



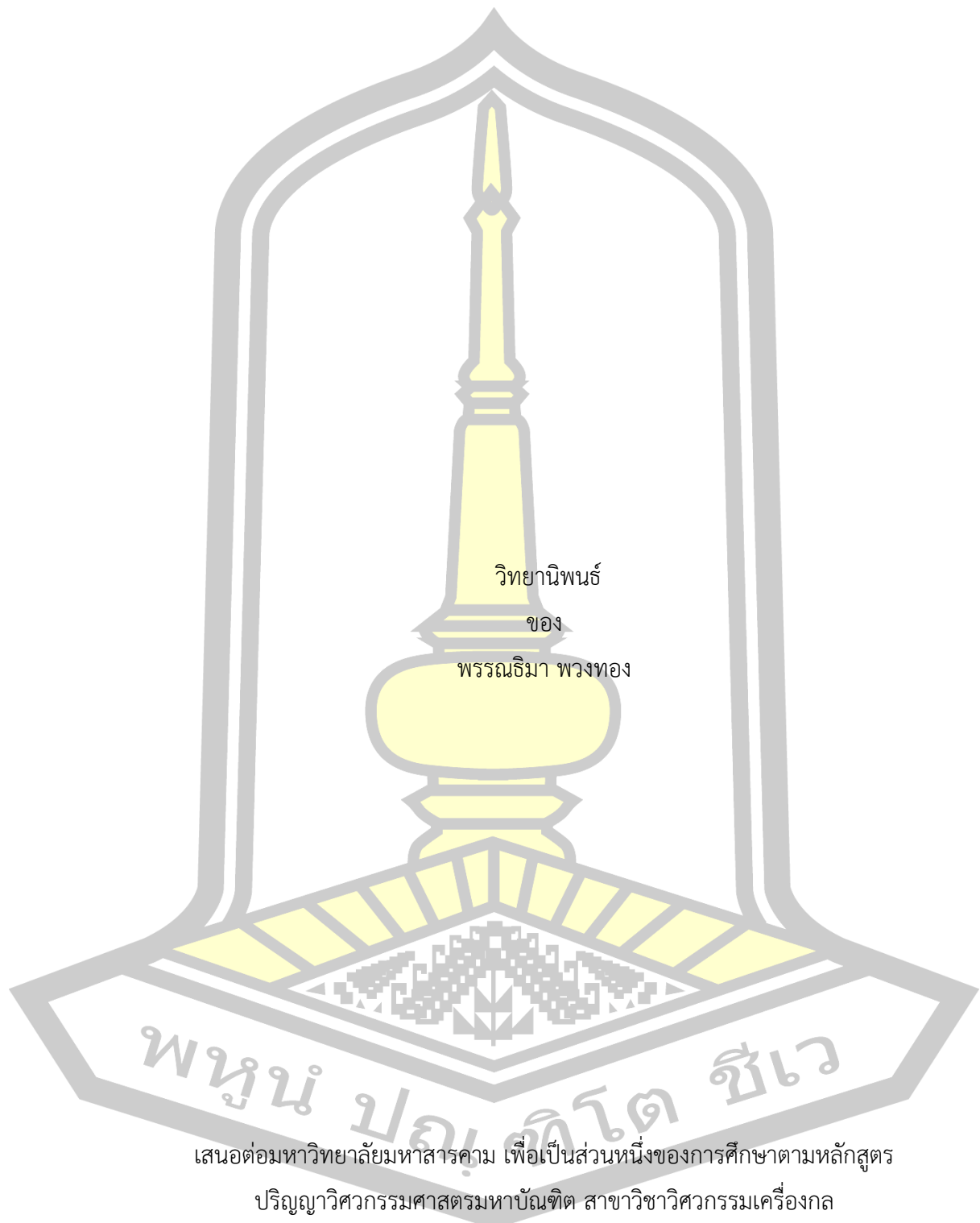
ผลของพอลิเอทิลีนไกลคอลต่อการเกิดผลึกของพอลิแลคไทด์สเตอริโอคอมเพล็กซ์

วิทยานิพนธ์
ของ
พรรณธิมา พวงทอง

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล
ธันวาคม 2567

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ผลของพอลิเอทิลีนไกลคอลต่อการเกิดผลึกของพอลิแลคไทด์สเตอริโอคอมเพล็กซ์



เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

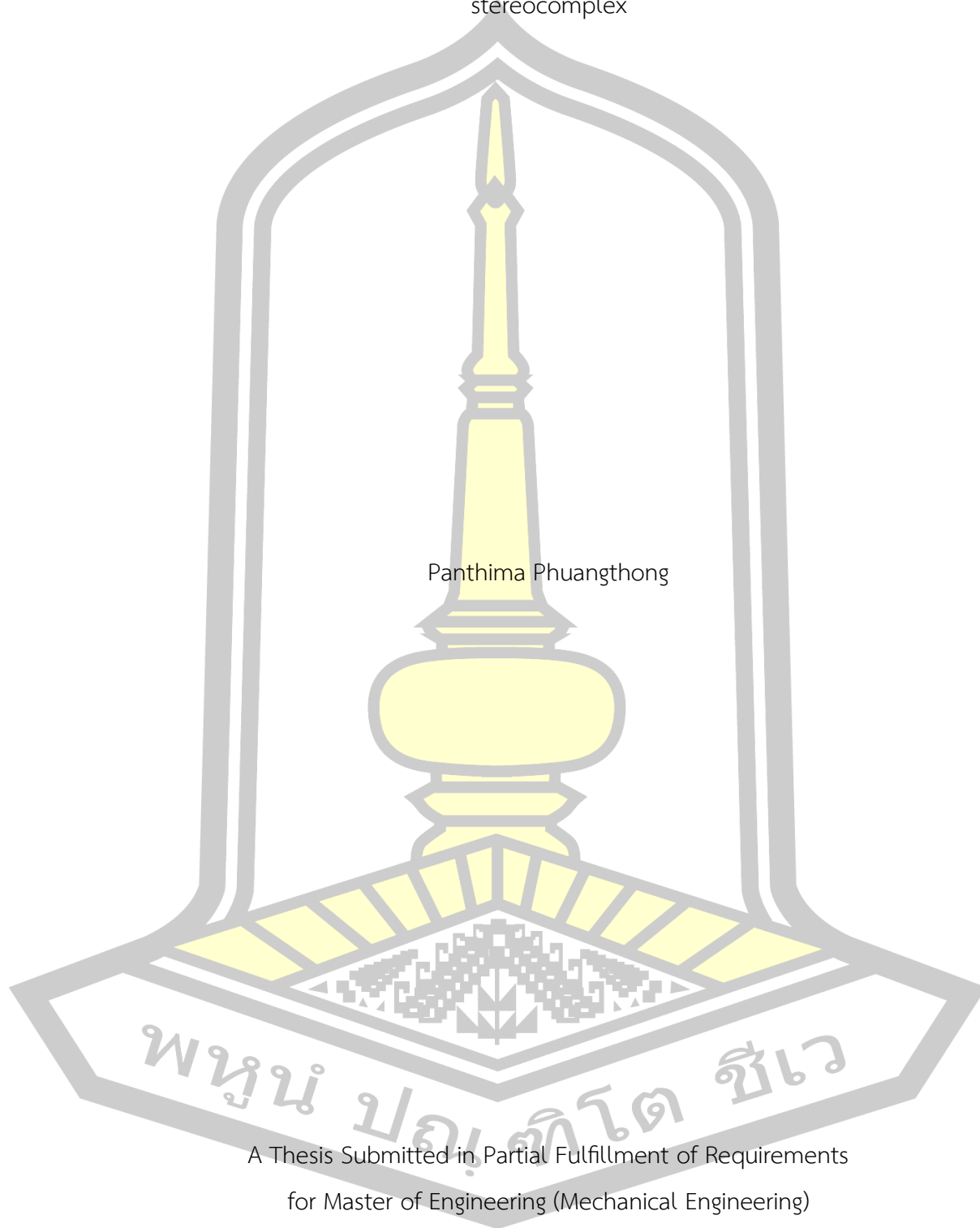
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล

ธันวาคม 2567

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

The effect of polyethylene glycol on the crystal formation of polylactide
stereocomplex

Panthima Phuangthong



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for Master of Engineering (Mechanical Engineering)

December 2024

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนางสาวพรรณธิมา พวงทอง แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร. ดรชนันท์ พลหาญ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รศ. ดร. ยศฐา ศรีเทพ)

.....กรรมการ

(ผศ. ดร. ทรงชัย วิริยะอำไพวงศ์)

.....กรรมการ

(รศ. ดร. เกียรติศักดิ์ ศรีประทีป)

มหาวิทยาลัยอนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

.....
(รศ. ดร. จักรมาส เลหาวนิช)

คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

.....
(รศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	ผลของพอลิเอทิลีนไกลคอลต่อการเกิดผลึกของพอลิแลคไทด์สเตอริโอคอมเพล็กซ์		
ผู้วิจัย	พรรณธิดา พวงทอง		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. ยศฐา ศรีเทพ		
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต	สาขาวิชา	วิศวกรรมเครื่องกล
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ปีที่พิมพ์	2567

บทคัดย่อ

การสร้างพอลิแลคไทด์สเตอริโอคอมเพล็กซ์ (sc-PLA) ที่ได้จากการผสมระหว่างพอลิ(แอลแลคไทด์) (PLLA) และพอลิ(ดีแลคไทด์) (PDLA) สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุ PLA โดยเพิ่มความแข็งแรงและทนความร้อนได้ดีขึ้น การศึกษานี้ได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมการตกผลึกแบบแข่งขันระหว่างโฮโมคริสตัล (HCs) และสเตอริโอคอมเพล็กซ์คริสตัล (SCs) ในส่วนผสมของ PLLA/PDLA ในอัตราส่วน 50/50 โดยมีการเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 g/mol และ 35,000 g/mol ในความเข้มข้นตั้งแต่ 5% ถึง 20% โดยน้ำหนัก การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (DSC) พบว่า PEG ทำให้อุณหภูมิการตกผลึกเพิ่มขึ้น ช่วยส่งเสริมการเกิด SCs และยับยั้งการเกิด HCs นอกจากนี้ PEG ยังทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ ลดทั้งอุณหภูมิการหลอมเหลวและการตกผลึก ผลการวิเคราะห์จากกราฟ DSC ในรอบการให้ความร้อนครั้งที่สอง แสดงให้เห็นว่าส่วนผสมของ PLLA/PDLA บริสุทธิ์มีส่วนของ SCs อยู่ที่ 57.1% ในขณะที่การเติม PEG 5% ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 g/mol ส่งผลให้เกิด SCs สมบูรณ์ ในขณะที่ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 35,000 g/mol มีประสิทธิภาพน้อยกว่า ทำให้ยังคงมีการเกิด HCs บางส่วน นอกจากนี้ PEG ยังส่งเสริมการเกิด SCs อย่างต่อเนื่องในอัตราการเย็นตัวต่าง ๆ (2, 5, 10, และ 20 °C/นาที) ซึ่งแสดงถึงผลกระทบที่มีอิทธิพลภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน

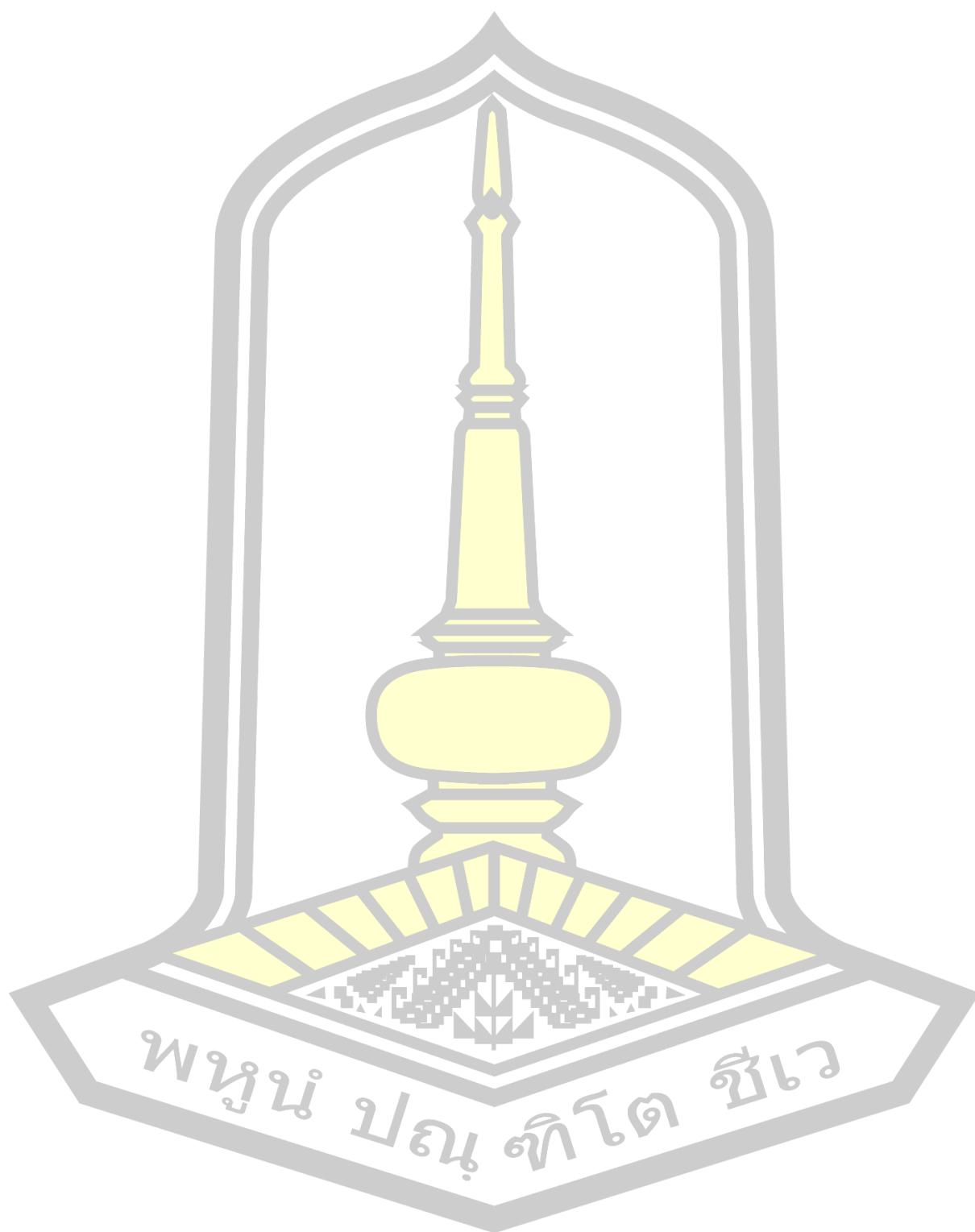
คำสำคัญ : พอลิแลคไทด์สเตอริโอคอมเพล็กซ์, พอลิเอทิลีนไกลคอล, การตกผลึก

TITLE	The effect of polyethylene glycol on the crystal formation of polylactide stereocomplex		
AUTHOR	Panthima Phuangthong		
ADVISORS	Associate Professor Yottha Srithep , Ph.D.		
DEGREE	Master of Engineering	MAJOR	Mechanical Engineering
UNIVERSITY	Maharakham University	YEAR	2024

ABSTRACT

The formation of polylactide stereocomplex (sc-PLA), achieved by blending poly(L-lactide) (PLLA) and poly(D-lactide) (PDLA), improves the material properties of PLA by enhancing strength and heat resistance. This study examined the competitive crystallization behavior of homocrystals (HCs) and stereocomplex crystals (SCs) in a 50/50 PLLA/PDLA blend with the addition of polyethylene glycol (PEG). The PEG used in this study had molecular weights of 400 g/mol and 35,000 g/mol, incorporated at concentrations ranging from 5% to 20% by weight. The findings from differential scanning calorimetry (DSC) analysis showed that PEG increased the crystallization temperature, promoted the formation of SCs, and inhibited the formation of HCs. Additionally, PEG acted as a plasticizer, reducing both the melting and crystallization temperatures. The second heating DSC curve indicated that the pure PLLA/PDLA blend had a 57.1% fraction of SCs, while the addition of 5% PEG with a molecular weight of 400 g/mol resulted in complete SC formation. Conversely, PEG with a molecular weight of 35,000 g/mol was less effective, allowing some HC formation. Moreover, PEG consistently promoted SC formation across various cooling rates (2, 5, 10, and 20 °C/min), demonstrating a strong influence under different thermal conditions.

Keyword : polylactide stereocomplex, polyethylene glycol, crystallization, thermal conditions, non-isothermal, differential scanning calorimetry



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความรู้และความช่วยเหลืออย่างสูงยิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ยศฐา ศรีเทพ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ซึ่งกรุณาสละเวลามาให้คำปรึกษา รวมทั้งให้ความรู้คำแนะนำ และแนวทางที่เป็นประโยชน์ตลอดระยะเวลาในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้จนสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดีจึงขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้เป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดรชนีย์พลหาญ ที่เป็นประธานสอบ ให้ความรู้คำแนะนำในการทำงานวิจัย จึงขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้เป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติศักดิ์ ศรีประทีป และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ทรงชัย วิริยะอำไพวงศ์ ที่สละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ตลอดจนให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้วิจัยขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณบุพการีคุณพ่อชัยสิทธิ์ – คุณแม่รำไพ พวงทองที่เป็นกำลังใจที่ดีที่สุด ที่คอยสนับสนุน เคียงข้างมาตลอด ลูกขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คณาจารย์มหาวิทยาลัยมหาสารคามที่ได้ให้ความรู้และการอบรมสั่งสอนสิ่งที่ได้งามแก่ศิษย์ตลอดมาจนกระทั่งประสบความสำเร็จ คุณค่า และประโยชน์จากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้วิจัยขอมอบบูชาผู้มีพระคุณทุกท่าน

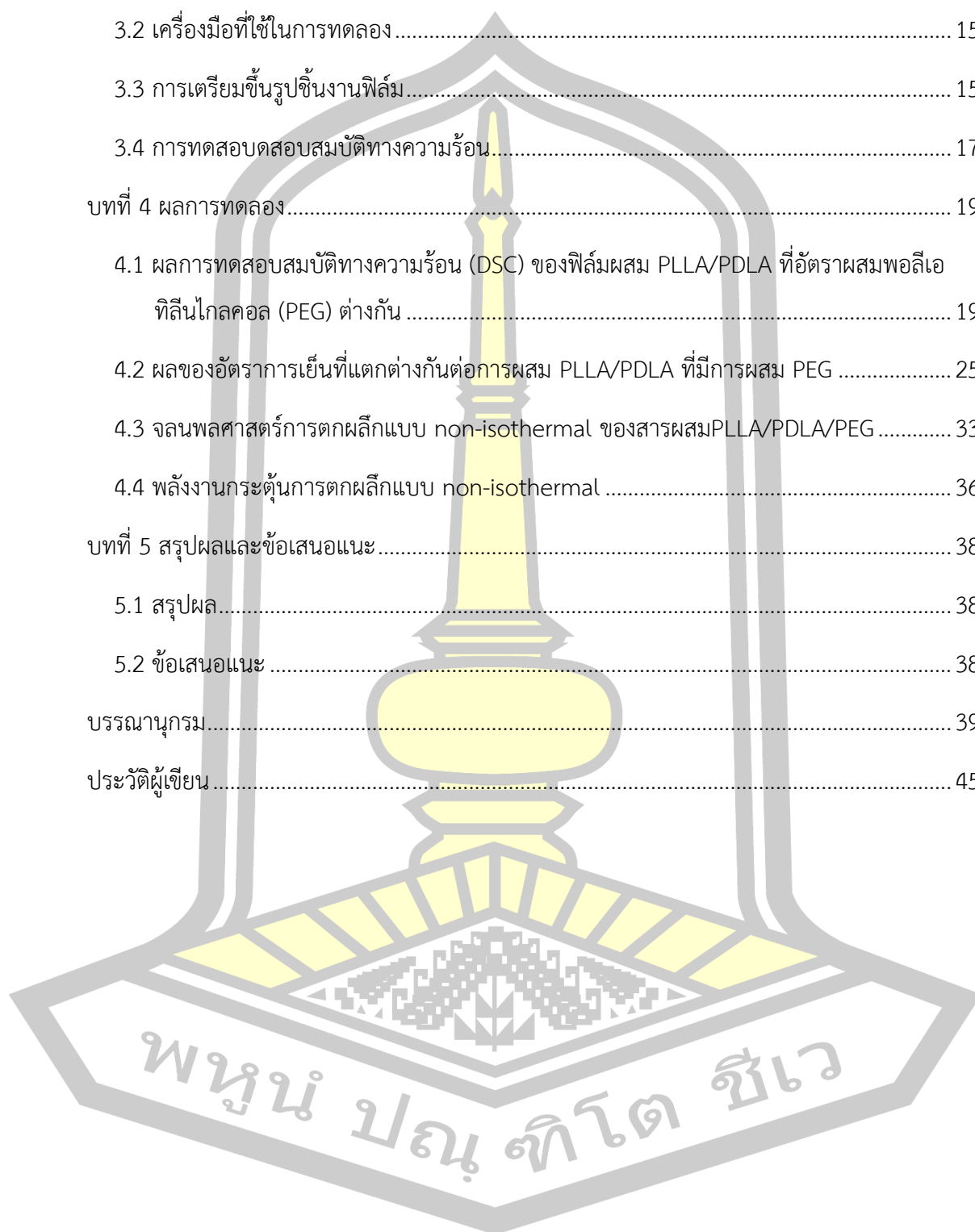
พรณธิมา พวงทอง



สารบัญ

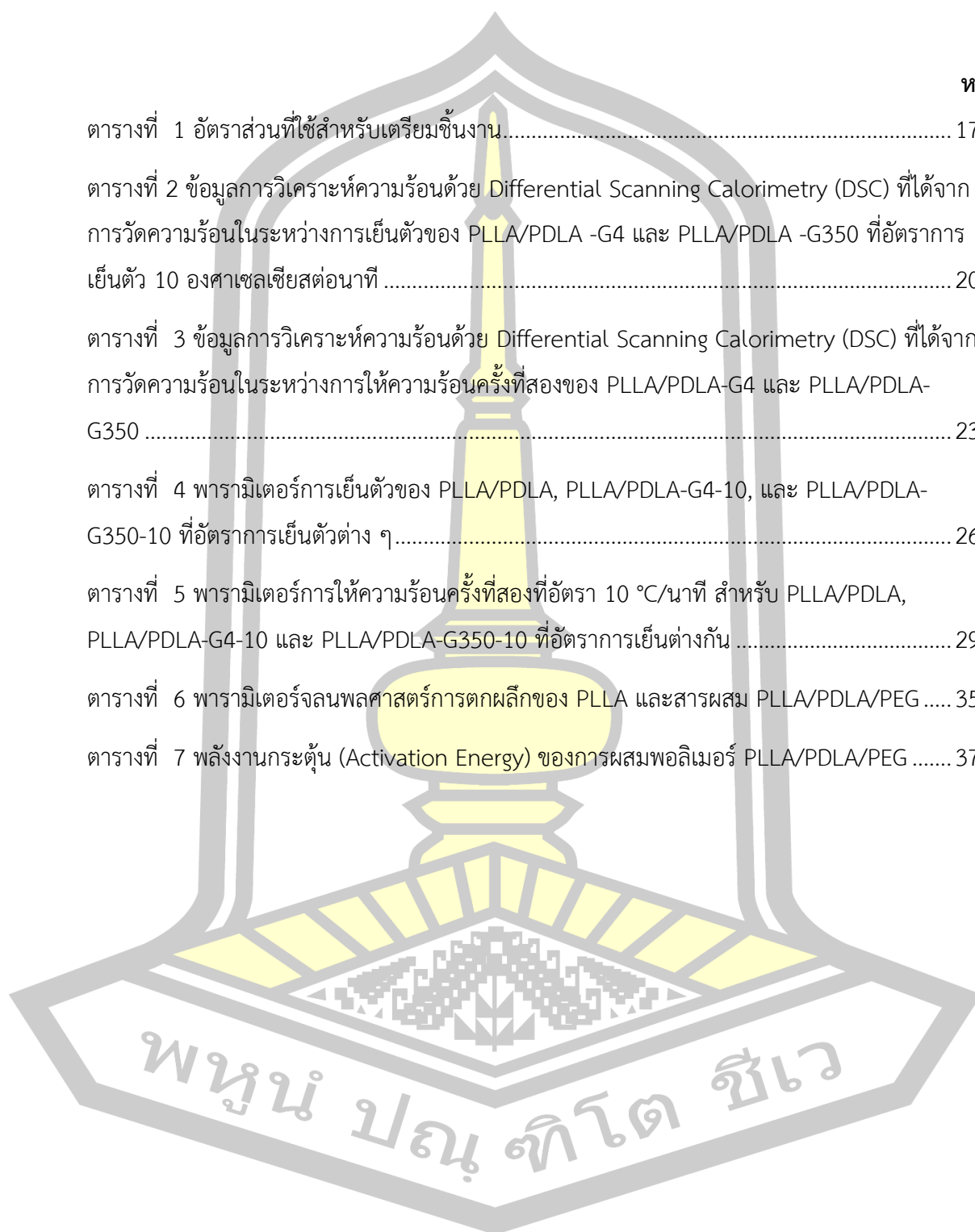
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย	2
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.5 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย.....	3
1.6 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.7 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ความเป็นมาและภูมิหลัง	5
2.2 พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid or PLA).....	6
2.3 พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol or PEG)	7
2.4 จลนพลศาสตร์ของการตกผลึกแบบ Non - isothermal	9
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
บทที่ 3 วิธีดำเนินงาน	15

3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง.....	15
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	15
3.3 การเตรียมชิ้นรูปชิ้นงานฟิล์ม.....	15
3.4 การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อน.....	17
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	19
4.1 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน (DSC) ของฟิล์มผสม PLLA/PDLA ที่อัตราผสมพอลิเอ ทิลีนไกลคอล (PEG) ต่างกัน	19
4.2 ผลของอัตราการเย็นที่แตกต่างต่อการผสม PLLA/PDLA ที่มีการผสม PEG	25
4.3 จลนพลศาสตร์การตกผลึกแบบ non-isothermal ของสารผสม PLLA/PDLA/PEG	33
4.4 พลังงานกระตุ้นการตกผลึกแบบ non-isothermal	36
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....	38
5.1 สรุปผล.....	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	38
บรรณานุกรม.....	39
ประวัติผู้เขียน.....	45



สารบัญตาราง

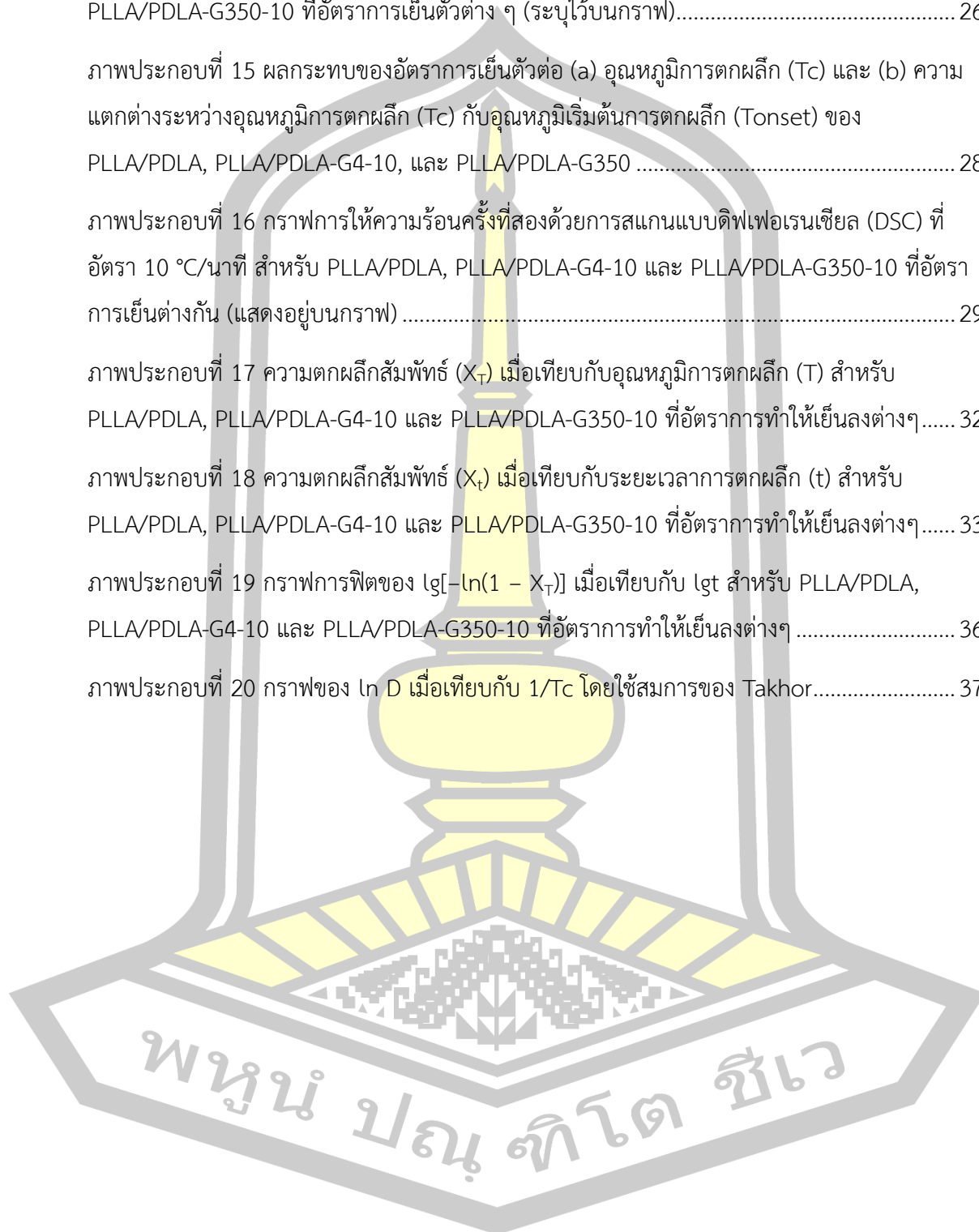
	หน้า
ตารางที่ 1 อัตราส่วนที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน.....	17
ตารางที่ 2 ข้อมูลการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ที่ได้จากการวัดความร้อนในระหว่างการเย็นตัวของ PLLA/PDLA -G4 และ PLLA/PDLA -G350 ที่อัตราการเย็นตัว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที	20
ตารางที่ 3 ข้อมูลการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ที่ได้จากการวัดความร้อนในระหว่างการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLLA/PDLA-G4 และ PLLA/PDLA-G350	23
ตารางที่ 4 พารามิเตอร์การเย็นตัวของ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10, และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นตัวต่าง ๆ.....	26
ตารางที่ 5 พารามิเตอร์การให้ความร้อนครั้งที่สองที่อัตรา 10 °C/นาที สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นต่างกัน	29
ตารางที่ 6 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์การตกผลึกของ PLLA และสารผสม PLLA/PDLA/PEG	35
ตารางที่ 7 พลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ของการผสมพอลิเมอร์ PLLA/PDLA/PEG	37



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพประกอบที่ 1 โครงสร้างของกรดแลคติก[25]	6
ภาพประกอบที่ 2 ระยะยืดเมื่อขึ้นงานขาด PLLA/PEG	12
ภาพประกอบที่ 3 กราฟการให้ความร้อนครั้งแรกของ DSC ของส่วนผสม PLLA/PEG ภายใต้อัตราการทำความเย็นที่แตกต่างกัน 50–110 °C/นาที่ (A) PLLA/PEG5 ผสมกับอัตราส่วนการผสมที่แตกต่างกัน (B) PLLA ผสมกับ MW PEG ที่แตกต่างกัน PLLA/PEG.....	12
ภาพประกอบที่ 4 DSC thermograms of (A) PLA/plasticizer (B) ST/plasticizer	13
ภาพประกอบที่ 5 กราฟการให้ความร้อน DSC PLLA/PDLA กับ PEG.....	14
ภาพประกอบที่ 6 ทำการละลายเม็ดพลาสติกด้วยเครื่องกวนสารละลาย	16
ภาพประกอบที่ 7 เทสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันลงบนลาดแก้ว ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง.....	16
ภาพประกอบที่ 8 เครื่อง Differential scanning Calorimeter (DSC) รุ่น DSC-4000	18
ภาพประกอบที่ 9 DSC cooling thermograms ของ (a) PLLA/PDLA -G4 และ (b) PLLA/PDLA -G350 ที่อัตราการเย็นตัว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที	19
ภาพประกอบที่ 10 พารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ในระหว่างการเย็นตัว: (a) อุณหภูมิการตกผลึก (T_c), (b) ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิเริ่มต้นการตกผลึกและ T_c ($T_{onset} - T_c$)	21
ภาพประกอบที่ 11 กราฟ DSC ของการให้ความร้อนครั้งที่สองที่อัตรา 10°C/min ของ (a) PLLA/PDLA-G4 และ (b) PLLA/PDLA-G350	23
ภาพประกอบที่ 12 โครงสร้างโมเลกุลของ PLLA, PDLA, และ PEG.	23
ภาพประกอบที่ 13 พารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ในระหว่างการให้ความร้อนครั้งที่สอง (a) อุณหภูมิการหลอมเหลวของสแตริคคอมเพล็กซ์ ($T_{m,sc}$), (b) ความเป็นผลึกของ HC (X_c, h_c), และ (c) อัตราส่วนสัมพัทธ์ของผลึก SC ของ PLA-G4 และ PLA-G350 ที่ประเมินจากการวัด DSC (f_{sc}, DSC)	25

ภาพประกอบที่ 14 กราฟการเย็นตัวของ DSC ของ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10, และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นตัวต่าง ๆ (ระบุไว้บนกราฟ).....	26
ภาพประกอบที่ 15 ผลกระทบของอัตราการเย็นตัวต่อ (a) อุณหภูมิการตกผลึก (T_c) และ (b) ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) กับอุณหภูมิเริ่มต้นการตกผลึก (Tonset) ของ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10, และ PLLA/PDLA-G350	28
ภาพประกอบที่ 16 กราฟการให้ความร้อนครั้งที่สองด้วยการสแกนแบบดิฟเฟอเรนเชียล (DSC) ที่อัตรา 10 °C/นาที่ สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นต่างกัน (แสดงอยู่บนกราฟ)	29
ภาพประกอบที่ 17 ความตกผลึกสัมพันธ์ (X_T) เมื่อเทียบกับอุณหภูมิการตกผลึก (T) สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ.....	32
ภาพประกอบที่ 18 ความตกผลึกสัมพันธ์ (X_T) เมื่อเทียบกับระยะเวลาการตกผลึก (t) สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ.....	33
ภาพประกอบที่ 19 กราฟการฟิตของ $\lg[-\ln(1 - X_T)]$ เมื่อเทียบกับ $\lg t$ สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ	36
ภาพประกอบที่ 20 กราฟของ $\ln D$ เมื่อเทียบกับ $1/T_c$ โดยใช้สมการของ Takhor.....	37



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

พอลิแลคไทด์ (polylactide, PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดหนึ่ง สังเคราะห์ได้จากการดัดแปลงกรดไขมัน สามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาลเช่นข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนได้อย่างต่อเนื่อง ภายหลังจากการใช้งาน ผลิตภัณฑ์จาก PLA สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เมื่อนำไปฝังกลบในดินโดยใช้ระยะเวลาอันสั้น[1] พอลิเมอร์สังเคราะห์ขึ้นมีคุณสมบัติได้หลากหลายจึงสามารถปรับเปลี่ยนแปลงหรือขึ้นรูปให้มีรูปร่างและขนาดตามความต้องการใช้งานได้กว้าง มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในฐานะวัสดุที่ย่อยสลายได้ มีลักษณะทางกลและเทอร์โมพลาสติก คล้ายกับพลาสติกที่ใช้กันทั่วไป เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เป็นประโยชน์มากมาย PLA จึงพบการใช้งานที่กว้างขวางใน อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เกษตรกรรม และวิศวกรรมชีวการแพทย์ มีความเป็นผลึกต่ำ และอัตราการตกผลึกที่ช้า ทำให้พื้นที่การใช้งานค่อนข้างจำกัดในงานวิจัยของ Dongsheng และคณะในปี ค.ศ. 2020 ได้เตรียมวัสดุผสม PLA ผสมกับพอลิ (บิวทิลีน อะดิเพต-โค-บิวทิลีน เทเรฟทาเลต) (poly butylene adipate-Co-terephthalate, PBAT) การผสมสารละลายมีการใช้นาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (nano hydroxyapatite, n-HA) เป็นนิวเคลียส และเพิ่มไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส (microcrystalline cellulose, MCC) เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการย่อยสลายของวัสดุและประยุกต์ใช้ในสาขาวัสดุวิศวกรรมเนื้อเยื่อกระดูก[2] นักวิจัยพยายามที่จะพัฒนาพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีประโยชน์ โดยผสมอีพอกซิไดซ์น้ำมันถั่วเหลือง (epoxidized soybean oil, ESO) ผลการวิจัยพบว่าสารที่ละลายน้ำได้คือ ESO ทำให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำ เหมาะสำหรับการใช้เป็นผลิตภัณฑ์ เช่น เครื่องสำอาง[3] เมื่อผสม PLA/PBAT ที่เข้ากันได้กับ ESO แสดงให้เห็นความต้านทานแรงดึงที่เพิ่มขึ้น[4]

เนื่องจาก PLA ทนความร้อนได้น้อย จึงนำ PLA ที่มีสองไอโซเมอร์คือ พอลิ(แอลแลคไทด์) (PLLA) และพอลิ(ดีแลคไทด์) (PDLA) ผสมที่อัตรา 50:50 ด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูปเกิดเป็นโครงสร้างสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereo-complex, SC) ทำให้จุดหลอมเหลวมีค่า 225°C ในขณะที่ PLLA หรือ PDLA มีจุดหลอมเหลวประมาณ 170-175°C เพื่อนำไปใช้ในงานด้านอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่ทนความร้อน [5]

สำหรับ PLA พอลิ (เอทิลีนไกลคอล) (polyethylene glycol, PEG) เป็นพลาสติกไฮเซอร์ที่ได้รับการศึกษาที่สุด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำให้เป็นพลาสติก คุณสมบัติของพลาสติกไฮเซอร์ เช่น Mw ขั้ว และจุดสิ้นสุด กลุ่มมีการเปลี่ยนแปลง [6-9] Sun และคณะ [10] ค้นพบว่า SC สามารถรักษาสถานะต่างๆ หลังจากการระบายความร้อนของส่วนผสมแบบอสมมาตรของ PLLA/PDLA จากต่างๆ อุณหภูมิ ด้วยเหตุนี้ SC จึงแสดงผลที่แตกต่างต่อการตกผลึกของ PLLA เป็นตัวแทนนิวเคลียสที่ทรงพลัง Bao และคณะ[11] พบว่าเมื่อหลอมละลายจะแข็งตัว PEG ช่วยเพิ่มความเป็นผลึกของการผสม PLLA/PDLA ความเข้มข้นของ PEG และ น้ำหนักโมเลกุลส่งผลต่อโครงสร้างผลึก SC ตกผลึกเร็วขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าหรือมี PEG มากกว่า

จากที่กล่าวมาข้างต้นผู้วิจัยจึงได้ศึกษาการตกผลึกต่อปริมาณของพอลิเอทิลีนไกลคอลในพอลิแลคไทด์สเตอร์โอคอมเพล็กซ์ เพื่อปรับปรุงให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของพอลิเอทิลีนไกลคอลในพอลิแลคไทด์สเตอร์โอคอมเพล็กซ์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลของอัตราการเย็นของพอลิเอทิลีนไกลคอลในพอลิแลคไทด์สเตอร์โอคอมเพล็กซ์

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

ปัจจุบันบรรจุภัณฑ์ฟิล์มส่วนใหญ่มาจากปิโตรเลียม เกิดเป็นขยะที่ตกค้างในธรรมชาติมากขึ้น และเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต เนื่องจากย่อยสลายได้ยากใช้เวลาเป็น 100 ปี หรือบางประเภทไม่สามารถย่อยสลายได้เลย ในแต่ละปีจึงมีขยะปริมาณมากขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงเป็นการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มเพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ซึ่งสังเคราะห์จากพืชจำพวกมันสำปะหลัง ข้าวโพด และน้ำตาล ผ่านกระบวนการทางเคมีได้เป็นพอลิแลคติกแอซิด (PLLA) ซึ่งเป็นพลาสติกที่มีสมบัติแข็ง เปราะมีความยืดหยุ่นต่ำ จึงทำการผสมกับ PDLA เพื่อให้มีสมบัติสเตอร์โอคอมเพล็กซ์ ซึ่งสามารถทนต่อความร้อนได้สูง โดยมีอุณหภูมิการหลอมเหลวประมาณ 230 องศาเซลเซียส [12, 13] ซึ่งสูงกว่า PLLA ประมาณ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งพอลิ (เอทิลีนไกลคอล) (polyethylene glycol, PEG) เป็นพลาสติกไฮเซอร์ที่ได้รับการศึกษาที่สุด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำให้เป็นพลาสติกและเมื่อหลอมละลายจะแข็งตัว PEG ช่วยเพิ่มความเป็นผลึกของการผสม PLLA/PDLA นำวัสดุทั้งหมดมาทำการขึ้นรูปฟิล์มโดยการหล่อขึ้นรูป เพื่อความเหมาะสมในการใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น และเป็น

วัสดุทดแทนที่สามารถย่อยสลายเองได้ตามธรรมชาติที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมได้อย่างเพียงพอและยั่งยืน

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

- | | |
|---------------------|--|
| 1.4.1 ตัวแปรต้น: | 1) ชนิดของ PEG (น้ำหนักโมเลกุล 400 และ 35000 กรัม/โมล)
2) ปริมาณ PEG (ร้อยละ 0, 5, 10 และ 20 โดยน้ำหนัก)
3) อัตราการเย็นตัว (2, 5, 10, และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที) |
| 1.4.2 ตัวแปรตาม: | 1) สมบัติทางความร้อน
2) อุณหภูมิการหลอมเหลว
3) การตกผลึก |
| 1.4.3 ตัวแปรควบคุม: | 1) PLLA เกรด L130
2) PDLA เกรด D070 |

1.5 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

- 1.5.1 PLLA เกรด L130
- 1.5.2 PDLA เกรด D070
- 1.5.3 PEG เกรด PEG400
- 1.5.4 PEG เกรด PEG35000
- 1.5.5 Chloroform

1.6 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.6.1 ศึกษาและเก็บรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.6.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง
- 1.6.3 จัดหาวัสดุและอุปกรณ์
- 1.6.4 ดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงสมบัติของ PLLA/PDLA โดยการผสม PEG ซึ่งเป็นพลาสติกไฮเซอรัที่ได้รับการศึกษาที่สุด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำให้เป็นพลาสติก โดยการหล่อขึ้นรูปฟิล์ม

เพื่อให้มีสมบัติทนต่อความร้อนได้สูง แล้วนำซึ่งสมบัติของฟิล์มที่ต้องการศึกษา คือ สมบัติทางความร้อน อุณหภูมิการหลอมเหลว และการตกผลึก

ขั้นที่ 1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยเกี่ยวกับพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ

ขั้นที่ 2 ผสม PLLA กับ PDLA เพื่อเป็นสเตอร์ไอโคมเพล็กซ์ เติม PEG400 และ PEG35000 ที่อัตราส่วนร้อยละ 5 10 และ 20 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำสารที่อัตราส่วนต่างๆ มาละลายในคลอโรฟอร์ม ที่อัตราส่วนคลอโรฟอร์มต่อพอลิเมอร์ 90 ต่อ 10 โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนกระทั่งได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ขั้นที่ 3 ทำการวิเคราะห์ชิ้นงานทดสอบ สมบัติทางความร้อน

- 1) การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) โดยใช้เครื่อง DSC-4000 เพื่อวิเคราะห์หาอุณหภูมิการหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก พฤติกรรมการเกิดผลึก
- 2) วิเคราะห์ผลที่ได้
- 3) สรุปผล
- 4) รายงานผลการวิจัย

1.7 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.7.1 สามารถปรับปรุงความสามารถในการทนความร้อนของ PLLA กับ PDLA โดยการผสมกับ PEG

1.7.2 ได้องค์ความรู้ใหม่เพื่อเป็นแนวทางการปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของพลาสติกและสามารถนำความรู้ที่ได้ไปพัฒนาต่อยอดได้ต่อไป

พูน ปณ จิต ชีเว

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความเป็นมาและภูมิหลัง

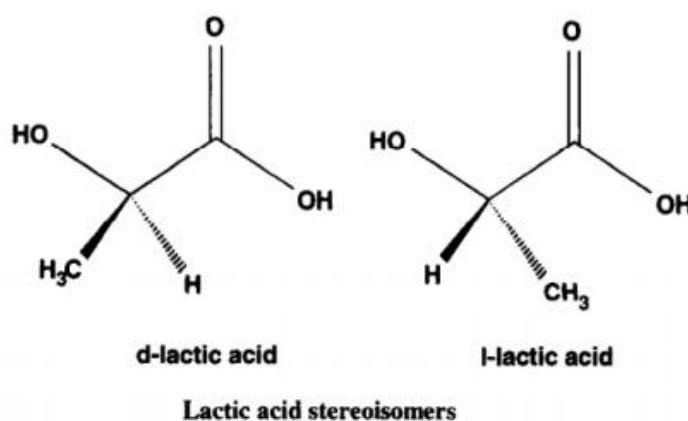
พลาสติกมีปริมาณการใช้งานสูงโดยเฉพาะบรรจุภัณฑ์พลาสติกต่าง ๆ ที่มีอายุการใช้งานสั้น ส่วนใหญ่มีต้นกำเนิดผลิตมาจากปิโตรเคมีและไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา เช่น เมื่อนำไปฝังกลบจะทำให้เกิดการรั่วไหลของสารเคมีที่เป็นอันตราย อีกทั้งยังมีเศษพลาสติกที่หลงเหลือในธรรมชาติ เช่น ในป่าหรือในแหล่งน้ำตามธรรมชาติ ทำให้เกิดอันตรายต่อสัตว์ป่าและสิ่งมีชีวิตทั้งบนบกในน้ำ หากถูกกลืนกินเข้าไป ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาแนวทางแก้ปัญหาดังกล่าว พลาสติกชีวภาพจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการพัฒนาวัสดุสำหรับการใช้งานเพื่ออนุรักษ์สิ่งแวดล้อม ทั้งในด้านวัตถุดิบ กระบวนการผลิต และกระบวนการกำจัด นักวิจัยให้ความสนใจศึกษากันอย่างกว้างขวาง คือการพัฒนาสมบัติของพอลิเมอร์ชีวภาพ (bioplastic) เพื่อนำมาใช้ทดแทนพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ ปริมาณการใช้งานและการผลิตพลาสติกชีวภาพจึงเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยมีได้มีการประมาณการไว้ว่าในปี 2020 จะมีปริมาณการผลิตพลาสติกชีวภาพประมาณ 3.45 ล้านตัน[14] โดยที่พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความนิยมอย่างมากชนิดหนึ่ง เนื่องจาก PLA ผลิตจากกรดแลคติกที่ได้จากการหมักแป้งและน้ำตาลจากพืชต่าง ๆ เช่น มันสำปะหลัง ข้าวโพด อ้อย และพืชตระกูลถั่วต่าง ๆ ที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้ รวมทั้งยังสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพอย่างสมบูรณ์[15] นอกจากนี้ PLA ยังมีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่าง เช่น มีค่าโมดูลัสสูง มีความแข็งแรงสูงและสามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตโดยไม่มีความเป็นพิษ จึงได้มีการใช้ PLA ในการผลิตบรรจุภัณฑ์ ฟิล์ม และอุปกรณ์ทางการแพทย์ต่าง ๆ[16] อย่างไรก็ตาม PLA ยังมีข้อด้อยในด้านความเปราะ มีความยืดหยุ่นน้อย [17] และทนต่อความร้อนต่ำ ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งานในด้านอื่น ๆ ที่หลากหลายได้[18]

วิธีการลดความเปราะหรือเพิ่มความยืดหยุ่นของสเตอริโอคอมเพล็กซ์ที่มีการศึกษากันในปัจจุบัน เช่น การผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง เช่น กลุ่มอีลาสโตเมอร์หรือยาง [19, 20] นอกจากนี้ยังมีการเติมบล็อก หรือโคพอลิเมอร์เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการนิยมนำมาผสมเพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ เช่น การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylenesuccinate)[21] และโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับ พอลิบิวทิลีนโคเทอเรพทาเลต (poly (butylene adipate-co-terephthalate))[22]

วิธีเพิ่มความสามารถในการทนต่อความร้อนของ PLA มีการวิจัยกันอย่างกว้างขวางโดยผลิต PLA ที่มีโครงสร้างแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ ซึ่งเกิดจากนำ PLLA และ PDLA มาผสมกันในอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งทำให้ stereocomplex มีอุณหภูมิการหลอมเหลวอยู่ที่ประมาณ 230 องศาเซลเซียส สูงกว่า PLA แบบเดิมถึง 50 องศาเซลเซียส[23, 24] ซึ่งการตกผลึกระหว่าง PLLA และ PDLA ในรูปแบบ Stereocomplex พบว่าไม่เพียงแต่ทำให้สมรรถนะเชิงกล และความเสถียรทางความร้อนดีขึ้น แต่ยังมีความต้านทานต่อการสลายตัวได้อีกด้วย

2.2 พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid or PLA)

พอลิแลคติกแอซิด (poly (lactic acid)) หรือ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกรดแลคติก (lactic acid หรือ 2-hydroxypropionic acid) ซึ่งมี 2 ไอโซเมอร์ที่แตกต่างกัน[25] ได้แก่ ไอโซเมอร์แบบดี (D-(-)-lactic) และ ไอโซเมอร์แบบแอล (L-(+)-lactic acid) ดังแสดงโครงสร้างไว้ในภาพประกอบที่ 1 คือมีสูตรเคมีเหมือนกัน การจัดเรียงตัวในสามมิติไม่เหมือนกัน และมีการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ในทิศทางต่างกัน ในธรรมชาติส่วนใหญ่พบในรูปแบบแอล-ไอโซเมอร์หรือในรูปแบบของผสมระหว่างแอล-ไอโซเมอร์ และดี-ไอโซเมอร์ เรียกว่าของผสมราซิมิก (racemic mixture, อัตราส่วน = 1:1 เขียนแทนด้วย DL) หรือ สารประกอบมีโซ (meso-compound) ที่ไม่มีสมบัติบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (optically inactive)



ภาพประกอบที่ 1 โครงสร้างของกรดแลคติก[25]

ในปัจจุบันการผลิตกรดแลคติกใช้การหมักเป็นหลักซึ่งสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสง (optical purity) ที่ดี กรดแลคติกสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งทางเคมีและชีวภาพ การสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีจะให้กรดแลคติกทั้งแบบ poly (D-lactic acid) หรือ PDLA และ poly (L-lactic acid) หรือ PLLA วัฏจักรของ PLA ซึ่งผลิตได้จากการหมักแป้งหรือ น้ำตาลซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิต PLA โดยแป้งและน้ำตาลที่ได้จะผ่านกระบวนการหมักโดย แบคทีเรียเพื่อได้เป็นกรดแลคติกที่เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์ PLA และมีความบริสุทธิ์ของ PLA ที่เตรียมได้จากแบคทีเรียคือกรดแลคติกสามารถสังเคราะห์จากกลูโคสโดยผ่านกระบวนการไกลโคไลซิส ซึ่งจะเปลี่ยนกลูโคสเป็นกรดไพรูวิก (pyruvic acid) ที่อยู่ในรูปของคอนจูเกตเบส (conjugate base) หรือไพรูเวต (pyruvate) โดยแบคทีเรียหลายชนิดจะมีเอนไซม์ที่ชื่อว่า Lactatedehydrogenase (LDH) ที่สามารถเปลี่ยนไพรูเวตเป็นแลคเตต (lactate) หรือคอนจูเกตเบส ของกรดแลคติกนั่นเอง กลูโคสหนึ่งโมเลกุลใช้สังเคราะห์กรดแลคติกได้สองโมเลกุล ความบริสุทธิ์ของ กรดแลคติกขึ้นอยู่กับชนิดของแบคทีเรียและความจำเพาะของเอนไซม์ LDH [26, 27]สามารถย่อย สลายได้ทางชีวภาพ เมื่อนำไปฝังกลบในดินโดยใช้ระยะเวลาอันสั้น เมื่อเทียบกับพลาสติกที่ผลิตจาก วัตถุดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเนื่องจากกรดแลคติกมีสองไอโซเมอร์ สายโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่ สังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่อาจประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ชนิดแอล-ไอโซเมอร์เกือบทั้งหมด จะได้เป็นพอลิแอล-แลคติกแอซิด (poly(L-lactic acid : PLLA) หรือประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ที่เป็นของผสมราซิมิกจะได้พอลิดีแอล-แลคติกแอซิด (poly(D,L-lactic acid : PDLLA) ปัจจุบันการผลิตดี-ไอโซเมอร์ ของกรดแลคติกบริสุทธิ์ทำได้ยาก การผลิตพอลิเมอร์ที่สายโซ่หลักประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดดีหรือ พอลิดี-แลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid : PDLA) ยังไม่มีในเชิงพาณิชย์ โดยไอโซเมอร์ที่แตกต่าง กันส่งผลต่อความเป็นผลึก (crystalline) ของพอลิเมอร์ กล่าวคือ PLLA จะมีความเป็นผลึกสูง ในขณะที่ PDLA จะมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) สูง

2.3 พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol or PEG)

พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นสารประกอบพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเอทิลีนไกลคอลที่ทำซ้ำ เป็นสารประกอบอเนกประสงค์และใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ รวมถึงยา เครื่องสำอาง อาหาร และการผลิตทางอุตสาหกรรม PEG ถูกสังเคราะห์โดยการพอลิเมอไรเซชันเอทิลีนออกไซด์ ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและคุณสมบัติต่างๆ ขึ้นอยู่กับการใช้งานเฉพาะ

ลักษณะสำคัญบางประการของพอลิเอทิลีนไกลคอล

1) ความหลากหลาย PEG ขึ้นชื่อในด้านความอเนกประสงค์และความเข้ากันได้กับสารหลากหลายประเภท มักใช้เป็นตัวทำละลาย สารลดแรงตึงผิว สารหล่อลื่น และสารปรับความหนืดในสูตรต่างๆ

2) ความสามารถในการละลายน้ำ หนึ่งในคุณสมบัติที่สำคัญของ PEG คือความสามารถในการละลายน้ำได้สูง สามารถละลายได้ง่ายในน้ำ จึงมีประโยชน์ในสูตรที่ต้องการใช้สารละลายที่เป็นน้ำ

3) ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ PEG เข้ากันได้ทางชีวภาพและไม่เป็นพิษ ทำให้ปลอดภัยสำหรับการใช้งานในด้านเภสัชกรรม ผลิตภัณฑ์เพื่อการดูแลส่วนบุคคล และการประยุกต์ใช้ในอาหาร มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในระบบการนำส่งยา ซึ่งสามารถเพิ่มความสามารถในการละลาย ความคงตัว และการดูดซึมของยาได้

4) การดูดความชื้น PEG มีคุณสมบัติดูดความชื้น ซึ่งหมายความว่าสามารถดูดซับและกักเก็บความชื้นจากสิ่งแวดล้อมโดยรอบได้ คุณสมบัตินี้ทำให้มีประโยชน์ในการใช้งานที่จำเป็นต้องมีการควบคุมความชื้น เช่น ในเครื่องสำอางและยา

5) การควบคุมความหนืด สามารถใช้ PEG เพื่อควบคุมความหนืดของสูตรได้ ตั้งแต่ของเหลวที่มีความหนืดต่ำไปจนถึงเจลที่มีความหนืดสูง ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและความเข้มข้นของพอลิเมอร์

6) ความเฉื่อยของสารเคมี PEG เป็นสารเฉื่อยทางเคมี ซึ่งหมายความว่ามันไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคมีส่วนใหญ่ภายใต้สภาวะปกติ คุณสมบัตินี้มีส่วนทำให้มีความคงตัวและเข้ากันได้กับสารหลายชนิด

7) การเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซิล PEG ถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไฮดรอกซิลของเอทิลีนออกไซด์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลและคุณสมบัติที่แตกต่างกัน PEG มีหลายเกรดให้เลือกตามน้ำหนักโมเลกุลและการใช้งานเฉพาะ

โดยรวมแล้ว พอลิเอทิลีนไกลคอลเป็นสารประกอบอเนกประสงค์และมีคุณค่าพร้อมการใช้งานทางอุตสาหกรรมและเชิงพาณิชย์มากมาย เนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะตัว เช่น ความสามารถในการละลายน้ำ ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ และความเฉื่อยทางเคมี

2.4 จลนพลศาสตร์ของการตกผลึกแบบ Non - isothermal

จลนพลศาสตร์ของการตกผลึกแบบ non-isothermal หมายถึงการศึกษาว่าผลึกก่อตัวในวัสดุอย่างไรเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป การตกผลึกเป็นกระบวนการที่อะตอมหรือโมเลกุลจัดเรียงตัวเองในรูปแบบสม่ำเสมอและทำซ้ำเพื่อสร้างโครงสร้างผลึก กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นได้ในวัสดุ เช่น โลหะ พอลิเมอร์ เซรามิก และแม้แต่ในระบบชีวภาพ

ในสภาวะ non-isothermal อุณหภูมิของวัสดุจะไม่คงที่และอาจเปลี่ยนแปลงตามเวลา ความแปรผันของอุณหภูมินี้สามารถส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก ซึ่งรวมถึงอัตราที่ผลึกจะเกิดนิวเคลียสและเติบโต เช่นเดียวกับโครงสร้างผลึกขั้นสุดท้ายและคุณสมบัติของวัสดุ

ปัจจัยหลายประการมีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่ไม่ใช่อุณหภูมิคงที่

1) รูปแบบอุณหภูมิ อัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ รวมถึงขนาดและระยะเวลาของความผันผวนของอุณหภูมิ ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก อัตราการทำความเย็นหรือการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วสามารถส่งเสริมการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึก ในขณะที่อัตราที่ช้าลงอาจส่งผลให้เกิดโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันหรือแม้แต่เฟสออสถุออน

2) พารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ พารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ เช่น พลังงานกระตุ้น เอนทัลปีของการตกผลึก และเอนโทรปีของการกระตุ้น มีบทบาทสำคัญในการพิจารณาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะ non-isothermal พารามิเตอร์เหล่านี้ควบคุมอุปสรรคด้านพลังงานที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสร้างนิวเคลียสและการเติบโตของคริสตัล

3) กลไกการสร้างนิวเคลียสและการเจริญเติบโต กลไกการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกอาจแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและลักษณะของวัสดุ ภายใต้สภาวะ non-isothermal นิวเคลียสอาจเกิดขึ้นต่างกัน (บนพื้นผิวหรือสิ่งเจือปนที่มีอยู่แล้ว) หรือเป็นเนื้อเดียวกัน (ภายในส่วนมวลของวัสดุ) ในทำนองเดียวกัน อัตราการเติบโตของผลึกอาจได้รับอิทธิพลจากการไล่ระดับอุณหภูมิและกระบวนการแพร่กระจาย

4) คุณสมบัติของวัสดุ คุณสมบัติของวัสดุ เช่น องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างโมเลกุล และการนำความร้อน ยังส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะ non-

isothermal ด้วย ตัวอย่างเช่น วัสดุที่มีค่าการนำความร้อนสูงกว่าอาจมีอัตราการตกผลึกเร็วขึ้น เนื่องจากการถ่ายเทความร้อนมีประสิทธิภาพมากขึ้น

การทำความเข้าใจกลไกของการตกผลึกภายใต้สภาวะ non-isothermal เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการใช้งานต่างๆ รวมถึงการพัฒนาวัสดุใหม่ที่มีคุณสมบัติที่ปรับให้เหมาะสม การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการผลิต และการทำนายพฤติกรรมของวัสดุภายใต้สภาพแวดล้อมทางความร้อนแบบไดนามิก นักวิจัยมักใช้เทคนิคการทดลอง แบบจำลองทางทฤษฎี และการจำลองทางคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาและระบุลักษณะจลนศาสตร์ที่ซับซ้อนของการตกผลึกในระบบ non-isothermal

การแปรรูปพอลิเมอร์มีความซับซ้อนมากและได้รับอิทธิพลจากปัจจัยต่างๆ เช่น โครงสร้างโมเลกุล ส่วนของสายโซ่ และอุณหภูมิในการประมวลผลของตัวเอง การเรียน จลนพลศาสตร์ของการตกผลึกแบบ non-isothermal สามารถเข้าใจพฤติกรรมการตกผลึกได้ และสัญญาณวิทยาของโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้การเปลี่ยนแปลงของสภาวะอุณหภูมิ

แบบจำลอง Avrami [28-30]

แบบจำลอง Avrami หรือที่รู้จักกันในชื่อแบบจำลอง Avrami-Erofeev หรือสมการ Avrami เป็นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในการอธิบายจลนศาสตร์ของการแปลงเฟสในปฏิกิริยาโซลิดสเตต โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านวัสดุศาสตร์และโลหะวิทยา ได้รับการพัฒนาโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย Kolomon Avrami ในช่วงทศวรรษที่ 1930

แบบจำลอง Avrami มีประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับการทำความเข้าใจกระบวนการต่างๆ เช่น นิวเคลียสและการเติบโต การตกผลึก และการเปลี่ยนเฟสในวัสดุที่เกิดปฏิกิริยาโซลิดสเตต การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้มักเกี่ยวข้องกับการเติบโตของเฟสใหม่ภายในวัสดุ ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคและคุณสมบัติของวัสดุ

แนวคิดพื้นฐานเบื้องหลังแบบจำลอง Avrami ก็คือ การเปลี่ยนแปลงของวัสดุจากระยะหนึ่งไปยังอีกระยะหนึ่งจะดำเนินการผ่านการสร้างนิวเคลียสของโดเมนระยะใหม่และการเติบโตที่ตามมา แบบจำลองสันนิษฐานว่า

- 1) นิวเคลียสเกิดขึ้นแบบสุ่มทั่วทั้งวัสดุ
- 2) การเติบโตของโดเมนเฟสใหม่ดำเนินไปแบบไอโซโทรปิกคอลในทุกทิศทาง

สมการ Avrami สามารถใช้เพื่อวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองที่ได้จากเทคนิคต่างๆ เช่น ดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC), การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) หรือกล้องจุลทรรศน์ โดยรวมแล้ว แบบจำลอง Avrami เป็นเครื่องมืออันทรงคุณค่าในการทำทำความเข้าใจและทำนายจลนศาสตร์ของการเปลี่ยนแปลงเฟสในปฏิกิริยาโซลิดสเตต ซึ่งมีส่วนทำให้เกิดความก้าวหน้าในด้านวัสดุศาสตร์ โลหะวิทยา และสาขาที่เกี่ยวข้อง

เป็นสมการแบบจำลองทางทฤษฎีที่สำคัญในการศึกษา จลนพลศาสตร์ของการตกผลึกของวัสดุพอลิเมอร์ดังแสดงในสมการ (1)

$$1 - X_t = \exp(-Z_t \times t^n) \quad (1)$$

เมื่อ X_t คือ เศษส่วนการตกผลึกสัมพัทธ์

Z_t คือ ค่าคงที่อัตราการตกผลึก

n คือ ดัชนี Avrami

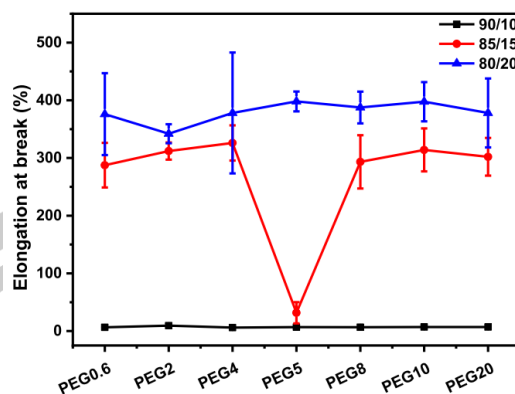
t คือ เวลา

เศษส่วนการตกผลึกสัมพัทธ์ Z_t เป็นแบบ non isothermal ค่าคงที่อัตราการตกผลึก ซึ่งสัมพันธ์กับอัตราการเกิดนิวเคลียสของพอลิเมอร์และ อัตราการเติบโตของผลึก คือเวลา; n คือดัชนี Avrami สมการ Avrami มีสามารถแปลงเพื่อให้ได้สมการดังแสดงในสมการ (2)

$$\text{Lg}[-\ln(1 - X_t)] = n \text{lg}t + \text{lg}Z_t \quad (2)$$

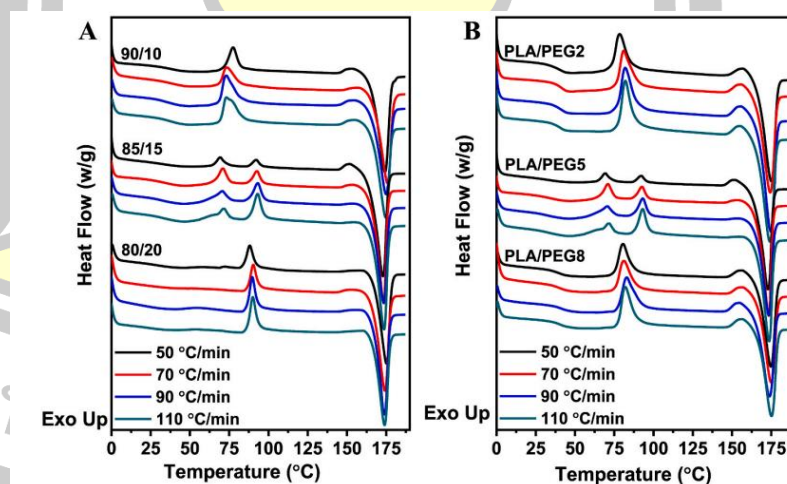
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jianwei G. et al, 2021 ศึกษาผลกระทบของน้ำหนักโมเลกุล (MW) และปริมาณของ PEG (0.6–20 กก./โมล) และ ปริมาณ (10–20 wt%) ต่อคุณสมบัติทางความร้อนและทางกลของส่วนผสม PLLA/PEG เป็นพลาสติกได้อย่างมีประสิทธิภาพ และส่วนผสมที่ได้จะมีโมดูลัสแรงดึง ความแข็งแรงลดลง



ภาพประกอบที่ 2 ระยะยืดเมื่อขึ้นงานขาด PLLA/PEG

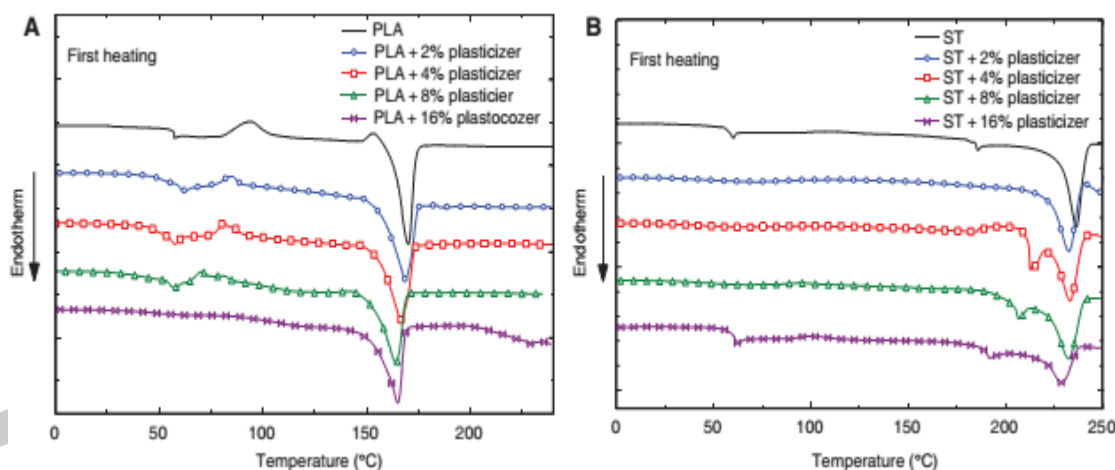
ส่วนผสม PLLA/PEG มีความไวต่อทั้ง MW และปริมาณของ PEG และต่ำกว่าของ PLLA เนื่องจากการเพิ่ม PEG เป็นพลาสติกไซเซอร์เพิ่มความคล่องตัวของโซ่อย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในภาพประกอบ 3A เมื่อเติม PEG5 10 % โดยน้ำหนักหรือ 20 % โดยน้ำหนัก จะสังเกตพบทิศของการตกผลึกเย็นเพียงทิศเดียว



ภาพประกอบที่ 3 กราฟการให้ความร้อนครั้งแรกของ DSC ของส่วนผสม PLLA/PEG ภายใต้อัตราการทำความเย็นที่ต่างกัน 50–110 °C/นาที (A) PLLA/PEG5 ผสมกับอัตราส่วนการผสมที่ต่างกัน (B) PLLA ผสมกับ MW PEG ที่ต่างกัน PLLA/PEG

ถึงแม้ว่าจะทำการปรับปรุงให้ PLA มีสมบัติความเปราะสูง (brittle) หรือความทนต่อแรงกระแทกต่ำ (impact strength) ให้มีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นได้แล้ว แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของความสามารถในการทนความร้อนต่ำและอุณหภูมิคงรูป (heat distortion temperature, HDT) ต่ำ ทำให้เกิดการเสียรูปของชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงหรือการบรรจุของร้อนนั่นเอง จึงมีงานวิจัยมากมายที่ต้องการปรับปรุงข้อจำกัดเหล่านี้เพื่อให้การใช้งาน PLA กว้างขวางมากขึ้น เมื่อไม่นานนี้มีการค้นพบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ poly(D-lactide) (PDLA) ที่เรียกว่า สเตอริโอคอมเพลกซ์พอลิแลคไทด์ (stereocomplex, ST) สามารถทนความร้อนได้ดี จากตัวอย่างงานวิจัย ดังต่อไปนี้

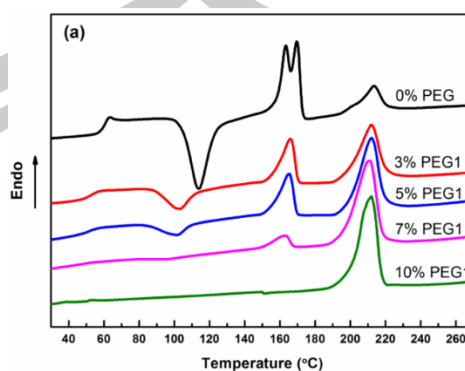
Yottha Srithep and Dutchanee Pholharn [31] ได้ศึกษาการผสมกันของ PLLA และ PDLA และผลของพลาสติกไซเซอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพคือ Polysorb ID-37 ทำให้เกิดสเตอริโอคอมเพล็กซ์พอลิแลคไทด์ (PLA-stereocomplex) เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง poly(L-lactic acid) (PLLA) และ poly(D-lactic acid) (PDLA) ซึ่งทำให้ stereocomplex มีอุณหภูมิการหลอมเหลวอยู่ที่ประมาณ 230 องศาเซลเซียส สูงกว่า PLA แบบเดิมถึง 50 องศาเซลเซียส แสดงตามภาพประกอบที่ 4



ภาพประกอบที่ 4 DSC thermograms of (A) PLA/plasticizer (B) ST/plasticizer

Boa และคณะ ในปี 2014 [11] ได้ศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกแบบหลอมละลายของส่วนผสม PLLA/PDLA กับ PEG เมื่อเพิ่มอัตราส่วนผสม PEG การหลอมเหลวของพอลิ HC จะลดลง และความเข้มข้นของพอลิ SC จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PEG1 ที่เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ PEG1 เพิ่มขึ้นเป็น 10 % โดยน้ำหนัก จุดสูงสุดของการหลอมเหลวของพอลิ HC จะหายไป และสามารถสังเกตเห็นจุดสูงสุด

ของการหลอมเหลวของผลึก SC ได้ การขึ้นอยู่กับพฤติกรรมของการหลอมละลายของปริมาณ PEG1 แสดงให้เห็นว่าการก่อตัวของผลึก HC และ SC ขึ้นอยู่กับปริมาณ PEG1 ตามภาพประกอบที่ 5



ภาพประกอบที่ 5 กราฟการให้ความร้อน DSC PLLA/PDLA กับ PEG



บทที่ 3

วิธีดำเนินงาน

3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 PLLA เกรด L130 จากบริษัท Total Cobion
- 3.1.2 PDLA เกรด D070 จากบริษัท PURAC Thailand
- 3.1.3 คลอโรฟอร์ม จากบริษัท RCI Labscan Thailand
- 3.1.4 โพลีเอทิลีน ไกลคอล (PEG) เกรด PEG400 จากบริษัท เคมีภัณฑ์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด
- 3.1.5 โพลีเอทิลีน ไกลคอล (PEG) เกรด PEG35000 จากบริษัท Sigma-aldrich Co.,Ltd Germany.

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอล ของบริษัท AND Company, Limited. รุ่น HR-300i
- 3.2.2 เครื่อง Hotplate Stirrer รุ่น MS300 magnetic stirrer
- 3.2.3 เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อน (Differential Scanning Calorimeter: DSC) รุ่น DSC-4000 จากบริษัท PerkinElmer (USA)

3.3 การเตรียมขึ้นรูปชิ้นงานฟิล์ม

วัตถุดิบที่ใช้ได้แก่เม็ดพอลิแอลแลคไทด์ PLLA และพอลิดีแลคไทด์ PDLA ในอัตราส่วน PLLA/PDLA 50/50 มาละลายในคลอโรฟอร์ม ที่อัตราส่วนผสม 90/10 โดยน้ำหนัก และเติม PEG 0, 5, 10, 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เข้าเครื่องกวนสารละลายโดยใช้เครื่อง Hotplate Stirrer รุ่น MS300 magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หรือจนกระทั่งได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 6 แล้วเทขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มในถาดแก้วที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพประกอบที่ 7 เมื่อสารละลายระเหยออกหมดแล้วก็จะได้แผ่นฟิล์มเพื่อนำไปทำการทดสอบต่อไป



ภาพประกอบที่ 6 ทำการละลายเม็ดพลาสติกด้วยเครื่องกวนสารละลาย



ภาพประกอบที่ 7 เทสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันลงบนถาดแก้ว ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง

พูน ปณ ทิโต ชีเว

ตารางที่ 1 อัตราส่วนที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน

Sample Code	Average MW (M_n) (g/mol) of PEG	Concentration of PEGs (wt%)	Composition (wt%)		
			PLLA	PDLA	PEG
PLLA/PDLA	-	0	50	50	0
PLLA/PDLA-G4-5	400	5	47.5	47.5	5
PLLA/PDLA-G4-10		10	45	45	10
PLLA/PDLA-G4-20		20	40	40	20
PLLA/PDLA-G350-5	35000	5	47.5	47.5	5
PLLA/PDLA-G350-10		10	45	45	10
PLLA/PDLA-G350-20		20	40	40	20

3.4 การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อน

วัดสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC 4000 differential scan calorimeter (PerkinElmer, USA) น้ำหนักชิ้นงานประมาณ 3-5 มิลลิกรัม ถูกตัดออกจากฟิล์มและวางในภาชนะอะลูมิเนียม ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบดังนี้

- 1) ความร้อนจาก 0 ถึง 250 องศาเซลเซียส โดยใช้ heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ค้างไว้ 3 นาที
- 2) ทำให้เย็นตัวลงมาที่ 0 องศาเซลเซียส โดยใช้ cooling rate ที่ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ค้างไว้ 3 นาที
- 3) ให้ความร้อนจนถึง 250 องศาเซลเซียสโดยใช้ heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ แก่ตัวอย่างอีกครั้ง

และจากเงื่อนไขการทดลองข้างต้น นำมาสู่การทดสอบพฤติกรรมการตกผลึกแบบ Non-isothermal ของอัตราผสม PEG 10wt% โดยใช้ cooling rate ที่แตกต่างกัน ที่ 2, 5, 10 และ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ในเงื่อนไขที่ 2 บันทึกอุณหภูมิการตกผลึกแบบเย็น (T_{cc}) และ เอนทาลปี (ΔH_{cc}) อุณหภูมิ

หลอมละลายแบบโฮโม ($T_{m,hc}$) และ เอนทาลปี ($\Delta H_{m,hc}$) อุณหภูมิหลอมเหลวสแตอริโอคอมเพล็กซ์ ($T_{m,sc}$) และ เอนทาลปี ($\Delta H_{m,sc}$) อุณหภูมิการตกผลึก (T_c)



ภาพประกอบที่ 8 เครื่อง Differential scanning Calorimeter (DSC) รุ่น DSC-4000



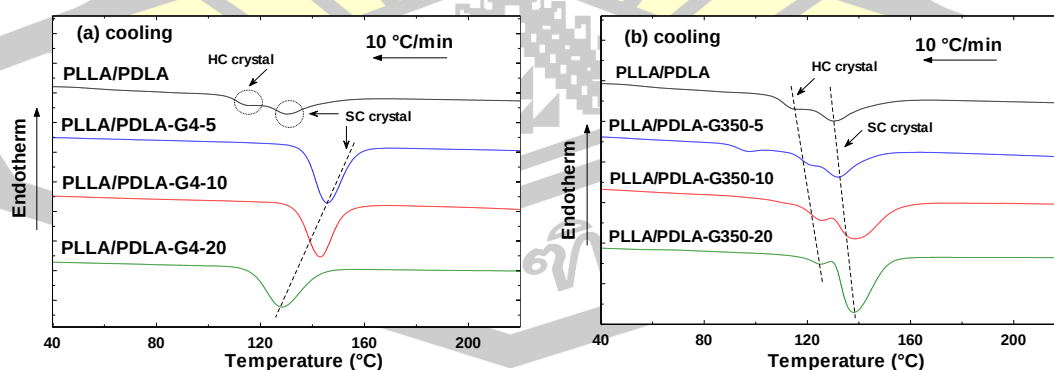
บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน (DSC) ของฟิล์มผสม PLLA/PDLA ที่อัตราผสม พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ต่างกัน

4.1.1 รอบการทำความเย็น (Cooling)

ข้อมูลจากรอบการให้ความร้อนครั้งแรกมีการผนวกผลกระทบจากเหตุการณ์การให้ความร้อนก่อนหน้า โดยการตัดข้อมูลอุณหภูมิที่บันทึกจากการสแกนความร้อนครั้งแรกออก การเปรียบเทียบโดยตรงระหว่างวัสดุต่าง ๆ สามารถทำได้ผ่านข้อมูลที่ได้อาจารอบการเย็นตัวต่อมา[32] ภาพเทอร์โมแกรม DSC ของ PLLA/PDLA-G4 และ PLLA/PDLA-G350 ที่มีความเข้มข้นของ PEG ตั้งแต่ 0–20% ที่อัตราการเย็นตัว 10 °C/นาที แสดงในภาพประกอบที่ 9a และ 9b ขณะที่ตารางที่ 2 และ ภาพประกอบที่ 10 แสดงพารามิเตอร์ที่ได้จากการทดลอง รวมถึงอุณหภูมิสูงสุดของการตกผลึกและเอนทาลปี ($T_{c, HC}$) ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิสูงสุดของการตกผลึก ($T_{onset} - T_c$) และครึ่งเวลาในการตกผลึก ($t_{1/2}$) ตามที่แสดงในภาพประกอบที่ 9a การปรากฏของยอดเดี่ยวสำหรับปริมาณ PEG ต่าง ๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 g/mol บ่งชี้ถึงการเกิดสเฟอริโกลอไมต์คริสตัล (SCs) มากกว่าการเกิดโฮโมคริสตัล (HCs) การตีความนี้ได้รับการสนับสนุนจากผลการให้ความร้อนซ้ำในภาพประกอบที่ 11a ซึ่งอุณหภูมิการหลอมละลายเกินกว่า 200 °C แสดงถึงการมีอยู่ของ SCs ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเย็นตัวในทางกลับกัน การเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 35,000 g/mol ในปริมาณต่าง ๆ (ภาพประกอบที่ 8b) พบว่ามียอดสองยอด ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดทั้ง SCs และ HCs



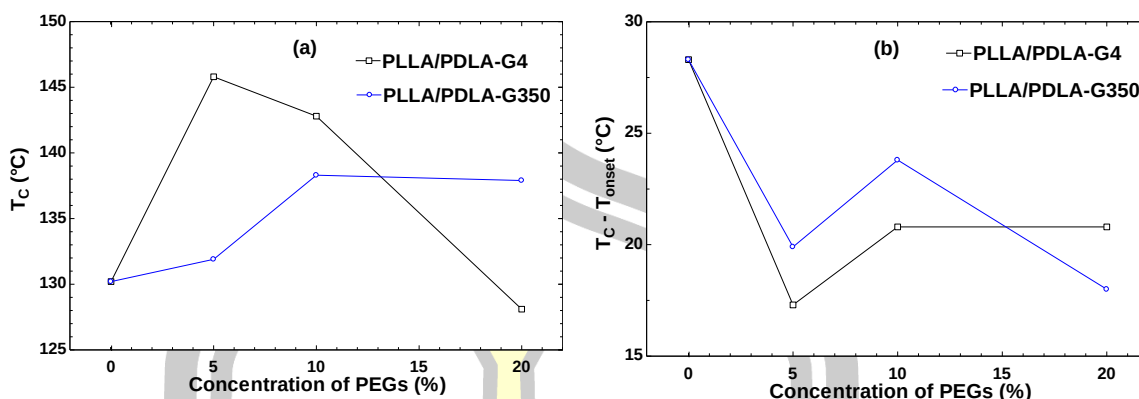
ภาพประกอบที่ 9 DSC cooling thermograms ของ (a) PLLA/PDLA -G4 และ (b) PLLA/PDLA - G350 ที่อัตราการเย็นตัว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตารางที่ 2 ข้อมูลการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ที่ได้จากการวัดความร้อนในระหว่างการเย็นตัวของ PLLA/PDLA -G4 และ PLLA/PDLA -G350 ที่อัตราการเย็นตัว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

Samples	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	$T_{onset} - T_c$ (°C)
PLLA/PDLA	-48.4	130.2	28.3
PLLA/PDLA-G4-5	-77.5	145.8	17.3
PLLA/PDLA-G4-10	-68.2	142.8	20.8
PLLA/PDLA-G4-20	-67.3	128.1	20.8
PLLA/PDLA-G350-5	-51.6	131.9	19.9
PLLA/PDLA-G350-10	-76.5	138.3	23.8
PLLA/PDLA-G350-20	-66.0	137.9	18.0

ในภาพประกอบที่ 10(a) ที่มีปริมาณ G4 เท่ากับ 5% (PLLA/PDLA -G4-5) อุณหภูมิการตกผลึก (T_c) และพลังงานการตกผลึก (ΔH_c) เท่ากับ 145.8°C และ 77.5 J/g ตามลำดับ จากนั้น T_c ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อปริมาณ G4 เพิ่มขึ้น เมื่อถึง 20% G4 (PLLA/PDLA -G4-20) อุณหภูมิการตกผลึกลดลงเหลือ 128.1°C

ในทางตรงกันข้าม อัตราการตกผลึกรวมที่คำนวณจากค่า $T_{onset} - T_c$ (ภาพประกอบที่ 9(b)) แสดงให้เห็นว่าค่าที่เล็กกว่าจะบ่งบอกถึงอัตราการตกผลึกรวมที่เร็วขึ้น [33] ค่า $T_{onset} - T_c$ ของการผสม G4 และ G350 หยดลดลงหลังจากปริมาณ 5% และเริ่มเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราการตกผลึกรวมของการผสมอยู่ที่ความเร็วสูงสุดที่ปริมาณ PEG 5%



ภาพประกอบที่ 10 พารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ในระหว่างการเย็นตัว: (a) อุณหภูมิการตกผลึก (T_c), (b) ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิเริ่มต้นการตกผลึกและ T_c ($T_{onset} - T_c$)

4.1.2 การให้ความร้อนครั้งที่สอง (second Heating)

ภาพประกอบที่ 11a,b แสดงกราฟ DSC ของการให้ความร้อนซ้ำ และตารางที่ 3 นำเสนอข้อมูลที่คำนวณเป็นตัวเลขสำหรับการผสมของ PLLA/PDLA-G4 และ PLLA/PDLA-G350 ภาพกราฟแสดงให้เห็นการตกผลึกในสภาวะเย็นและการเปลี่ยนแปลงของการหลอมเหลวตลอดกระบวนการให้ความร้อนซ้ำ

ตามที่แสดงในภาพประกอบที่ 11a PLLA/PDLA แสดงจุดหลอมเหลวสองจุดที่อุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส และ 220 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับจุดหลอมเหลวของผลึกแบบโฮโมคริสตัล (HC) และผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (SC) โครงสร้างสเตอริโอคอมเพล็กซ์ทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวสูงขึ้นจาก PLLA ประมาณ 50 องศาเซลเซียส [34] การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญนี้เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรเจนบอนด์ในโครงสร้างผลึกของสเตอริโอคอมเพล็กซ์ [5] อย่างไรก็ตาม ส่วนผสมที่มี PEG 400 g/mol (G4) แสดงการก่อตัวของผลึก SC อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีผลึก HC ปรากฏอยู่

การเกิดจุดการเลี้ยวเบนที่เด่นชัดของผลึก SC ยังบ่งบอกว่าผลึก SC เป็นชนิดผลึกที่เป็นเอกสิทธิ์เฉพาะ และไม่เกิดผลึก HC เมื่อมีการใช้ PEG 400 g/mol ในปริมาณเฉพาะ ระหว่าง 5-20% ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า การมีอยู่ของ PEG มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อการแข่งขันระหว่างการเติบโตของผลึก HC และ SC โดยสันนิษฐานว่ามีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิแลคติกแอซิด (PLA) Su และคณะ [35] ได้กล่าวว่า PEG เนื่องจาก

มีหมู่ไฮดรอกซิล สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลใน PLA ได้ ภาพประกอบที่ 12 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของ PLLA, PDLA และ PEG

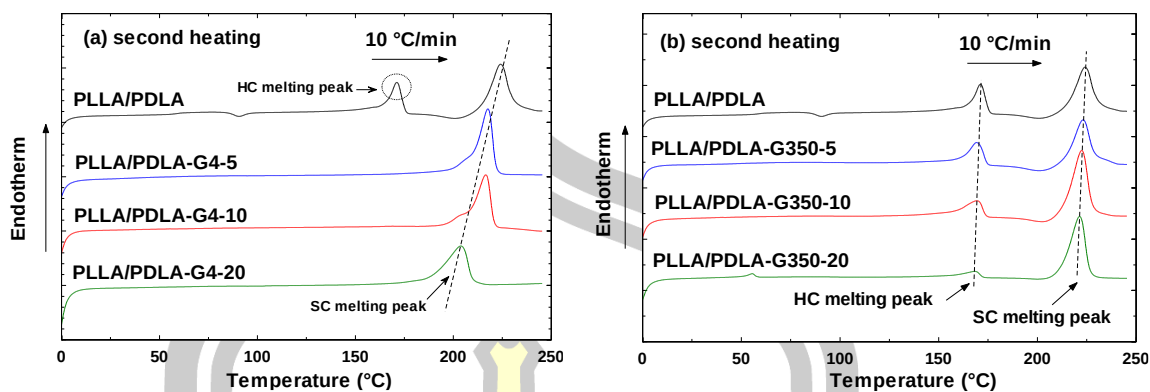
ในทางตรงกันข้าม PLLA/PDLA-G350 (ภาพประกอบที่ 11b) แสดงจุดหลอมเหลวสองจุดที่อุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส และ 220 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับจุดหลอมเหลวของผลึกโฮโมคริสตัล (HCs) และสเตรโอคอมเพล็กซ์คริสตัล (SCs)

ตามที่แสดงในภาพประกอบที่ 11 และตารางที่ 3 เส้นโค้งการตกผลึกเย็นที่สังเกตได้ในระหว่างรอบการให้ความร้อนครั้งที่สองของส่วนผสม PLLA/PDLA ได้ถูกนำมาพิจารณาในการวิเคราะห์ระดับการตกผลึก โดยที่เอนทัลปีการตกผลึกเย็น (ΔH_{cc}) ถูกลบออกจากเอนทัลปีการหลอมเหลว (ΔH_m) ในการคำนวณเพื่อให้ได้การกำหนดระดับการตกผลึกที่แม่นยำ ในระหว่างรอบการให้ความร้อนครั้งที่สองจุดสูงสุดของการตกผลึกเย็นมักจะเกี่ยวข้องกับการตกผลึกใหม่ของบริเวณที่ไม่มีรูปแบบเป็นผลึกโฮโมคริสตัล[32] จากผลการศึกษาก่อนหน้านี้[36-38] ค่าการตกผลึก (X_c) ของผลึกโฮโมคริสตัล (HCs) และผลึกสเตรโอคอมเพล็กซ์ (SCs) ในส่วนผสมของ PLLA/PDLA สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการต่อไปนี้:

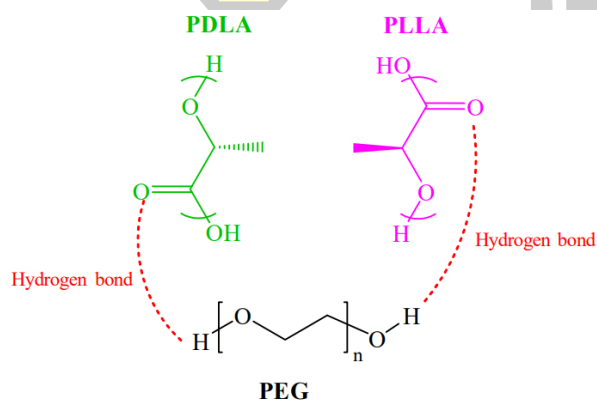
$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (3)$$

โดยที่ ΔH_{cc} คือเอนทัลปีของการตกผลึกเย็น, ΔH_m คือเอนทัลปีของการหลอมเหลวของผลึกโฮโมคริสตัล (HC) หรือผลึกสเตรโอคอมเพล็กซ์ (SC) ที่ได้จากเส้นโค้งการให้ความร้อนครั้งที่สองในการวัดด้วย DSC และ ΔH_m^0 แทนค่าเอนทัลปีของผลึก HC หรือ SC ที่มีความบริสุทธิ์ 100% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 93 J/g สำหรับผลึก HC และ 142 J/g สำหรับผลึก SC ตามลำดับ [36-38]





ภาพประกอบที่ 11 กราฟ DSC ของการให้ความร้อนครั้งที่สองที่อัตรา 10°C/min ของ (a) PLLA/PDLA-G4 และ (b) PLLA/PDLA-G350



ภาพประกอบที่ 12 โครงสร้างโมเลกุลของ PLLA, PDLA, และ PEG.

ตารางที่ 3 ข้อมูลการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ที่ได้จากการวัดความร้อนในระหว่างการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLLA/PDLA-G4 และ PLLA/PDLA-G350

Samples	Cold crystallization		Homocrystal melting (HC)		Stereocomplex melting (SC)		$X_{c,hc}$	$X_{c,sc}$	$f_{sc,DSC}$
	ΔH_{cc}	T_{cc}	$\Delta H_{m,hc}$	$T_{m,hc}$	$\Delta H_{m,sc}$	$T_{m,sc}$	(%)	(%)	(%)
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)			
PLLA/PDLA	-3.6	90.5	33.0	171.1	67.1	224.1	35.5	47.3	57.1
PLLA/PDLA-G4-5	-	-	-	-	74.7	217.6	0.0	52.6	100.0
PLLA/PDLA-G4-10	-	-	-	-	62.3	216.5	0.0	43.9	100.0

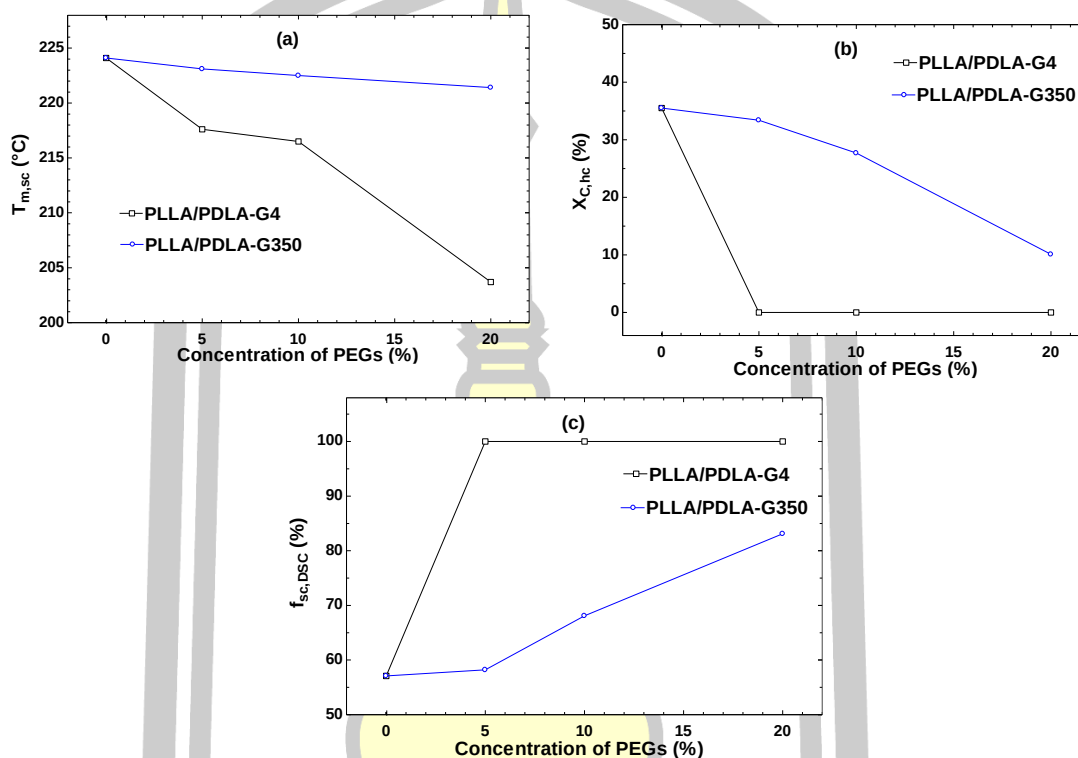
Samples	Cold crystallization		Homocrystal melting (HC)		Stereocomplex melting (SC)		$X_{c,hc}$	$X_{c,sc}$	$f_{sc,DSC}$
	ΔH_{cc}	T_{cc}	$\Delta H_{m,hc}$	$T_{m,hc}$	$\Delta H_{m,sc}$	$T_{m,sc}$	(%)	(%)	(%)
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)			
PLLA/PDLA-G4-20	-	-	-	-	67.0	203.7	0.0	47.2	100.0
PLLA/PDLA-G350-5	-	-	31.0	169.1	66.1	223.1	33.4	46.5	58.2
PLLA/PDLA-G350-10	-	-	25.7	169.5	84.1	222.5	27.7	59.2	68.1
PLLA/PDLA-G350-20	-	-	9.4	168.3	70.8	221.4	10.1	49.8	83.1

ภาพประกอบที่ 13a แสดงอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ ($T_{m,sc}$) การเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และ 35,000 กรัม/โมล (ความเข้มข้น 0–20%) ทำให้อุณหภูมิ $T_{m,sc}$ ลดลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจาก PEG ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ในแมทริกซ์ PLA เมื่อความเข้มข้นของ PEG เพิ่มขึ้น มันจะเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่ของ PLA เพิ่มความคล่องตัวของสายโซ่และลดพลังงานที่ต้องใช้ในการตกผลึก ทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวลดลง ซึ่ง Mohapatra และคณะ [39] รายงานผลการวิจัยที่คล้ายกัน โดยพบว่าการผสม PEG ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) ลดลง นอกจากนี้ Chalid และคณะ[40] ยังแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณ PEG ทำให้การตกผลึกและความเข้มของจุดสูงสุดลดลง ส่งผลให้โครงสร้างมีลักษณะเป็นอมอร์ฟมากขึ้น

ภาพประกอบที่ 13b แสดงการเปรียบเทียบ $X_{c,hc}$ ของผลึก HC ในส่วนผสม PLLA/PDLA ที่มีความเข้มข้นของ PEG ต่างกัน การเติม PEG เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการตกผลึกของ SC สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อความเข้มข้นของ PEG เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การเกิดผลึก HC ลดลง ทำให้ค่า $X_c(HC)$ ลดลงอย่างมากเมื่อมีการเติม PEG การสังเกตนี้ชี้ให้เห็นว่า PEG ทำหน้าที่เป็นสารนิวเคลียสที่มีประสิทธิภาพในส่วนผสม PLLA/PDLA โดยส่งเสริมการเกิดผลึก SC

เพื่ออธิบายการพัฒนาที่ ภาพประกอบที่ 13c แสดงอัตราส่วนสัมพัทธ์ของผลึก SC (f_{sc}) ซึ่งคำนวณจาก $X_c(SC)/[X_c(HC) + X_c(SC)] \times 100$ สำหรับ PLA ค่า f_{sc} อยู่ที่ 57.1% ค่านี้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการเติม PEG และถึงการเกิดสเตอริโอคอมเพล็กซ์อย่างสมบูรณ์เมื่อมี PEG ที่มีน้ำหนัก

โมเลกุล 400 กรัม/โมล ในช่วง 5–20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่า PEG มีผลต่อการเกิดผลึก SC อย่างเฉพาะเจาะจง



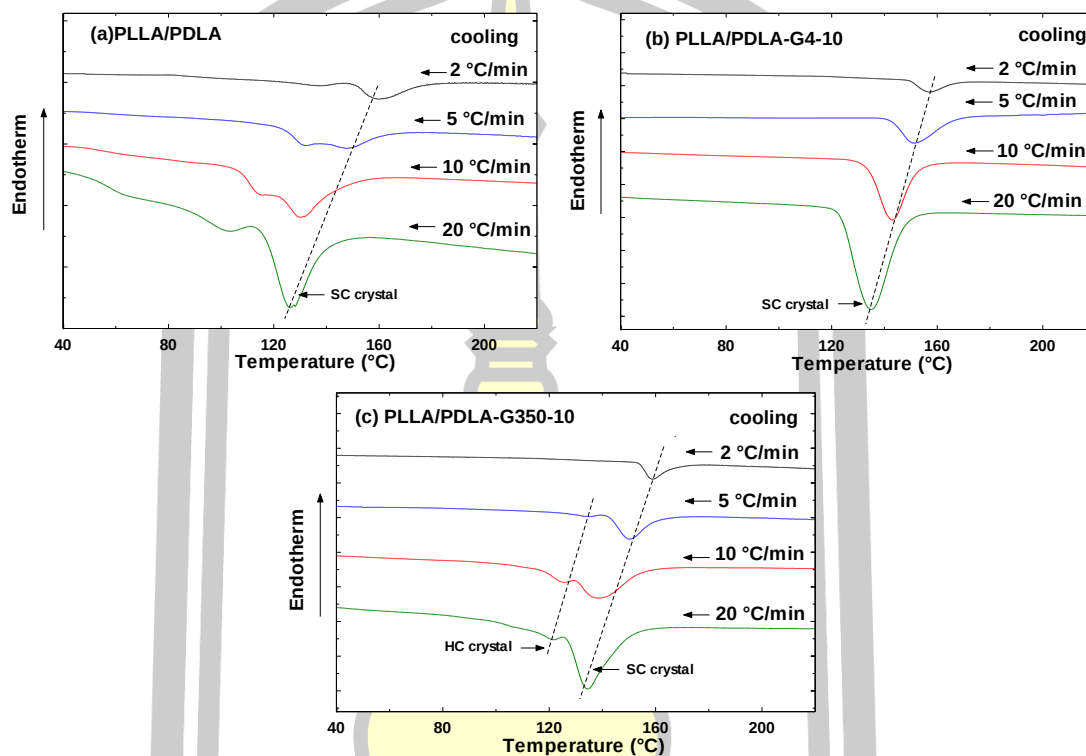
ภาพประกอบที่ 13 พารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์ความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) ในระหว่างการให้ความร้อนครั้งที่สอง (a) อุณหภูมิการหลอมเหลวของสเตอริคคอมเพล็กซ์ ($T_{m,sc}$), (b) ความเป็นผลึกของ HC ($X_{c,hc}$), และ (c) อัตราส่วนสัมพัทธ์ของผลึก SC ของ PLA-G4 และ PLA-G350 ที่ประเมินจากการวัด DSC ($f_{sc,DSC}$)

4.2 ผลของอัตราการเย็นที่ต่างกันต่อการผสม PLLA/PDLA ที่มีการผสม PEG

การขึ้นรูปพอลิเมอร์โดยทั่วไปเป็นกระบวนการแบบ non-isothermal ซึ่งเน้นความสำคัญของการทำความเข้าใจเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกแบบ non-isothermal เพื่อกำหนดพารามิเตอร์การประมวลผลและควบคุมสมรรถนะของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาการตกผลึกแบบ non-isothermal PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ และวิเคราะห์ในเชิงทฤษฎี

4.2.1 รอบการทำความเย็น (Cooling)

ภาพประกอบที่ 14 แสดงเทอร์โมแกรม DSC ระหว่างการทำให้เย็นลงที่อัตรา 2, 5, 10 และ 20 °C/นาที ในขณะที่ตารางที่ 4 สรุปพารามิเตอร์ที่ได้จากกราฟ DSC



ภาพประกอบที่ 14 กราฟการเย็นตัวของ DSC ของ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10, และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นตัวต่าง ๆ (ระบุไว้บนกราฟ)

ตารางที่ 4 พารามิเตอร์การเย็นตัวของ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10, และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นตัวต่าง ๆ

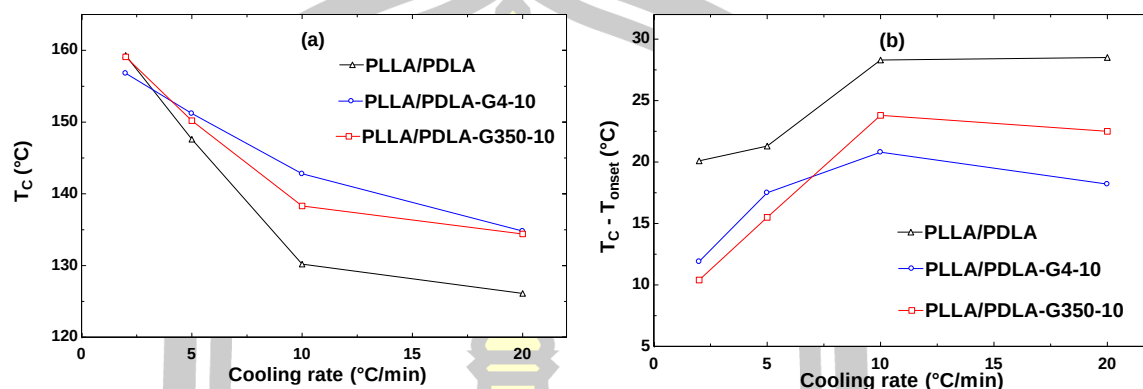
Samples	Cooling rate (°C/min)	ΔH_c	T_c	$T_{onset}-T_c$
		(J/g)	(°C)	(°C)
PLLA/PDLA	2	-70.4	159.3	20.1
	5	-52.3	147.6	21.3

Samples	Cooling rate (°C/min)	ΔH_c	T_c	$T_{onset}-T_c$
		(J/g)	(°C)	(°C)
	10	-48.4	130.2	28.3
	20	-34.6	126.1	28.5
	2	-60.9	151.8	11.9
	5	-72.3	151.2	17.5
PLLA/PDLA-G4-10	10	-68.2	142.8	20.8
	20	-70.3	134.8	18.2
PLLA/PDLA-G350-10	2	-67.4	159.1	10.4
	5	-58.6	150.2	15.5
	10	-76.5	138.3	23.8
	20	-59.8	134.4	22.5

ผลการตกผลึกของ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลง 4 อัตราปรากฏในภาพประกอบที่ 15 ตามที่คาดไว้สำหรับการตกผลึกในเขตที่ควบคุมด้วยนิวเคลียส (nucleation-controlled zone) เอ็กโซเทอร์มการตกผลึกจะกว้างขึ้นอย่างเห็นได้ชัดและเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่ออัตราการเย็นเพิ่มขึ้น อุณหภูมิของจุดพีคเอ็กโซเทอร์มสำหรับคอมโพสิต PLLA/PDLA ลดลงจาก 156.3 °C เป็น 126.1 °C ซึ่งเกิดขึ้นเพราะมีเวลาน้อยลงสำหรับพอลิเมอร์ในการตกผลึกในขณะที่ย่ออัตราการทำให้เย็นลงเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการทำให้เย็นเกิน (supercooling) ที่มากขึ้นเพื่อเริ่มการตกผลึก ส่งผลให้พีคของเอ็กโซเทอร์มกว้างขึ้น

สิ่งนี้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Xiao และคณะ[41] ที่พบว่าด้วยการทำให้เย็นเกินที่มากขึ้น นิวเคลียสเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น ทำให้การตกผลึกไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิเดียวแต่ครอบคลุมช่วงของอุณหภูมิ ส่งผลให้พีคเอ็กโซเทอร์มกว้างขึ้น นอกจากนี้ ตามที่แสดงในภาพประกอบที่ 14 จุดอินเตอร์แอคชั่น (interaction point) เกิดขึ้นเนื่องจากการมีปฏิสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อพฤติกรรมของระบบ งานวิจัยของ Hoffman และ Weeks [42] เกี่ยวกับจลนพลศาสตร์การ

ตกผลึกของพอลิเมอร์ระบุจุดอินเตอร์แอคชั่นเกิดขึ้นเมื่ออัตราการเกิดนิวเคลียสชันและการเจริญเติบโตตัดกันภายใต้สภาวะการทำให้เย็นลงที่กำหนด

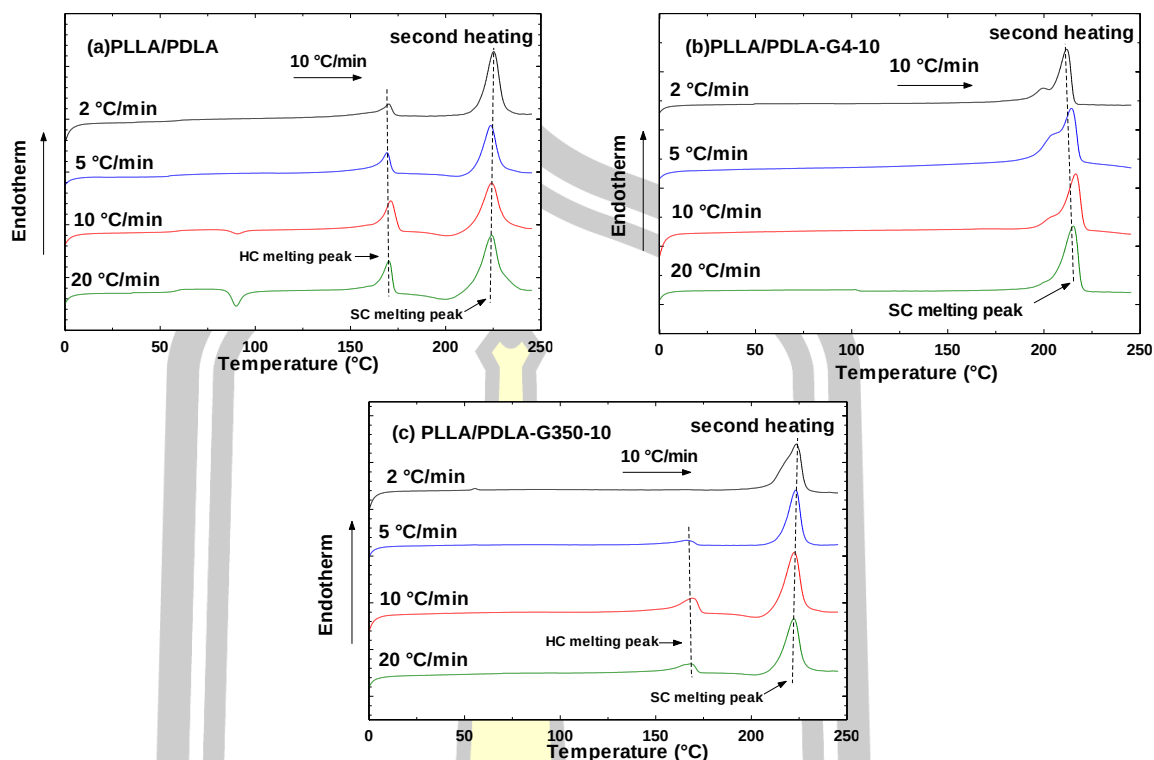


ภาพประกอบที่ 15 ผลกระทบของอัตราการเย็นตัวต่อ (a) อุณหภูมิการตกผลึก (T_c) และ (b) ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) กับอุณหภูมิเริ่มต้นการตกผลึก (T_{onset}) ของ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10, และ PLLA/PDLA-G350

4.2.2 การให้ความร้อนครั้งที่สองหลังการตกผลึกแบบ non-isothermal

แม้ว่าประวัติความร้อนจะถูกครอบคลุมในข้อมูลจากการให้ความร้อนครั้งแรก ข้อมูลจากการให้ความร้อนครั้งที่สองช่วยให้สามารถเปรียบเทียบพฤติกรรมของการตกผลึกของวัสดุต่าง ๆ โดยตรงโดยปราศจากผลของประวัติความร้อน[43] กราฟ DSC ของการให้ความร้อนครั้งที่สองและพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการทำให้เย็นลงที่อัตรา 2, 5, 10 และ 20 °C/นาที (แสดงในภาพประกอบที่ 14) นำเสนอในภาพประกอบที่ 16 และตารางที่ 5

พหุ ประถม วิชา



ภาพประกอบที่ 16 กราฟการให้ความร้อนครั้งที่สองด้วยการสแกนแบบดิฟเฟอเรนเชียล (DSC) ที่อัตรา 10 °C/นาที สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นต่างกัน (แสดงอยู่บนกราฟ)

ตารางที่ 5 พารามิเตอร์การให้ความร้อนครั้งที่สองที่อัตรา 10 °C/นาที สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการเย็นต่างกัน

Samples	Cooling rate (°C/min)	Cold crystallization		Homocrystal melting (HC)		Stereocomplex melting (SC)	
		ΔH_{cc}	T_{cc}	$\Delta H_{m,hc}$	$T_{m,hc}$	$\Delta H_{m,sc}$	$T_{m,sc}$
		(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
PLLA/PDLA	2	-	-	13.5	170.1	64.9	225.2
	5	-	-	21.3	169.2	52.6	223.6
	10	-3.6	90.5	33.0	171.1	67.1	224.1

Samples	Cooling rate (°C/min)	Cold crystallization		Homocrystal melting (HC)		Stereocomplex melting (SC)	
		ΔH_{cc}	T_{cc}	$\Delta H_{m,hc}$	$T_{m,hc}$	$\Delta H_{m,sc}$	$T_{m,sc}$
		(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
	20	-13.0	89.9	30.0	170.1	85.6	224.3
PLLA/PDLA-G4-10	2	-	-	-	-	59.6	211.8
	5	-	-	-	-	81.6	214.3
	10	-	-	-	-	62.3	216.5
	20	-	-	-	-	68.5	215.3
PLLA/PDLA-G350-10	2	-	-	0.6	164.3	74.3	223.6
	5	-	-	8.4	166.0	60.0	223.2
	10	-	-	25.7	169.5	84.1	222.5
	20	-	-	17.2	168.5	70.1	222.3

ดังที่แสดงในภาพประกอบที่ 16a ไม่พบพีกของการตกผลึกเย็น (cold crystallization peaks) ในกราฟการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLLA/PDLA บริสุทธิ์ที่อัตราการทำให้เย็นลง 2 ถึง 5 °C/นาที่ ซึ่งบ่งชี้ว่าการตกผลึกสมบูรณ์อย่างสมบูรณ์ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่ำเหล่านี้ นอกจากนี้พบพีกการหลอมละลาย 2 พีก คือ หนึ่งสำหรับโฮโมคริสตัล (HC) ประมาณ 172–173 °C และอีกหนึ่งสำหรับสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (SC) ประมาณ 220 °C โดยมีพีก HC มากกว่าพีก SC

เมื่อมีการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 กรัม/โมล ดังที่แสดงในภาพประกอบที่ 16b พีกการหลอมละลายที่เกิดจากการตกผลึก HC หายไป ซึ่งบ่งชี้ว่า PEG 400 กรัม/โมล สามารถแทรกซึมและโต้ตอบกับสายโซ่ของ PLLA/PDLA ทำให้เกิดปฏิสัมพันธ์ที่ดีระหว่างกลุ่มคาร์บอนิลของสายโซ่ PLLA หรือ PDLA และส่งเสริมการก่อตัวของ SC นอกจากนี้ เมื่ออัตราการทำให้เย็นลดลงลง อุณหภูมิการหลอมละลายของผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ ($T_{m,sc}$) ก็ลดลงเช่นกัน เนื่องจากการ

เสื่อมสภาพของวัสดุจากการสัมผัสกับความร้อนเป็นเวลานาน โดย $T_{m,sc}$ ของ PLLA/PDLA-G4-10 ลดลงจาก 215.3 °C ที่อัตรา 20 °C/นาที่ เป็น 211.8 °C ที่อัตรา 2 °C/นาที่ การลดลงของ $T_{m,sc}$ ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่ำนี้เกิดจากการเสื่อมสภาพของ PLA

ในทางกลับกัน ดังที่แสดงในภาพประกอบที่ 16c PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 35,000 กรัม/โมล เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงมากและความสามารถในการละลายใน PLLA/PDLA ที่ต่ำกว่า PEG 400 กรัม/โมล จึงไม่สามารถแทรกซึมเข้าไปในเมทริกซ์ PLLA/PDLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ยังคงสังเกตเห็นการก่อตัวของ HC ขนาดเล็กได้

4.2.3. ความสัมพันธ์ระหว่างความตกผลึกสัมพันธ์ของ PLLA/PDLA/PEG กับอุณหภูมิและเวลา

งานวิจัยของ Xiao และคณะ [41] ได้ศึกษาพฤติกรรมของการตกผลึกแบบ non isothermal ของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์และสารก่อเกิดนิวเคลียสชั้นความตกผลึกสัมพันธ์ (X_T) ที่อุณหภูมิ (T) ใดๆ สามารถกำหนดได้โดยใช้สมการต่อไปนี้:

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT} \quad (4)$$

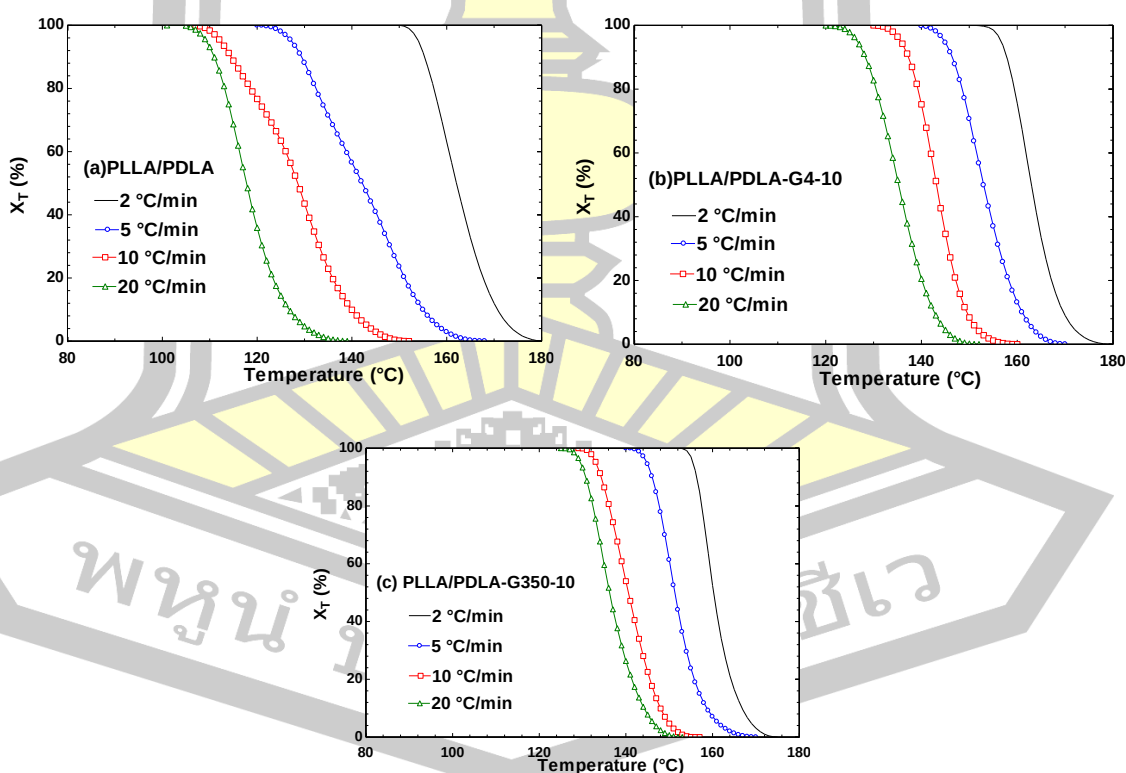
ในสมการที่ (4), T_0 และ T_∞ แทนอุณหภูมิเริ่มต้นและสิ้นสุดของการตกผลึกตามลำดับ โดย dH_c แทนเอนทัลปีของการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิเล็กๆ dT [41] ภาพประกอบที่ 16a-c แสดงกราฟ X_T สำหรับ PLLA/PDLA และการผสมกับ PEG ความตกผลึกที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ แสดงรูปร่าง S กลับหัว ซึ่งบ่งบอกถึงระยะต่างๆ ของการตกผลึก ในตอนแรกกระบวนการนิวเคลียสก่อนข้างช้า ตามมาด้วยการเจริญเติบโตของผลึกที่เด่นชัดในระยะกลางของการตกผลึก จากนั้นความตกผลึกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วก่อนที่จะค่อยๆ เสถียรในระยะหลังเมื่อผลึกยังคงเติบโตต่อไป นอกจากนี้ ภาพประกอบที่ 17 แสดงให้เห็นว่าในตัวอย่างเดียวกัน การลดอัตราการเย็นตัวทำให้การตกผลึกสมบูรณ์ได้เร็วขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปรากฏการณ์การทำให้เย็น (undercooling) เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลไม่มีเวลาพอสำหรับการตกผลึกเมื่ออัตราการเย็นเพิ่มขึ้น

ข้อมูล X_T สามารถเปลี่ยนเป็น X_t ได้โดยใช้ความสัมพันธ์ดังนี้ [44]

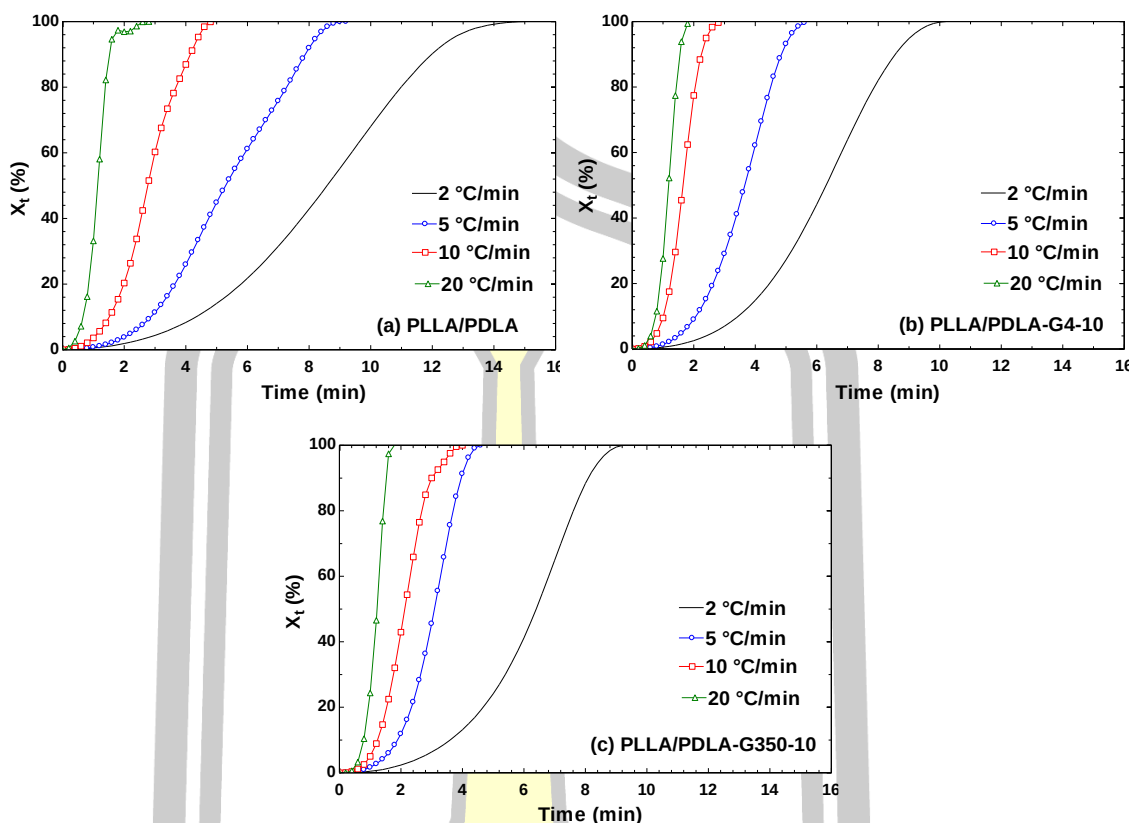
$$X_t = \frac{T_0 - T}{D} \quad (5)$$

โดยที่ T คืออุณหภูมิในเวลาการตกผลึก t และ D แทนอัตราการเย็น ในภาพประกอบที่ 18a-c ภายใต้อัตราการเย็นต่ำ ($2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$) ผลกระทบของการล่าช้าของอัตราการเย็นต่อการตกผลึกของการผสม PLLA/PDLA/PEG เห็นได้ชัด โดยกราฟ $X_T - t$ แสดงรูปร่าง S ที่ชัดเจน ในทางกลับกัน ที่อัตราการเย็นสูง พอลิเมอร์ PLA หลอมเหลวจะเปลี่ยนเป็นสถานะแก้วอย่างรวดเร็ว ทำให้กราฟ $X_T - t$ มีลักษณะเป็นเส้นตรง ส่งผลให้เวลาที่ต้องการสำหรับการตกผลึกสมบูรณ์ลดลง นอกจากนี้ การขึ้นของกราฟยังชะลอตัวลงอย่างมากในระยะหลังของการตกผลึก

ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเนื่องจากเมื่อผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น พวกมันเริ่มมีปฏิสัมพันธ์กัน ก่อให้เกิดขอบเขตของเกรนที่ขัดขวางการเจริญเติบโตของผลึกอย่างต่อเนื่องและในที่สุดหยุดการตกผลึก นอกจากนี้ จากภาพประกอบที่ 18 ยังพบว่า PLLA/PDLA ที่ผสมกับ PEG 35000 (ภาพประกอบที่ 18c) และ PEG 400 (ภาพประกอบที่ 18b) มีเวลาการตกผลึกที่สั้นกว่าการผสม PLLA/PDLA บริสุทธิ์ (ภาพประกอบที่ 18a).



ภาพประกอบที่ 17 ความตกผลึกสัมพันธ์ (X_T) เมื่อเทียบกับอุณหภูมิการตกผลึก (T) สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ



ภาพประกอบที่ 18 ความตกลึกสัมพันธ์ (X_t) เมื่อเทียบกับระยะเวลาการตกผลึก (t) สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ

ที่อัตราการทำให้เย็นลง 2 °C/นาที PLLA/PDLA สามารถตกผลึกได้สมบูรณ์ภายในเวลาประมาณ 15 นาที ในขณะที่ PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 สามารถตกผลึกได้สมบูรณ์ภายในเวลาเพียง 9–10 นาที เมื่ออัตราการทำให้เย็นลงเพิ่มขึ้นเป็น 5 °C/นาที PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 สามารถตกผลึกได้สมบูรณ์ภายใน 4–5 นาที แสดงให้เห็นว่าอัตราการทำให้เย็นลงที่ต่ำกว่าจะทำให้เวลาการตกผลึกนานขึ้น ซึ่งบ่งชี้ว่าการเติม PEG ลงในวัสดุ PLLA/PDLA ช่วยเพิ่มความสามารถในการตกผลึกของวัสดุเหล่านี้

4.3 จลนพลศาสตร์การตกผลึกแบบ non-isothermal ของสารผสม PLLA/PDLA/PEG

การแปรรูปพอลิเมอร์เป็นกระบวนการที่มีหลายมิติและได้รับอิทธิพลจากปัจจัยต่างๆ เช่น โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ส่วนของโซ่พอลิเมอร์ และอุณหภูมิในการประมวลผล การศึกษาการ

ตกผลึกแบบ non isothermal สามารถช่วยให้เข้าใจถึงการตอบสนองของโครงสร้างผลึกในพอลิเมอร์ต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้อย่างลึกซึ้งยิ่งขึ้น

สมการ Avrami เป็นแบบจำลองทางทฤษฎีที่สำคัญในการตรวจสอบจลนพลศาสตร์การตกผลึกของวัสดุพอลิเมอร์[30] โดยสมการนี้ถูกกำหนดตามรูปแบบดังแสดงในสมการ (1)

$$1 - X_t = \exp(-Z_t \times t^n) \quad (1)$$

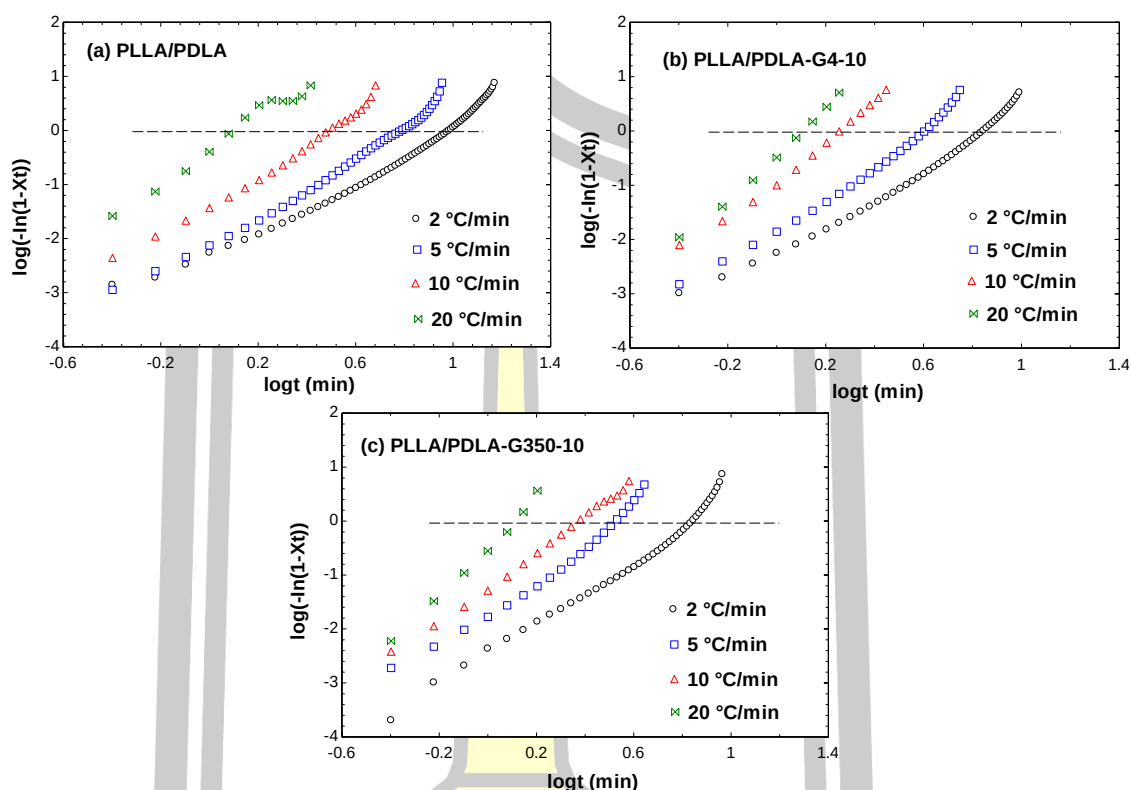
ในสมการนี้ (X_t) แทนส่วนที่ตกผลึกสัมพันธ์ (Z_t) แทนค่าคงที่อัตราการตกผลึกแบบไม่เป็นอุณหภูมิคงที่ ซึ่งเชื่อมโยงกับทั้งอัตราการเกิดนิวเคลียสของพอลิเมอร์และอัตราการเติบโตของผลึก (t) หมายถึงเวลา; และ (n) คือดัชนี Avrami ซึ่งบ่งบอกถึงกลไกการตกผลึกของพอลิเมอร์โดยการปรับเปลี่ยนสมการ Avrami, เราสามารถอนุพัทธ์สมการ (2) ได้ตามที่แสดงด้านล่าง

$$\text{Lg}[-\ln(1 - X_t)] = n \text{lg} t + \text{lg} Z_t \quad (2)$$

การพล็อตกราฟระหว่าง $\log t$ กับ $\log$ จะได้ภาพประกอบที่ 19 การตรวจสอบพฤติกรรมของกราฟภายใต้อัตราการทำให้เย็นลงที่แตกต่างกันพบว่ามีสองขั้นตอนที่ชัดเจน คือ ขั้นตอนการตกผลึกหลักและขั้นตอนการตกผลึกรอง ขั้นตอนการตกผลึกรองแสดงให้เห็นถึงกระบวนการที่ซับซ้อนมากขึ้น ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนจากความเป็นเส้นตรง การวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น (linear regression) ของขั้นตอนการตกผลึกหลักได้ค่าความชันที่แสดงถึง (n) โดยที่ (Z_t) คำนวณได้จากจุดตัดแกน y (intercept) ตารางที่ 6 แสดงค่าดัชนี Avrami (n) และค่าคงที่อัตราการตกผลึกแบบ non isothermal (Z_t) ที่อัตราการทำให้เย็นลงที่แตกต่างกัน ตารางนี้แสดงให้เห็นถึงผลกระทบของการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ ต่อกระบวนการตกผลึกของ PLLA/PDLA และเป็นการแสดงให้เห็นว่า PEG ช่วยส่งเสริมการตกผลึกของสารผสมได้อย่างไร โดยค่าที่ระบุในตารางจะให้ภาพรวมถึงการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ของจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับกลไกการตกผลึกภายใต้อัตราการทำให้เย็นลงที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 6 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์การตกผลึกของ PLLA และสารผสม PLLA/PDLA/PEG

D (°C/min)		Main crystallization stage	
		n	Z _t
PLLA/PDLA	2	2.49	0.0055
	5	3.39	0.0075
	10	3.44	0.0367
	20	2.66	0.4033
PLLA/PDLA-G4-10	2	2.79	0.0057
	5	3.60	0.0139
	10	4.00	0.0999
	20	4.75	0.3235
PLLA/PDLA-G350-10	2	3.44	0.0044
	5	3.97	0.0168
	10	3.54	0.0511
	20	6.13	0.2794



ภาพประกอบที่ 19 กราฟการฟิตของ $\lg[-\ln(1 - X_T)]$ เมื่อเทียบกับ $\lg t$ สำหรับ PLLA/PDLA, PLLA/PDLA-G4-10 และ PLLA/PDLA-G350-10 ที่อัตราการทำให้เย็นลงต่างๆ

4.4 พลังงานกระตุ้นการตกผลึกแบบ non-isothermal

พลังงานกระตุ้น (ΔE) [45] สำหรับการตกผลึกแบบ non-isothermal สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ Takhor ได้กำหนดไว้ ซึ่งสมการนี้จะคำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิพิค (T_c) กับอัตราการทำให้เย็นลง (D) โดยที่ R คือค่าคงที่ของก๊าซซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.314 J/(mol·K) การกำหนดสมการเป็นดังนี้

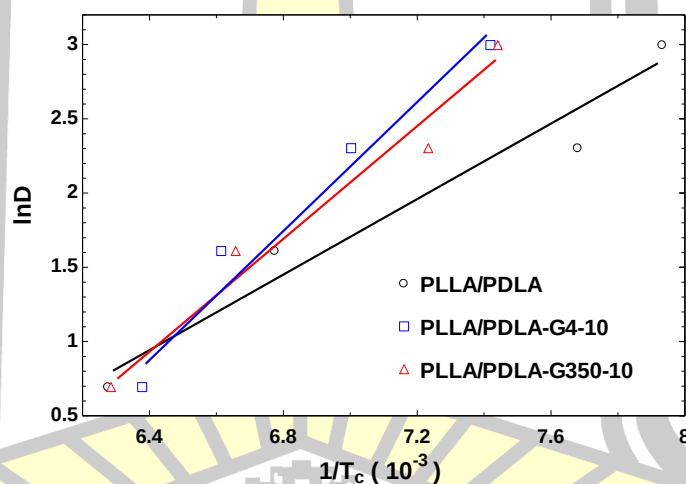
$$\ln(D) = \frac{-\Delta E_T}{R} \left(\frac{1}{T_c} \right)_{(6)}$$

หลังจากแทนค่าของ D และ T_c จากตารางที่ 4 ลงในสมการ ค่าลอการิทึมธรรมชาติของ D ($\ln(D)$) ถูกพล็อตกราฟกับ $1/T_c$ เพื่อหาค่าจุดข้อมูลในภาพประกอบที่ 20 พลังงานกระตุ้นการตกผลึกแบบ non-isothermal (ΔE_T) สามารถหาได้จากความชันของกราฟ และค่าต่างๆ เหล่านี้ถูกระบุไว้ในตารางที่ 7

ตามการศึกษาโดย Zhou และ Cao [46] เกี่ยวกับจลนพลศาสตร์การตกผลึกแบบ non-isothermal ของคอมโพสิต PA66 ที่เสริมด้วยเส้นใยแก้ว ได้ให้ข้อมูลเชิงลึกที่สำคัญเกี่ยวกับพฤติกรรมตกผลึกของคอมโพสิตเหล่านี้ภายใต้อัตราการทำให้เย็นลงที่แตกต่างกัน ซึ่งผลการศึกษาของพวกเขาได้เน้นว่าค่าพลังงานกระตุ้นมีความสำคัญในการทำความเข้าใจกระบวนการตกผลึก ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางความร้อนและกลไกของคอมโพสิต

ตารางที่ 7 พลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ของการผสมพอลิเมอร์ PLLA/PDLA/PEG

Sample	ΔH_T (KJ·mol ⁻¹)
PLLA/PDLA	-10.34
PLLA/PDLA-G4-10	-17.6
PLLA/PDLA-G350-10	-15.23



ภาพประกอบที่ 20 กราฟของ $\ln D$ เมื่อเทียบกับ $1/T_c$ โดยใช้สมการของ Takhor

การวิเคราะห์จากภาพประกอบที่ 20 และตารางที่ 7 เผยให้เห็นการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญในพลังงานกระตุ้นของการตกผลึกแบบ non-isothermal เมื่อมีการเพิ่ม PEG ลงในการผสม PLLA/PDLA โดยเฉพาะการเพิ่ม PEG400 และ PEG35000 ทำให้พลังงานกระตุ้นในการตกผลึกอุณหภูมิลดลงอย่างมาก ผลลัพธ์เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าการนำ PEG มาใช้มีผลกระทบสำคัญต่อพฤติกรรมการตกผลึก อาจช่วยเพิ่มการตกผลึกของการผสม PLLA/PDLA/PEG การศึกษาในอนาคตอาจสำรวจปริมาณ PEG ที่หลากหลายเพิ่มเติมเพื่อชี้แจงลักษณะของการตกผลึกเพิ่มเติม

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผล

การศึกษานี้ได้ระบุวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเพิ่มการตกผลึกแบบหลอมละลายของสเตอริโอคอมเพล็กซ์คริสตัล (SCs) ในส่วนผสมของ PLLA/PDLA โดยการเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ลงในระบบ การเสริมประสิทธิภาพนี้เห็นได้ชัดเจนโดยเฉพาะเมื่อใช้ความเข้มข้นที่สูงขึ้นและน้ำหนักโมเลกุล (Mw) ที่ต่ำกว่า ของ PEG ซึ่งช่วยเพิ่มการเกิดของสเตอริโอคอมเพล็กซ์คริสตัล (SC) และลดการเกิดของโฮโมคริสตัล (HCs)

ในการศึกษานี้ ได้มีการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 g/mol และ 35,000 g/mol ในปริมาณต่างๆ ลงในส่วนผสมของ PLLA/PDLA ในอัตราส่วน 50/50 ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 5% ถึง 20% ผลการทดสอบ DSC แสดงให้เห็นว่าการเติม PEG 5% ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 g/mol ส่งผลให้เกิด SC-PLA อย่างสมบูรณ์ ขณะที่การเติม PEG 5% ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 35,000 g/mol ส่งผลให้เกิด SC-PLA เพียง 58.2%

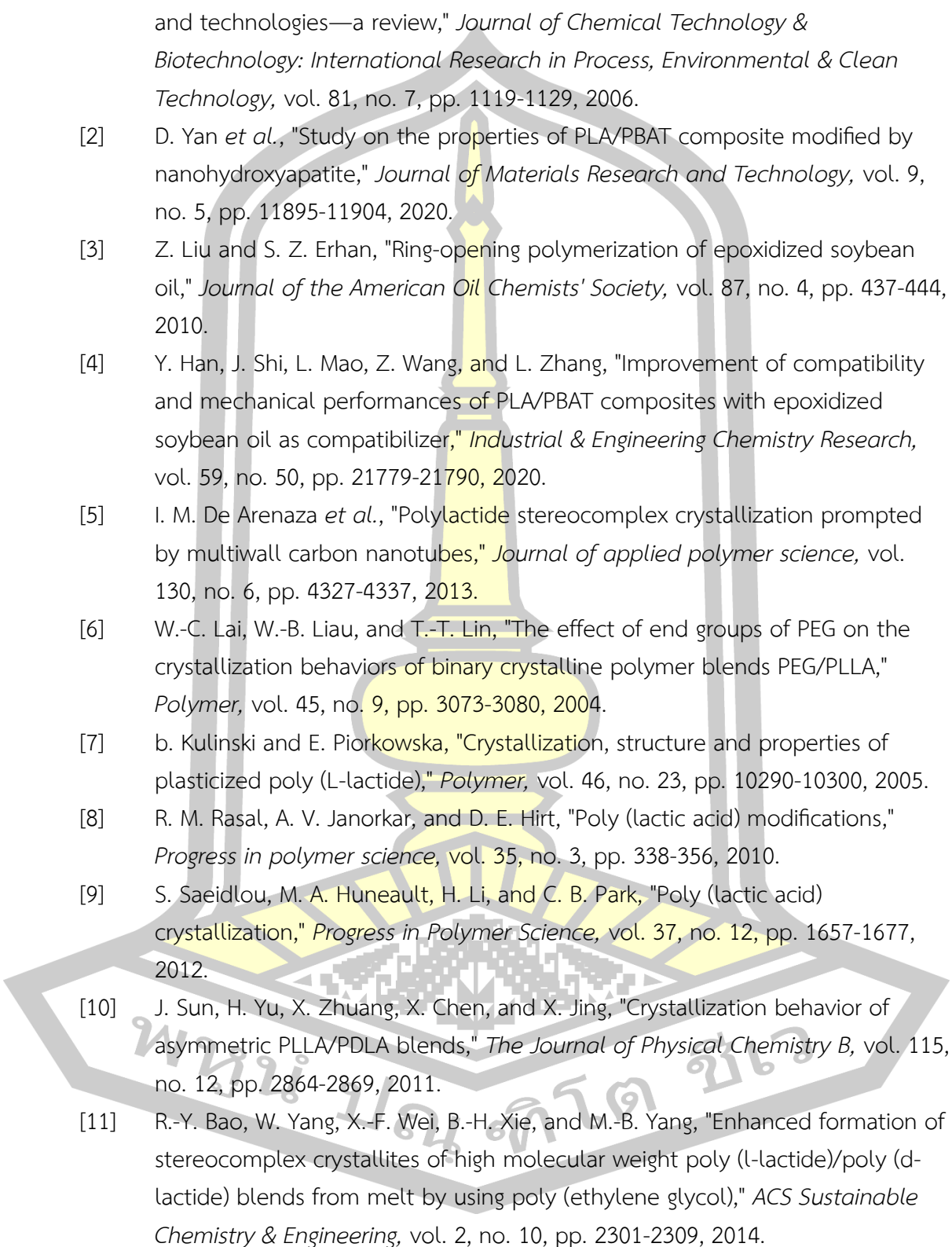
นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์ของการตกผลึกแบบ non-isothermal เพื่อประเมินประสิทธิภาพของ PEG ในการส่งเสริมการตกผลึกของ SCs ภายใต้เงื่อนไขต่างๆ พบว่า PEG มีผลต่อการเกิด SCs อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งทำให้สามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางความร้อนและทางกลของวัสดุที่ใช้ PLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

5.2 ข้อเสนอแนะ

การวิจัยเพิ่มเติมอาจมุ่งเน้นไปที่การศึกษาความเสถียรระยะยาวของ SCs ที่เกิดขึ้นเมื่อมี PEG สำหรับผลกระทบของสารพลาสติกไซเซอร์ประเภทต่าง ๆ และตรวจสอบผลกระทบต่อคุณสมบัติทางกลในแอปพลิเคชันต่าง ๆ

บรรณานุกรม



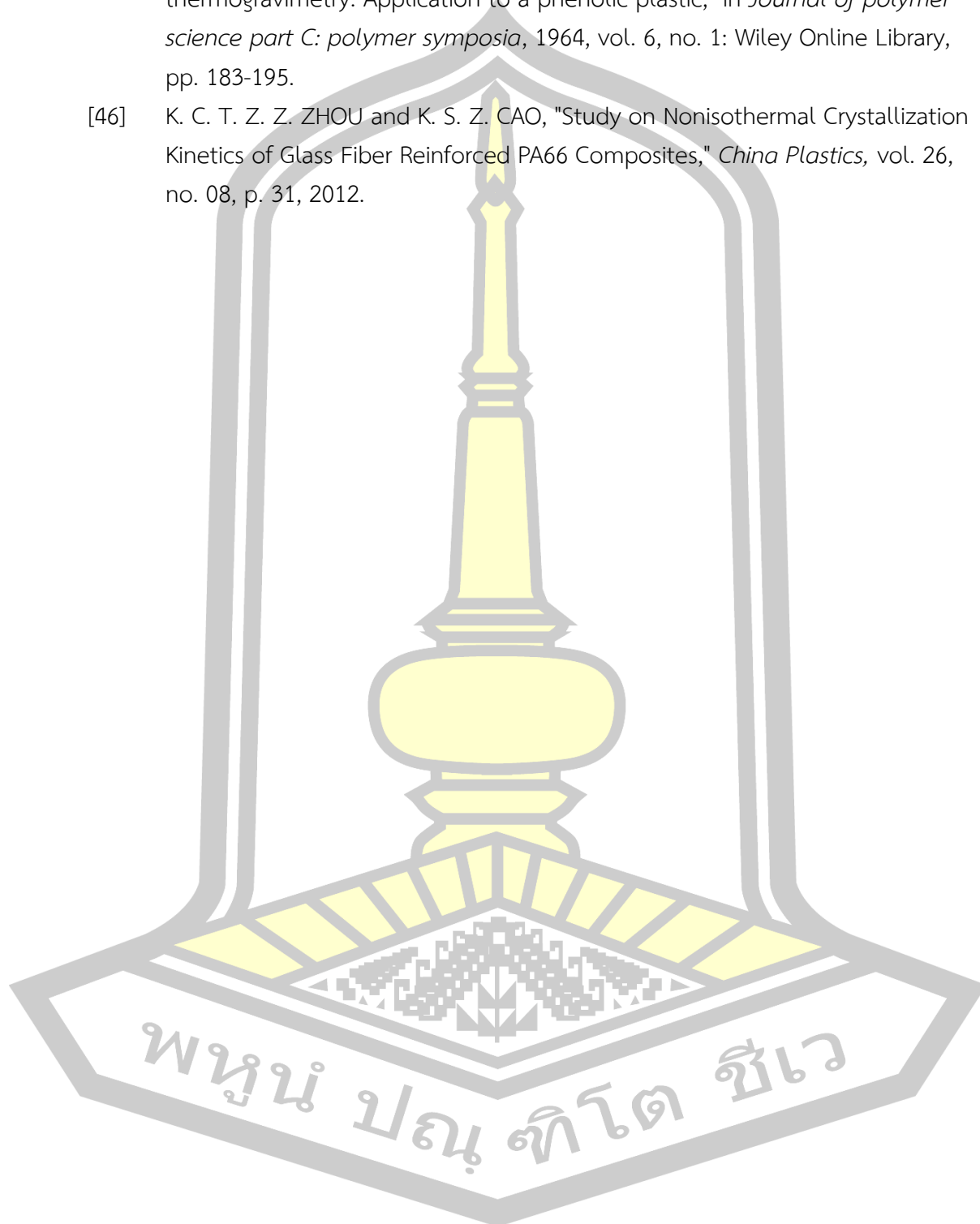
- 
- [1] R. Datta and M. Henry, "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 81, no. 7, pp. 1119-1129, 2006.
- [2] D. Yan *et al.*, "Study on the properties of PLA/PBAT composite modified by nanohydroxyapatite," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 5, pp. 11895-11904, 2020.
- [3] Z. Liu and S. Z. Erhan, "Ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 87, no. 4, pp. 437-444, 2010.
- [4] Y. Han, J. Shi, L. Mao, Z. Wang, and L. Zhang, "Improvement of compatibility and mechanical performances of PLA/PBAT composites with epoxidized soybean oil as compatibilizer," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, no. 50, pp. 21779-21790, 2020.
- [5] I. M. De Arenaza *et al.*, "Polylactide stereocomplex crystallization prompted by multiwall carbon nanotubes," *Journal of applied polymer science*, vol. 130, no. 6, pp. 4327-4337, 2013.
- [6] W.-C. Lai, W.-B. Liao, and T.-T. Lin, "The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA," *Polymer*, vol. 45, no. 9, pp. 3073-3080, 2004.
- [7] b. Kulinski and E. Piorkowska, "Crystallization, structure and properties of plasticized poly (L-lactide)," *Polymer*, vol. 46, no. 23, pp. 10290-10300, 2005.
- [8] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, "Poly (lactic acid) modifications," *Progress in polymer science*, vol. 35, no. 3, pp. 338-356, 2010.
- [9] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, and C. B. Park, "Poly (lactic acid) crystallization," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 12, pp. 1657-1677, 2012.
- [10] J. Sun, H. Yu, X. Zhuang, X. Chen, and X. Jing, "Crystallization behavior of asymmetric PLLA/PDLA blends," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 12, pp. 2864-2869, 2011.
- [11] R.-Y. Bao, W. Yang, X.-F. Wei, B.-H. Xie, and M.-B. Yang, "Enhanced formation of stereocomplex crystallites of high molecular weight poly (l-lactide)/poly (d-lactide) blends from melt by using poly (ethylene glycol)," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, no. 10, pp. 2301-2309, 2014.

- [12] Y. Srithep and D. Pholharn, "Plasticizer effect on melt blending of polylactide stereocomplex," *E POLYMERS*, vol. 17, 01/19 2017, doi: <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0331>.
- [13] Y. Srithep, D. Pholharn, L.-S. Turng, and O. Veang-in, "Injection Molding and Characterization of Polylactide Stereocomplex," *Polym Degrad Stab.*, vol. 120, pp. 290-299, 2015/10/01/ 2015, doi: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.017.
- [14] L. Shen, J. Haufe, and M. K. Patel, "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009," *Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics*, vol. 243, pp. 1-245, 2009.
- [15] R. K. Kulkarni, E. Moore, A. Hegyeli, and F. Leonard, "Biodegradable poly (lactic acid) polymers," *Journal of biomedical materials research*, vol. 5, no. 3, pp. 169-181, 1971.
- [16] R. Datta, S.-P. Tsai, P. Bonsignore, S.-H. Moon, and J. R. Frank, "Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives," *FEMS microbiology reviews*, vol. 16, no. 2-3, pp. 221-231, 1995.
- [17] G. Kfoury *et al.*, "Recent advances in high performance poly (lactide): from "green" plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding," *Frontiers in chemistry*, vol. 1, p. 32, 2013.
- [18] R. Singh, J. Pandey, D. Rutot, P. Degée, and P. Dubois, "Biodegradation of poly (ϵ -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer," *Carbohydrate Research*, vol. 338, no. 17, pp. 1759-1769, 2003.
- [19] D. Yuan, C. Xu, Z. Chen, and Y. Chen, "Crosslinked bicontinuous biobased polylactide/natural rubber materials: Super toughness, "net-like"-structure of NR phase and excellent interfacial adhesion," *Polymer Testing*, vol. 38, pp. 73-80, 2014.
- [20] Q. Zhao, Y. Ding, B. Yang, N. Ning, and Q. Fu, "Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly (lactic acid)(PLA)," *Polymer testing*, vol. 32, no. 2, pp. 299-305, 2013.
- [21] V. Berthe, L. Ferry, J.-C. Benezet, and A. Bergeret, "Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 3, pp. 262-269, 2010.

- [22] L. Jiao, C.-L. Huang, J.-B. Zeng, Y.-Z. Wang, and X.-L. Wang, "Miscibility, crystallization and mechanical properties of biodegradable blends of poly (l-lactic acid) and poly (butylene succinate-b-ethylene succinate) multiblock copolymer," *Thermochimica acta*, vol. 539, pp. 16-22, 2012.
- [23] J. Slager and A. J. Domb, "Biopolymer stereocomplexes," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 55, no. 4, pp. 549-583, 2003.
- [24] R. Homklin and N. Hongsriphan, "Mechanical and thermal properties of PLA/PBS co-continuous blends adding nucleating agent," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 871-879, 2013.
- [25] A. Lertworasirikul, "Poly (lactic acid): polyester from renewable resources," *Kasetsart Engineering Journal*, pp. 99-110, 2011.
- [26] G.-Q. Chen and M. K. Patel, "Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review," *Chemical reviews*, vol. 112, no. 4, pp. 2082-2099, 2012.
- [27] P. Paoprasert, "Polymers from biological sources: A literature review," *Asia-Pacific Journal of Science and Technology*, vol. 18, no. 3, pp. 536-547, 2013.
- [28] M. Avrami, "Kinetics of phase change. I General theory," *The Journal of chemical physics*, vol. 7, no. 12, pp. 1103-1112, 1939.
- [29] M. Avrami, "Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei," *The Journal of chemical physics*, vol. 8, no. 2, pp. 212-224, 1940.
- [30] A. Soleimanpour *et al.*, "Dynamic crystallization kinetics and morphology of carbonaceous nanofillers-reinforced poly (lactic acid) foams," *Thermochimica Acta*, vol. 716, p. 179308, 2022.
- [31] Y. Srithep and D. Pholharn, "Plasticizer effect on melt blending of polylactide stereocomplex," *e-Polymers*, vol. 17, no. 5, pp. 409-416, 2017.
- [32] P. Gao, A. Kundu, and J. Coulter, "Vibration-assisted injection molding: An efficient process for enhanced crystallinity development and mechanical characteristics for poly lactic acid," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 121, no. 5, pp. 3111-3124, 2022.
- [33] B. Yang, H. Wang, X. Wan, B. Fan, and H. Sun, "Nonisothermal crystallization of poly (L-lactic acid) promoted by polyols," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 34, no. 7, pp. 2189-2197, 2023.
- [34] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon, "Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactides)," *Macromolecules*, vol. 20, no. 4, pp. 904-906, 1987.

- [35] S. Yu *et al.*, "Effect of maleic anhydride grafted poly (lactic acid) on rheological behaviors and mechanical performance of poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol)(PLA/PEG) blends," *RSC advances*, vol. 12, no. 49, pp. 31629-31638, 2022.
- [36] L. Han, P. Pan, G. Shan, and Y. Bao, "Stereocomplex crystallization of high-molecular-weight poly (l-lactic acid)/poly (d-lactic acid) racemic blends promoted by a selective nucleator," *Polymer*, vol. 63, pp. 144-153, 2015.
- [37] Q. Ren *et al.*, "Promoted formation of stereocomplex in enantiomeric poly (lactic acid) s induced by cellulose nanofibers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 276, p. 118800, 2022.
- [38] W.-W. Chang, J. Niu, H. Peng, and W. Rong, "Preferential formation of stereocomplex crystals in poly (L-lactic acid)/poly (D-lactic acid) blends by a fullerene nucleator," *International Journal of Biological Macromolecules*, p. 127230, 2023.
- [39] A. K. Mohapatra, S. Mohanty, and S. Nayak, "Effect of PEG on PLA/PEG blend and its nanocomposites: A study of thermo-mechanical and morphological characterization," *Polymer composites*, vol. 35, no. 2, pp. 283-293, 2014.
- [40] M. Chalid, G. Gustiraharjo, A. I. Pangesty, A. Adyandra, Y. Whulanza, and S. Supriadi, "Effect of PEG Incorporation on Physicochemical and in vitro Degradation of PLLA/PDLLA Blends: Application in Biodegradable Implants," *Journal of Renewable Materials*, vol. 11, no. 7, pp. 3043-3056, 2023.
- [41] H. Xiao, L. Yang, X. Ren, T. Jiang, and J. T. Yeh, "Kinetics and crystal structure of poly (lactic acid) crystallized nonisothermally: effect of plasticizer and nucleating agent," *Polymer Composites*, vol. 31, no. 12, pp. 2057-2068, 2010.
- [42] J. D. Hoffman and J. J. Weeks, "Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene," *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, vol. 66, no. 1, p. 13, 1962.
- [43] Y. Srithep, D. Pholharn, P. Worajittiphon, K. Sriprateep, O. Veang-In, and J. Morris, "Toughening Polylactide Stereocomplex by Injection Molding with Thermoplastic Starch and Chain Extender," *Polymers*, vol. 15, no. 9, p. 2055, 2023.
- [44] K. Venkataraj and S. Suresh, "Experimental study on the thermal storage performance and non-isothermal crystallization kinetics of pentaerythritol blended with low melting metal," *Thermochimica acta*, vol. 662, pp. 75-89, 2018.

- [45] H. L. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," in *Journal of polymer science part C: polymer symposia*, 1964, vol. 6, no. 1: Wiley Online Library, pp. 183-195.
- [46] K. C. T. Z. Z. ZHOU and K. S. Z. CAO, "Study on Nonisothermal Crystallization Kinetics of Glass Fiber Reinforced PA66 Composites," *China Plastics*, vol. 26, no. 08, p. 31, 2012.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ พรรณธิมา พวงทอง
วันเกิด วันที่ 15 ตุลาคม พ.ศ. 2540
สถานที่เกิด จังหวัดขอนแก่น
สถานที่อยู่ปัจจุบัน 32 หมู่ 6 ตำบลโนนจาน อำเภอบัวลาย จังหวัดนครราชสีมา 30120
ประวัติการศึกษา
- พ.ศ. 2555 มัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนบัวลาย จังหวัดนครราชสีมา
- พ.ศ. 2558 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนบัวลาย จังหวัดนครราชสีมา
- พ.ศ. 2563 ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาวิชาวิศวกรรม
การผลิต มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
- พ.ศ. 2567 ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วศ.ม.) สาขาวิชา
วิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พูน ปณ ภัโต ชีเว