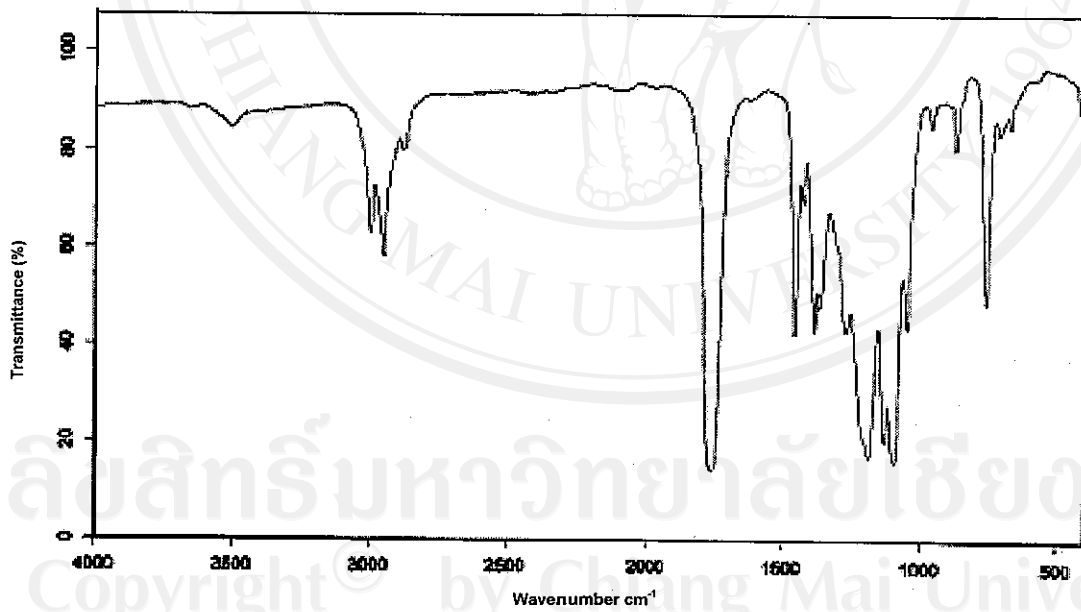
รูป 3.9 IR สเปกตรัม ของ poly ( $\epsilon$ -caprolactone), PCL [46]



รูป 3.10 IR สเปกตรัม ของ polyglycolide , PG [47]



รูป 3.11 IR สเปกตรัม ของ P(LL-co-CL) ที่สังเคราะห์ได้



รูป 3.12 IR สเปกตรัม ของ P(LL-co-CL-co-G) ที่สังเคราะห์ได้



ตาราง 3.4 ตำแหน่งและลักษณะของพีคในสเปกตรัมอินฟราเรด จากรูป 3.8-3.12

Vibration Assignment	Wave number (cm <sup>-1</sup> )					
	PLL	PCL	PG	P(LL-co-CL)	P(LL-co-CL-G)	
O-H stretching in OH and or COOH	3600-3400 (W)	3600-3400 (W)	3600-3300 (W)	3700-3400 (W)	3700-3400 (W)	
OH stretching in CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	3000-2950 (M)	2936,2860 (S)	2980 (M)	3000,2980 (M)	3000,2980 (M)	
C=O stretching	1750 (S)	1723 (S)	1745 (S)	1750 (S)	1750 (S)	
CH bending in CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	1450-1380 (S)	1470-1400 (M)	1450-1400 (M)	1450-1380 (S)	1450-1380 (S)	
C-O stretching in acyl-oxygen	1280 (S)	1250-1200 (S)	1250 (W)	1200 (S)	1200 (S)	
C-O stretching in alkyl-oxygen	1090 (S)	1060 (M)	1082 (W)	1090 (S)	1090 (S)	
CH <sub>2</sub> bending (rocking)	-	720 (M)	-	750 (M)	750 (M)	

W = Weak    M = Medium    S = Strong

จาก IR สเปกตรัม ของ PLL, PCL และ PG จะเห็นว่าพีคส่วนใหญ่มีตำแหน่งสอดคล้องกัน ซึ่งอาจเป็นเพราะพอลิเมอร์ทั้งสามมีโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายกัน เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลในตาราง 3.5 พบว่า มีเพียงลักษณะของพีคบางตำแหน่งเท่านั้นที่มีความเข้มต่างกัน เช่น ที่เลขคลื่นช่วง 1450-1400  $\text{cm}^{-1}$  เป็นช่วงการสั่นของโมเลกุลชนิด CH bending ใน CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> และที่เลขคลื่นช่วง 720-750  $\text{cm}^{-1}$  เป็นช่วงการสั่นของโมเลกุล CH<sub>2</sub> bending (rocking) มีเพียง PCL เท่านั้นที่เกิดพีคในตำแหน่งนี้เนื่องจาก PCL มี -CH<sub>2</sub>- เป็นจำนวนมาก และเมื่อเปรียบเทียบ IR สเปกตรัม ของ P(LL-co-CL) กับ P(LL-co-CL-co-G) ที่สังเคราะห์ได้ ปรากฏว่าทั้งตำแหน่งและลักษณะของพีคส่วนใหญ่คล้ายกันเนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองมีอัตราส่วนโดย โมลของมอนอเมอร์หลักที่ใช้ในการสังเคราะห์ใกล้เคียงกัน ในส่วนที่แตกต่างกันคือ เทอร์พอลิเมอร์มี glycolide เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย แต่ก็มีเพียง 10 % เท่านั้น จึงไม่มีอิทธิพลที่จะทำให้ IR สเปกตรัมแตกต่างกันมากนัก และโดยการเปรียบเทียบกับ IR สเปกตรัมของโฮโมพอลิเมอร์ทั้งสามชนิดที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จะเห็นได้ว่า ทั้งตำแหน่งและลักษณะของพีคต่างๆ คล้ายคลึงกัน แต่เทคนิคนี้ไม่สามารถบอกอัตราส่วนและโครงสร้างย่อยที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์ได้ ข้อมูลดังกล่าวจะสามารถหาได้จาก NMR สเปกตรัม ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

### 3.5.2 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี

(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารประกอบ ทั้งที่เป็นสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ หรือพอลิเมอร์ ถ้าสารประกอบเหล่านี้มีธาตุบางชนิดที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก เช่น <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C และ <sup>19</sup>F นิวเคลียสของธาตุเหล่านี้จะมี spin quantum number (I) = ½ จึงเกิดภาวะสปินได้สองชนิด (จากการคำนวณหาภาวะสปินที่มีได้ (allow spin state) = 2I+1) คือ +½ และ -½ ซึ่งหมายถึง ภาวะที่นิวเคลียสสปินขนานและต้านกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก ตามลำดับ เมื่อนำสารประกอบที่มีธาตุเหล่านี้ไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง นิวเคลียสจะสปินขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็กเนื่องจากเป็นสภาวะที่มีพลังงานต่ำกว่า และเมื่อให้พลังงานจากคลื่นวิทยุเข้าไป นิวเคลียสจะสามารถดูดกลืนคลื่นพลังงานจากคลื่นวิทยุที่มีความถี่ที่เหมาะสม ได้ส่งผลให้เกิดการสปินด้านกับทิศของสนามแม่เหล็ก ซึ่งเป็นภาวะสปินที่มีพลังงานสูงกว่าได้ กระบวนการดังกล่าวทำให้เกิดสัญญาณเรโซแนนซ์ขึ้นที่ความถี่ต่างกัน ขึ้นกับชนิดของธาตุและสิ่งแวดล้อมของธาตุนั้นๆ และแสดงออกมาในรูปแบบของ NMR สเปกตรัม

[43-44, 48] ซึ่งเป็นการพล็อตระหว่างความเข้มของสนามแม่เหล็กกับความเข้มของสัญญาณเมื่อเทียบกับ TMS ซึ่งในบทนี้จะกล่าวถึงเทคนิค NMR 2 ชนิดที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยคือ

(1) โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโคปี ( $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy)

เทคนิคนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับอะตอมไฮโดรเจน (โปรตอน) ชนิดต่าง ๆ ที่อยู่ในโมเลกุลของสาร โปรตอนที่มีสิ่งแวดล้อมต่างกันจะปรากฏพีคในสเปกตรัมที่มีตำแหน่งต่างกัน เนื่องจากมีสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างกัน จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของโปรตอนนั้นๆ แตกต่างกัน ซึ่งมีผลต่อการบดบังสนามแม่เหล็ก (shielding) จึงทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งแตกต่างกัน ปกติตำแหน่งของพีคในสเปกตรัมจะกำหนดเป็นค่าที่เรียกว่า chemical shift ( $\delta$ ) ซึ่งเป็นค่าที่เปรียบเทียบกับของ tetramethylsilane ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>Si หรือ TMS ซึ่งนิยมใช้เป็นสารมาตรฐาน (internal standard) โดยสารดังกล่าวจะมีเรโซแนนซ์เกิดที่ตำแหน่ง  $\delta = 0$  เพราะ Si เป็น electropositive โปรตอนจึงถูกบดบังสูงสุด แต่เมื่อโปรตอนในสารประกอบถูกบดบังน้อยกว่าก็จะปรากฏพีคที่  $\delta$  สูงขึ้น ดังนั้นตำแหน่งของโปรตอนจึงสามารถบอกได้ถึงกลุ่มฟังก์ชันที่มีโปรตอนเช่น  $-\text{CH}_3$ -,  $-\text{CH}_2$ -,  $-\text{CH}$ - เป็นต้น ซึ่ง $^1\text{H}$ -NMR สเปกตรัมจะอยู่ในช่วง 0-10 ppm นอกจากนี้ พีคของโปรตอนยังสามารถเกิดการแยก (spin-spin splitting) การแยกของพีคทำให้ปรากฏสเปกตรัมซับซ้อนขึ้น ซึ่งเกิดจากสปิน (spin) ของนิวเคลียสไอซังเคียงเกิดอันตรกิริยากัน แต่การแยกทำให้เป็นประโยชน์อย่างมากในการระบุจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง โปรตอนนั้นๆ และสามารถวิเคราะห์โครงสร้างได้ชัดเจนยิ่งขึ้น นอกจากนี้พื้นที่ใต้พีคที่เกิดขึ้น (integration) ใน $^1\text{H}$ -NMR สเปกตรัม ยังบอกให้ทราบว่ามีโปรตอนจำนวนเท่าใดที่ทำให้เกิดพีค ณ ตำแหน่ง chemical shift นั้นๆ ทั้งนี้เพราะพื้นที่ใต้พีคจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดพีคนั้นๆ [44] ในงานวิจัยนี้จะใช้  $^1\text{H}$ -NMR ในการวิเคราะห์หาอัตราส่วน โมลของมอนอเมอร์ จากพื้นที่ใต้พีค ณ ตำแหน่งของโปรตอนที่เป็นลักษณะเฉพาะของมอนอเมอร์ทั้งสาม ดังจะกล่าวต่อไป

(2) คาร์บอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโคปี ( $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy)

เทคนิคนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของสาร เช่นเดียวกับ  $^1\text{H}$ -NMR ต่างกันที่พีคในสเปกตรัมปรากฏตำแหน่ง  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมจะอยู่ในช่วง 0-250 ppm [44, 48-49] ในงานวิจัยนี้ใช้  $^{13}\text{C}$ -NMR ศึกษาถึงลำดับการเชื่อมต่อของโมเลกุลมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค NMR สเปกโทรสโกปีเพื่อใช้หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ โดยที่มีการเตรียมสารตัวอย่างในรูปของสารละลายที่มี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย ในการวิเคราะห์ด้วย  $^1\text{H-NMR}$  ทำโดยใช้เครื่อง Bruker ที่มีความถี่ 400 MHz และ  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกโทรสโกปี ทำโดยใช้เครื่อง Bruker ที่มีความถี่ 100 MHz  $^1\text{H-NMR}$  แสดงดังรูป 3.13-3.14 และ ตาราง 3.5-3.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย  $^{13}\text{C-NMR}$  แสดงดังรูป 3.15-3.18 และ ตาราง 3.7-3.10

#### การคำนวณหาอัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์ในโคและเทอร์พอลิเมอร์

จากสเปกตรัมที่ได้ในรูป 3.13 และ 3.14 สามารถใช้วิเคราะห์หาอัตราส่วน โมลของมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์ทั้งสองได้ โดยเปรียบเทียบพื้นที่ใต้พีค ซึ่งสอดคล้องกับ relative peak intensity ของโปรตอนที่เป็นลักษณะเฉพาะของมอนอเมอร์ทั้งสาม ได้ดังนี้

การคำนวณหาอัตราส่วน โมลเปอร์เซ็นต์ของ LL, CL และ G ใน P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ที่สังเคราะห์ได้ สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนของ relative peak intensity สำหรับ methine proton (b) ใน LL  $\epsilon$ -methylene proton (c) ใน CL และ methylene proton (h) ใน G ผลการคำนวณแสดงได้ดังนี้

#### (ก) คำนวณหาอัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของ โคพอลิเมอร์

Relative peak intensity of Methine proton (2H/LL unit)	:	Relative peak intensity of $\epsilon$ -Methylene proton (2H/CL unit)
--	---	--

100	:	32.6
2	:	2
50	:	16.3

ดังนั้นอัตราส่วน โมลเปอร์เซ็นต์ของ โคพอลิเมอร์เป็นดังต่อไปนี้

LL : CL	=	50	:	16.3
		75	:	25 mol %

(ข) คำนวณหาอัตราส่วนโมลเปอร์เซ็นต์ของเทอร์พอลิเมอร์

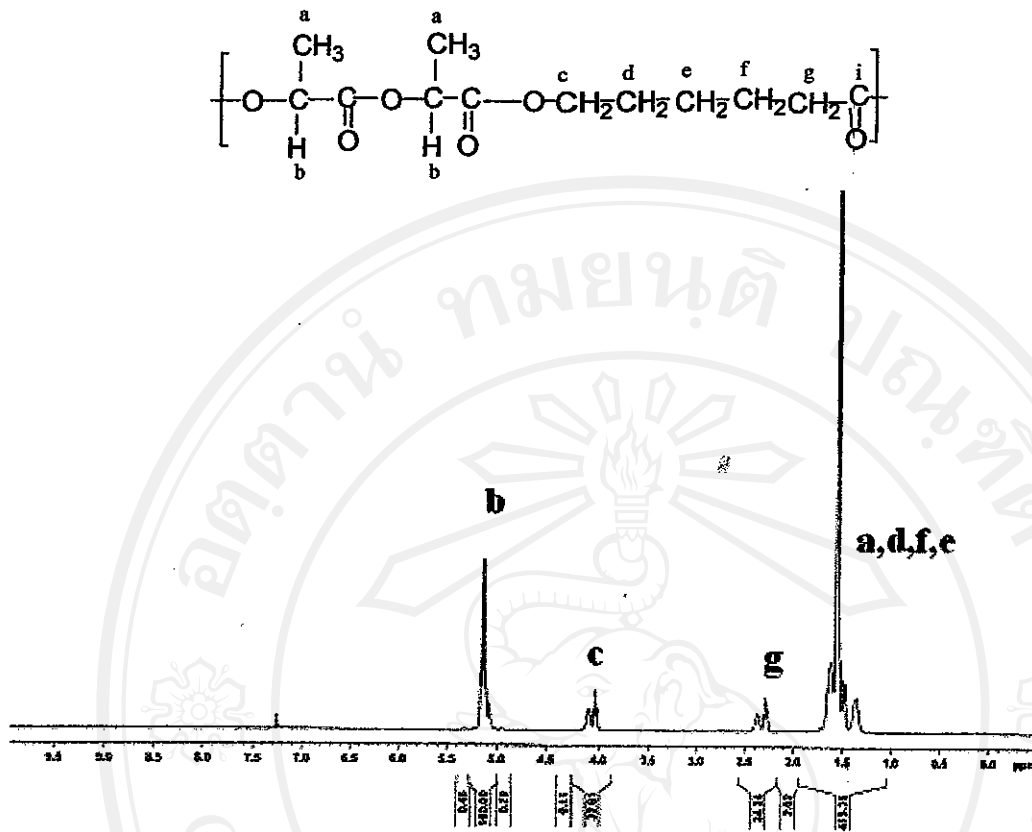
Relative peak intensity of Methine proton (2H/LL unit)	Relative peak intensity of $\epsilon$ -Methylene proton (2H/CL unit)	Relative peak intensity of Methylene proton (4H/G unit)
$\frac{100.0}{2}$	$\frac{22.4}{2}$	$\frac{29.0}{4}$
50.0	11.2	7.25

ดังนั้นอัตราส่วน โมลเปอร์เซ็นต์ของเทอร์พอลิเมอร์เป็นดังต่อไปนี้

$$\text{LL : CL : G} = 50.0 : 11.2 : 7.25$$

$$73 : 16 : 11 \text{ mol \%}$$

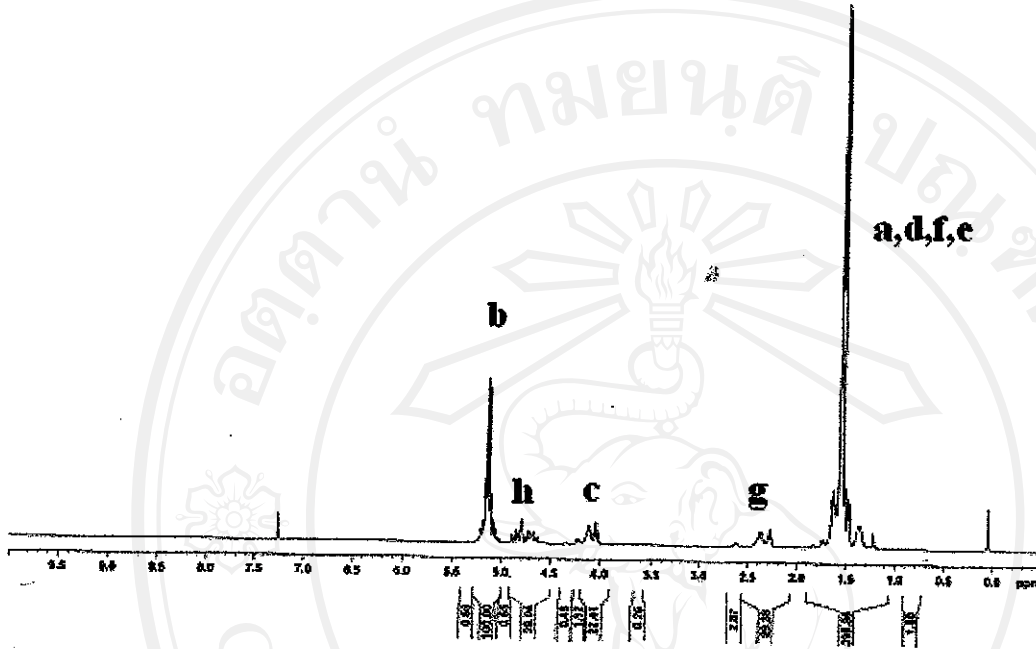
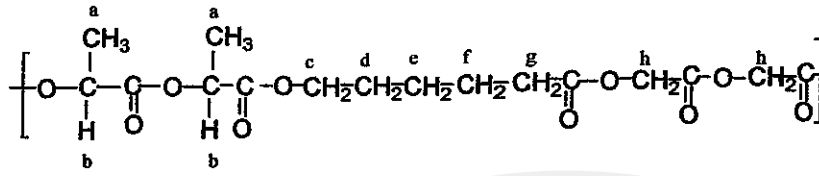
อัตราส่วน โมลของมอนอเมอร์เริ่มต้นและสุดท้ายของโคพอลิเมอร์มีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนในกรณีของเทอร์พอลิเมอร์นั้น LL และ G มีมากกว่า ในขณะที่ CL มีน้อยกว่าอัตราส่วนโมลเริ่มต้น ซึ่งอาจเป็นเพราะความว่องไวของการเข้าทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่ง LL มีความว่องไวมากกว่า CL [ 50-52]



รูป 3.13 สเปกตรัม 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ของ P(LL-co-CL)

ตาราง 3.5 ตำแหน่งโปรตอนที่ทำให้เกิดในสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ P(LL-co-CL)

ตำแหน่งโปรตอน	Chemical Shift Range, $\delta$ (ppm)	Relative peak intensity
b	5.4-5.0	100.0
c	4.2-3.9	32.6
g	2.5-2.2	34.2
a, d, f, e	1.8-1.2	415.4



รูป 3.14 สเปกตรัม 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ของ P(LL-co-CL-G)

ตาราง 3.6 ตำแหน่งโปรตอนที่ให้พิกในสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ P(LL-co-CL-G)

ตำแหน่งโปรตอน	Chemical Shift Range, $\delta$ (ppm)	Relative peak intensity
b	5.4-5.0	100.0
h	5.0-4.5	29.0
c	4.2-3.9	22.4
g	2.5-2.2	29.4
a, d, f, e	1.8-1.2	396.4

เนื่องจากอะตอมคาร์บอนในหมู่คาร์บอนิล มีความไวต่อสภาพแวดล้อมในพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงถูกใช้เป็นข้อมูลกำหนดลำดับของมอนอเมอร์ใน P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ดังรูป 3.15-3.16 แสดงตำแหน่งคาร์บอนในหมู่คาร์บอนิล c, i และ k สำหรับมอนอเมอร์ทั้งสามมีค่า chemical shift อยู่ระหว่าง 165-175 ppm เพื่อให้เห็นชัดเจนยิ่งขึ้น รูป 3.17-3.18 เป็นภาพขยายในบริเวณนี้

จากการเปรียบเทียบตำแหน่งสเปกตรัมในรูป 3.17-3.18 กับข้อมูลตำแหน่งสเปกตรัมจากผลงานของ E. Pamula, et al [53-58] จะสามารถกำหนดพีคหลักที่เกิดได้ เช่น พีคที่ 173.5 ppm กำหนดเป็นพีคจาก CL ที่ต่อกับ CL เท่านั้น (CCC) พีคที่ 169.6 ppm กำหนดเป็นพีคจาก LL ที่ต่อกับ LL เท่านั้น (LLL) และ พีคที่ 166.5 ppm กำหนดเป็นจาก G ที่ต่อกับ G เท่านั้น (GGG) สำหรับพีคอื่นๆ ซึ่งที่เกิดเป็นพีคย่อยระหว่างพีคหลักเหล่านี้เป็นผลมาจากสภาพแวดล้อมของคาร์บอนในมอนอเมอร์ทั้งสามที่เปลี่ยนไป ยกตัวอย่างเช่น ตำแหน่งพีคที่ 170-170.30 ppm เป็นพีคที่เกิดจากคาร์บอนในหมู่คาร์บอนิลของ LL แต่มี CL เป็นสภาพแวดล้อม (ตัวใกล้เคียง) ซึ่งกำหนดเป็น LLC หรือ CLL ในกรณีพีคอื่นๆ ก็สามารถกำหนดโดยใช้หลักการเดียวกันนี้ ตาราง 3.9-3.10 แสดงการกำหนดตำแหน่งพีคสำหรับของมอนอเมอร์ที่มีสิ่งแวดล้อมต่างกัน[53-58] และพื้นที่ใต้พีคยังสามารถบอกถึงปริมาณมอนอเมอร์ในสภาพแวดล้อมนั้นๆ และสามารถใช้คำนวณความยาวลำดับต่อเนื่อง หรือความยาวของบล็อก LL, CL และ G โดยเฉลี่ยจากสมการตั้งข้างล่าง [59] และผลการคำนวณแสดงในตาราง 3.11

$$I_{LL} = \frac{1}{2} \times \frac{LLL + LLX + XLL + XLX}{XLX + \frac{1}{2}(LLX + XLL)} ; X = G \text{ and } C$$

$$I_{CL} = \frac{CCC + CCY + YCC + YCY}{YCY + \frac{1}{2}(CCY + YCC)} ; Y = L \text{ and } G$$

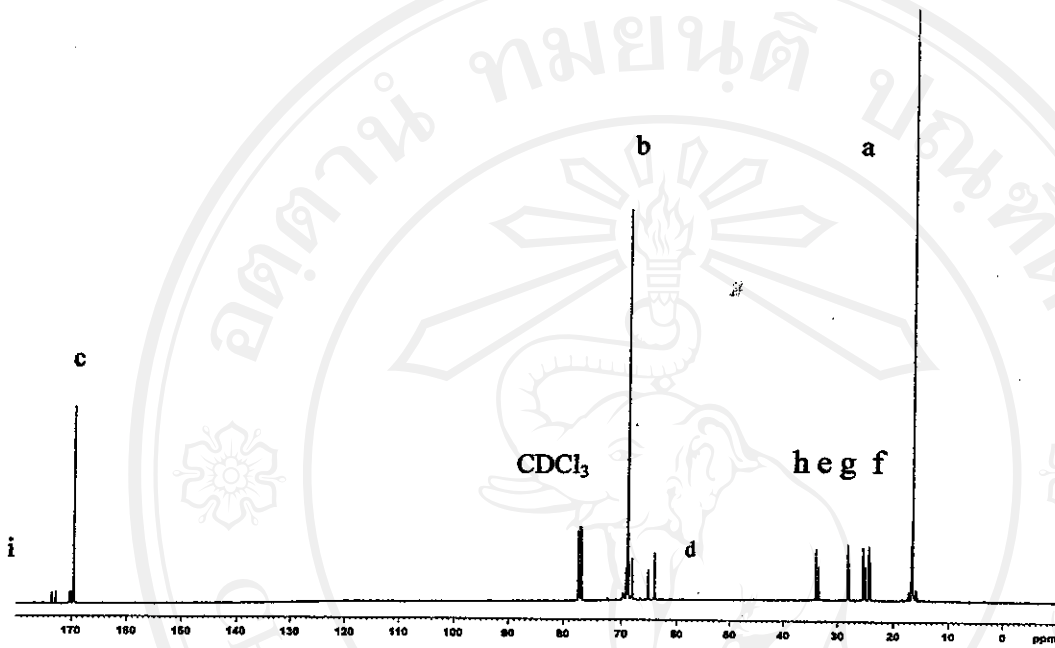
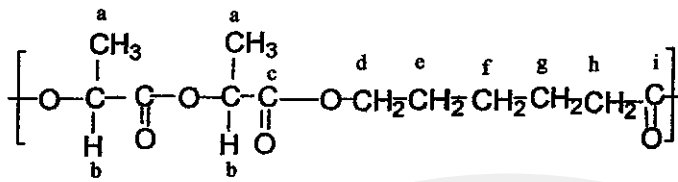
$$I_{GG} = \frac{1}{2} \times \frac{GGG + GGZ + ZGG + ZGZ}{ZGZ + \frac{1}{2}(GGZ + ZGG)} ; Z = L \text{ and } C$$



ผลการคำนวณความยาวลำดับต่อเนื่องเฉลี่ยของมอนอเมอร์ ดังแสดงในตาราง 3.11 สามารถสรุปได้ว่า P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ที่สังเคราะห์ได้เป็นแบบสุ่ม โดยเฉพาะ โคลิโพลิเมอร์ เพราะ  $LL : CL \approx 6 : 2$  ซึ่งสอดคล้องกับ  $75 : 25$  แต่สำหรับเทอร์พอลิเมอร์และ  $LL : CL : G \approx 4 : 1 : 1$  แสดงว่ามีลักษณะแบบสุ่มแต่ไม่สมบูรณ์อาจเกิดจากความว่องไวของปฏิกิริยาที่แตกต่างกันของมอนอเมอร์ดังที่กล่าวแล้ว จากข้อมูลดังกล่าวยังพบอีกว่า พอลิเมอร์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นนี้ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (ไม่พบ การเชื่อมต่อแบบ CLC)



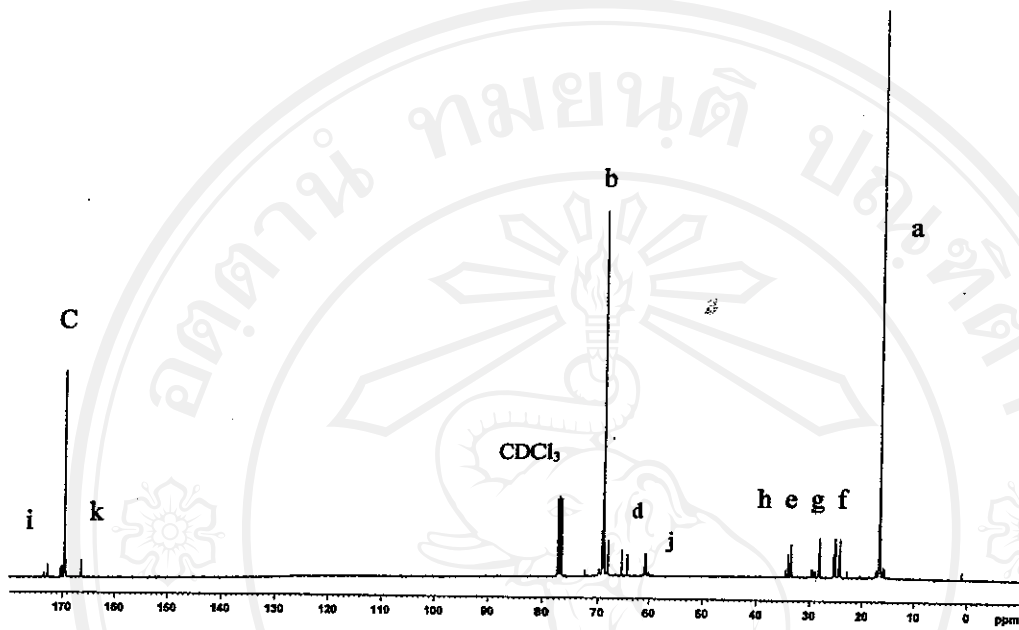
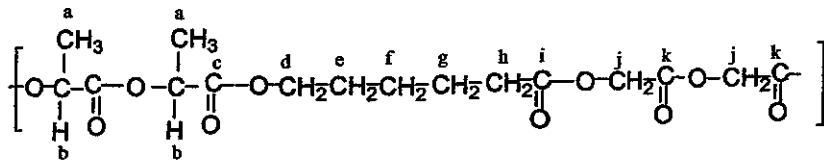
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูป 3.15 สเปกตรัม 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR ของ P(LL-co-CL)

ตาราง 3.7 ตำแหน่งพีคในสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$ -NMR ของ P(LL-co-CL)

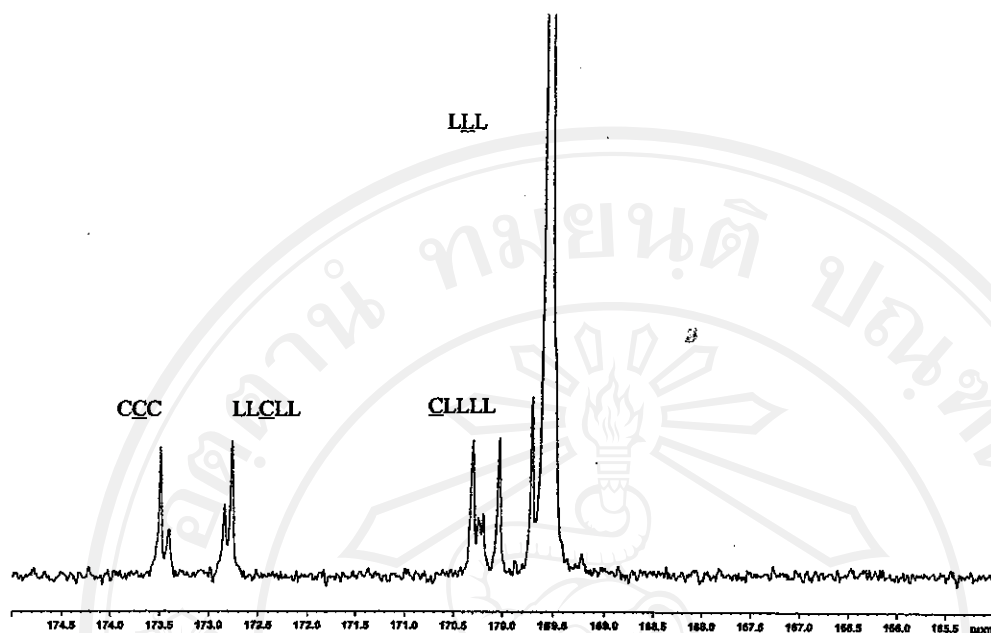
ตำแหน่งของคาร์บอน	Chemical Shift, $\delta$ (ppm)
i	172.73
c	169.55
b	68.96
d	65.40
h	33.56
e	28.09
g	25.13
f	24.24
a	16.59
$\text{CDCl}_3$	77.32-76.68



รูป 3.16 สเปกตรัม 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR ของ P(LL-co-CL-co-G)

ตาราง 3.8 ตำแหน่งพิกในสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$ -NMR ของ P(LL-co-CL-co-G)

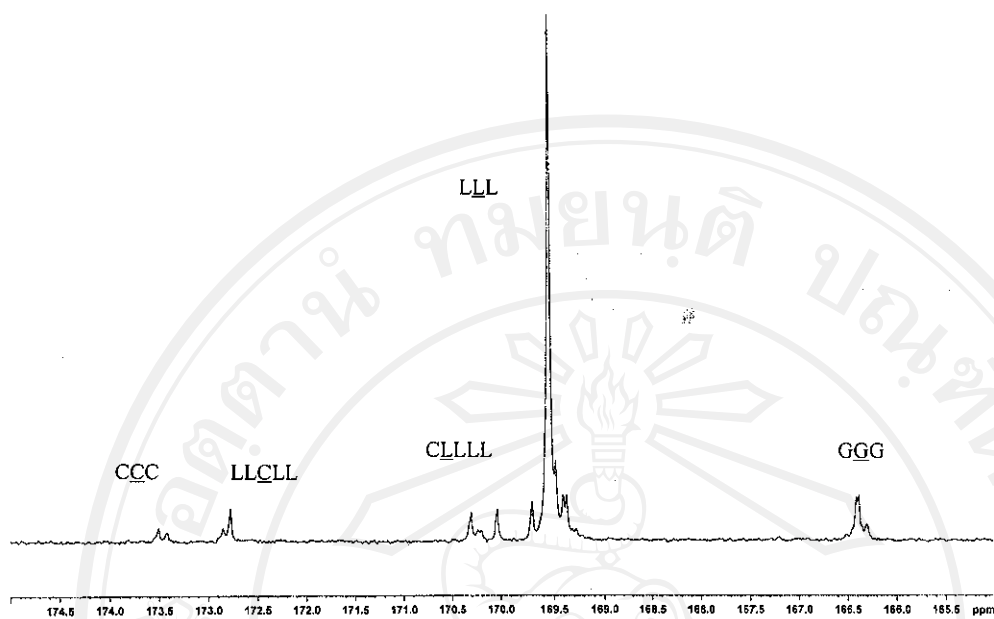
ตำแหน่งของคาร์บอน	Chemical Shift, $\delta$ (ppm)
i	172.77
c	169.37
k	166.38
b	68.78
d	65.24
j	60.60
h	33.40
e	28.08
g	25.12
f	24.23
a	16.50
$\text{CDCl}_3$	77.32-76.68



รูป 3.17 สเปกตรัม 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL)

ตาราง 3.9 ตำแหน่งพีคในสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$ -NMR ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL)

ตำแหน่งคาร์บอน	Sequence	Chemical Shift, $\delta$ (ppm)	Relative peak intensity
1	CCC	173.49	4.97
2	LLCC	173.40	2.38
3	LCC+CCLL	172.85	4.05
4	LLCLL	172.77	6.43
5	LLLLC+CLLLC	170.30	7.49
6	CLLC	170.25	5.85
7	CLLLL	170.03	7.45
8	LLLLC	169.70	7.65
9	LLL	169.55	100



รูป 3.18 สเปกตรัม 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL-co-G)

ตาราง 3.10 ตำแหน่งพีคในสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$ -NMR ที่ขยายเพื่อแสดงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลของ P(LL-co-CL-co-G)

ตำแหน่งคาร์บอน	Sequence	Chemical Shift, $\delta$ (ppm)	Relative peak intensity
1	CCC	173.51	4.13
2	LLCC	173.40	3.36
3	LCC+CCLL	172.85	4.56
4	LLCLL	172.77	7.50
5	LLLLC+CLLLC	170.30	9.48
6	CLLC	170.25	6.69
7	CLLLL	170.03	10
8	LLLLC	169.70	9.80
9	LLL	169.48	159.94
10	LLL $\underline{\text{L}}$ G	169.40	30.41
11	GGG	166.38	22.29

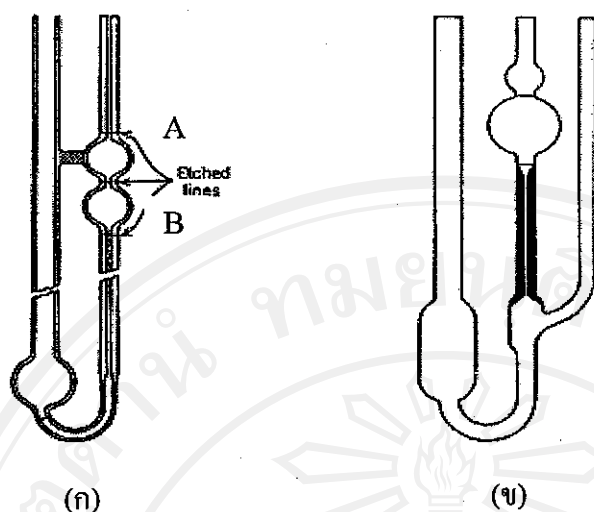
ตาราง 3.11 ความยาวลำดับต่อเนื่องเฉลี่ยของมอนอเมอร์ใน โคลและเทอร์พอลิเมอร์

Polymer Cold	Sequence Length		
	$l_{LL}$	$l_c$	$L_{GG}$
P(LL-co-CL)	6.18(=6)	1.85(=2)	-
P(LL-co-CL-co-G)	4.00(=4)	1.26(=1)	0.85(=1)

### 3.5.3 การหาความหนืดของสารละลายเจือจาง (Dilute Solution Viscometry)

ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์มีความสัมพันธ์กับขนาดโมเลกุล และสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุล โดยเกี่ยวข้องกับการวัดปริมาตรหรือการหาความสามารถของพอลิเมอร์ในการเพิ่มความหนืดของตัวทำละลายที่อุณหภูมิอุณหภูมิต่างๆ โดยให้ข้อมูลที่มีความสัมพันธ์กับขนาดของพอลิเมอร์ในสารละลาย ซึ่งมีผลมาจาก รูปทรงสายโซ่ รูปร่างโมเลกุล ดัชนีพอลิเมอร์ไรเซชันและอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลาย [42,49] ในสารละลายเจือจางของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นแบบ random coils ซึ่งเป็นอิสระต่อกัน เนื่องจากถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายอย่างสมบูรณ์และเกิดแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย ทำให้โมเลกุลที่ค่อนข้างใหญ่และมีรูปร่างไม่แน่นอน จัดตัวเป็น colloidal dispersions ที่มีการกระจายตัวของโมเลกุลในทางที่การหน่วงไหลของของเหลว ทำให้เกิดแรงเฉือน (shearing force) หรือความหนืดในของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวทำละลายบริสุทธิ์ [60-61] โดยความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของตัวทำละลาย ชนิดของพอลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ความเข้มข้นของสารละลายและอุณหภูมิ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความหนืดขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล เทคนิคนี้จึงสามารถใช้หาน้ำหนักโมเลกุลได้ซึ่งมีข้อดีคือ ทำง่าย รวดเร็วและไม่แพง แต่มีข้อเสียคือ น้ำหนักโมเลกุลที่ได้มีค่าโดยประมาณเท่านั้น [41-42]

เครื่องมือที่วัดค่าความหนืดของสารละลาย เรียกว่า “วิสโคมิเตอร์” ซึ่งมีอยู่หลายชนิดด้วยกัน แต่ที่นิยมมากที่สุดคือ ออสท์วาลด์ (Ostwald viscometer) และ ยูเบโลฮด์ (Ubbelohde viscometer) [13] ซึ่งมีลักษณะดังรูป 3.20



รูป 3.19 อุปกรณ์วัดความหนืด (viscometer) (ก) Ostwald และ (ข) Ubbelohde

วิสโคมิเตอร์ทั้งสองมีหลักการที่คล้ายคลึงกัน คือทำการวัดเวลาในการไหลของตัวทำละลาย ( $\eta_0$ ) และสารละลายพอลิเมอร์ (t) จากระดับ A ถึง B แต่จะแตกต่างกันตรงที่ ปริมาตรของของเหลวที่ใช้ในออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ จะใช้ปริมาตรเท่ากันทุกครั้ง ขณะที่ ยูเบโลฮด์ วิสโคมิเตอร์ ไม่จำเป็นต้องเท่ากัน [13-14] ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิสโคมิเตอร์ชนิด ยูเบโลฮด์ สำหรับวัดเวลาในการไหลของตัวทำละลายและสารละลายพอลิเมอร์และนำไปคำนวณหาความหนืด โดยการต่อวิสโคแบบดังกล่าว กับ Schott-Gerate AVs 300 Automatic Viscosity Measuring System โดยวิสโคมิเตอร์จะยึดในแนวตั้งโดยที่ยึด (stand) และแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิให้คงที่  $40 \pm 0.02$  องศาเซลเซียส

เตรียมสารละลายโคและเทอร์พอลิเมอร์ในสารละลาย tetrahydrofluran ความเข้มข้น 0.2-1.0 g/25ml ในขวดวัดปริมาตร 25 ml หลังจากทีสารละลายหมด รินสารละลายทั้ง 25 ml ลงในวิสโคมิเตอร์แล้วนำไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิประมาณ 10 นาที ก่อนวัดอัตราการไหลของสารละลาย เพื่อให้อุณหภูมิของสารละลายเข้าสู่สมดุล โดยทำการวัดอัตราการไหลของสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำไปหาสูง อัตราการไหลที่ได้นำไปคำนวณหาความหนืดชนิดต่างๆ แสดงในตาราง 3.9 ค่า  $[\eta]$  สัมพันธ์กับมวลโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ตามสมการของ Mark-Houwink-Sakurada ดังนี้

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a$$

เมื่อ K และ a คือค่าคงที่ขึ้นกับแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลาย

$\overline{M}_v$  คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย โดยความหนืด ซึ่งกำหนดดังนี้

$$\bar{M}_v = \frac{\left[ \sum_{i=1}^{\alpha} N_i M_i^{1+a} \right]}{\left[ \sum_{i=1}^{\alpha} N_i M_i \right]} \frac{1}{a}$$

เมื่อ  $N_i$  คือ จำนวนพอลิเมอร์โมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ  $M_i$   
 และ  $a$  คือเลขยกกำลังในสมการ Mark-Houwink-Sakurada

ตาราง 3.12 ความหนืดชนิดต่างๆของสารละลายพอลิเมอร์

ความหนืด	ชื่อ IUPAC	สัญลักษณ์
Relative viscosity	Viscosity ratio	$\eta_r = \eta / \eta_0 \approx t / t_0$
Specific viscosity	-	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \approx (t - t_0) / t_0$
Reduced viscosity	Viscosity number	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
Inherent viscosity	Logarithmic viscosity number	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c$
Intrinsic viscosity	Limiting viscosity number	$[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c=0} = [(\ln \eta_r) / c]_{c=0}$

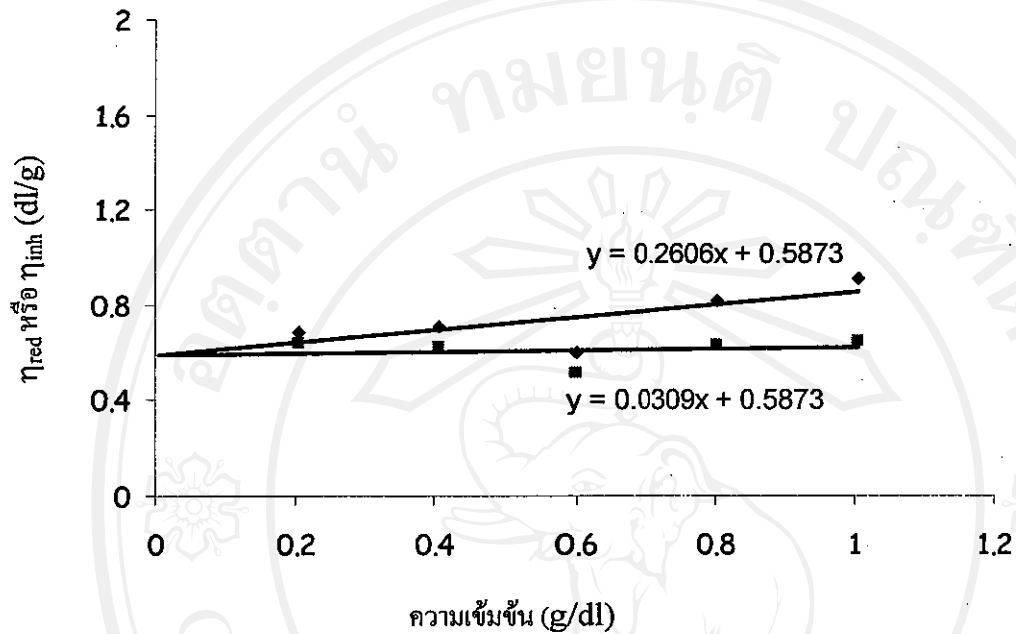
ค่า Intrinsic viscosity  $[\eta]$  ขึ้นกับตัวทำละลายที่ใช้ แต่ไม่แปรผันตามความเข้มข้น เนื่องจากเป็นค่าที่ได้จากการลากเส้นกราฟที่พล็อตระหว่าง  $(\eta_{sp} / c)$  หรือ  $(\ln \eta_r) / c$  กับ  $c$  ไปตัดที่แกนความเข้มข้นเป็นศูนย์ ( $c = 0$ ) ตามความสัมพันธ์ในสมการข้างล่างนี้ เมื่อ  $k'$  และ  $k''$  เป็นค่าคงที่

$$(\eta_{sp} / c) = [\eta] + k' + [\eta]^2 c$$

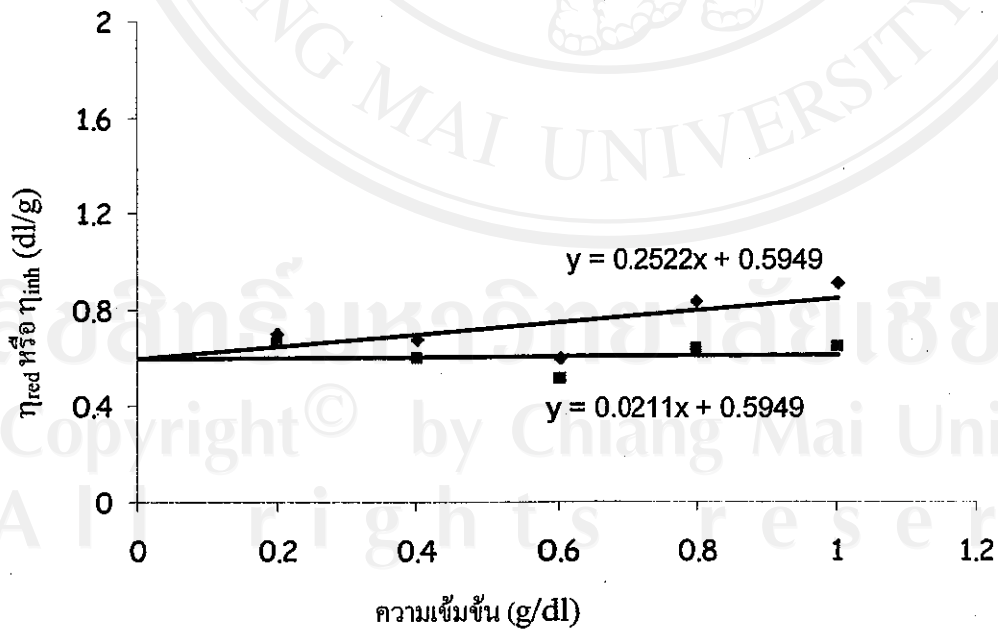
$$(\ln \eta_r / c) = [\eta] + k'' + [\eta]^2 c$$



ผลการวิเคราะห์ค่าความหนืดของสารละลาย P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) แสดงดังในรูป 3.21 และ 3.22 พบว่า  $[\eta]$  ของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) เท่ากับ 0.59 และ 0.59 ตามลำดับ



รูป 3.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\eta_{red}$  หรือ  $\eta_{inh}$  กับความเข้มข้นของสารละลาย P(LL-co-CL) ในตัวทำละลาย tetrahydrofuran ที่อุณหภูมิ 40 °C



รูป 3.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\eta_{red}$  หรือ  $\eta_{inh}$  กับความเข้มข้นของสารละลาย P(LL-co-CL-co-G) ในตัวทำละลาย tetrahydrofuran ที่อุณหภูมิ 40 °C

### 3.5.4 เจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography, GPC)

เจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อศึกษาหน้าหนักโมเลกุลเฉลี่ยและค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ หรืออาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า size exclusion chromatography การวิเคราะห์ทำได้โดยการแยกโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีขนาดแตกต่างกัน การแยกเกิดขึ้นในคอลัมน์โครมาโตกราฟีที่บรรจุเม็ด (bead) ของของแข็งที่มีรูพรุนหรือเจล (gel) โดยทั่วไปมักใช้เม็ดพอลิสไตรีน ที่ผ่านการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล และมีรูพรุน หรือแก้วที่เป็นรูพรุน

ตัวอย่างของสารละลายพอลิเมอร์เจือจางจะถูกไล่ลงไปคอลัมน์ และชะด้วยกระแสของตัวทำละลาย โมเลกุลพอลิเมอร์จะผ่านเม็ดรูพรุนและสามารถแพร่เข้าไปในรู ซึ่งลักษณะการแพร่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์และขนาดของรูพรุน โมเลกุลขนาดต่าง ๆ จะถูกชะออกมาจากคอลัมน์ตามลำดับของขนาด โมเลกุลขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนได้จะผ่านคอลัมน์ออกมาก่อนเป็นอันดับแรก ส่วนโมเลกุลขนาดเล็กจะติดอยู่ในรูพรุนของเจลและใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นานกว่าและถูกชะออกมาภายหลัง [42]

GPC ถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางและใช้ได้กับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำไปจนถึงน้ำหนักโมเลกุลสูง สามารถใช้ได้กับตัวทำละลายและพอลิเมอร์หลายชนิด ขึ้นกับการเลือกชนิดของเจลที่ใช้ ในการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ที่สังเคราะห์ได้ ทำโดยใช้เครื่อง เจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี Waters รุ่น R-2414 โดยใช้ตัวทำละลาย tetrahydrofluran ที่อุณหภูมิ 40 °C และใช้คอลัมน์มาตรฐานพอลิสไตรีน ผลการวิเคราะห์ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) แสดงในรูปของโครมาโตแกรม GPC ดังรูป 3.23 และ 3.24 และสรุปผลในตาราง 3.13

Biomedical Polymers Technology Unit  
GPC Characterization

Filename : 398  
Identification : RLC 25/01/07  
Run Date : Mar 08, 2007  
Operator : Bulsakom

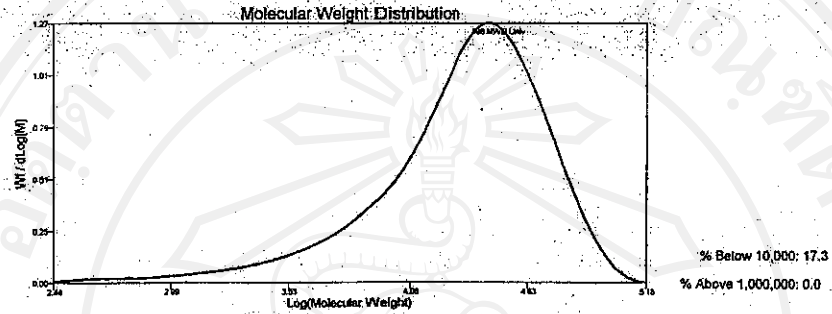
TriSEC Version 3.00  
Fri Mar 09 2007  
10:26:22

**Run Conditions**

Solvent : THF  
Columns : Styragel HR 4E THF  
Inj. Vol. : 100.0 uL  
Concentration : 4.820 mg/mL  
Flowrate : 1.000 mL/min  
System : Biomed Polymer  
Calibration method : 260906

**Universal Calibration Summary Report**

Mn: 10,760	IVn: 0.3673 dL/g	Rgn: 5.29 nm	Mark-Houwink a: 0.561
Mw: 28,400	IVw: 0.5103 dL/g	Rgw: 7.39 nm	log k: -2.764
Mz: 43,100	IVz: 0.6157 dL/g	Rgz: 8.94 nm	
Mv: 25,210	Pd: 2.64		
Mp: 27,880			



รูป 3.22 โครมาโทแกรม GPC ของ P(LL-co-CL)

Biomedical Polymers Technology Unit  
GPC Characterization

Filename : 395  
Identification : RLCG 23/01/07  
Run Date : Mar 08, 2007  
Operator : Bulsakom

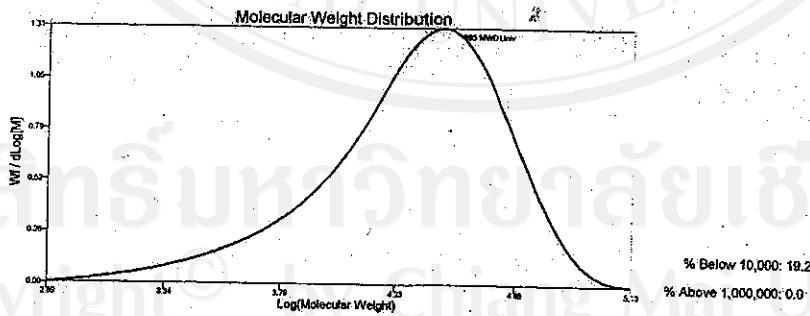
TriSEC Version 3.00  
Fri Mar 09 2007  
10:23:08

**Run Conditions**

Solvent : THF  
Columns : Styragel HR 4E THF  
Inj. Vol. : 100.0 uL  
Concentration : 5.000 mg/mL  
Flowrate : 1.000 mL/min  
System : Biomed Polymer  
Calibration method : 260906

**Universal Calibration Summary Report**

Mn: 12,670	IVn: 0.3113 dL/g	Rgn: 5.10 nm	Mark-Houwink a: 0.600
Mw: 24,850	IVw: 0.4080 dL/g	Rgw: 6.59 nm	log k: -3.003
Mz: 36,880	IVz: 0.4915 dL/g	Rgz: 7.88 nm	
Mv: 22,560	Pd: 1.96		
Mp: 25,140			



รูป 3.23 โครมาโทแกรม GPC ของ P(LL-co-CL-co-G)

ตาราง 3.13 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและค่าการกระจายของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) จากโครมาโทแกรม GPC

Polymer code	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	Polydispersity $\bar{M}_w / \bar{M}_n$
P(LL-co-CL)	10760	28400	2.64
P(LL-co-CL-co-G)	12670	24850	1.96

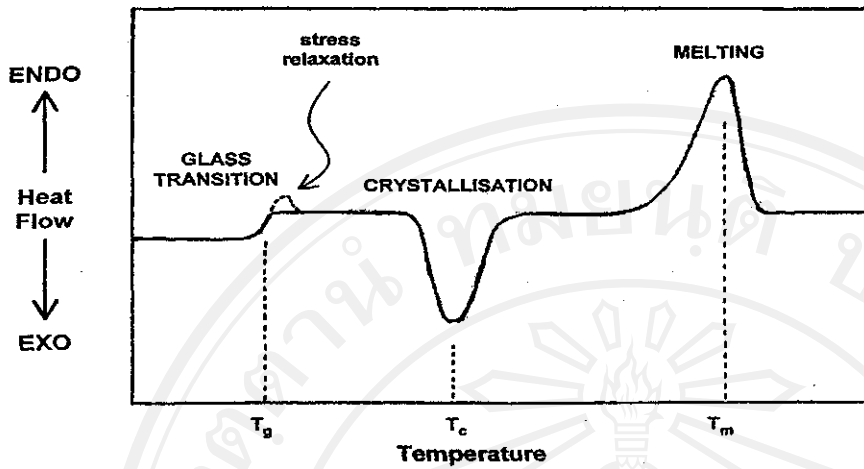
### 3.5.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ (Thermal Analyses)

สมบัติทางความร้อนของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ศึกษาโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี และ เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรี ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 3.5.5.1 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี

##### (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

DSC เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transitions) ของพอลิเมอร์ เมื่อให้ความร้อนแก่สาร ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยวัดความแตกต่างของพลังงานที่ให้แก่สารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานหรือวัสดุเฉื่อยอ้างอิง (inert reference material) [1,15-16] ดังนั้น DSC จึงเป็นการวัดพลังงานความร้อนที่ให้เข้าไป หรือปล่อยพลังงานออกมาจากสารตัวอย่าง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารที่อุณหภูมิต่างๆ โดยแสดงผลในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่สารดูดเข้าไปหรือคายออกมาจากสารตัวอย่างกับอุณหภูมิ เรียกว่า เทอร์โมแกรม ดังแสดงในรูป 3.24 ในรูปนี้แสดงอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของพอลิเมอร์ เช่น อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature :  $T_g$ ) อุณหภูมิของการเกิดผลึก (crystalline temperature :  $T_c$ ) และอุณหภูมิการหลอมตัว (melting temperature :  $T_m$ ) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ขึ้นอยู่กับความเป็นอสัณฐาน ความเป็นผลึก และประวัติทางความร้อน (thermal history) ของพอลิเมอร์ที่ใช้ศึกษา



รูป 3.24 เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ทั่วไปที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC

ผลจากการศึกษาทำให้ทราบถึงลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ เช่น อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ ซึ่งหาได้จากกราฟโดยตรง ความบริสุทธิ์ของสาร หาได้จากการพล็อตจากสมการ Van' t Hoff (ดูภาคผนวก) และปริมาณผลึก ซึ่งสามารถคำนวณหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m, 100\%}} \times 100 \%$$

เมื่อ  $\Delta H_m$  คือ ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกที่มีอยู่ในตัวอย่างนั้นๆ ซึ่งคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของการหลอมเหลว (melting peak) ที่ได้จากเทอร์โมแกรม DSC ดังในรูป 3.24

$\Delta H_{m, 100\%}$  คือ ปริมาณความร้อนที่ใช้หลอมผลึกในพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่มีความเป็นผลึก 100 %

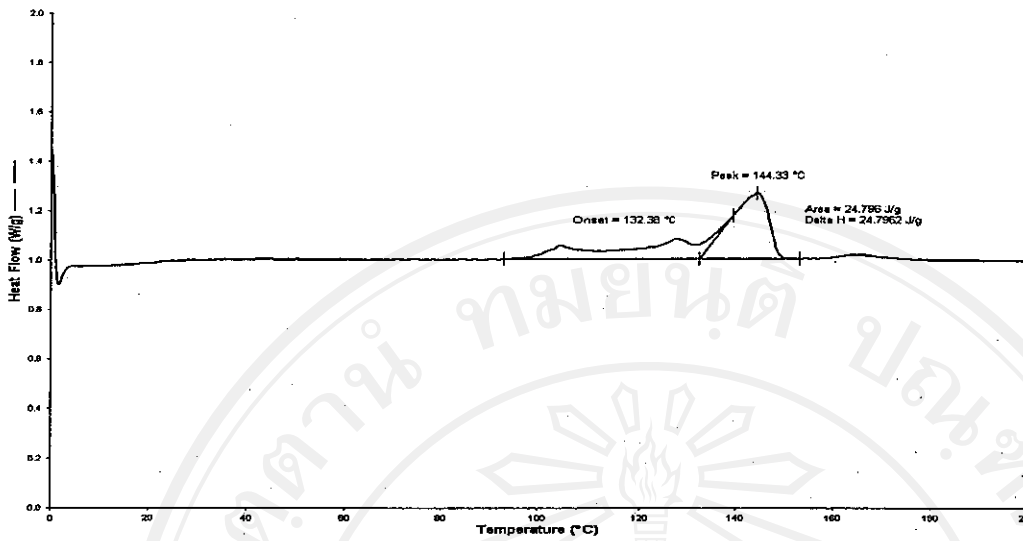
แต่ปริมาณ  $\Delta H_{m, 100\%}$  จะหาได้ก็ต่อเมื่อเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถตกผลึกได้สมบูรณ์เท่านั้น ซึ่งไม่ใช่กรณีทั่วไปของพอลิเมอร์ วิธีการนี้จึงต้องใช้ร่วมกับข้อมูลจากเทคนิคอื่น เช่น XRD ซึ่งไม่บอกกล่าวในที่นี้ แต่ในงานวิจัยนี้จะใช้ข้อมูล  $\Delta H_m$  บ่งชี้ปริมาณผลึกสัมพัทธ์ในพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่ใช้ศึกษาเท่านั้น กล่าวคือ สำหรับพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน เมื่อพบว่ามี  $\Delta H_m$  สูงกว่า หมายถึงมีปริมาณผลึกมากกว่า ทั้งนี้เพราะต้องการความร้อนในปริมาณที่สูงกว่าในการหลอมผลึกที่มีอยู่ แต่อย่างไรก็ตาม ในบางกรณีผลึกสามารถเกิดขึ้นได้ระหว่างการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ที่อุณหภูมิเหมาะสม เช่น  $T_c$  โดยคายความร้อน

ร้อนในการเกิดผลึก ( $\Delta H_c$ ) ซึ่งปรากฏเป็นพื้นที่บนกราฟของการเกิดผลึก (crystallization) ดังแสดงในรูป 3.24 ในกรณีนี้ ปริมาณผลึกที่มีอยู่ก่อนในสารพอลิเมอร์ตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากผลต่างระหว่างความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกทั้งหมดที่  $T_m$  กับความร้อนที่ใช้ในการเกิดผลึกที่  $T_c$  นั่นคือ ปริมาณผลึกที่มีอยู่ก่อนเท่ากับ  $\Delta H_m - \Delta H_c$  และปริมาณนี้เป็นประโยชน์ในการเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ตัวอย่างที่มีสมบัติต่างกัน [1-8]

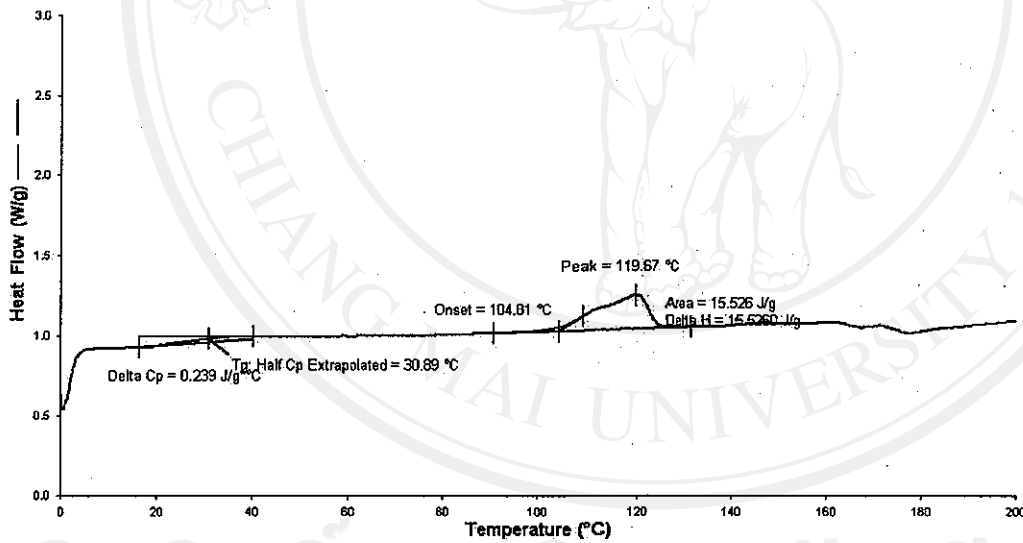
ในงานวิจัยใช้เครื่อง Perkin-Elmer DSC 7 สำหรับวิเคราะห์ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) การเตรียมสารตัวอย่างทำได้โดย นำสารมาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ จนสามารถบรรจุลงในถาดอะลูมิเนียม แล้วนำไปชั่งน้ำหนักปริมาณ 3-5 mg จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยสภาวะดังนี้

Start temperature	0 °C
Final temperature	200 °C
Scanning rate	10 °C/min
Baseline status	yes
Load temperature	20 °C
N <sub>2</sub> (High purity) flow rate	20 ml/min

รูป 3.25-3.26 แสดงเทอร์โมแกรม DSC ของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ตามลำดับ



รูป 3.25 เทอร์โมแกรม DSC ของ P(LL-co-CL)



รูป 3.26 เทอร์โมแกรม DSC ของ P(LL-co-CL-co-G)

จากเทอร์โมแกรม DSC ของ P(LL-co-CL) ไม่แสดงค่า  $T_g$  แต่พบว่ามีค่า  $T_m$  ที่อุณหภูมิ 144 °C,  $\Delta H_m = 24.8 \text{ J/g}$  ส่วนเทอร์โมแกรมของ P(LL-co-CL-co-G) แสดงค่า  $T_g$  ที่อุณหภูมิ 31 °C  $T_m$  ที่อุณหภูมิ 120 °C,  $\Delta H_m = 15.5 \text{ J/g}$  และไม่พบ  $T_c$  ในทั้งสองกรณี จากการเปรียบเทียบค่า  $\Delta H_m$  พบว่า P(LL-co-CL) มีปริมาณผลึกมากกว่า ทั้งนี้ผลึกที่เกิดขึ้นในทั้งสองกรณีเป็นผลึก  $\alpha$ -form ของ PLL [28]

### 3.5.5.2 เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TG)

เทอร์โมกราวิเมตรีเป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการชั่งน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermobalance) ในระหว่างการวิเคราะห์ เมื่ออุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ไต่ลงไปในพอลิเมอร์อีกด้วย

โดยทั่วไปเทคนิคนี้แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

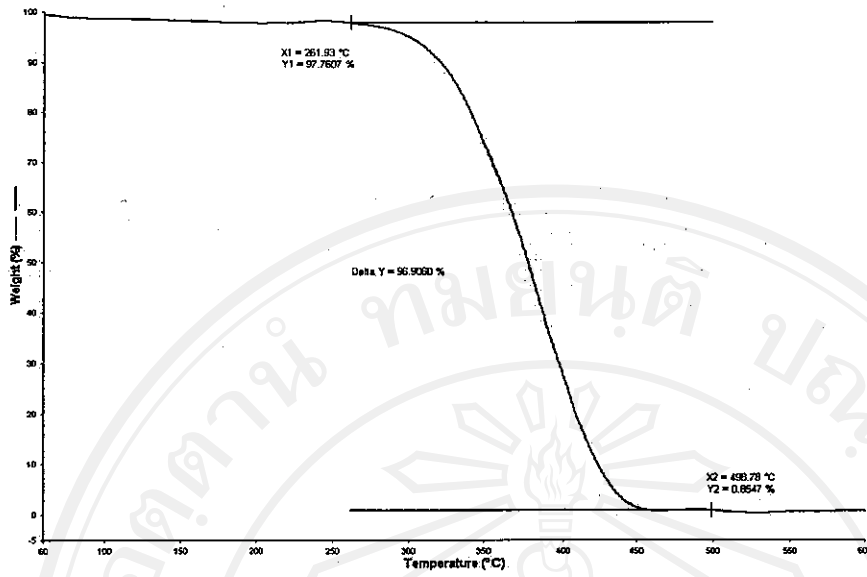
(1) Isothermal thermogravimetry เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสารตัวอย่างเทียบกับเวลาที่เพิ่มขึ้น โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่

(2) Non - isothermal thermogravimetry หรือ Dynamic thermogravimetry เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสารตัวอย่างเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ [64-65]

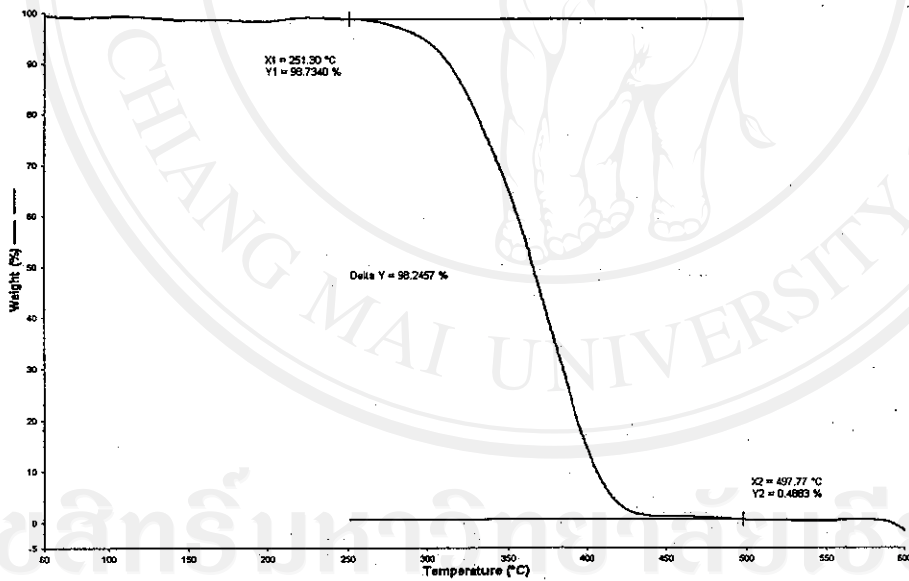
ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Perkin-Elmer TGA 7 ในการศึกษาความเสถียรต่อความร้อนของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) โดยวิธี non-isothermal thermogravimetry ซึ่งตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของพอลิเมอร์เทียบกับอุณหภูมิ โดยกำหนดสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างดังนี้

Start temperature	50 °C
Final temperature	600 °C
Scanning rate	20 °C/min
Baseline status	yes
Load temperature	50 °C
N <sub>2</sub> (High purity) flow rate	20 ml/min



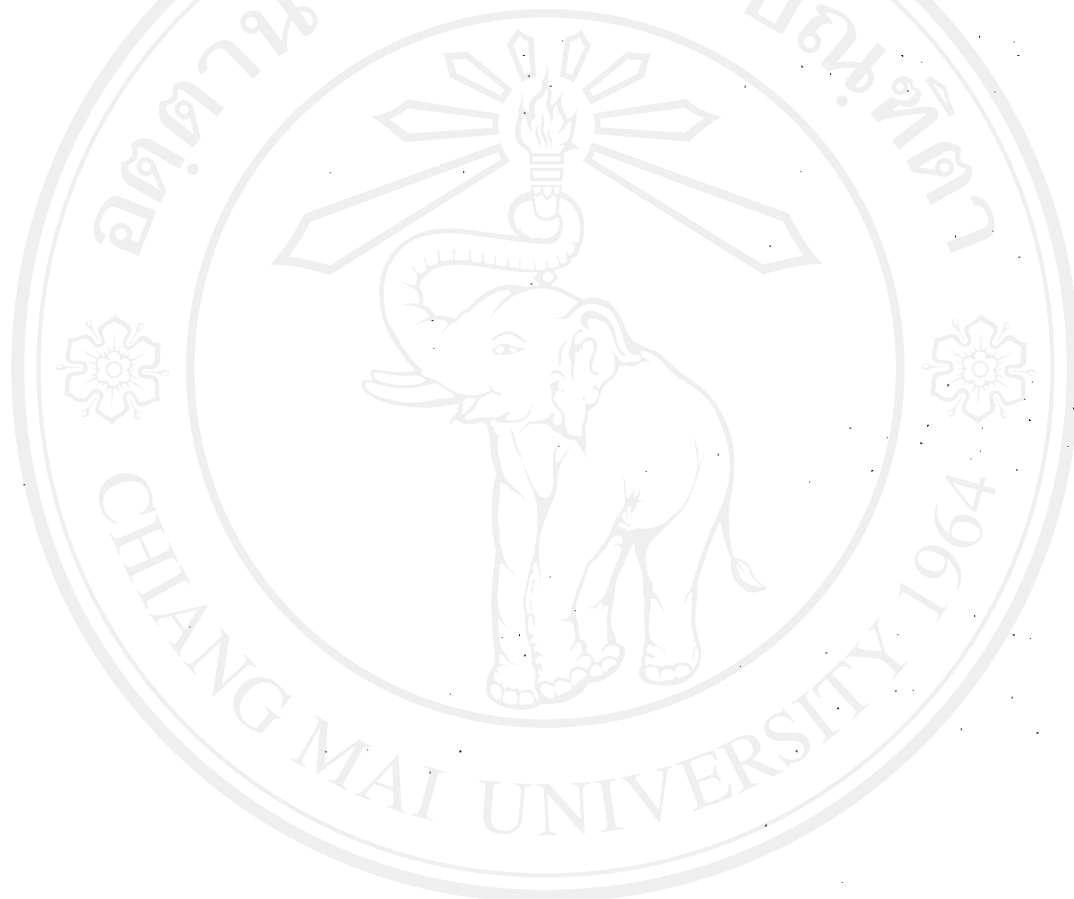


รูป 3.27 เทอร์โมแกรม TGA ของ P(LL-co-CL)



รูป 3.28 เทอร์โมแกรม TGA ของ P(LL-co-CL-co-G)

รูป 3.27-3.28 แสดงเทอร์โมแกรม TGA ของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ตามลำดับ จากเทอร์โมแกรม TGA พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) จะเริ่มต้นที่ประมาณ 262 และ 251 °C ตามลำดับ การสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์เป็นแบบขั้นตอนเดียว อุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัว ( $T_d$ ) ที่พบนี้และอุณหภูมิการหลอม ( $T_m$ ) ที่ได้จากเทอร์โมแกรม DSC ยังเป็นประโยชน์อย่างมากในการกำหนดอุณหภูมิในการหลอมเหลวพอลิเมอร์เพื่อการปั้นหลอม รายละเอียดของกระบวนการปั้นหลอมจะกล่าวต่อไปในบทที่ 4



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved