



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และสมบัติของพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้จากกรดซิตริกเพื่อ  
อุตสาหกรรมเคมีเพื่อสิ่งแวดล้อม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทรัตน์ พุกษาพิทักษ์

ได้รับงบประมาณสนับสนุนจากสำนักงานสภานโยบายการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์  
วิจัยและนวัตกรรมแห่งชาติ โดยมหาวิทยาลัยทักษิณ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2565

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และสมบัติของพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้จากกรดซิตริกเพื่ออุตสาหกรรมเคมีเพื่อ  
สิ่งแวดล้อม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทรัตน์ พุกษาพิทักษ์

ได้รับงบประมาณสนับสนุนจากสำนักงานสภานโยบายการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและ  
นวัตกรรมแห่งชาติ โดยมหาวิทยาลัยทักษิณ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2565



## คำรับรองคุณภาพ

รายงานวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์และสมบัติของพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้จากกรดซิตริกเพื่อ  
อุตสาหกรรมเคมีเพื่อสิ่งแวดล้อม

ผู้วิจัย ผศ.ดร.นันทรัตน์ พฤษชาพิทักษ์

สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยทักษิณ ขอรับรองว่ารายงานวิจัยฉบับนี้ได้ผ่านการประเมิน  
จากผู้ทรงคุณวุฒิเรียบร้อยแล้ว และผลการประเมินคุณภาพงานวิจัยอยู่ระดับพอใช้

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมิคร แก้วสุกแสง)

รักษาการแทนผู้อำนวยการสถาบันวิจัยและพัฒนา

รองอธิการบดีฝ่ายวิจัยและนวัตกรรม

วันที่ 7 เมษายน 2566

## สารบัญ

บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	9
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	12
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	22

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	มอนอเมอร์ชนิดกรดและไดออลทั่วไปในการสังเคราะห์พอลิอัลคิลีนไดคาร์บอกซิเลทพอลิเอสเทอร์	6
2	ตัวอย่างปฏิกิริยา condensation polymerization ของการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์	6
3	ตัวอย่างพอลิอัลคิลีนไดคาร์บอกซิเลทพอลิเอสเทอร์ที่มีอยู่ทางการค้า	7
4	แผนภาพการสังเคราะห์ PBS ด้วยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบทรานเอสเทอริฟิเคชัน	8
5	การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบทรานเอสเทอริฟิเคชัน	9
6	การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	10
7	การสังเคราะห์ PBS ภายใต้สภาวะ microwave irradiation	11
8	แผนผังสรุปการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์	12
9	กลไกการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยกรดซिटริกและ 1,4-บิวเทนไดออล	15
10	ตัวอย่างอัตราส่วนกรดซिटริกต่อ 1,4-บิวเทนไดออล ที่อัตราส่วน 1:1.5 โดยใช้อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 40 ชั่วโมง	16
11	FTIR สเปกตรัมของกรดซिटริกและ 1,4-บิวเทนไดออลและพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้	17
12	FTIR สเปกตรัมที่ wavenumber 2000-1500 cm <sup>-1</sup> ของการพันธะเอสเทอร์จากปฏิกิริยาระหว่างกรดซिटริกและ 1,4 บิวเทนไดออล ที่อัตราส่วน 1:1.5 ที่อุณหภูมิ 120°C	17
13	TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้	19
14	DSC เทอร์โมแกรมของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้	20

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	เปรียบเทียบสมบัติของ PBS โพลีโอเลฟินทางการค้า	6
2	ตัวอย่างการสลายตัวของฟิล์มที่ผลิตจากพลาสติกชีวภาพโดย Microorganisms	6

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์และสมบัติของพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้จากกรดซิตริกกับ 1,4- บิวเทนไดออล ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นเชิงปริมาตรที่อุณหภูมิตั้งแต่ 100-140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่ากรดซิตริกสามารถใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์อีลาสโตเมอร์พอลิเอสเทอร์ร่วมกับ 1,4 -บิวเทนไดออลได้ และระหว่างปฏิกิริยาจะได้โมเลกุลของน้ำเป็นผลพลอยได้ร่วมด้วย การเชื่อมขวางของอีลาสโตเมอร์พอลิเอสเทอร์ถูกควบคุมโดยอุณหภูมิ ระยะเวลาการสังเคราะห์ และอัตราส่วนระหว่างกรดซิตริกและ 1,4 -บิวเทนไดออล โดยที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ระยะเวลา มากกว่า 28 ชั่วโมง และอัตราส่วนกรดซิตริกและ 1,4 -บิวเทนไดออล เท่ากับ 1:2 % พอลิเมอร์จะมีการเชื่อมขวางได้ดีกว่าสภาวะอื่น ๆ สมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเทอร์แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นอีลาสโตเมอร์ที่มีการบวมและการย่อยสลายได้ซึ่งเหมาะกับการนำพอลิเอสเทอร์นี้ไปประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์

**คำสำคัญ:** กรดซิตริก 1,4-บิวเทนไดออล พอลิเอสเทอร์ อีลาสโตเมอร์

## Abstract

This research is the synthesis and characterization of biodegradable polyesters from citric acid and 1,4- butanediol by condensation polymerization at temperatures ranging from 100-140 °C for 48 hours. The results showed that citric acid can be used as a monomer in the synthesis of elastomeric polymers with 1, 4 – butanediol. While, water molecules are also obtained as by-products. The result show that, the crosslinking of elastomeric polyesters is controlled by reaction temperature, reaction time and the ratio between citric acid and 1,4 – butanediol. The polyester has better crosslinking when reaction time more than reaction time 28 hours at 140 °C. The thermal properties of polyesters show that the synthesized polymer is elastomeric. The swelling and biodegradable of polyester are suitable for biomedical applications.

**Keyword:** Citric acid, 1,4 butanediol, polyester, elastomer



## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี ด้วยความร่วมมือร่วมใจของคณะผู้วิจัย สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยทักษิณ และทุนอุดหนุนการวิจัยจากการวิจัยจากทุนอุดหนุนการวิจัยประเภททุน Basic Research Fund จากกองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2565

คณะผู้วิจัย

2566

## บทที่ 1 บทนำ

จากผลกระทบเชิงลบอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ของขยะพลาสติกต่อระบบนิเวศและสิ่งแวดล้อมของประเทศ ไทยและทั่วโลก ก่อให้เกิดปัญหาตามมา เช่น การปนเปื้อนของพลาสติกสู่ห่วงโซ่อาหาร และเป็นอันตรายต่อ สุขภาพของมนุษย์และสัตว์ พลาสติกบางชนิดเมื่อหมดอายุการใช้งานจะถูกทำลายหรือย่อยสลายเป็นชิ้นส่วน ขนาดเล็ก (Microplastic) ซึ่งสามารถแทรกซึมลงสู่ดินและแหล่งน้ำได้ ในขณะเดียวกันพลาสติกบางชนิดถูก ทำลายโดยการเผาทำลาย ซึ่งจะก่อให้เกิดควันพิษ และ คาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ ซึ่งเป็นสาเหตุของการ เกิดภาวะโลกร้อน (Global warming) ได้อีกด้วย สำหรับประเทศไทยได้เล็งเห็นความสำคัญของปัญหาที่ เกิดขึ้น จึงมีความจำเป็นเร่งด่วนในการใช้อุตสาหกรรมเคมีชีวภาพมาเป็นเครื่องมือสำคัญในการปฏิรูปประเทศ ไทย เพื่อให้สอดคล้องกับวิสัยทัศน์มั่นคง มั่งคั่ง ยั่งยืน เพื่อเป็นกรอบแนวทางการดำเนินการตามนโยบายของ รัฐบาลให้เกิดการนำเทคโนโลยีที่ทันสมัยและหลากหลายมาเปลี่ยนเป็นเพื่อการเติบโตทางเศรษฐกิจอย่างยั่งยืน ของภาคประชาชนและภาครัฐ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดความมั่นคงทางเศรษฐกิจที่แข่งขันได้ในเวทีโลก และความ มั่นคงทางสังคม ของประเทศต่อไป

พลาสติกชีวภาพ (Bio-plastic) เป็นส่วนหนึ่งของอุตสาหกรรมชีวภาพของประเทศไทย เนื่องจาก ประเทศไทยมีความได้เปรียบในเรื่องวัตถุดิบทางการเกษตร ได้แก่ มันสำปะหลังและอ้อย โดยนโยบาย เศรษฐกิจชีวภาพได้กำหนดให้พืชทั้งสองชนิดนี้เป็น “พืชนำร่อง” ในการแปรรูปสู่ผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายตลอด โซ่คุณค่า (Value Chain) สร้างมูลค่าเพิ่มให้กับผลิตภัณฑ์การเกษตร ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ สร้างโอกาสในการเติบโต ของอุตสาหกรรมต่อเนื่อง และนำไปสู่การพัฒนาการเกษตรที่ยั่งยืน นอกจากนี้ภาครัฐได้กำหนดให้การพัฒนา คลัสเตอร์อุตสาหกรรมแห่งอนาคต (New S-Curve) เป็นกลไกในการขับเคลื่อน เศรษฐกิจเพื่ออนาคต โดย ผลักดันให้นโยบายเศรษฐกิจ ชีวภาพ เป็นเศรษฐกิจฐานความรู้ (Knowledge-Based Economy) ที่จะช่วย เพิ่มมูลค่าฐานเกษตรกรรมของประเทศอีกด้วย

ปัจจุบันอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพสามารถผลิตพลาสติกชีวภาพทางการค้าได้เพียง 2 ชนิด ได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) ซึ่งผลิตจากกรดแลคติกมอนอเมอร์ และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) ซึ่งผลิตจากกรดซัคซินิกมอนอเมอร์ และ 1,4-บิวเทนไดออลมอนอเมอร์ ทั้ง PLA และ PBS มีสมบัติทางกายภาพและด้านๆ อื่นที่เทียบเท่าพอลิเมอร์จากปิโตรเลียมทั่วไป และสามารถ ย่อยสลายได้เองที่อุณหภูมิปกติ แต่ PLA (190 บาท/กิโลกรัม) และ PBS (230 บาท/กิโลกรัม) นั้นมีราคาขาย สูงกว่าพอลิเมอร์จากกระบวนการปิโตรเลียมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายอย่างพอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) (35 บาท/กิโลกรัม) และ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) (25 บาท/ กิโลกรัม) มากกว่า 7 เท่า ซึ่งส่งผลต่อเนื่องกับราคาผลิตภัณฑ์จากพลาสติกย่อยสลายหรือพอลิเมอร์ย่อย สลายได้อีกด้วย นอกจากนี้พลาสติกหรือพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ยังมีข้อจำกัดอยู่มาก เช่น มีความ แข็งและเปราะสูงจึงเป็นอุปสรรคต่อการอุตสาหกรรมการผลิต เป็นต้น

จากข้อมูลการผลิตสารเคมีชีวภาพ ปี พ.ศ.2557 แสดงให้เห็นว่าประเทศไทยมีศักยภาพในการผลิตกรดซิตริกมोनอเมอร์จากมันสำปะหลังและอ้อยมากถึง 15,000 ตัน/ปี โดยโครงสร้างทางเคมีของกรดซิตริกนั้นประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวน 1 หมู่และหมู่คาร์บอกซิลิก จำนวน 3 หมู่ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันและผลิตพอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้

ดังนั้นเพื่อเพิ่มชนิดหรือความหลากหลายของพลาสติกย่อยสลายหรือพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ โดยโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบควบแน่นของมोनอเมอร์ชนิดกรดซิตริก เพื่อให้พอลิเมอร์เอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ชนิดใหม่และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง มากกว่า 100,000 g/mol อีกทั้งยังสมบัติทางเคมีและกายภาพเทียบเท่า PBS ซึ่งการได้มาซึ่งเทคโนโลยีและองค์ความรู้เกี่ยวกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้นั้น จึงนับว่าเป็นประโยชน์ต่อประเทศโดยรวมทั้งเชิงวิชาการ เชิงสาธารณะ หน่วยงานของรัฐและเอกชนผู้ประกอบการ และยังมุ่งการนำไปใช้จริงในเชิงอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพต่อไป

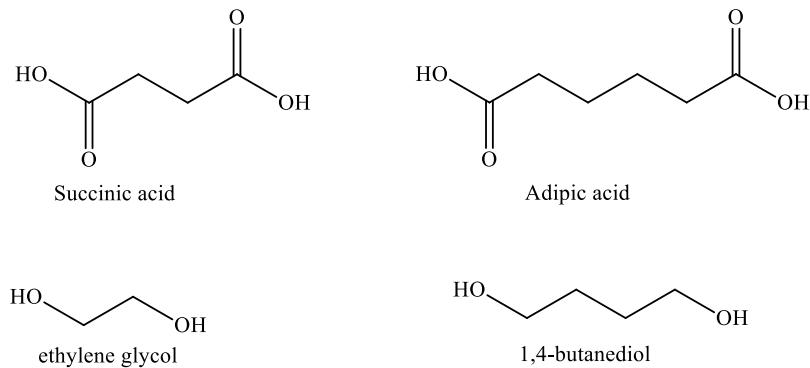
#### วัตถุประสงค์

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จากกรดซิตริกด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้

## บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

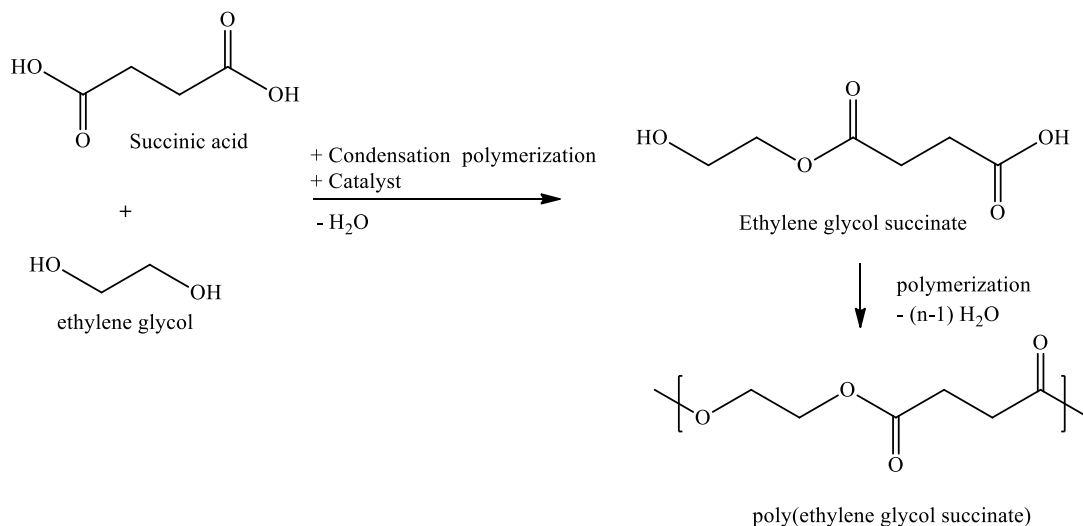
### พอลิเอสเตอร์

พอลิเอสเตอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นของไดคาร์บอกซิลิกมอนอเมอร์ ได้แก่ กรดซัคซินิก (succinic acid, SA), กรดอะดิปิก (adipic acid, AA) และ ไดออลมอนอเมอร์ ได้แก่ เอทิลไกลคอล (ethylene glycol, EG), 1,4 บิวเทนไดออล (1,4-butanediol, 1,4-BDO) ดังภาพที่ 1 ภายใต้ปฏิกิริยา condensation polymerization เพื่อกำจัดน้ำออกดังภาพที่ 2 และได้สารผลิตภัณฑ์ชนิดพอลิเอสเตอร์



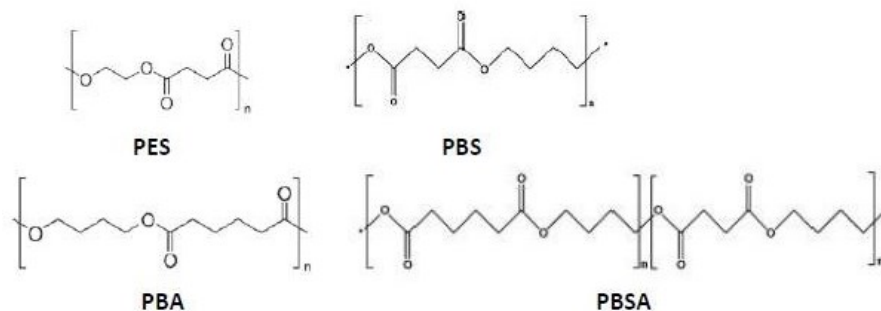
ภาพที่ 1 มอนอเมอร์ชนิดกรดและไดออลทั่วไปในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ไดคาร์บอกซิลิกพอลิเอสเตอร์

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ จำเป็นต้องดำเนินการภายใต้อุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงและภายใต้สุญญากาศเพื่อผลักดันให้พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอที่จะนำไปใช้งานได้



ภาพที่ 2 ตัวอย่างปฏิกิริยา condensation polymerization ของการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์

ตัวอย่างพอลิเอสเตอร์ที่มีอยู่ทางการค้า (ภาพที่ 3) ได้แก่ PES, poly(1,4-butanediol succinate), หรือ PBS, poly(1,4-butanediol adipate), หรือ PBA, and poly(1,4-butanediol succinate adipate), or PBSA เป็นต้น ซึ่งพอลิเมอร์เหล่านี้สามารถย่อยสลายได้ในสภาวะการหมัก (composting)



ภาพที่ 3 ตัวอย่างพอลิอัลคิลีนไดคาร์บอกซิเลทพอลิเอสเทอร์ที่มีอยู่ทางการค้า

พอลิเอสเทอร์มีความสำคัญมากในทางการค้า เช่น พอลิออล ใช้สำหรับอุตสาหกรรมเคลือบ กาว และโฟม พลาสติกทางการแพทย์, ง่ายต่อการสลายได้ และการเบลนด์หรือการคอมโพสิตกับพอลิเมอร์ชีวภาพอื่นๆ พอลิเอสเทอร์ได้ถูกนำมาผลิตและมีชื่อทางการค้าที่หลากหลายเช่น Bionolle® and EnPol® ซึ่งเป็นชื่อทางการค้าของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate, PBS) และมีสมบัติเทียบเคียงพอลิเมอร์จากกระบวนการปิโตรเลียม ดังตารางที่ 1

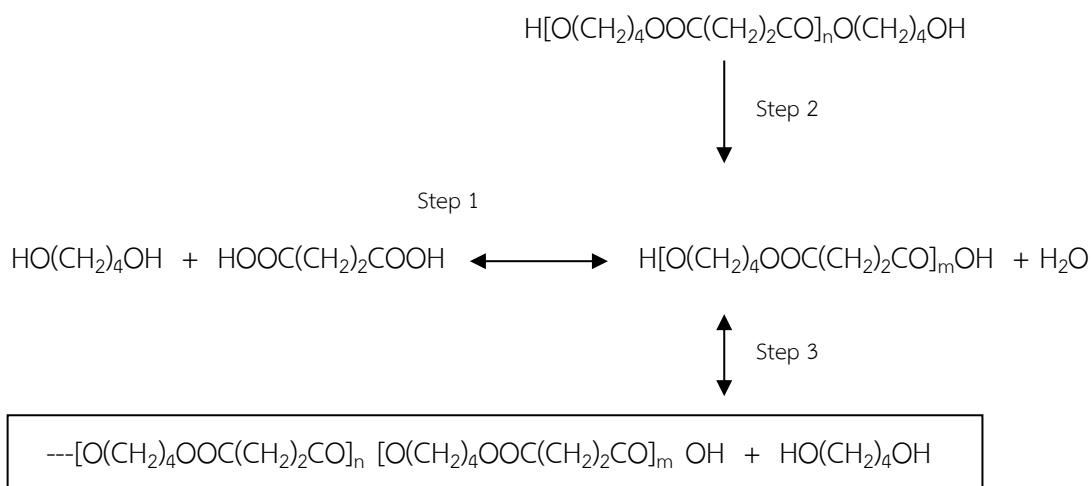
ตารางที่ 1 เปรียบเทียบสมบัติของ PBS โพลีโอเลฟินทางการค้า

Items	PBS (Bionolle™) 1000	PBSA 3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Glass-transition temperature (°C)	-32	-45	-5	-120	-120
Melting point (°C)	114	96	163	129	110
Heat-distortion temperature(°C)	97	69	110	82	49
Tensile strength (MPa)	34	19	33	28	10
Elongation at break (%)	560	807	415	700	300
Izod impact strength (J m <sup>-1</sup> )	300	>400	20	40	>400
Degree of crystallinity (%)	35–45	20–30	56	69	49

### การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์

1. พอลิเมอร์ไรซ์เซชันโดยตรง (Direct Polymerization)

พอลิเมอร์ไรเซชันโดยตรงเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ ได้ การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยวิธีนี้ สามารถสังเคราะห์สารตั้งต้น 2 ชนิด คือ Dicarboxyl acid และ alkly diol ดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 แผนภาพการสังเคราะห์ PBS ด้วยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน

พอลิเมอร์ไรเซชันโดยตรง สามารถแบ่งได้อีก 2 วิธีคือ

1. Direct melt polycondensation พอลิเอสเทอร์ถูกสังเคราะห์ด้วยการหลอมสารตั้งต้น Succinic acid และ 1, 4 -Butanediol ด้วยปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน คือ 1. ปฏิกิริยา Esterification ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 150-200°C ภายใต้ความดันบรรยากาศหรือในสุญญากาศ และ 2. ปฏิกิริยา polycondensation ภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิสูงกว่า 220-240°C แต่วิธีการนี้จะให้น้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำ ประมาณ 3,200 Da และ 7200 Da (Ferreira et al., 2015)

2. Solution polymerization การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์วิธีนี้ต้องละลายสารตั้งต้น Succinic acid และ 1,4-Butanediol ในตัวทำละลาย เช่น xylene หรือ decahydronaphthalene จากนั้นจึงทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ แบบ 2 ขั้นตอน คือ 1. ปฏิกิริยา Esterification และ 2.ปฏิกิริยา polycondensation การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถกำจัดโมเลกุลเล็กออกจากปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักและหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ อย่างไรก็ตามยังมีข้อเสียคือ ต้องใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูง (เพราะปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง) ใช้ตัวทำละลายในปริมาณมากและยากต่อการกำจัดออก ต้องใช้ระยะเวลานานในการสังเคราะห์จึงทำให้เกิดการสิ้นเปลืองพลังงาน และมีต้นทุนการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่สูงกว่าวิธี Direct melt polycondensation

ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ ด้วยการพอลิเมอร์ไรเซชันโดยตรง ได้แก่

- การกำจัดโมเลกุลเล็ก เช่น น้ำ tetrahydrofuran ออกจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ระหว่างการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ จะมีโมเลกุลของน้ำเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในระบบประมาณ 85-90% และอาจปรากฏ

tetrahydrofuran ร่วมด้วย ซึ่งสารทั้งสองสามารถทำลายสายโซ่ของพอลิเอสเทอร์ขณะกำลังทำปฏิกิริยา จึงทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้

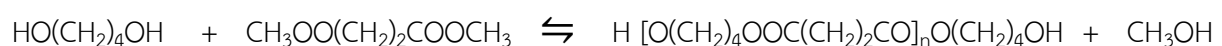
- Etherification ในขั้นตอนนี้ จำเป็นต้องให้อุณหภูมิสูงแก่ปฏิกิริยา เพื่อช่วยในการกำจัดโมเลกุลน้ำ และเพิ่มโอกาสการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าซึ่งเกิดโอลิโกเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย (Maharana et al., 2009)

- การลดความดันของปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้ยังไม่ค่อยมีการยืนยันแน่ชัดว่าสามารถเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้ อย่างไรก็ตามระหว่างการลดความดันจาก 30 mmHg เป็น 1 mmHg ของปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันแบบควบแน่นของการสังเคราะห์ PLA นั้น สามารถกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากระบบได้และยังเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย ทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นด้วย (Chen et al., 2006)

- ตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์สูง สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ ระยะเวลาในการสังเคราะห์เร็ว ทนต่อความร้อนสูง ไม่เสื่อมสลายง่าย เช่น  $\text{SnCl}_2$ , Distannoxane, lanthanide triflate, *p*-toluenesulfonic acid, tetrabutyltitanate teraisopropyl titanate เป็นต้น (Xu and Guo., 2010) โดยทั่วไปในการสังเคราะห์นิยมใช้ titanium (IV) isopropoxide, titanium (IV) isobutoxide, titanium (IV) *n*-butoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังได้มีการใช้โลหะอัลคาไลน์ที่หายาก (rare earth metal) เช่น  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  หรือ  $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา bulk polycondensation ของ กรดซัคซินิก และ 1, 4 บิวเทนไดออล โดยตัวเร่งชนิดนี้สามารถกำจัดหรือแยกได้ด้วยการละลายในคลอโรฟอร์มและตกตะกอนในน้ำ อย่างไรก็ตามพบว่าต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่นาน (มากกว่า 50 ชั่วโมง) และได้ น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ประมาณ  $5,000 - 12,000 \text{ g mol}^{-1}$  (Takasu et al., 2003, และ Takasu et al., 2005) สารประกอบของดีบุก (stannic compound) ได้แก่ distannoxanes หรือเกลือของดีบุก (Tin salts) สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยา solution polymerization ได้ และให้น้ำหนักโมเลกุลสูงถึง  $117,000 \text{ g mol}^{-1}$  แต่มีข้อเสียคือ ใช้ตัวทำละลายและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานถึง 24-80 ชั่วโมง ซึ่งไม่เหมาะสมต่อเชิงอุตสาหกรรม (Jacquel et al., 2011)

## 2. พอลิเมอร์ไรเซชันแบบทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification Polymerization)

การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยใช้ dimethyl succinate และ 1,4-butanediol เป็นสารตั้งต้น และมี *tetra-n*-butyl-titanate หรือ *tetra*-isopropyl titanate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 5



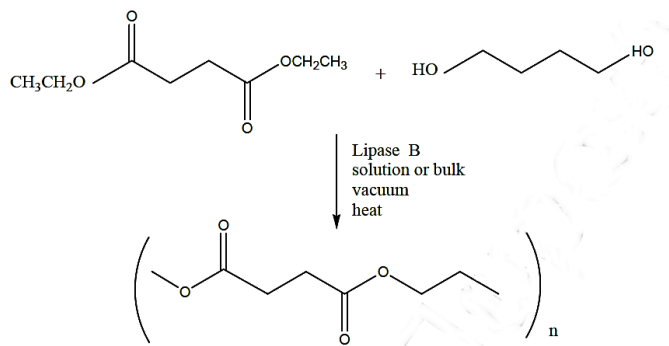
ภาพที่ 5 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ ด้วยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน

การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ ด้วยวิธีนี้อาจแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ 1. transesterification และ 2. polycondensation เนื่องจากระหว่างการทำปฏิกิริยารานเอสเตอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 150-190°C จะมีโมเลกุลของเมทานอลและน้ำเกิดขึ้นซึ่งเป็นอุปสรรคของการเกิดพอลิเอสเตอร์ โมเลกุลของน้ำและเมทานอลจึงจำเป็นต้องถูกกำจัดออกพร้อมๆ กับการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นที่อุณหภูมิประมาณ 200°C ภายใต้สุญญากาศ (Tserki et al., 2006) เช่น ในปี 2015 Ferreira และคณะ สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ  $1.7 \times 10^4$

### 3. ปฏิกิริยาที่มีเอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ PBS

การใช้เอนไซม์ Lipase ในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ ได้รับการพัฒนาเมื่อไม่นานมานี้ เนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยเอนไซม์นั้นเป็นสภาวะที่ไม่รุนแรง In 2006, Azim et al. (2006) ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ จาก diethyl succinate และ 1,4-butanediol โดยใช้ Candida antarctica lipase B เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 60, 70, 80, และ 90°C PBS ที่ได้มี Mn เท่ากับ 2,000, 4,000, 8,000 และ 7,000 ตามลำดับ และมี polydispersion index ต่ำกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ

อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ โดยใช้เอนไซม์ Lipase เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นยังมีข้อจำกัดอยู่หลายประการ คือ พอลิเอสเตอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และการตกค้างของเอนไซม์ Lipase ในพอลิเอสเตอร์ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อเนื่องต่อการขึ้นรูปด้วยความร้อน



### ภาพที่ 6 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

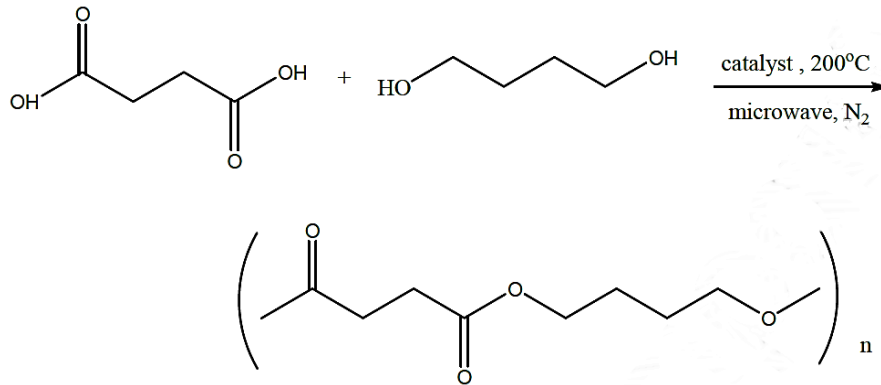
ที่มา: Eirini, 2012

### 4. พอลิเมอร์ไรซ์เซชันโดยตรงด้วยรังสีไมโครเวฟ (Direct polyesterification under microwave irradiation)

การสังเคราะห์ PBS ด้วยการพอลิเมอร์ไรซ์เซชันโดยตรงด้วยรังสีไมโครเวฟ นับเป็นอีกวิธีหนึ่งที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในปี 2005, Velmathi ได้ทำการสังเคราะห์ PBS ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 23,500 จาก dicarboxylic และ diol ในอัตราส่วน 1 : 1.2 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 mol% แล้วทำการฉายรังสี



ไมโครเวฟเป็นเวลา 20 นาที ภายใต้  $N_2$  ข้อดีของวิธีนี้ ได้แก่ เวลาของการพอลิเมอร์เซชันไม่ยาวนาน ปราศจากตัวทำละลาย และดำเนินการภายใต้ความดันบรรยากาศ (Velmathi et al., 2005)



ภาพที่ 7 การสังเคราะห์ PBS ภายใต้สภาวะ microwave irradiation

ที่มา: Velmathi et al, 2005

### การย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์

พอลิเอสเทอร์ส่วนใหญ่จะสามารถสลายได้เองตามธรรมชาติ โดยการย่อยสลายของพอลิเอสเทอร์นั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของพอลิเมอร์ (Fujimaki, 1998) เมื่อพอลิเอสเทอร์ถูกย่อยสลายด้วยเอนไซม์ (enzymatic degradation) ได้แก่ *Streptomyces* MG, *Aspergillus* ST-01 และ *Bacillus* TT96 น้ำ (hydrolytic degradation) จุลินทรีย์ที่มีอยู่ในการฝังกลบและสลัดส์ (activated sludge) หรือแสงแดด ในสภาวะที่เหมาะสมภายหลังการใช้งาน โครงสร้างของพอลิเอสเทอร์จะปล่อยโมเลกุลเล็กๆ ๆ ของคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำออกสู่บรรยากาศ

ตารางที่ 2 ตัวอย่างการสลายตัวของฟิล์มที่ผลิตจากพลาสติกชีวภาพโดย Microorganisms

Polyester film	$M_n$	Degradation of polyester (% w/w)		
		<i>Streptomyces</i> MG	<i>Aspergillus</i> ST-01	<i>Bacillus</i> TT96
PHB	$2.1 \times 10^5$	100	93	14
PCL	$6.7 \times 10^4$	71	97	100
PBS	$4.8 \times 10^4$	0	0	4
PBSA	$4.9 \times 10^4$	92	95	ND
PLA	$2.1 \times 10^5$	0	0	1

ND : Not determined

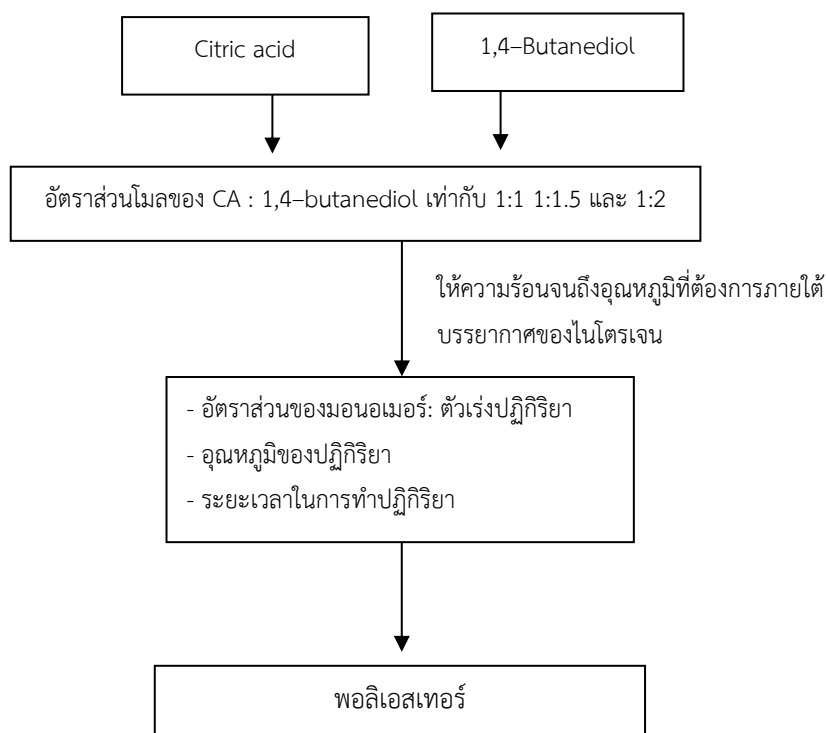
### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

- 6.1.1 กรดซิตริก (Citric acid)
- 6.1.2 1,4-บิวเทนไดออล (1,4- Butanediol)
- 6.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 6.1.4 คลอโรฟอร์ม (Chloroform)
- 6.1.5 เมทานอล (Methanol) เป็นต้น

#### 3.2 ศึกษาวิธีและสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จากกรดซิตริกและ 1,4- บิวเทนไดออล

เริ่มต้นสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ โดยนำกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออล และตัวเร่งปฏิกิริยา ในอัตราส่วนกรดซิตริกต่อ 1,4 บิวเทนไดออล เท่ากับ 1:1 แล้วทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 100, 120, 140 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะสลับของบรรยากาศของไนโตรเจนและระบบสุญญากาศเพื่อกำจัดของเหลวที่ไม่ต้องการ เป็นเวลา 40 ชั่วโมง ทุก 2 ชั่วโมงจะทำการเก็บตัวอย่างจากปฏิกิริยาเพื่อทำการบันทึกน้ำหนักเพื่อคำนวณปริมาณน้ำหนักที่สูญเสียไป แล้วเติมคลอโรฟอร์มแล้วทำการกรองแบบธรรมดาเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ตกตะกอนของเหนียวพอลิเอสเตอร์ในเมทานอลที่มากเกินไป จากนั้นกรองพอลิเอสเตอร์ด้วยการกรองสุญญากาศและอบแห้งในตู้อบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมงหรือจนแห้ง แล้วทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งด้วยการละลายพอลิเอสเตอร์ในคลอโรฟอร์มตะกอนในเมทานอลในปริมาณมากเกินไปและอบแห้ง (ดังภาพที่ 8)



ภาพที่ 8 แผนผังสรุปการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์

### 3.3 จลนพลศาสตร์จากปฏิกิริยา polycondensation ของกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออล (Helpern et. al., 2013)

จลนพลศาสตร์จากปฏิกิริยา polycondensation ของกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออลด้วยปฏิกิริยา Fischer esterification โดยการหาความสัมพันธ์ของ % hydroxy ที่เข้าทำปฏิกิริยาเพื่อพิจารณาปริมาณการเกิดหมู่เอสเทอร์ ดังสมการ

$$\% \text{ OH groups ที่เข้าทำปฏิกิริยา} = \frac{\text{น้ำหนักของน้ำที่สูญเสียไป} \times 1/18.015 \text{ g mol}^{-1}}{(1/\text{จำนวนโมลของน้ำระหว่างปฏิกิริยา}) \times 100.}$$

โดยที่ จำนวนโมลของน้ำระหว่างปฏิกิริยา =  $\frac{\text{น้ำหนักของกรดซิตริก}}{192.12 \text{ g mol}^{-1}} \times 3$ .  
แล้วแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % OH groups ที่เข้าทำปฏิกิริยากับเวลา

### 3.4 ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ดังต่อไปนี้

#### 3.4.1 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

นำพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์มาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier transforms Infrared spectrometer ในโหมด Attenuated Total Reflectance (ATR) โดยนำตัวอย่าง มาวางบนกระจก ZnSe แล้วทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น  $4000-650 \text{ cm}^{-1}$  โดยมีความละเอียดของการวิเคราะห์ (Scan) เท่ากับ 16 รอบและความละเอียดของการวิเคราะห์ (resolution) เท่ากับ 4

#### 3.4.2 วิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic resonance (NMR)

นำพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectrometry ที่ chemical shift 0-14 ppm โดยละลายพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ประมาณ 5-10 มิลลิกรัม ในตัวทำละลาย  $\text{CDCl}_3$  เขย่าจนของแข็งละลายหมด แล้วกรองและบรรจุลงในหลอด NMR โดยให้สารละลายมีความสูง 5 เซนติเมตร

#### 3.4.3 สมบัติทางความร้อน โดยวิธี Differential scanning calorimetry (DSC)

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ได้ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) โดย ชั่งตัวอย่าง 10-15 มิลลิกรัมของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ลงในภาชนะอะลูมิเนียม (DSC cup) เพื่อวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนของ PBS ตามมาตรฐานของ PTTMCC biochem Co.,Ltd. ในการวิเคราะห์ได้กำหนดการให้ความร้อนแก่พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 (Heating step) ให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ (-70) - 200 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของ  $\text{N}_2$  ด้วยอัตราการไหลเท่ากับ  $50 \text{ mL/min}$

ขั้นที่ 2 (Cooling step) ลดอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิ 200 – (-70) องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของ N<sub>2</sub> ด้วยอัตราการไหลเท่ากับ 50 mL/min

ขั้นที่ 3 (Heating step) ให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ (-70) - 200 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของ N<sub>2</sub> ด้วยอัตราการไหลเท่ากับ 50 mL/min

เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (Crystallinity,  $\chi_c$  (%)) ของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ คำนวณได้จาก

$$\chi_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{m,100\%}} \times 100$$

กำหนดให้  $\Delta H_c$  = การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ในขั้นที่ 2 (Cooling step) (J g<sup>-1</sup>)

$\Delta H_{m,100\%}$  = การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของของ 100 % crystal PBS เท่ากับ 110.3 (J g<sup>-1</sup>)

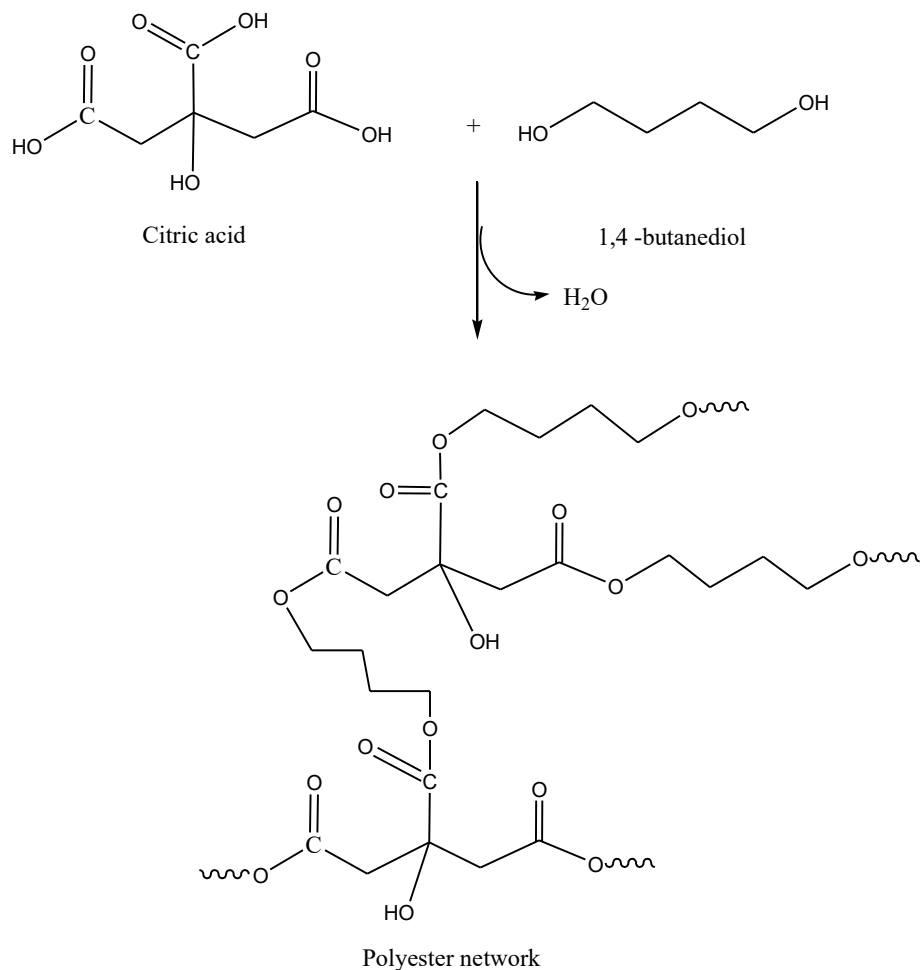
### 3.4.5 Thermal gravimetric calorimetry (TGA)

ความเสถียรทางความร้อนของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ทำการวิเคราะห์โดยการให้ความร้อนแก่ 10-15 มิลลิกรัมของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ตั้งแต่อุณหภูมิ 35- 600 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและ air และทำการเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนเมื่อพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูญเสียน้ำหนักไป 10% (T<sub>d10</sub>)

## บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

### 4.1 สภาวะในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จากกรดซิตริก

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมโดยการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อประโยชน์ในการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Stannous octoate ภายหลังการสังเคราะห์เสร็จสิ้นและลดการเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ด้วยปฏิกิริยา melt polycondensation ของกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออลโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากความเป็นกรดของกรดซิตริก ( $pK_a = 3.13$ ) สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา melt polycondensation ได้ดีกว่า benzoic acid ( $pK_a = 4.25$ ) sebacic ( $pK_a = 4.72$ ) และ acetic acid ( $pK_a = 4.75$ ) โดยได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสังเคราะห์ได้แก่ อัตราส่วนของกรดซิตริก: 1,4 บิวเทนไดออล อุณหภูมิและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยา melt polycondensation ของกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออล ดังภาพที่ 9 โดยเมื่อกรดซิตริกทำปฏิกิริยากับ 1,4 บิวเทนไดออลที่อุณหภูมิสูงกว่า  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทิศทางของปฏิกิริยาไปข้างหน้าซึ่งจะได้สารผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด ได้แก่ พอลิเอสเตอร์และน้ำ

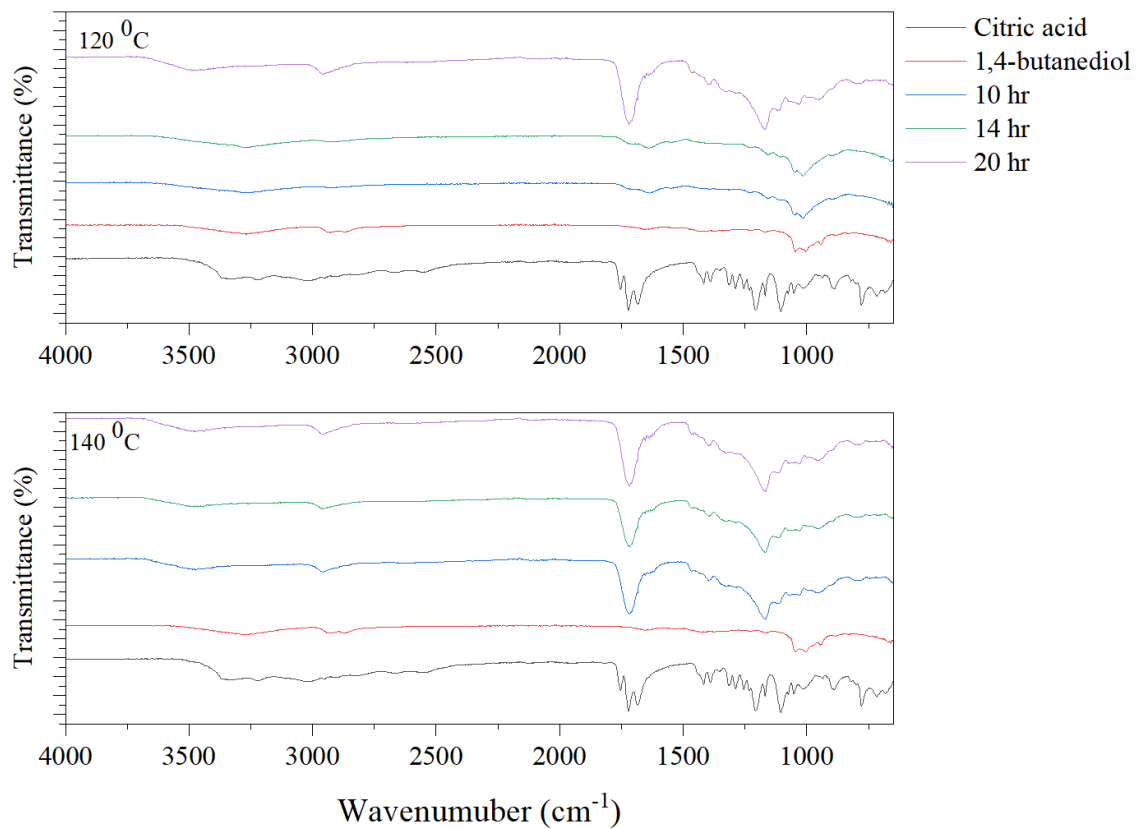


ภาพที่ 9 กลไกการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ด้วยกรดซิตริกและ 1,4-บิวเทนไดออล

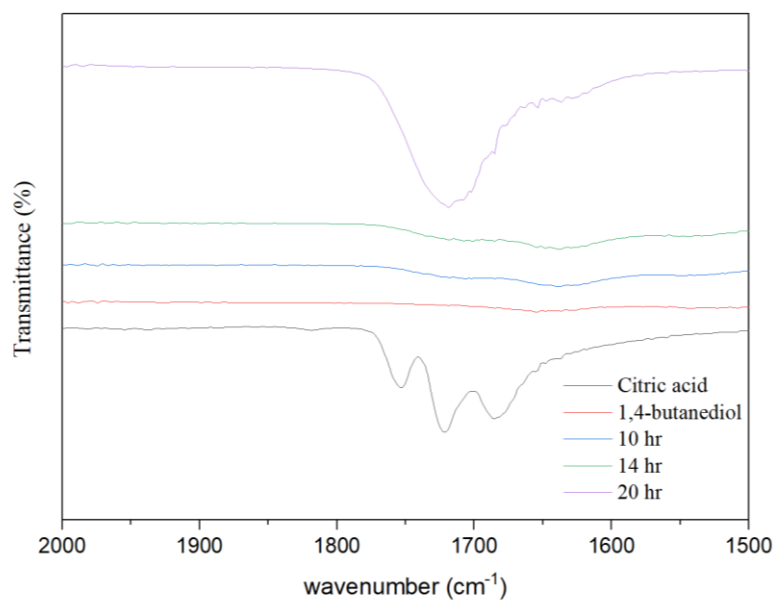
ในการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างกรดซิตริกและ 1,4-บิวเทนไดออลที่อัตราส่วน 1:1 1:1.5 และ 1:2 ที่อุณหภูมิ 100, 120 และ 140°C เป็นเวลา 40 ชั่วโมง พบว่า ปฏิกิริยาดำเนินที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 °C จะเกิดการเกิดฟองอากาศ (ภาพที่ 10) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา decarboxylation ของกรดซิตริก ซึ่งถูกยืนยันโดยการลดลงของ Carbonyl group จาก FTIR (ภาพที่ 11)



ภาพที่ 10 ตัวอย่างอัตราส่วนกรดซิตริกต่อ 1,4-บิวเทนไดออล ที่อัตราส่วน 1:1.5 โดยใช้อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 40 ชั่วโมง



ภาพที่ 11 FTIR สเปกตรัมของกรดซิตริกและ 1,4-บิวเทนไดออลและพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้

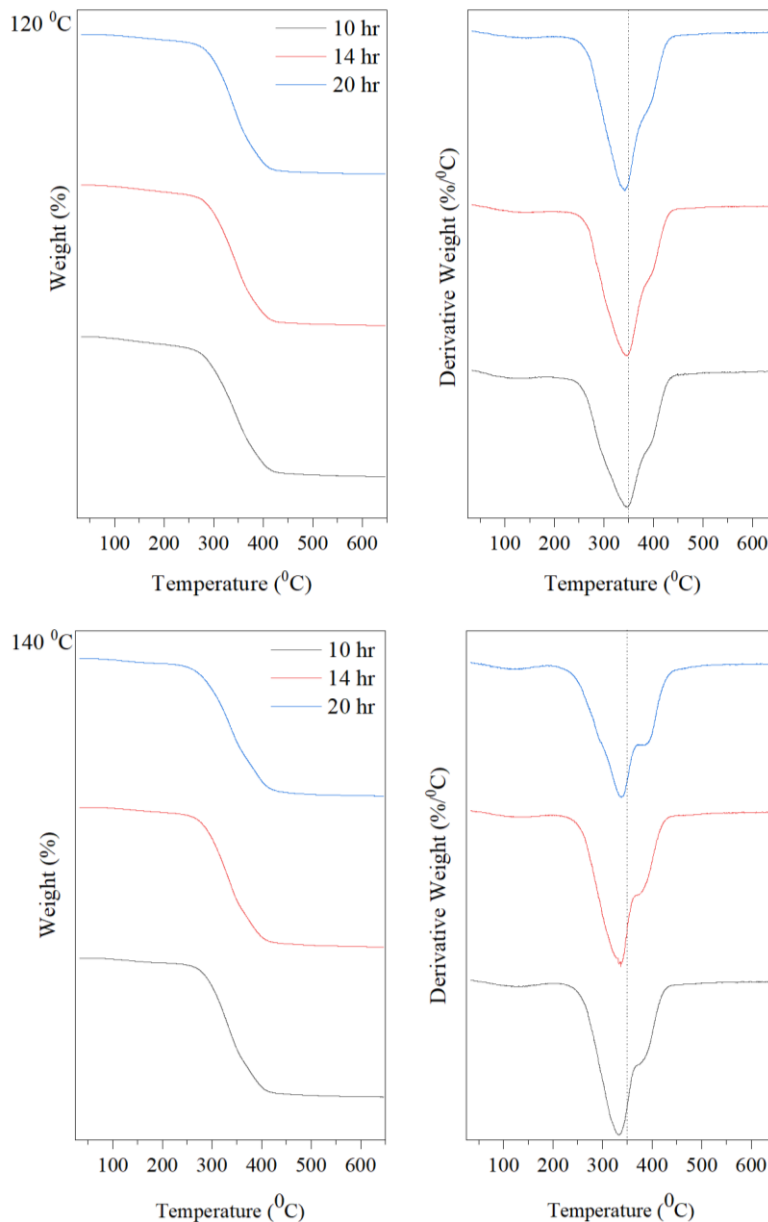


ภาพที่ 12 FTIR สเปกตรัมที่ wavenumber  $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  ของการพันธะเอสเทอร์จากปฏิกิริยาระหว่างกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออล ที่อัตราส่วน 1:1.5 ที่อุณหภูมิ  $120^{\circ}\text{C}$

FTIR ของกรดซิตริก 1,4-บิวเทนไดออล และสารผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 11 โดยกรดซิตริก (เส้นสีดำ) แสดงพีคที่  $2900\text{ cm}^{-1}$  แสดง methylene groups ในขณะที่พีคกว้างที่พบระหว่าง  $3250\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบยืดของ -OH ของหมู่ -COOH และ พีคที่  $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  แสดง carbonyl (C=O) groups ของกรดซิตริก ในขณะที่ 1,4-บิวเทนไดออล (เส้นสีแดง) แสดง แสดงพีคที่  $2900\text{ cm}^{-1}$  แสดง methylene groups และพีคกว้างระหว่าง  $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  แสดงการสั่นแบบยืดของ -OH เมื่อกรดซิตริก และ 1,4-บิวเทนไดออลทำปฏิกิริยา melt polycondensation ที่เวลาใด พบว่า มีการลดลงของ Transmittance (%) ของ OH และปรากฏพีคแหลมที่  $1720\text{ cm}^{-1}$  แสดง Carbonyl (-C=O) ร่วมกับ  $1175\text{ cm}^{-1}$  ของ acyl group และ  $1045\text{ cm}^{-1}$  ของ alkoxy group ซึ่งยืนยันได้ว่า เกิดพอลิเอสเตอร์จากกรดซิตริก 1,4-บิวเทนไดออล (ดังภาพที่ 12)

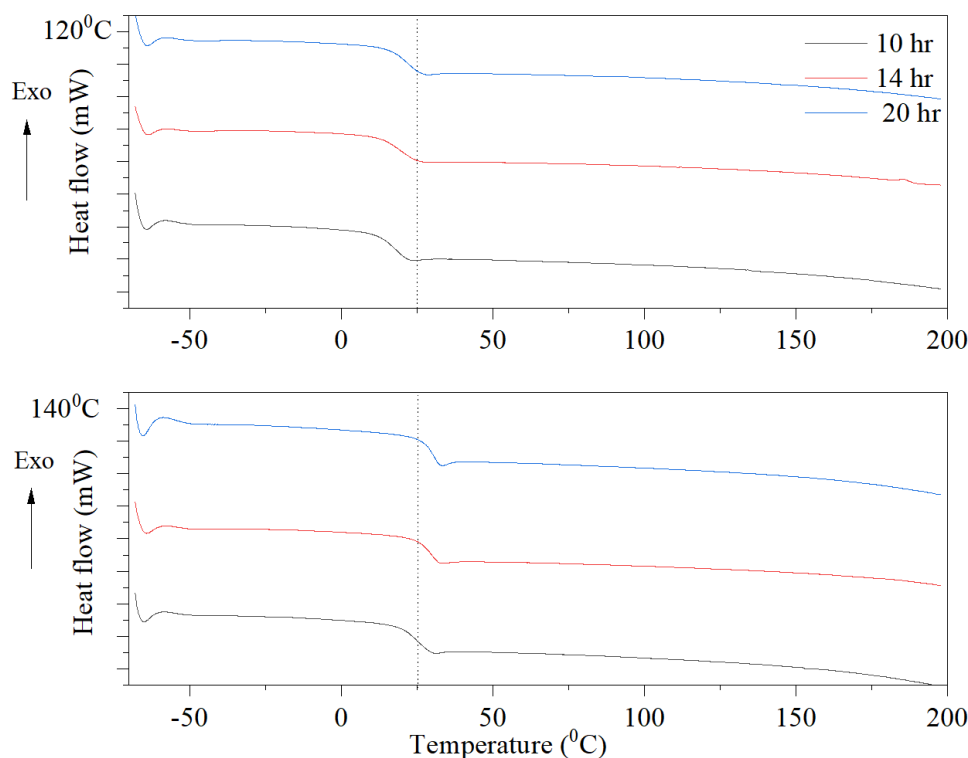
เพื่อพิจารณาอุณหภูมิ และระยะเวลาของการสังเคราะห์ที่เหมาะสมระหว่างกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออลสำหรับการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ด้วยเทคนิค TGA (ภาพที่ 13) พบว่า TGA เทอร์โมแกรมแสดงการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ 2 ขั้นตอน โดยที่การเสื่อมสลายที่อุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเสื่อมสลายของโอลิโกเมอร์และสารที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก ๆ ค่อยลดลงเมื่อระยะเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น แสดงว่าการเชื่อมขวางระหว่างกรดซิตริก และ 1,4 บิวเทนไดออล ในทำนองเดียวกันปรากฏการเสื่อมสลายที่อุณหภูมิสูง ( $300\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) แสดงว่าการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาและอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น





ภาพที่ 13 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้

สมบัติทางความร้อนของพอลิเอสเตอร์ได้ศึกษาเพิ่มเติมด้วยเทคนิค DSC ดังภาพที่ 14 แสดงให้เห็นเฉพาะ glass transition temperatures ( $T_g$ ) ของทุกพอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้ ในช่วง  $15 - 20^\circ\text{C}$  และไม่ปรากฏพีคของ melting peaks และ crystallization peaks (Yang et al., 2006) แสดงให้ว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นอิลาสโตเมอร์ ทั้งนี้การเพิ่มระยะเวลาและอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ ทำให้  $T_g$  เพิ่มขึ้น การเพิ่มเวลาอุณหภูมิและระยะเวลาการสังเคราะห์ เพิ่มความเสถียรทางความร้อนได้ดีขึ้น โดย  $T_g$  จะเพิ่มขึ้นทุก ๆ 4 ชั่วโมงของการทำปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่ามีการเชื่อมขวางเกิดขึ้น ระหว่างกรดซิดริกและ 1,4 บิ วเทนไดออล



ภาพที่ 14 DSC เทอร์โมแกรมของพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้

จลนพลศาสตร์จากปฏิกิริยา polycondensation ของกรดซิตริกและ 1,4 บิวเทนไดออลด้วยปฏิกิริยา Fischer esterification ดังนี้



โดยศึกษา % OH ที่เข้าทำปฏิกิริยากับเวลา ดังสมการ

$$\% \text{ OH group} = \text{gram of water lost} \times 1/18.015 \times 1/(\text{maximun mol of water})$$

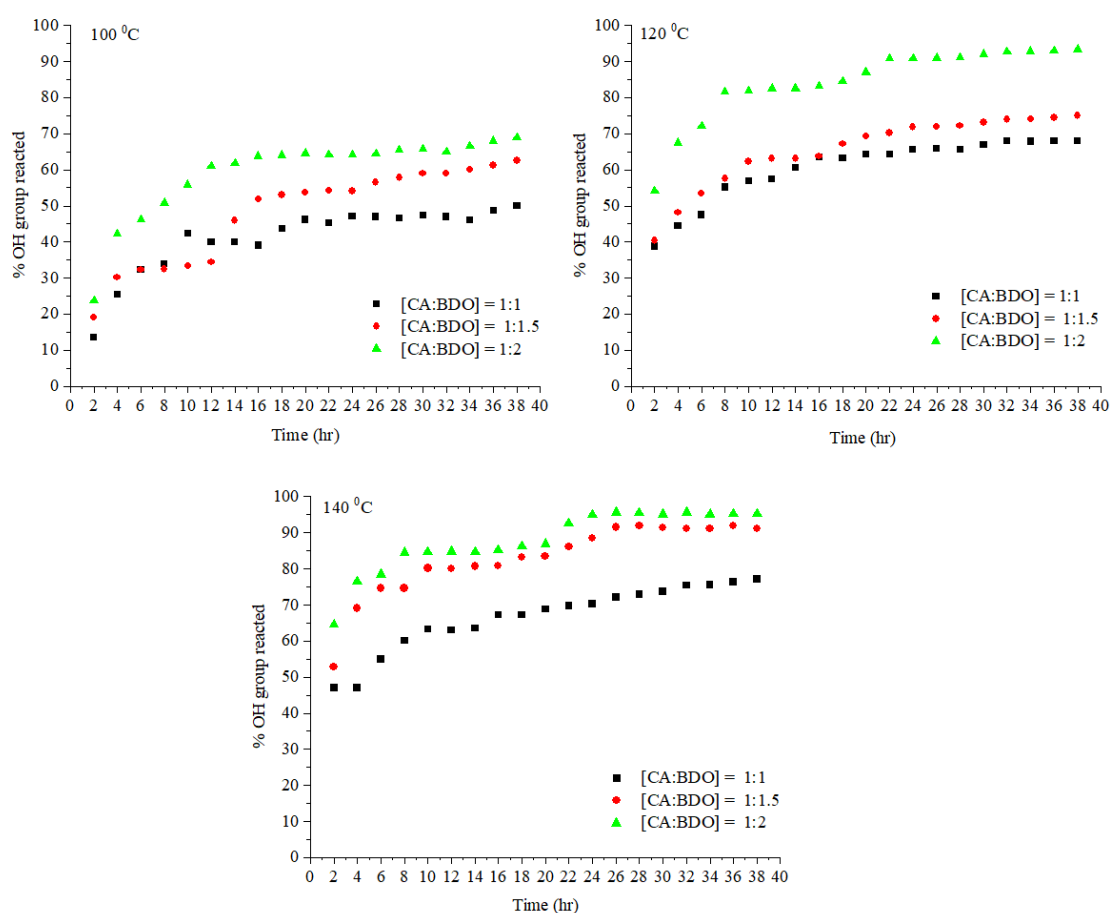
$$\text{maximun mol of water} = (\text{gram of citric} / 192.12) \times 3$$

แสดงผลการของการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วย เปอร์เซ็นต์ของหมู่ OH ที่เข้าทำปฏิกิริยากับเวลาดังภาพที่ 15 จากการทดลองได้ศึกษา 100, 120 และ 140°C พบว่า หลังจาก 12 ชั่วโมงไปแล้ว เปอร์เซ็นต์ของหมู่ OH ที่เข้าทำปฏิกิริยาน้อย ระหว่าง 35-60% แสดงให้เห็นในช่วงแรกของปฏิกิริยามีการเกิดพอลิเมอร์หรือการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์ค่อนข้างน้อย

ที่อุณหภูมิ 100°C ของทุกอัตราส่วนกรดซิตริกต่อ 1,4-บิวเทนไดออลเท่ากับ 1:1, 1:1.5 และ 1:2 ในช่วงแรก (14 ชั่วโมง) ของการทำปฏิกิริยามีเปอร์เซ็นต์ของหมู่ OH ที่เข้าทำปฏิกิริยา น้อยกว่า 35, 45 และ 60 % ตามลำดับ แสดงว่ามีการเกิดพอลิเอสเทอร์แต่ยังมีสัดส่วนที่น้อยซึ่งยืนยันการเกิดพันธะของเอสเทอร์ได้ด้วยเทคนิค FTIR และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากกว่า 20 ชั่วโมง จะมีการฟอร์มของพันธะเอสเทอร์ได้

เด่นชัดขึ้น และมีเปอร์เซ็นต์ของหมู่ OH ที่เข้าทำปฏิกิริยามากกว่า 50% แสดงว่าการเกิดพอลิเอสเทอร์ถูกควบคุมโดยปริมาณของ OH ที่เข้าทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์

ในทำนองเดียวกัน ที่อุณหภูมิ 120°C และ 140°C ของทุกอัตราส่วนกรดซิตริกต่อ 1,4-บิวเทนไดออล เท่ากับ 1:1, 1:1.5 และ 1:2 ในช่วงแรก (14 ชั่วโมง) มีเปอร์เซ็นต์ของหมู่ OH ที่เข้าทำปฏิกิริยาที่สูงกว่า 100°C และที่อุณหภูมิ 120°C มีเปอร์เซ็นต์ของหมู่ OH ที่เข้าทำปฏิกิริยาน้อยกว่า 140°C แสดงว่า อุณหภูมิมีผลต่อการเกิดการเชื่อมขวางภายในโมเลกุล



ภาพที่ 15 อัตราส่วนกรดซิตริกต่อ 1,4 -บิวเทนไดออล เป็นเวลา 40 ชั่วโมง

นอกจากนี้พบว่า ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดซิตริกต่อ 1,4 -บิวเทนไดออล เท่ากับ 1:1 1:1.5 และ 1:2 มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โดยพบว่า การอัตราส่วนโมลระหว่างกรดซิตริกต่อ 1,4 -บิวเทนไดออลเท่ากับ 1:2 มีอัตราการเกิดพอลิเอสเทอร์ได้ดีกว่าที่อัตราส่วน 1:1.5 และ 1:1 ตามลำดับ (Kolah et al., 2007)

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์จากกรดซิตริกและ 1,4-บิวเทนไดออลที่อัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ 1:1 1:1.5 และ 1:2 โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 100°C 120°C และ 140°C ด้วยปฏิกิริยา melt polycondensation พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นของหนืดใสสีน้ำตาลอ่อน-สีน้ำขุ่น มีความเป็นออสโตเมอร์ ที่มีค่า  $T_g$  มากกว่า 25°C และ การเสื่อมสลาย ( $T_d$ ) มากกว่า 300 °C ระหว่างการสังเคราะห์จะมีโมเลกุลของน้ำเป็นผลิตภัณฑ์รองซึ่งจะถูกกำจัดออกด้วยความร้อนของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการสังเคราะห์นี้ถูกควบคุมการเกิดพอลิเอสเตอร์ด้วยอัตราส่วนโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยสภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ได้แก่ อัตราส่วนกรดซิตริกและ 1,4-บิวเทนไดออล เท่ากับ 1:1.5 และ 1:2 อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงขึ้นไป ทั้งนี้เพื่อเพิ่มอัตราการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลของพอลิเอสเตอร์

### ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เพื่อการประยุกต์ใช้ต่อไป เนื่องจากพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไม่ละลายในตัวทำละลาย tetrahydrofuran (THF) แต่ละลายได้ในตัวทำละลาย chloroform ซึ่งไม่มี column ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค GPC
2. ศึกษาโครงสร้างทางเคมี ด้วยเทคนิค NMR ซึ่งอยู่ระหว่างการส่งวิเคราะห์โครงสร้าง

## เอกสารอ้างอิง

- Azim H., Dekhterman A., Jiang Z., Gross R.A., 2006. Candida antarctica Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly(butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work **Biomacromolecules**, 7, 3093- 3097
- Chen, G. X., Kim, H. S., Kim, E. S., and Yoon, J. S. 2006. Synthesis of high molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. **European Polymer Journal** 42: 468-472.
- Eirini. A.. (2012) Poly(butylene succinate): A Promising Biopolymer . Master thesis school chemical engineering department of industrial management and technology.
- Ferreira, L.P., Moreira, A. N., Pinto, J. C., and Souza, F.G.. 2015. Synthesis of poly(butylene succinate) using metal catalysts. **Polymer Engineering & Science**. 55(8): 1889–1896.
- Halpern, J.M., Urbanski, R., Weinstock, A.K., Iwig, D.F., Mathers, R.T., and von Recum, H.A. 2014. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. **Journal of Biomedical Materials Research Part A** 102A: 1467– 1477.
- Kolah, A.K, Astana, N.S., Vu, D.T., Lira, C.T., and Miller, D.J. 2007. Reaction kinetics of the catalyst esterification of citric acid with ethanol. **Industrial and engineering chemistry research** 46: 3180-3187.
- Maharana, T., Mohanty, B. and Negi Y. S., 2009. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. **Progress in Polymer Science** 34: 99-124
- Jacquel N., F. Freyermouth, F., Fenouillot, A., Rousseau, J. P. Pascault, P. Fuertes, and R. Saint-Loup. 2011. Synthesis and Properties of Poly(butylene succinate): Efficiency of Different Transesterification Catalysts. **Journal of polymer science part A: polymer chemistry**, 49: 5301–5312
- Takasu, A., Oishi, Y., Iio, Y., Inai, Y. and Hirabayashi, T., 2003. Synthesis of aliphatic polyesters by direct polyesterification of dicarboxylic acids with diols under mild conditions catalyzed by reusable rare-earth triflate. **Macromolecules**. 36: 1772-1774.
- Takasu, A, Iio, Y., Oishi, Y., Narukawa, Y. and Hirabayashi, T., 2005. Environmentally benign polyester synthesis by room temperature direct polycondensation of dicarboxylic acid and diol. **Macromolecules**. 38: 1048-1050.

- Tserki, V., Matzinos, P., Pavlidou, E., Panayiotou, C. 2006. Panayiotoua, Part I. Properties and biodegradation of poly(butylenes succinate-co-butyleneadipate). **Polymer Degradation and Stability** 91: 367–376
- Velmathi, S., Nagahata, R., Sugiyama, J., Takeuchi, K., 2005. Synthesis of Poly(butylene succinate) by a Direct Polyesterification under Microwave Irradiation. **Macromolecular rapid communication**. 26: 1163–1167
- Xu J. and Guo B.H. 2010. Poly(butylene succinate) and its copolymer: Research, development and industrialization. **Bioethanol Journal** 5:1149-1163.
- Yang J., Webb A.R., Pickerill S.J., Hageman G., Ameer G.A., 2006. Synthesis and evaluation of poly(diols citrate) biodegradable elastomer. **Biomaterials** 27: 1889-1898.