



รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์และคณะ

ตุลาคม 2552

ร่างรายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

คณะผู้วิจัย

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์
 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์
- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ชุดโครงการวิจัยขนาดกลางเรื่องยางพารา (Medium Projects on Rubber, MPR)

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ชื่อโครงการ	การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน Preparation Semi-interpenetrating polymer network of modified natural rubber and chitosan
-------------	---

หัวหน้าโครงการ ผศ.ดร.ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
123 ถนนมิตรภาพ อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002
โทรศัพท์ (043) 202-222-35 ต่อ 12243 โทรสาร (043) 202-373
E-mail : charuk@kku.ac.th

ระยะเวลาดำเนินการ 18 เดือน ตั้งแต่ 1 กันยายน 2550 ถึง 29 กุมภาพันธ์ 2552

ความสำคัญ

ปัจจุบันมีการนำยางธรรมชาติมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เพราะยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง มีความต้านทานต่อแรงดึงสูง แต่ก็มีข้อเสียคือ ด้านทนต่อสภาพอากาศต่ำ ไม่ทนต่อตัวทำละลาย ไฮโดรคาร์บอน ไคโตซานเป็นสารที่มีอยู่ในธรรมชาติซึ่งสามารถเตรียมได้จากไคติน สามารถการเข้ากันได้ดีกับสิ่งมีชีวิต ย่อยสลายโดยทางชีวภาพ และสามารถป้องกันเชื้อราหรือแบคทีเรียได้ การนำวัสดุทั้งสองชนิดมาผสมกันแบบ Semi-IPN จะทำให้ได้วัสดุชนิดใหม่ที่มีสมบัติเด่นของวัสดุทั้งสองคือ สามารถยืดหยุ่นได้ดี แข็งแรง มีการเกิดความร้อนได้ต่ำ และกันเชื้อราได้ ซึ่งสามารถนำไปผลิตท่อที่กันเชื้อราได้ กาวที่ยึดติดพื้นผิว แผ่นฟิล์มบำบัดน้ำเสีย ถูมือยาง เป็นต้น

วัดอุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
2. เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ Semi-IPN กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับไคโตซาน
3. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงความร้อน เชิงกล ความสามารถในการขึ้นรูป และต้นทุนวิทยาของ

พอลิเมอร์ผสม

ผลการดำเนินงาน

1. สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โดยวิธีการอิมัลชัน ซึ่งแสดงร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 73.56 ที่อุณหภูมิ 40 °C ปริมาณมอนอเมอร์ 20% โดยโมลของยาง เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง

2. เตรียมโคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (GA) เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่าที่อุณหภูมิ 50 °C และกลูตารัลดีไฮด์ 20% โดยโมลของโคโตซาน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของโคโตซานสูงสุด

3. เตรียมวัสดุ Semi-IPN ได้โดยการผสมยางธรรมชาติดัดแปลงที่กราฟต์ด้วยไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (20% โดยโมลของยาง) กับโคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ (GA) ที่อุณหภูมิ 50 °C เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง แล้วเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนผสมระหว่างยางธรรมชาติที่ดัดแปลงกับโคโตซานและปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลที่อัตราส่วนต่างๆ 2.5 : 1 (GA 20%), 5 : 1 (GA 20%), 7.5 : 1 (GA 20%), 10 : 1 (GA 10, 20 และ 30%)

4. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN ด้วยเทคนิค TG/DTG พบว่าอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุดเพิ่มขึ้น (379-383 °C) เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ (373 °C) และจากเทคนิค DSC แสดงค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) เฉพาะยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิประมาณ -61 °C

5. ทดสอบความสามารถในการขึ้นรูป พบว่าวัสดุ Semi-IPN ใช้ระยะเวลาคงรูปที่เหมาะสม (๔๐) ประมาณ 2.1-3.1 วินาที ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับยางธรรมชาติซึ่งใช้เวลา 2.4 วินาที ที่อุณหภูมิ 150 °C

6. สมบัติเชิงกลของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วน 7.5 : 1 (GA 20%), 10 : 1 (GA 10, 20 และ 30%) แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงและมอดูลัสสูงกว่ายางธรรมชาติประมาณ 2-3 เท่า สอดคล้องกับข้อมูลจาก SEM แสดงลักษณะรอยฉีกขาดของวัสดุ Semi-IPN ซึ่งเกิดจากการค่อยๆ ยืดออกของวัสดุ ก่อนเกิดการฉีกขาดแตกต่างจากยางธรรมชาติที่มีลักษณะการขาดเป็นรอยเส้น แต่หากอัตราส่วนของยางธรรมชาติลดลง (5 : 1) ความสามารถในการต้านทานต่อแรงดึงของวัสดุ Semi-IPN ก็จะลดลงเช่นเดียวกัน

7. ทดสอบความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราชนิด *Aspergillus niger*, *Rhizopus sp.* และ *Penicilium sp.* แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* โดยใช้วิธีการ Agar diffusion test พบว่าวัสดุ Semi-IPN ยังไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้

สรุปผลการวิจัย

เตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและโคโตซาน โดยการกราฟต์ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคยางธรรมชาติและเติมโคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ได้วัสดุชนิดใหม่ที่มีสมบัติเด่นของวัสดุทั้งสองชนิด คือ มีความแข็งแรง เสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ และมีความเสถียรทั้งที่อยู่ในรูปของแข็งและละลาย สามารถนำไปพัฒนาต่อไปเพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติ

ข้อเสนอแนะ

การผลิตวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน เป็นการประยุกต์เอาสมบัติเด่นของวัสดุสองชนิดคือ ยางธรรมชาติที่มีความแข็งแรง เกิดความร้อนระหว่างการใช้นำน้อย ด้านทนต่อการล้า และมีความยืดหยุ่น ขณะที่ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ จึงมีความเข้ากันได้ดีกับสิ่งมีชีวิตย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และมีสมบัติด้านทนต่อการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย ซึ่งการเตรียมวัสดุโดยการกราฟต์มอนอเมอร์ชนิดที่มีขั้วสูงบนอนุภาคยางธรรมชาติ เป็นการเพิ่มความเป็นขั้วความสามารถในการทนต่อสภาพแวดล้อมให้กับยางธรรมชาติ ในงานวิจัยเลือกใช้ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตกราฟต์กับยางธรรมชาติ เมื่อผสมไคโตซานซึ่งละลายด้วยกรด (กรดอะซิติก 1%) และมีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์กับยางธรรมชาติจำเป็นต้องมีการปรับค่า pH ของไคโตซานให้อยู่ในช่วง pH ที่เป็นกลางเพื่อให้สามารถผสมแล้วอย่างไม่จับตัวเป็นก้อนซึ่งจะส่งผลให้ได้วัสดุที่ไม่มีความเสถียรในรูปลาเทกซ์ แต่เมื่อนำวัสดุ Semi-IPN ไปทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย พบว่ายังไม่สามารถยับยั้งได้ อาจจะมาจากวิธีการที่ใช้ในการเตรียมยังไม่เหมาะสม จึงน่าจะมีการศึกษาและพัฒนาปรับปรุงวิธีการให้สามารถดัดแปลงยางธรรมชาติเพื่อเป็นการมูลค่าทางเศรษฐกิจ ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

- วารสารวิจัย มข.

บทคัดย่อ

การศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) บนอนุภาคยางธรรมชาติ (NR) ทำการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (GA) เป็นสารเชื่อมขวาง ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตกับไคโตซานและปริมาณสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุ นอกจากนั้นยังทำการศึกษาการกราฟต์ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคไคโตซาน ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค FTIR TGA DSC DLS และ SEM และวัดสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของวัสดุที่เตรียมได้ จากสเปกตรัม FTIR ของแผ่นฟิล์ม Semi-IPN ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 1654 cm^{-1} แสดงการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ของไคโตซาน นอกจากนั้นยังพบว่าวัสดุ Semi-IPN มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงโดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการลดลงของน้ำหนักสูงสุดในช่วงอุณหภูมิ $379\text{--}382\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสูงกว่ายางธรรมชาติที่แสดงที่อุณหภูมิ $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ และสมบัติเชิงกลของกราฟต์ไคพอลิเมอร์ และวัสดุ Semi-IPN ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติโดยเฉพาะค่าการทนแรงดึงและมอดูลัส และจากการศึกษาความสามารถของแผ่นฟิล์มวัสดุ Semi-IPN ในการยับยั้งการเจริญเติบโตเชื้อราและแบคทีเรีย พบว่าไม่มีพบการยับยั้งเชื่อดังกล่าว

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ, ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต, ไคโตซาน, กลูตารัลดีไฮด์

Abstract

Semi-interpenetrating polymer networks (Semi-IPN) were prepared by a sequential method. In this study, dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) was grafted onto natural rubber (NR) and chitosan was crosslinked using glutaraldehyde (GA) as a crosslinking agent. Influence of modified NR and chitosan ratio and amount of GA in Semi-IPN were examined. Moreover, grafted copolymer of DMAEMA onto chitosan was investigated. The polymer were characterized by FTIR, TGA, DSC, DLS and SEM. Thermal and Mechanical properties of prepared materials were measured. An FTIR spectrum of Semi-IPN film showed the peak at 1654 cm^{-1} which were indicated chitosan crosslinked with GA. In addition, the thermal stability of Semi-IPN was higher than pure NR which indicated by increasing of decomposition temperature from $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ for NR to $379\text{--}382\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Semi-IPN and Mechanical properties of grafted copolymer and Semi-IPN exhibited better than NR especially. Tensile strength and Young's modulus. Moreover, antimicrobial properties of Semi-IPN were investigated. The results showed that the Semi-IPN films did not have clear zone.

Keywords : Natural Rubber, Dimethylaminoethyl methacrylate, Chitosan, Glutaraldehyde

สารบัญ

	หน้า
Executive Summary	1
บทคัดย่อภาษาไทย	4
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	4
สารบัญ	5
สารบัญตาราง	6
สารบัญภาพ	7
ที่มาและความสำคัญ	9
วัตถุประสงค์	11
สารเคมีที่ใช้	11
วิธีการทดลอง	12
ผลการทดลอง	
1. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและ ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต	14
2. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมิโนเอทิล เมทาคริเลต	22
3. การเตรียมไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโดยกลูตารัลดีไฮด์	26
4. การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน	28
สรุปผลการทดลอง	39
อ้างอิง	40
ภาคผนวก	
- ข้อมูลน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน	44
- ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์	45
- บทความสำหรับการเผยแพร่	47

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์	14
ตารางที่ 2 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์	16
ตารางที่ 3 TG และ DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุดของพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์	18
ตารางที่ 4 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานและปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อร้อยละการกราฟต์	22
ตารางที่ 5 TG และ DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุดของพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์	25
ตารางที่ 6 TG และ DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุดของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน	29
ตารางที่ 7 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูปของวัสดุ Semi-IPN ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส	32

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1	โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ
ภาพที่ 2	โครงสร้างไคตินและไคโตซาน
ภาพที่ 3	โครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์แบบกึ่งสอดไขว้
ภาพที่ 4	ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์
ภาพที่ 5	ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลง
ภาพที่ 6	เปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
ภาพที่ 7	เทอร์โมแกรม DSC แสดงอุณหภูมิกลาสทรานสิชันยางธรรมชาติและพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
ภาพที่ 8	เทอร์โมแกรม DSC แสดงอุณหภูมิกลาสทรานสิชันกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
ภาพที่ 9	ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อค่าความต้านทานแรงดึงของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
ภาพที่ 10	ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อค่า Young's Modulus ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
ภาพที่ 11	ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
ภาพที่ 12	ผลของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์
ภาพที่ 13	เปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
ภาพที่ 14	ผลของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

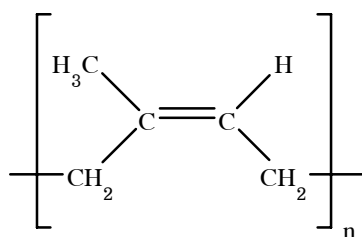
สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
ภาพที่ 15	เปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมไคโตซานและไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์
	26
ภาพที่ 16	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่มีผลต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน
	27
ภาพที่ 17	ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน
	27
ภาพที่ 18	สเปกตรัม Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน
	28
ภาพที่ 19	เทอร์โมแกรม DSC ของยางธรรมชาติและไคโตซาน
	30
ภาพที่ 20	เทอร์โมแกรม DSC ของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วนต่างๆ
	30
ภาพที่ 21	ขนาดอนุภาคของวัสดุ Semi-IPN
	31
ภาพที่ 22	ค่าความต้านทานแรงดึงของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับวัสดุ Semi-IPN
	33
ภาพที่ 23	ค่า Young's Modulus ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับวัสดุ Semi-IPN
	34
ภาพที่ 24	ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับวัสดุ Semi-IPN
	34
ภาพที่ 25	โครงสร้างพื้นฐานวิทยาของวัสดุ Semi-IPN
	36
ภาพที่ 26	ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา
	37
ภาพที่ 27	ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย
	38

ที่มาและความสำคัญ

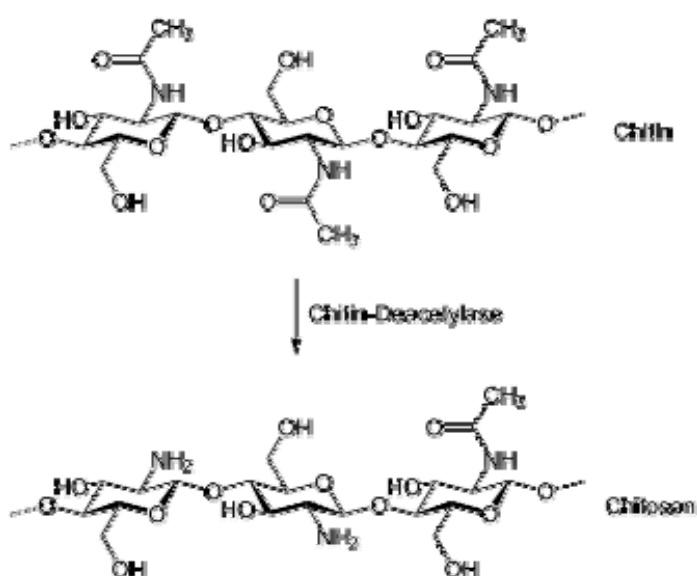
ยางพาราถือเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญอีกชนิดหนึ่งของประเทศไทย โดยพบว่ายางพาราสามารถเจริญเติบโตได้ดีทางภาคใต้และภาคตะวันออก ต่อมาได้มีการนำยางพารามาทดลองปลูกในภาคตะวันออกเฉียงเหนือซึ่งปรากฏว่าได้ผลเป็นที่น่าพอใจและยางที่ได้มีคุณภาพดี และในอนาคตน่าจะมีการส่งเสริมให้ปลูกในภาคต่างๆทั่วประเทศต่อไป น้ำยางที่ได้จากต้นยางนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆมากมาย เช่น ถุงมือ ถุงยางอนามัย และเมื่อทำให้เป็นยางแข็งแล้วได้นำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตยางล้อรถ ยางรองคอสะพาน และผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกมากมาย ยางธรรมชาติจัดเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วสามารถสร้างขึ้นใหม่ได้ (Renewable resource) และเมื่อคนทั่วโลกตระหนักถึงสิ่งแวดล้อม และน้ำมันดิบสำรองของโลกที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยางสังเคราะห์ และพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดอื่นๆลดลง และมีราคาแพงยางธรรมชาติจึงได้รับความสนใจที่จะนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์มากมาย แต่สมบัติบางอย่างของยางธรรมชาติก็เป็นอุปสรรคในการนำไปใช้งาน

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (cis-1, 4-polyisoprene) เป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรงยาว มีหน่วยซ้ำๆกันคือ ไอโซพรีน (C_5H_8) ดังแสดงในภาพที่ 1 คุณสมบัติที่โดดเด่นคือ มีสถานะอสัณฐานที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass Transition Temperature) หรือ T_g ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ($-73\text{ }^{\circ}C$) ทำให้มีความยืดหยุ่นสูงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงเพราะสามารถเกิดผลึกได้เมื่อรับแรงดึง การเกิดความร้อน (Hysteresis) ต่ำ แต่ยางธรรมชาติก็มีสมบัติที่ด้อยคือมีความต้านทานต่อสภาพอากาศต่ำ (เช่น ออกซิเจน โอโซน และแสงอัลตราไวโอเลต) ไม่ทนต่อตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะสารอะโรมาติก การดัดแปลงยางธรรมชาติโดยวิธีการทางเคมีจึงเป็นวิธีที่สำคัญที่จะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเหล่านี้เพื่อที่จะนำยางที่ได้ไปใช้งานให้กว้างขวางมากยิ่งขึ้น การกราฟต์โคพอลิเมอร์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติก็เป็นวิธีการหนึ่งที่ได้มีการศึกษากันมายาวนาน [1-8] กราฟต์โคพอลิเมอร์บางชนิดมีจำหน่ายในทางการค้าแล้ว เช่น กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ และเมทิลเมตราคริเลต นักวิทยาศาสตร์ได้ศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ ชนิดต่างๆ นอกจากเมทิลเมตราคริเลตก็มีมอนอเมอร์ชนิดอื่นๆ เช่น ไวนิลอะซิเตต ไดเมทิลเอมีโนเอทิลเมตราคริเลต มาลิกแอโนไฮไดรด์ พอลิเอทิลีนไกลคอล อะคริลาไมด์ การกราฟต์พอลิเมอร์เหล่านี้ลงบนสายโซ่ยางธรรมชาติ ทำให้สมบัติของยางธรรมชาติเปลี่ยนไป เช่น ความเป็นขั้วของพื้นผิว การเข้าได้กับสิ่งมีชีวิต (Biocompatibility) สมบัติไฟฟ้าสถิต การยึดติด และสมบัติอื่นๆ นอกจากนี้หากการกราฟต์โคพอลิเมอร์ทำในรูปลาเทกซ์ยังช่วยลดปริมาณโปรตีนที่เกาะอยู่บนอนุภาคยางด้วย



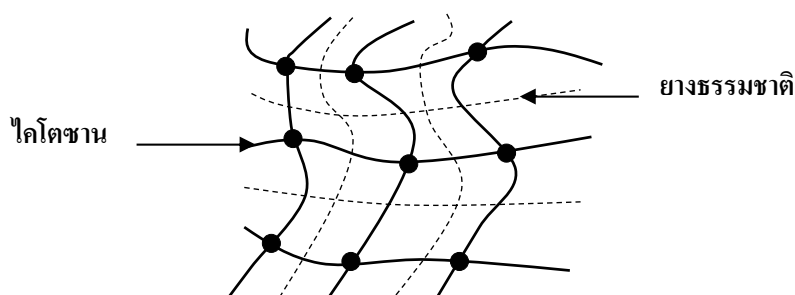
ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

ไคโตซานเตรียมได้จากไคตินซึ่งมีอยู่ในธรรมชาติมากมายเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลสเท่านั้น โดยพบในเปลือกกุ้ง เปลือกปู เป็นต้น ชื่อทางเคมี คือ poly[β-(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranoses] มีหมู่ฟังก์ชันทั้งหมู่ไฮดรอกซิล และอะมิโนบนสายโซ่ ทำให้สามารถดัดแปลงด้วยปฏิกิริยาเคมีได้หลากหลาย (ภาพที่ 2) ไคโตซานมีสมบัติเด่น คือ การเข้าได้กับสิ่งมีชีวิตดี ย่อยสลายได้โดยทางชีวภาพ (Biodegradable) มีความเป็นพิษต่ำ และมีราคาถูก ได้มีการศึกษามากมายเพื่อนำไคโตซานมาใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ (Biomaterial) [9-11] เช่น ตัวนำส่งยา ไคโตซานมีสมบัติการป้องกันเชื้อรา (Antifungi) ได้หลายชนิด เช่น *Alternaria alternata* *Botrytis cinerea* *Rhizopus stolonifer* *Penicillium digitatum* และ *Colletotrichum lagenarium* เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำไคโตซานมาประยุกต์ใช้ในงานสิ่งแวดล้อมเพราะหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล หรืออะมิโนสามารถสร้างเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะชนิดต่างๆ หรือสามารถดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันเหล่านั้นให้เป็นตำแหน่งแลกเปลี่ยนไอออนทั้งบวกและลบได้



ภาพที่ 2 โครงสร้างไคตินและไคโตซาน

การนำวัสดุทั้งสองชนิดมาผสมกันแบบ Semi-IPN (ภาพที่ 3) โดยกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตเพื่อเพิ่มความเป็นขั้วให้กับยางธรรมชาติ แล้วนำมาผสมกับสารละลายไคโตซานที่เชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ จะทำให้วัสดุใหม่มีสมบัติเด่นของวัสดุทั้งสองคือ สามารถยืดหยุ่นได้ดี มีความแข็งแรง มีการเกิดความร้อนได้ต่ำ และกันเชื้อราได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ได้ทั้งในสถานะที่เป็นลาเท็กซ์และของแข็ง วัสดุใหม่ที่เตรียมได้น่าจะเหมาะกับการนำไปผลิตท่อ (Tube) ที่สามารถกันเชื้อราได้ กาวที่ยึดติดพื้นผิว แผ่นฟิล์มบำบัดน้ำเสีย และหุ้มปุ๋ย เป็นต้น



ภาพที่ 3 โครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์แบบกึ่งสอดไขว้
(Semi-Interpenetrating Polymer Network : Semi-IPN)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต
2. เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ Semi-IPN กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับไคโตซาน
3. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงความร้อน เชิงกล ความสามารถในการขึ้นรูป และพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

สารเคมี

1. ยางธรรมชาติ (NR) จากบริษัท ไทยฮั้วยางพารา จำกัด
2. ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) จากบริษัท Aldrich
3. ไคโตซาน (Chitosan) จากบริษัท Fluka
4. โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (Potassium persulfate) จากบริษัท Aldrich
5. คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (CHP) จากบริษัท Aldrich
6. เตตระเอทิลีนเพนตามีน (TEPA) จากบริษัท Aldrich
7. กลูตารัลดีไฮด์ (GA) จากบริษัท Fluka

8. ไตรตัน เอ็กซ์-100 (Triton x-100) จากบริษัท Unilab

9. อะซิโตน (Acetone) จากบริษัท Carlo Erba

วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โดยวิธีการอิมัลชัน เจือจางน้ำยางธรรมชาติด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (%DRC ~ 30%) แล้วเติม สารลดแรงตึงผิวและมอนอเมอร์ เพิ่มอุณหภูมิไปที่สภาวะที่ต้องการศึกษา จากนั้นเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งใช้เป็นระบบบริดจ (CHP/TEPA) เพื่อศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิ และอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อน้ำหนักยางที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

2. การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ทำการละลายไคโตซานด้วยกรดอะซิติกความเข้มข้น 1% แล้วเพิ่มอุณหภูมิของการผสมไปที่ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ให้ปฏิกิริยา ดำเนินไป 3 ชม. ภายใต้สภาวะในโตรเจน เพื่อศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อไคโตซานที่มีผลต่อร้อยละการกราฟต์

3. การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับไคโตซาน

3.1 นำน้ำยางธรรมชาติจากข้อ 1 ผสมกับสารละลายไคโตซาน แล้วเติมสารเชื่อมขวาง โมเลกุลของไคโตซานลงไป ทำปฏิกิริยา 24 ชม. ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะในโตรเจน ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อน้ำหนักไคโตซาน และอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน นำลาเท็กซ์ที่ได้ส่วนหนึ่งไปทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มเพื่อศึกษาสมบัติ เฉพาะตัว

3.2 นำไคโตซานจากข้อ 2 เติมสารเชื่อมขวางโมเลกุลแล้วผสมกับยางธรรมชาติ จากนั้น ทำการศึกษาเหมือนกับข้อ 3.1

4. ทดสอบการคงรูปของวัสดุ Semi-IPN

นำลาเท็กซ์ที่ได้จากข้อ 3 มาทำให้แห้งโดยการอบแล้วนำไปผสมกับสารเชื่อมขวางโมเลกุล ของยาง (Curing agent) แล้วนำไปวัด Curing time โดยเครื่อง Rheometer เปรียบเทียบผลที่ได้กับยาง ธรรมชาติและยางที่ดัดแปลงในข้อ 1

5. การทดสอบการเจริญเติบโตของเชื้อรา

นำวัสดุที่เตรียมได้จากข้อ 3 ที่เตรียมเป็นฟิล์มแห้งแล้วไปทดสอบการเจริญเติบโตของเชื้อรา หรือเชื้อแบคทีเรีย โดยเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ

6. การศึกษาสมบัติเฉพาะตัวของวัสดุ Semi-IPN

(1) การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

นำฟิล์มของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR รุ่น spectrum one FT-IR spectrometer ที่ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ที่เลขคลื่น 450 ถึง 4000 cm^{-1}

(2) การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DTA รุ่น Pyris dimond TG/TGA โดยใช้ alumina pan และอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

(3) การศึกษาคุณสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนแบบส่องกราดเชิงอนุพันธ์ (DSC)

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น Pyris 1 ที่อุณหภูมิ -80 ถึง 250 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

(4) การวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS)

วัดขนาดของอนุภาคโดยใช้เทคนิคการกระเจิงของแสง ใช้ Dynamic Light Scattering จากบริษัท Brookhaven Instrument Corporation ใช้ แสงเลเซอร์ฮีเลียม-นีออน (He-Ne) เป็นแหล่งกำเนิดแสงโดยความยาวคลื่นแสงเป็น 532 nm มุมการวัด 90° อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

(5) การศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Tensometer

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปตัดให้ได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นดรัมเบล ด้วยเครื่องตัดตามมาตรฐาน ASTM D412-C นำไปทดสอบความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) ที่ความเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที

ผลการทดลอง

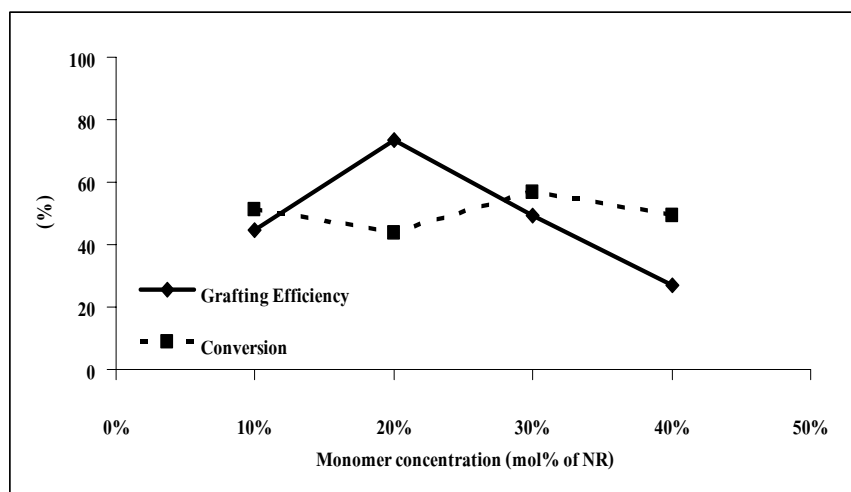
1. การเตรียมกราฟต์โพลีเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

1.1 การศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการเกิดกราฟต์โพลีเมอร์

จากการศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ต่อการกราฟต์โพลีเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต แสดงในตารางที่ 1 และภาพที่ 4 พบว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นจะให้ค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ (% Grafting Efficiency) เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงค่าสูงสุดเท่ากับ 73.56 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์เท่ากับ 43.60 เมื่อใช้ปริมาณมอนอเมอร์ 20 % โดยโมลของยางธรรมชาติ จากนั้นเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มสูงขึ้นอีก พบว่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าลดลงแต่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์กลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากตำแหน่งการกราฟต์บนพื้นผิวบนอนุภาคยางมีจำกัด เมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์จึงมีเพียงบางส่วนของมอนอเมอร์เท่านั้นที่สามารถกราฟต์ลงบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติและมอนอเมอร์ส่วนที่เหลือทำปฏิกิริยากันเองแล้วเกิดเป็น โฮโมโพลีเมอร์ [8]

ตารางที่ 1 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์

ปริมาณมอนอเมอร์ (% โดยโมลของยาง)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (%Conversion)	ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ (%Grafting Efficiency)
10.0	51.18	44.71
20.0	43.60	73.56
30.0	56.53	49.15
40.0	49.52	27.10



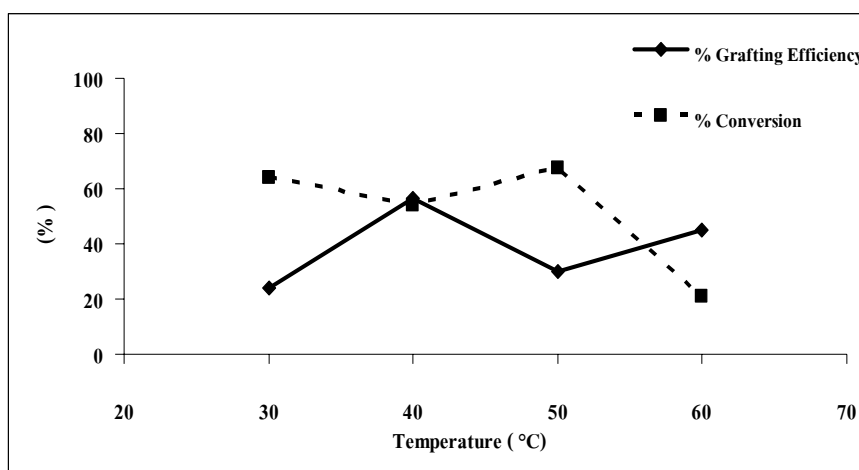
ภาพที่ 4 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์

1.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

ผลการศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อการกราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติดังแสดงในตารางที่ 2 และภาพที่ 5 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 56.35 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์เท่ากับ 54.16 ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เนื่องจากการตัวริเริ่มปฏิกิริยาสามารถแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระได้เร็วเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยอนุมูลอิสระนี้จะถูกถ่ายโอนไปยังสายโซ่โพลิเมอร์ของยางธรรมชาติทำให้เกิดการกราฟต์ เนื่องจากพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการถ่ายเทดังกล่าวสูงกว่าปฏิกิริยาการแผ่ขยาย [8] ทำให้ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าสูง แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นอีก ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์กลับลดลงและร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น สาเหตุมาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระเกิดขึ้นจำนวนมากเกินไปทำให้เกิดรวมตัวกันกับอนุมูลอิสระตัวอื่น (Combination or coupling) ส่งผลให้เกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยา (Termination) เร็วขึ้น และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชชันสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดไฮโมพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น [12]

ตารางที่ 2 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์

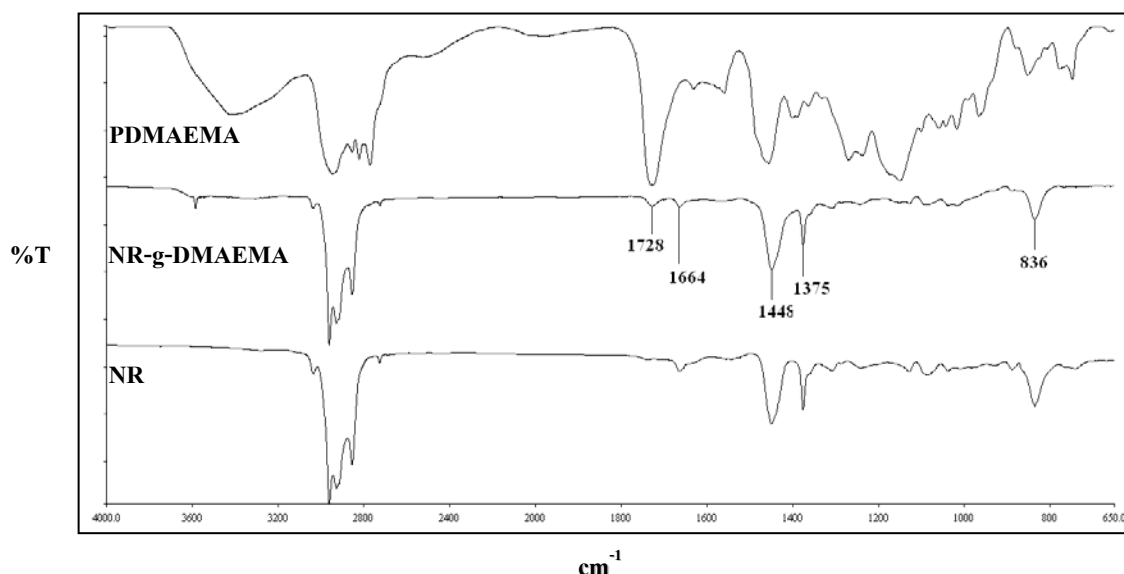
อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (%Conversion)	ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ (%Grafting Efficiency)
30	64.25	24.10
40	54.16	56.35
50	67.58	29.96
60	75.91	15.53



ภาพที่ 5 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการเปลี่ยนแปลง

1.3 การศึกษาโครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตด้วยเทคนิค FTIR

ผลจากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคอินฟราเรดของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ที่ได้จากการสังเคราะห์ (ภาพที่ 6) พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ปรากฏพีกที่สำคัญที่ 1664 cm^{-1} ที่เกิดจากการยืดของพันธะ $\text{C}=\text{C}$ และ 836 cm^{-1} ซึ่งเป็นการงอของพันธะ $\text{C}=\text{CH}$ ของยางธรรมชาติ และพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ปรากฏพีกที่สำคัญที่ 1728 cm^{-1} ที่เกิดจากการยืดของพันธะ $\text{C}=\text{O}$ ของหมู่เอสเทอร์ แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคของยางธรรมชาติ [13-14]



ภาพที่ 6 เปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ A) ยางธรรมชาติ (NR)
B) กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต
(NR-g-DMAEMA) และ C) พอลิไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (PDMAEMA)

1.4 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTG

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง TG/DTG ซึ่งเปลี่ยนแปลงปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ยางธรรมชาติมีการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิ 287-400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของไอโซพรีน 39% และไคเพนทีน 13.2% [24] จากการศึกษพบว่ายางธรรมชาติมีการลดลงของน้ำหนักสูงสุดที่ 373 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 3 พอลิไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตมีการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิ 321 องศาเซลเซียส

กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต มีการลดลงของน้ำหนักสองช่วงคือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ 313-315 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 379 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของยางธรรมชาติที่ถูกกราฟต์ จะเห็นว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น (Graft 20 และ 30%) มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่กราฟต์บนอนุภาคของยางธรรมชาติเป็นสายโซ่ยาว จึงอาจจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างสายโซ่ของหมู่ที่มีขั้วของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ส่งผลให้เกิดการสลายตัวได้ยากขึ้น [8]

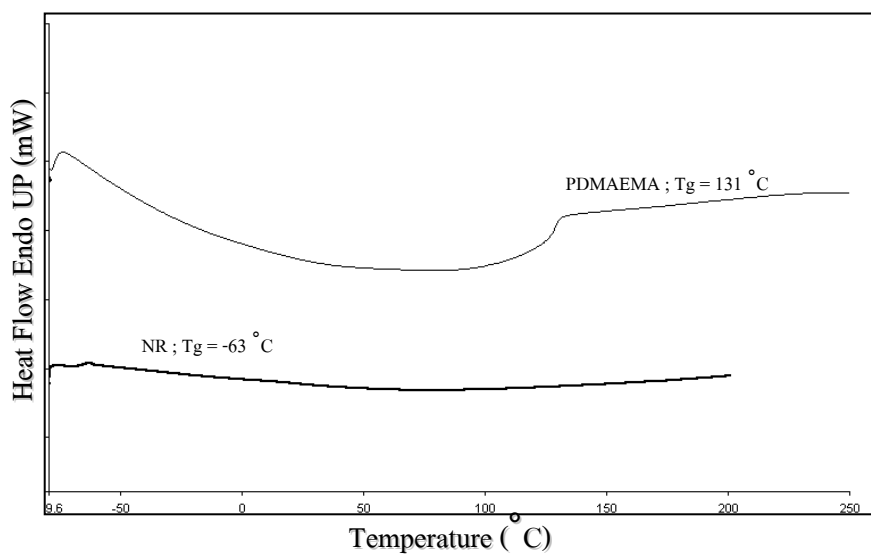
ตารางที่ 3 TG และ DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุด (°C)
NR-pure	373.0
PDMAEMA	321.0
Graft 10%	315.0 และ 342.5
Graft 20%	315.0 และ 379.5
Graft 30%	313.0 และ 379.0

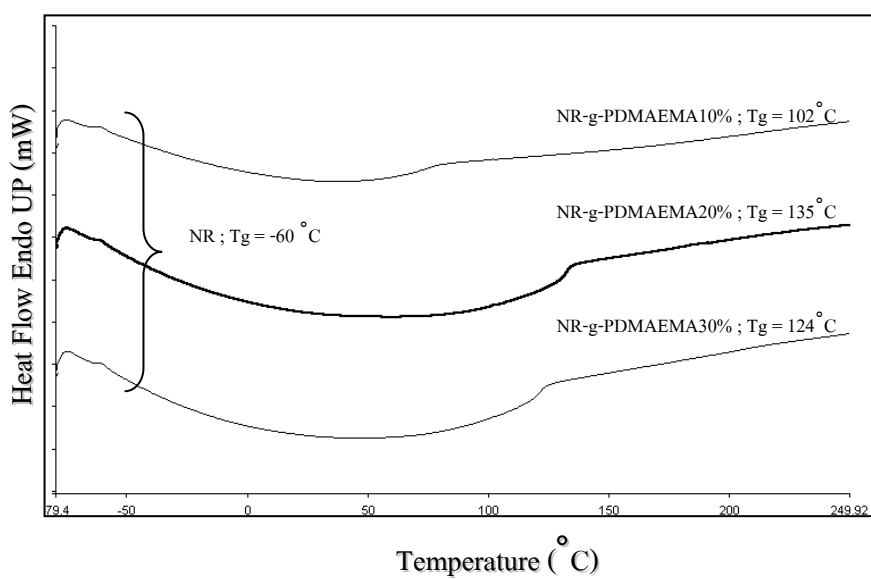
1.5 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 250 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที กราฟต์โคพอลิเมอร์เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ และพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ซึ่งแสดงในภาพที่ 7 พบว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของยางธรรมชาติที่ -63 องศาเซลเซียส พอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่ 131 องศาเซลเซียส ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ ปรากฏอุณหภูมิกลาสทรานซิชันอยู่ 2 ค่า คือ ที่อุณหภูมิต่ำซึ่งแสดงค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของส่วนที่เป็นยางธรรมชาติ และอุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นส่วนของพลาสติกของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

จากภาพที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์ (10, 20 และ 30 % โดยโมลของยางธรรมชาติ) พบอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของยางธรรมชาติอยู่ในช่วงเดียวกันคือที่ -60 องศาเซลเซียส และพบอุณหภูมิกลาสทรานซิชันส่วนพลาสติกของกราฟต์โคพอลิเมอร์แตกต่างกันตามค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่ปริมาณมอนอเมอร์ร้อยละ 20 ซึ่งมีค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด แสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ 135 องศาเซลเซียส รองลงมาคือปริมาณมอนอเมอร์ร้อยละ 30 และ 10 ซึ่งแสดงค่าอุณหภูมิที่ 124 และ 102 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เนื่องจากการกราฟต์ไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้พอลิเมอร์มีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นในโมเลกุล เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูง ส่งผลให้การเคลื่อนไหวยของสายโซ่ลดลง ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อที่จะทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระ [15]



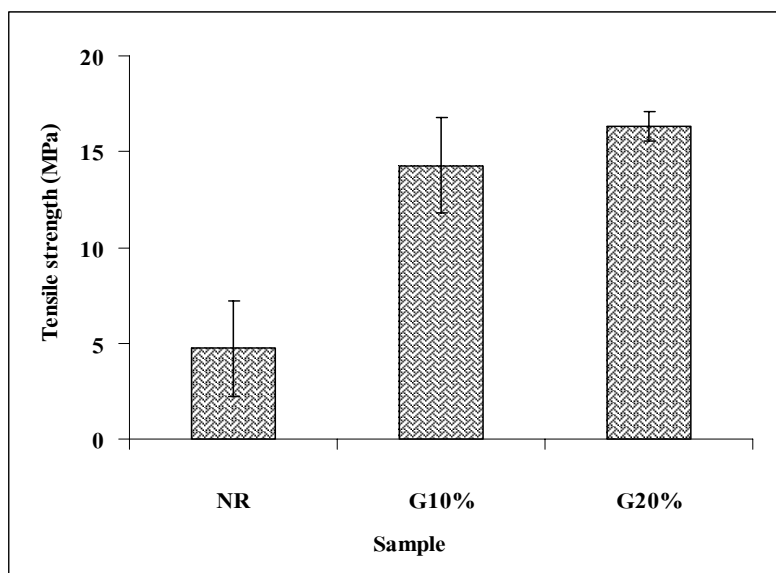
ภาพที่ 7 เทอร์โมแกรม DSC แสดงอุณหภูมิกลาสทรานสิชันยางธรรมชาติ และพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต



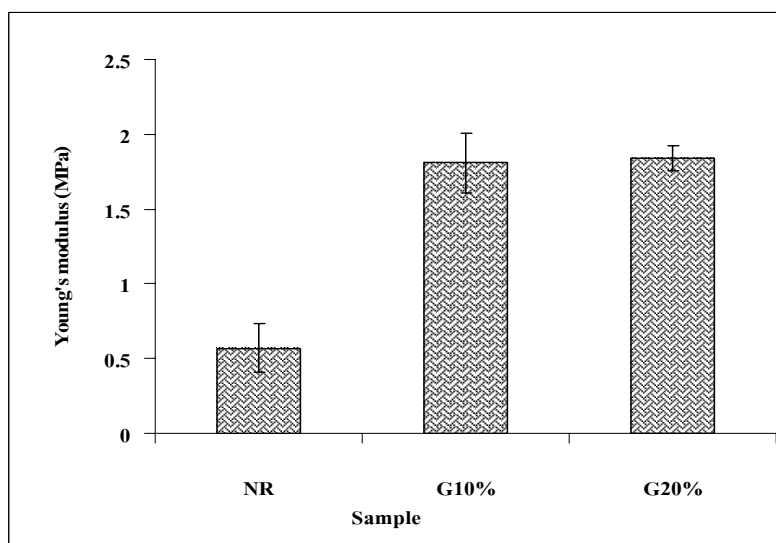
ภาพที่ 8 เทอร์โมแกรม DSC แสดงอุณหภูมิกลาสทรานสิชันกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (10, 20 และ 30 mol%)

1.6 การศึกษาสมบัติเชิงกลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

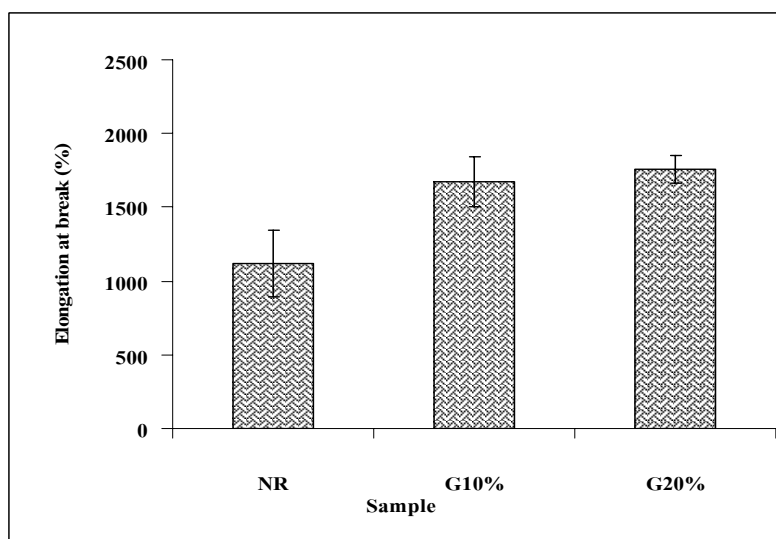
ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โดยศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์ (10 และ 20 % โดยโมลของยางธรรมชาติ) ดังแสดงในภาพที่ 9-11 พบว่าปริมาณมอนอเมอร์มีผลต่อสมบัติเชิงกลคือ ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่ายังมอดูลัส และค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่ฉีกขาด มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณไคเมทิลอะมิโนเมทาคริเลตที่ใช้ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรซ์ เนื่องจากการกราฟต์พอลิเมอร์บน อนุภาคของยางธรรมชาติมากขึ้น ส่งผลให้สภาพผิวของกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น จึงเพิ่มความแข็งแรงและความสามารถในการยึดให้โมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ [15]



ภาพที่ 9 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อค่าความต้านทานแรงดึงของยางธรรมชาติ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โดยใช้ปริมาณมอนอเมอร์ที่ 10 และ 20 % โดยโมลของยางธรรมชาติ (Graft 10 และ 20%)



ภาพที่ 10 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อค่ายังมอดุลัสของยางธรรมชาติ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต โดยใช้ปริมาณมอนอเมอร์ที่ 10 และ 20 %โดยโมลของยางธรรมชาติ (Graft 10 และ 20%)



ภาพที่ 11 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดของยางธรรมชาติ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต โดยใช้ปริมาณมอนอเมอร์ที่ 10 และ 20 %โดยโมลของยางธรรมชาติ (Graft 10 และ 20%)

2. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

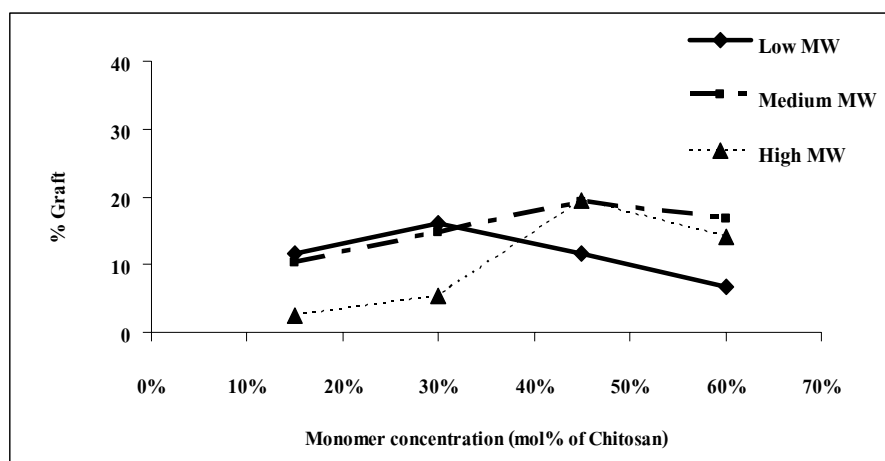
2.1 การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานกับไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ใช้ไคโตซานที่มีความหนืดดังนี้ คือ น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Viscosity < 200 mPa.s) น้ำหนักโมเลกุลปานกลาง (Viscosity 200-400 mPa.s) และน้ำหนักโมเลกุลสูง (Viscosity > 400 mPa.s) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4 และภาพที่ 12 พบว่าที่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำ (15 และ 30 % โดยโมลของไคโตซาน) ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะแสดงร้อยละการกราฟต์ใกล้เคียงกับไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางซึ่งสูงกว่าไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมอนอเมอร์ (45 % โดยโมลของไคโตซาน) ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางและสูง แสดงร้อยละการกราฟต์เพิ่มสูงขึ้นใกล้เคียงกัน ขณะที่ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำแสดงค่าร้อยละการกราฟต์ลดลง

จะเห็นว่าไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูงเกิดการกราฟต์สูงเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางและต่ำ เนื่องจากไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูงมีความยาวของสายโซ่มากกว่าส่งผลให้สายโซ่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระจึงทำให้โอกาสที่จะเกิดการกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น[16] ส่วนผลจากปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์ พบว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นร้อยละการกราฟต์สูงขึ้นเช่นกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มสูงขึ้นอีก ร้อยละการกราฟต์กลับลดลงเนื่องจากปริมาณมอนอเมอร์มากมีโอกาสเกิดการกราฟต์บน โมเลกุลไคโตซานเพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันก็เกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันจึงส่งผลให้ร้อยละการกราฟต์ลดลง [17]

ตารางที่ 4 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานและปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อร้อยละการกราฟต์

ปริมาณมอนอเมอร์ (%โมลของไคโตซาน)	ร้อยละการกราฟต์ (% Graft)		
	ไคโตซานน้ำหนัก โมเลกุลต่ำ	ไคโตซานน้ำหนัก โมเลกุลปานกลาง	ไคโตซานน้ำหนัก โมเลกุลสูง
15%	11.51	10.34	2.53
30%	16.09	14.82	5.39
45%	11.64	19.25	19.45
60%	6.81	16.77	14.11



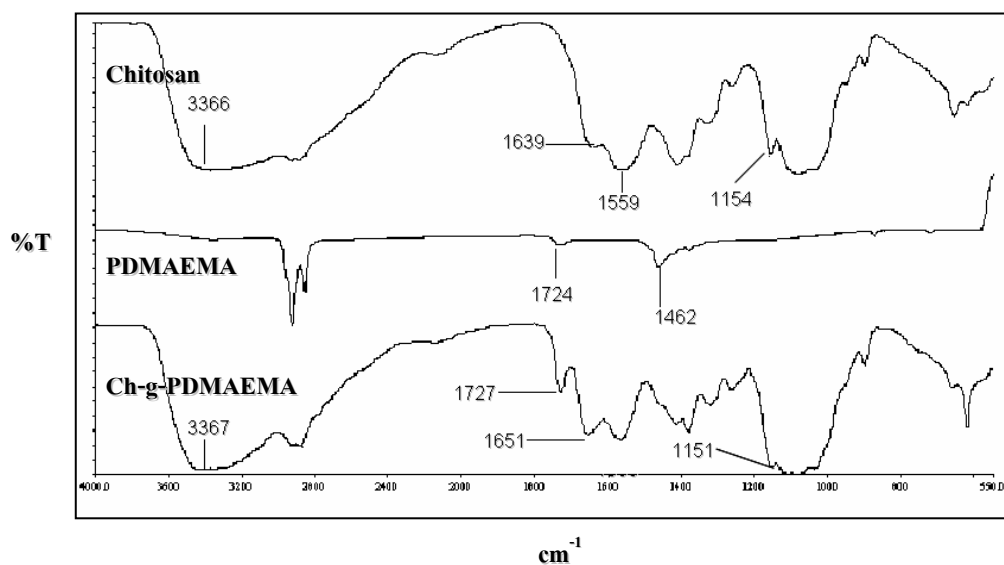
ภาพที่ 12 ผลของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณมอนเมอร์ที่มีผลต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

2.2 การศึกษาโครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิล

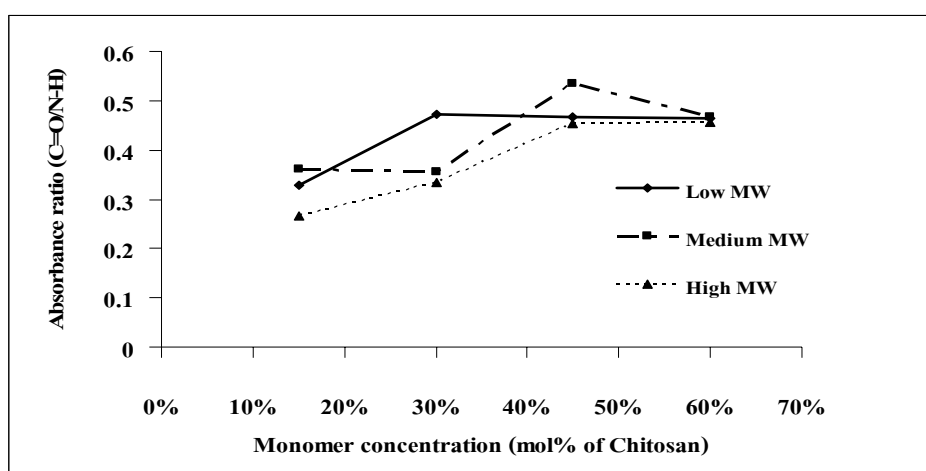
เมทาคริเลตด้วยเทคนิค FTIR

ผลการศึกษาโครงสร้างเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตโดยเทคนิค FTIR ดังแสดงในภาพที่ 13 พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แสดงฟิสิกการดูดกลืนการยืดของพันธะ C=O ที่ 1727 cm^{-1} ของหมู่เอสเทอร์ในพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต และปรากฏฟิสิกที่สำคัญของไคโตซานที่ตำแหน่ง 1651 และ 1563 cm^{-1} ของพันธะเอไมด์และการยืดของพันธะ C-O-C ที่ตำแหน่ง 1151 cm^{-1} ยืนยันการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต[18-19]

ข้อมูลจาก FTIR ยังสามารถนำมาคำนวณหาอัตราการดูดกลืน (Absorbance ratio) จากฟิสิกการดูดกลืนของพันธะ C=O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1727 cm^{-1} และพันธะ N-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1563 cm^{-1} ดังแสดงในภาพที่ 14 ซึ่งค่าอัตราการดูดกลืนมีค่าสูงจะแสดงถึงระดับการกราฟต์ของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนโมเลกุลไคโตซาน พบว่าสอดคล้องกับร้อยละการกราฟต์คือไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางที่ปริมาณมอนเมอร์ร้อยละ 45 แสดงค่าการดูดกลืนสูงสุด



ภาพที่ 13 เปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ (A) กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (Ch-g-PDMAEMA) (B) พอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (PDMAEMA) และ (C) ไคโตซาน (Chitosan)



ภาพที่ 14 ผลของน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณมอนเมอร์ที่มีผลต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

2.3 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTG

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของไคโตซาน พอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต และกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ไคโตซานมีการสลายตัวประกอบด้วย 2 ช่วงโดยช่วงแรกเริ่มต้นที่อุณหภูมิประมาณ 35-120 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นส่วนของน้ำที่ดูดซับอยู่ในพื้นผิวและรูพรุนของไคโตซาน และช่วงที่ 2 เริ่มต้นที่ประมาณ 220-415 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของวงแซคคาร์ไรด์และหน่วยอะซิเลชันของไคโตซาน [20-21] จากตารางที่ 5 จะเห็นว่าไคโตซานมีการลดลงของน้ำหนัก 2 ช่วงคือ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 303 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของสายโซ่หลักของไคโตซานและพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตมีการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิ 321 องศาเซลเซียส

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต พบว่ามีการสลายตัว 2 ช่วงเช่นเดียวกัน คือที่อุณหภูมิประมาณ 112 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของน้ำ และที่อุณหภูมิ 252-260 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของไคโตซานที่กราฟต์ด้วยไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต จะเห็นว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้แต่ละอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์แสดงการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งอุณหภูมิที่เกิดการลดลงของน้ำหนักสูงสุดของกราฟต์โคพอลิเมอร์ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซาน และไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต พบว่าความเสถียรต่อความร้อนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนบางส่วนของไคโตซานถูกกราฟต์ด้วยไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตภายในโครงสร้างของสายโซ่ [22]

ตารางที่ 5 TG และ DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์

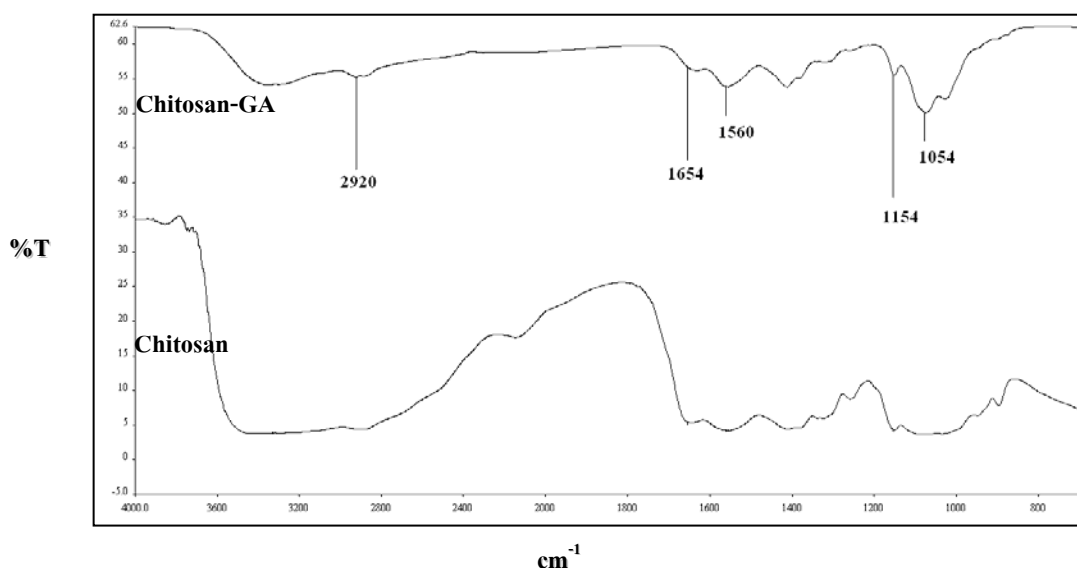
ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุด (°C)
Chitosan	55.0 และ 303.0
PDMAEMA	321.0
Chitosan-g-PDMAEMA 30%	112.0 และ 252.5
Chitosan-g-PDMAEMA 45%	111.0 และ 258.0
Chitosan-g-PDMAEMA 60%	111.0 และ 260.0

3. การเตรียมไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโดยกลูตารัลดีไฮด์

3.1 การศึกษาโครงสร้างของไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ด้วย

เทคนิค FTIR

จากการวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR ของไคโตซานที่เชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่าไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลปรากฏพิกที่สำคัญ (ภาพที่ 15) ซึ่งแสดงการดูดกลืนของพันธะ N=C ที่ 1654 cm^{-1} เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล นอกจากนั้นยังแสดงพิกของพันธะ C-O-C ในสายโซ่ไกลโคซิดิก (Glycosidic) ของไคโตซานที่ 1154 และ 1054 cm^{-1} และการยืดของพันธะ C-H ที่ 2928 cm^{-1} [23]

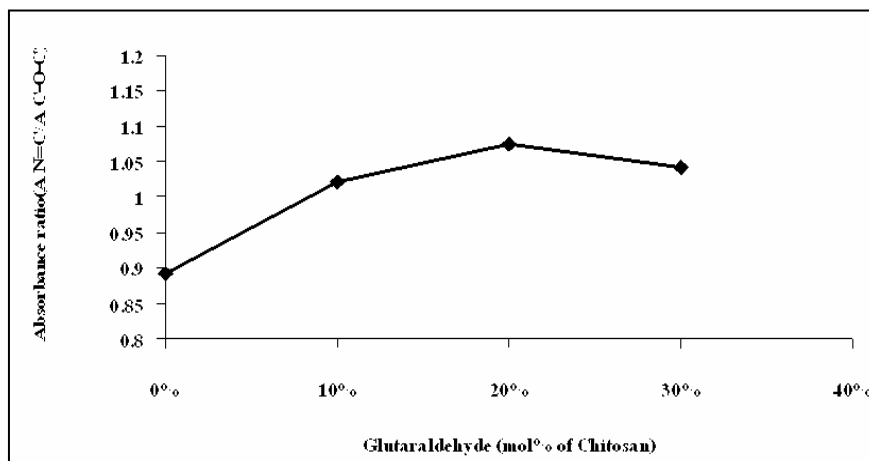


ภาพที่ 15 เปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัม (A) ไคโตซาน (Chitosan) และ (B) ไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (Chitosan-GA)

3.1 การศึกษาผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน

ผลจากการสังเคราะห์การเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง สารละลายไคโตซานที่ได้ในแต่ละความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ที่ใส่ไปพบว่าสีของสารละลายจะเป็นสีน้ำตาล โดยสีจะเข้มข้นเรื่อยๆ ตามปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่เพิ่มขึ้น และจากการศึกษาโดยใช้เทคนิค FTIR สามารถนำมาคำนวณค่าอัตราการดูดกลืน (Absorbance ratio) [8] ระหว่างค่าการดูดกลืนของพันธะ N=C ของไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล (1654 cm^{-1}) และการดูดกลืนของพันธะ C-O-C ของไคโตซาน (1154 cm^{-1}) แสดงผลในภาพที่ 16 ซึ่งสามารถนำมาวิเคราะห์หาระดับการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซาน ถ้าค่าอัตราการดูดกลืนมีค่าสูงจะแสดงถึงการเชื่อมขวาง

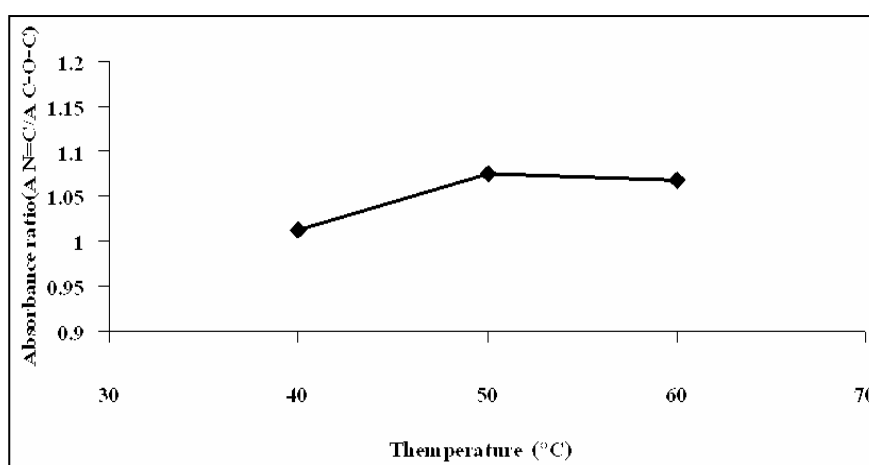
โมเลกุลของไคโตซานสูง จากการคำนวณพบว่ากลูตารัลดีไฮด์ 20 % โมลของไคโตซาน มีค่าการดูดกลืนสูงสุด



ภาพที่ 16 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่มีผลต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน

3.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน

ผลจากการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซาน โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง (20 % โมลของไคโตซาน) ที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชม. แล้วจึงนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค FTIR ดังแสดงในภาพที่ 17 และเมื่อนำค่าการดูดกลืนของพีค 1654 cm^{-1} (N=C ของไคโตซานที่เชื่อมขวาง) กับพีคที่ 1154 cm^{-1} (C-O-C ของไคโตซาน) มาคำนวณหาค่าอัตราการดูดกลืน (Absorbance ratio) พบว่าที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีการเชื่อมขวางของไคโตซานสูงสุด เนื่องจากอัตราการดูดกลืนสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ 40 และ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงดังภาพที่ 17

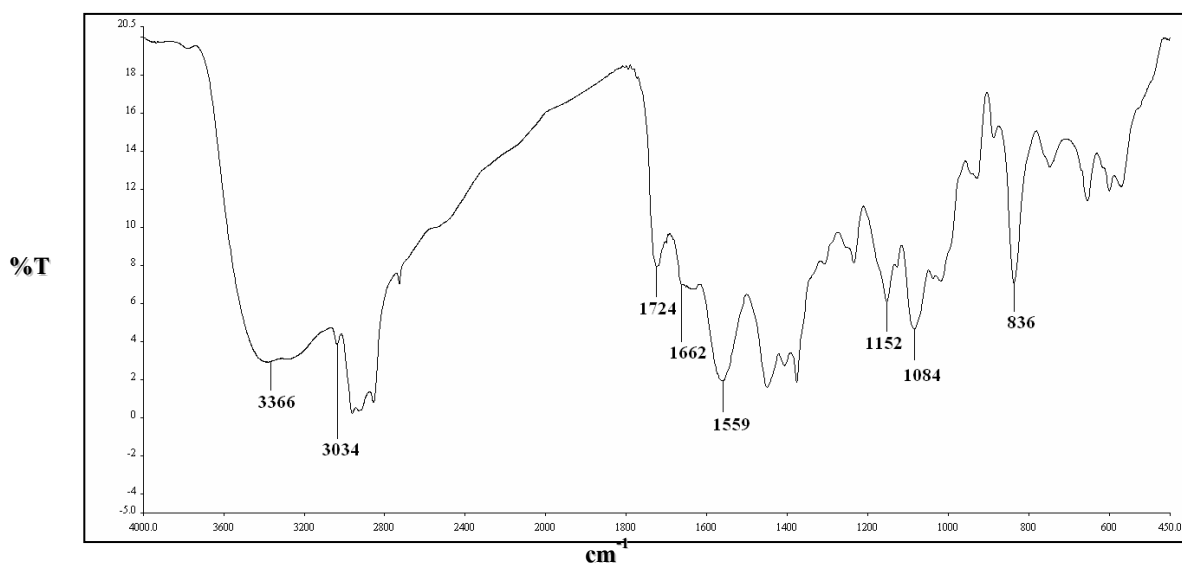


ภาพที่ 17 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน

4. การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

4.1 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของวัสดุ Semi-IPN

จากการศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (20 %โดยโมลของยางธรรมชาติ) บนอนุภาคของยางธรรมชาติ ผสมกับไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (20 %โดยโมลของไคโตซาน) จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค FTIR (ภาพที่ 18) แสดงพิกที่สำคัญของยางธรรมชาติที่ 836 cm^{-1} การงอของพันธะ $\text{C}=\text{CH}$ และการยืดของพันธะ $\text{C}=\text{C}$ ที่ 3034 cm^{-1} พิกที่ตำแหน่ง 1724 cm^{-1} ของพันธะ $\text{C}=\text{O}$ ไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต นอกจากนี้ยังพบพิกที่ตำแหน่ง 3366 cm^{-1} แสดงการจับของพันธะ $-\text{OH}$ ไคโตซานเมื่อเกิดการกราฟต์ ปรากฏพิกที่ตำแหน่ง 1662 cm^{-1} ซึ่งแสดงพันธะเอไมด์ (amide I) ที่ตำแหน่ง 1559 cm^{-1} แสดงการงอของพันธะ $-\text{NH}_2$ ของไคโตซาน ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ ($\text{N}=\text{C}$, $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$) และพันธะ $\text{C}=\text{C}$ ของยางธรรมชาติ (1667 cm^{-1}) [13,17,19]



ภาพที่ 18 สเปกตรัม Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

4.2 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTG

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTG วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน ดังแสดงในตารางที่ 6 พบว่าอุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักสูงสุดของวัสดุ Semi-IPN เกิดขึ้น 2 ช่วง คือที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของไคโตซาน และที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 379-382 องศาเซลเซียส แสดงถึงการสลายตัวของยางธรรมชาติ [24] จะเห็นว่า

วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่เตรียมได้มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์และไคโตซาน

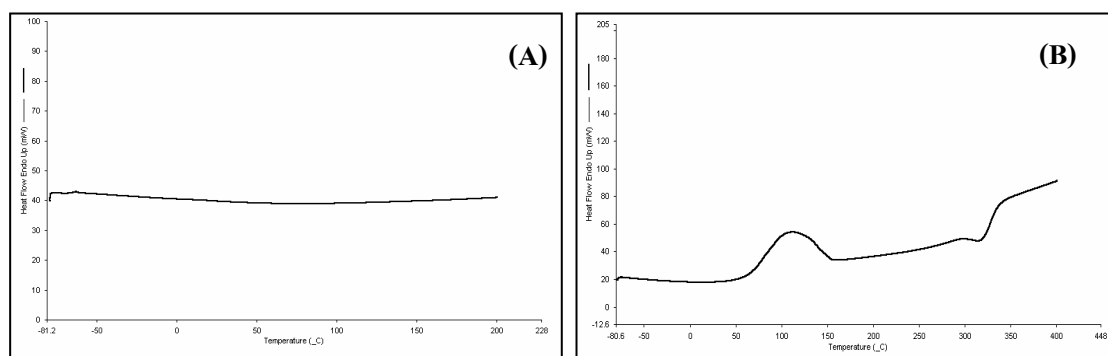
ผลจากการศึกษาปริมาณสารเชื่อมขวาง (GA.) ที่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วนยางธรรมชาติและไคโตซาน 10 : 1 (GA. 10 20 และ 30%) พบว่าอุณหภูมิการลดลงของน้ำหนักอยู่ในช่วงเดียวกัน จึงสามารถสรุปได้ว่าอัตราส่วนและปริมาณสารเชื่อมขวางไม่มีผลต่อการลดลงของน้ำหนักสูงสุดของวัสดุ Semi-IPN

ตารางที่ 6 TG และ DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุด (°C)
NR-pure	373.0
Chitosan	55.0 และ 303.0
Semi-IPN 2.5 : 1 GA.20%	308.9 และ 380.4
Semi-IPN 5.0 : 1 GA.20%	304.0 และ 381.0
Semi-IPN 7.5 : 1 GA.20%	309.0 และ 382.2
Semi-IPN 10 : 1 GA.10%	307.0 และ 382.5
Semi-IPN 10 : 1 GA.20%	307.0 และ 382.8
Semi-IPN 10 : 1 GA.30%	307.0 และ 379.4

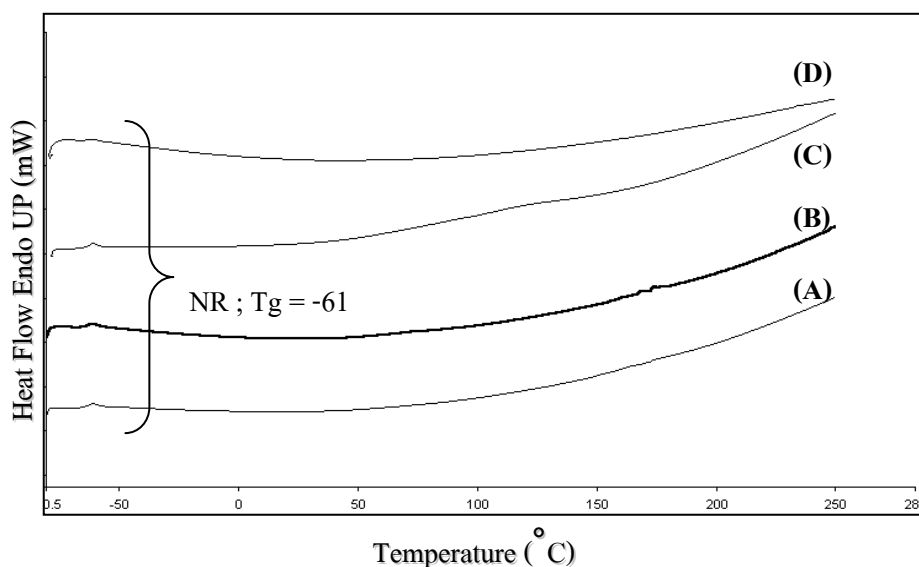
4.3 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติและไคโตซาน ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 250 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยางธรรมชาติ เท่ากับ -63 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 19A) และไคโตซานเกิดการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจแสดงถึงการสูญเสียความชื้นของสายโซ่พอลิแซ็กคาไรด์ และที่อุณหภูมิ 308 องศาเซลเซียส แสดงการสลายตัวของไคโตซาน [17] ดังแสดงในภาพที่ 19B



ภาพที่ 19 เทอร์โมแกรม DSC ของ (A) ยางธรรมชาติ และ (B) ไคโตซาน

ผลจากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน ที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน (Semi-IPN 10 :1, 7.5 : 1, 5 :1 และ 2.5 : 1) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและไคโตซาน ดังแสดงผลภาพที่ 20 พบเพียงอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยางธรรมชาติของทุกๆอัตราส่วนอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิเดียวกันคือที่ -61 องศาเซลเซียส แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงในส่วนของไคโตซาน



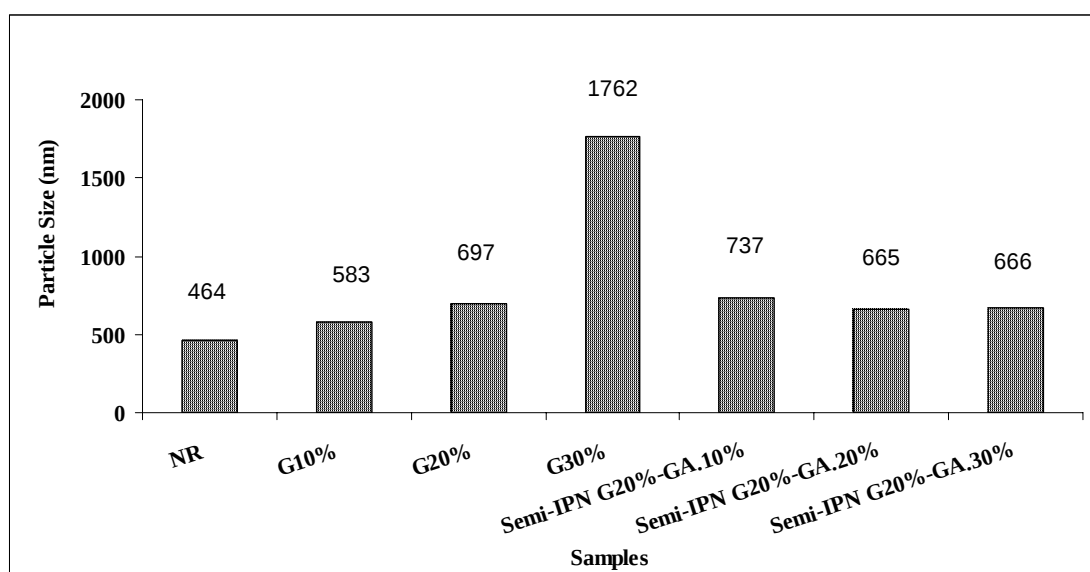
ภาพที่ 20 เทอร์โมแกรม DSC ของ (A) Semi-IPN 10 :1 (B) Semi-IPN 7.5:1 (C) Semi-IPN 5:1 และ(D) Semi-IPN 2.5:1

4.4 การศึกษานาอนุภาคของวัสดุ Semi-IPN ด้วยเทคนิค Dynamic Light Scattering

(DLS)

จากการศึกษานาอนุภาคโดยใช้เทคนิค Dynamic Light Scattering (DLS) ดังภาพที่ 21 พบว่าขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติเท่ากับ 464 nm เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต จะเห็นว่าขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น การมีโมเลกุลของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตกราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้นาอนุภาคของยางมีขนาดขยายใหญ่ขึ้นตามปริมาณของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่กราฟต์บนอนุภาคของยางธรรมชาติ

และผลจากการศึกษานาอนุภาคของ Semi-IPN ที่อัตราส่วนยางธรรมชาติ (G20%) และไคโตซาน 10 : 1 โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวางกลูตาร์ลดีไฮด์ (GA. 10 20 และ 30 %โดยโมลของไคโตซาน) พบว่าขนาดอนุภาคมีค่าใกล้เคียง ดังนั้นสารเชื่อมขวางจึงไม่มีผลต่อขนาดอนุภาค Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน



ภาพที่ 21 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคของ Semi-IPN ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวาง (GA. 10 20 และ 30 %โดยโมลของไคโตซาน) กับยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft 10%, 20% และ30%)

4.5 การทดสอบความสามารถในการขึ้นรูปของกราฟต์โคพอลิเมอร์ และวัสดุ Semi-IPN

ความสามารถในการขึ้นรูปของกราฟต์โคพอลิเมอร์ และวัสดุ Semi-IPN ของกราฟต์โคพอลิเมอร์และโคโตซานวัดได้โดยใช้เครื่อง Oscillating Disc Rheometer (ODR) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบที่ 150 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 7 พบว่าค่า Scorch time (t_{s1}) ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ต่ำกว่าของยางธรรมชาติ แสดงว่า DMAEMA ทำให้การเชื่อมขวางของซัลเฟอร์เกิดเร็วขึ้น และผลต่างของแรงบิด (MH-ML) ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าค่านี้จะแปรผันตรงกับความหนาแน่นในการเชื่อมขวางโมเลกุลของยาง [27] เพิ่มขึ้น แสดงประสิทธิภาพการเชื่อมขวางมากขึ้นด้วย แต่ค่า ML ก็มากขึ้นด้วยแสดงว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์มีความหนืดเพิ่มขึ้นทั้งนี้เกิดจาก PDMAEMA ที่กราฟต์บนสายโซ่ยางธรรมชาติทำให้การเคลื่อนไหวยของสายโซ่ยากขึ้น ส่วนวัสดุ Semi-IPN ของกราฟต์โคพอลิเมอร์และโคโตซานพบว่าค่า Scorch time (t_{s1}) ต่ำกว่าของ NR แต่สูงกว่าค่าของกราฟต์โคพอลิเมอร์แสดงว่าโคโตซานต่อค่า Scorch time (t_{s1}) เนื่องจากโคโตซานมีหมู่ $-NH_2$ ซึ่งแสดงความเป็นเบสเป็นผลให้ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเกิดเร็วขึ้น ค่า ML ต่ำกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์แต่สูงกว่า NR แสดงว่าโคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกุกตารัลดีไฮด์ทำให้ความหนืดลดลง ผลต่างแรงบิด (MH-ML) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของกราฟต์โคพอลิเมอร์สูงขึ้น ขณะที่ระยะเวลาคงรูปที่เหมาะสม (t_{c90}) แสดงค่าใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ

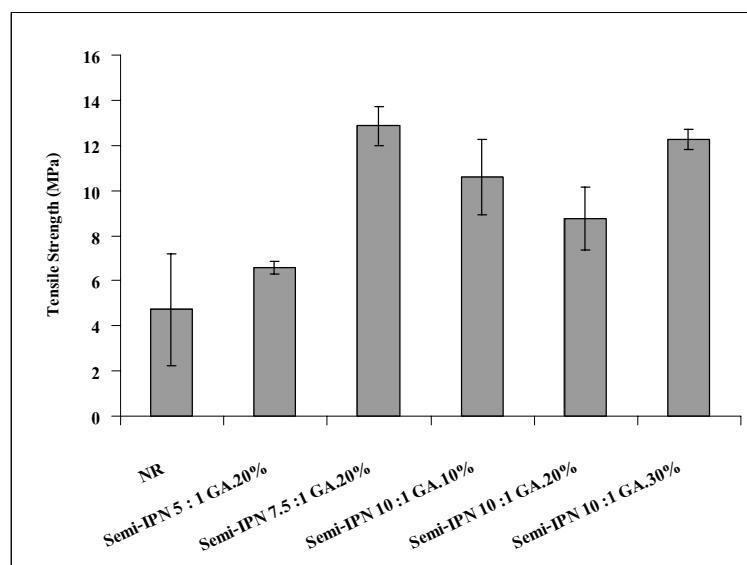
ตารางที่ 7 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูปของวัสดุ Semi-IPN ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ตัวอย่าง	MH (dNm)	ML (dNm)	MH-ML (dNm)	t_{s1} (s)	t_{c90} (s)
NR	4.44	0.84	3.60	2.17	2.42
Graft 10%	25.15	2.89	22.26	0.47	2.49
Graft 20%	26.56	4.55	22.01	0.54	3.35
Graft 30%	15.04	4.23	10.81	0.47	2.04
Semi-IPN 5.0 : 1 GA.20%	4.31	0.99	3.32	1.20	3.02
Semi-IPN 7.5 : 1 GA.20%	2.88	1.32	1.56	2.26	3.15
Semi-IPN 10 : 1 GA.10%	28.64	2.22	26.42	1.12	2.12
Semi-IPN 10 : 1 GA.30%	29.52	2.26	27.26	1.06	2.24

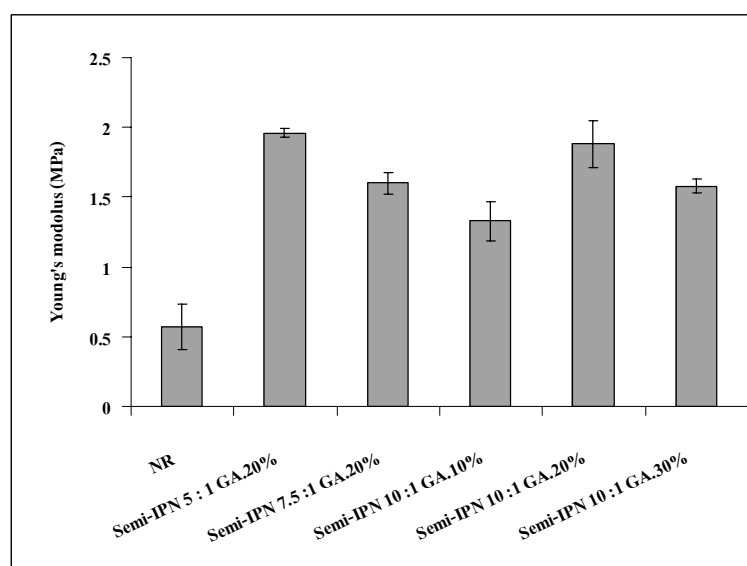
4.6 การศึกษาสมบัติเชิงกล

ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ 20% โมลของยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน 5 : 1, 7.5 : 1 และ 10 : 1 ที่ปริมาณสารเชื่อมขวาง (GA.) 20% โมลของไคโตซานเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 22 แสดงค่าต่ำสุดที่อัตราส่วนยางธรรมชาติและไคโตซาน 5 : 1 เนื่องจากคุณสมบัติตามยึดหยุ่นของยางธรรมชาติลดลงจากการที่สายโซ่โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่อย่างอิสระถูกจำกัด ซึ่งการเติมไคโตซานเป็นการเพิ่มสมบัติความเป็นพลาสติกให้กับวัสดุ จะเห็นได้จากการลดลงของค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่วัสดุขาด (ภาพที่ 24) และค่ายังมอดูลัสมีแนวโน้มสูงขึ้น (ภาพที่ 23) เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไคโตซาน [25]

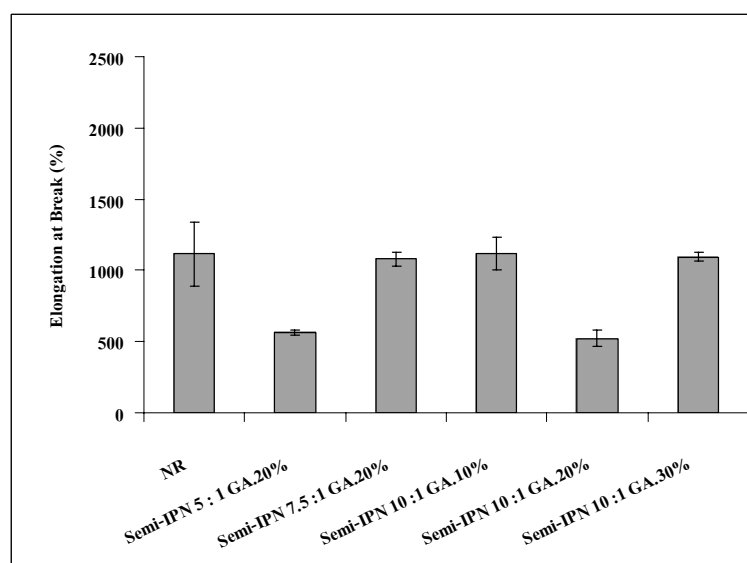
นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของสารเชื่อมขวาง (GA.) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่อัตราส่วน 10 : 1 โดยมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวางที่ 10, 20 และ 30% โมลของไคโตซาน พบว่าไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุมากนัก



ภาพที่ 22 ค่าความต้านทานแรงดึงของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน



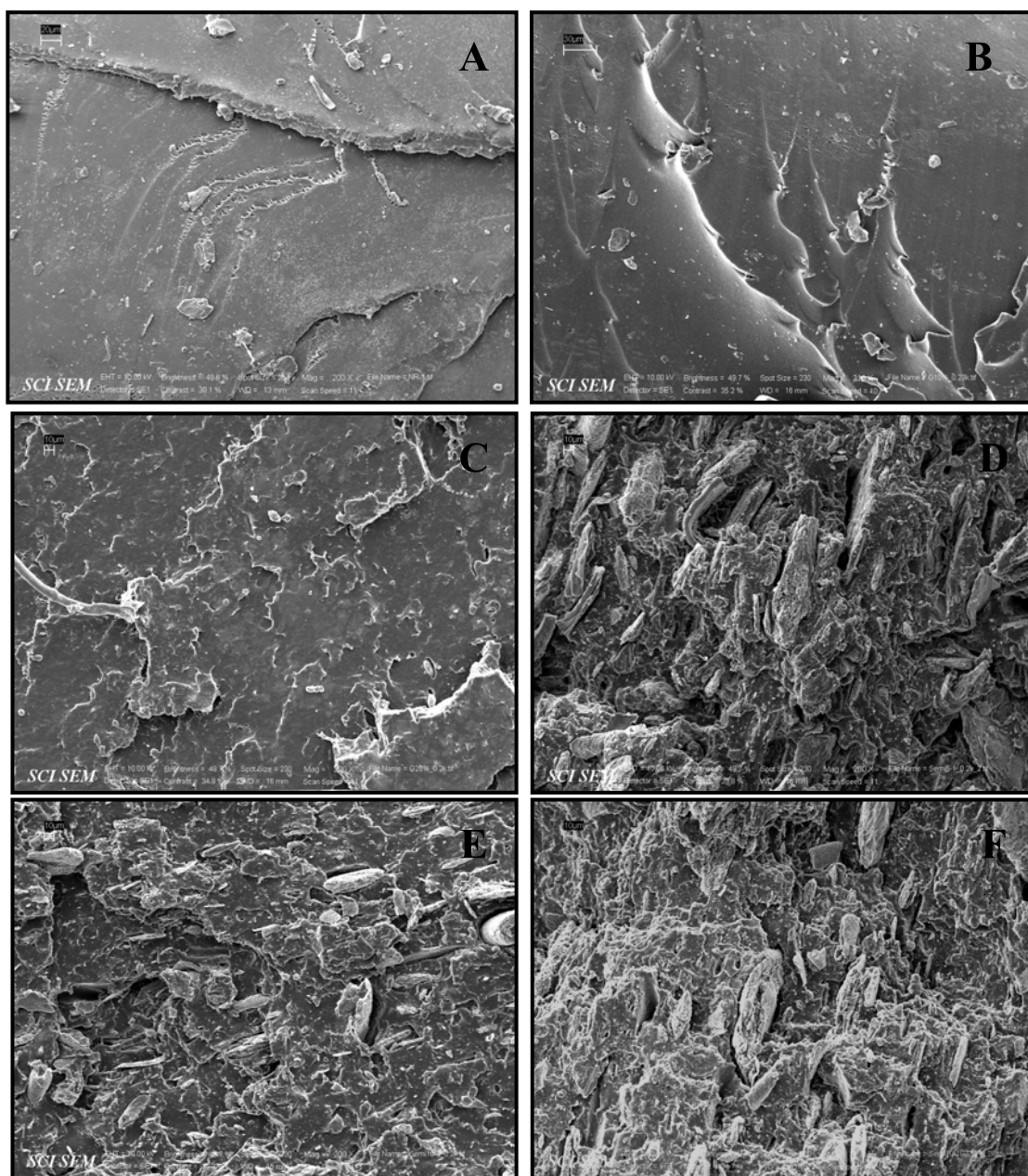
ภาพที่ 23 ค่ายังมอดูลัสของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน



ภาพที่ 24 ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน

4.7 การศึกษาสัณฐานวิทยาวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

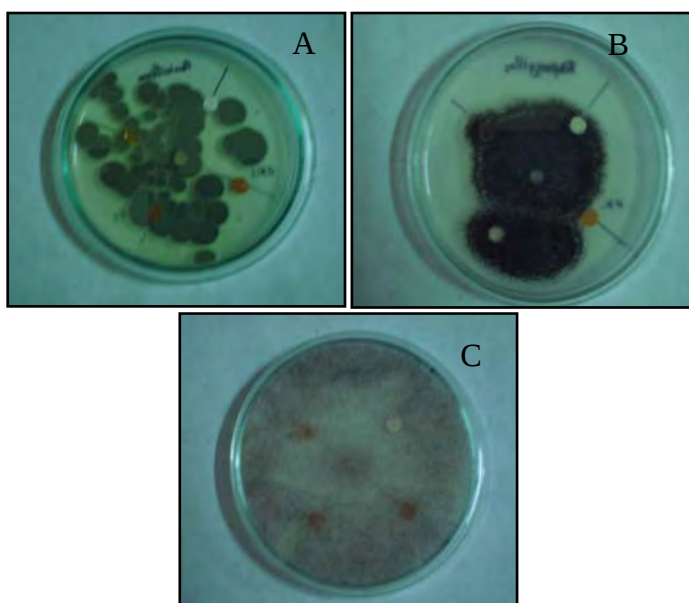
การศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (Graft 10% และ 20%) วัสดุ Semi-IPN (5 : 1 GA.20%, 10 : 1 GA.20 และ 30%) ดังแสดงในภาพที่ 25 (A-F) โดยใช้เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) ชิ้นงานตัวอย่างที่ทำการศึกษาได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกลโดยใช้เครื่อง Tensometer ลักษณะของสัณฐานวิทยาที่ใช้กำลังขยาย 200 เท่า รอยร้าวของยางธรรมชาติ (ภาพที่ 25A) และกราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาพที่ 25B และ 25C) คล้ายกันคือ พื้นผิวมีลักษณะการร้าวเป็นรอยเส้น ซึ่งแตกต่างจากรอยร้าวของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่อัตราส่วนต่างๆ (ภาพที่ 25D, 25E และ 25F) มีลักษณะรอยร้าวขรุขระไม่สม่ำเสมอซึ่งเกิดจากการค่อยๆ ยึดออกแล้วจึงขาด ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ของวัสดุ Semi-IPN (7.5 : 1 GA.20%, 10 : 1 GA.10, 20 และ 30%) มีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ



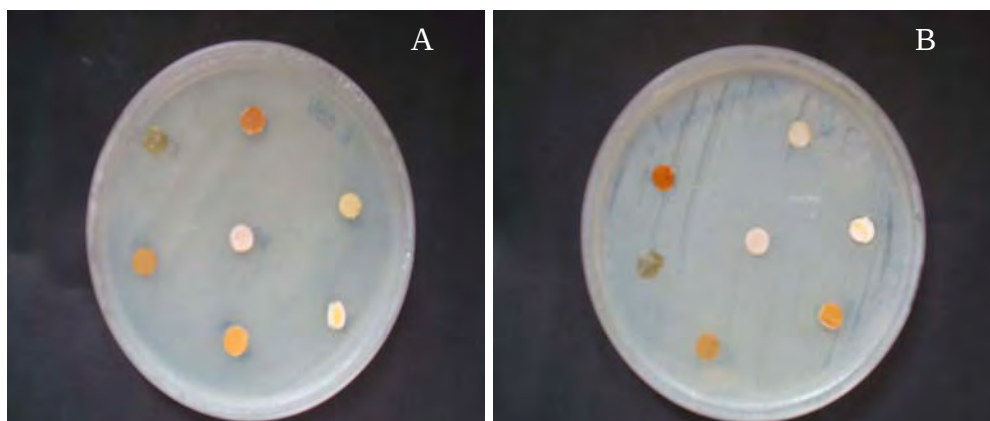
ภาพที่ 25 เปรียบเทียบโครงสร้างพื้นฐานวิทยาของ (A) ยางธรรมชาติ (B) G 10% (C) G 20% (D) Semi-IPN 5 :1 GA.20% (E) Semi-IPN 10 :1 GA.20% และ (F) Semi-IPN 10 :1 GA.30% กำลังขยาย 200 เท่า

4.8 การทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย

ผลจากการศึกษาการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วนของยางธรรมชาติต่อไคโตซาน 10 : 1, 7.5 : 1, 5 : 1 และ 2.5 : 1 เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติโดยใช้วิธีการ Agar diffusion test เชื้อราที่ใช้ในการทดสอบคือ *Aspergillus niger* *Rhizopus sp.* และ *Penicillium sp.* เลี้ยงบนอาหาร PDA แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* เลี้ยงบนอาหาร NA ตัดชิ้นตัวอย่างเป็นลักษณะวงกลมแล้ววางบนจานอาหารเลี้ยงเชื้อ ซึ่งเชื้อราใช้เวลาในการทดสอบ 3 วันและแบคทีเรียใช้เวลา 18 ชั่วโมง จากการทดสอบปรากฏว่าไม่พบ clear zone เกิดขึ้นรอบตัวอย่าง แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้ไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้ จากการศึกษพบว่า มีหลายปัจจัยที่ผลต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย เช่น น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน ซึ่งพบว่าไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 10,000-100,000 แบคทีเรียสามารถเจริญเติบโตได้ [28] ความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์ดิวซ์ชันของไคโตซาน รวมทั้งสภาวะที่ใช้ในการศึกษา เช่น pH เวลาและอุณหภูมิ เป็นต้น [26] จึงต้องมีการศึกษาปรับปรุงวัสดุต่อไปในอนาคตเพื่อให้ได้วัสดุผสมระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้



ภาพที่ 26 ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา (A) *Penicillium sp.* (B) *Aspergillus niger sp.* และ (C) *Rhizopus sp.*



ภาพที่ 27 ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย (A) *Escherichia coli* และ (B) *Staphylococcus aureus*

สรุปผลการทดลอง

1. สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โดยวิธีการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งแสดงร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 73.56 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์เท่ากับ 43.60 อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 40 องศาเซลเซียส ปริมาณมอนอเมอร์ 20 % โดยโมลของยาง เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ซึ่งกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าแสดงพีคการดูดกลืนของพันธะ C=O ที่ตำแหน่ง 1728 cm^{-1} ของพันธะเอสเทอร์จากพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดกราฟต์บนยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติเชิงความร้อนและสมบัติเชิงกลดีกว่ายางธรรมชาติ

2. การกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน พบว่าไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำปานกลาง และสูง แสดงร้อยละการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 16.09 19.25 และ 19.45 ตามลำดับ ซึ่งกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ปรากฏพีคการดูดกลืนของพันธะ C=O ที่ตำแหน่ง 1727 cm^{-1} ของพันธะเอสเทอร์จากพอลิเมอร์ พิสูจน์การเกิดกราฟต์บนสายโซ่โมเลกุลไคโตซาน และจากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTG พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนต่ำกว่าไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

3. การศึกษาการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซานด้วยกลูตารัลดีไฮด์ พบว่าไคโตซานเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลที่พันธะ C=N ที่ตำแหน่ง 1654 และ 1560 cm^{-1} ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการเชื่อมขวาง คือ ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ 20 % โดยโมลของไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน

4. วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่เตรียมได้สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มและมีความเสถียรในรูปลาเท็กซ์ จากเทคนิค FTIR พบพีคของพันธะ C=CH ของยางธรรมชาติที่ 836 cm^{-1} พีคของพันธะ C=O ของพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่ 1724 cm^{-1} พีคที่ตำแหน่ง 1660 และ 1559 cm^{-1} ของพันธะเอไมด์ในไคโตซาน เป็นตำแหน่งใกล้เคียงกับการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซาน สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTG พบว่ามีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้น และจากเทคนิค DSC แสดงอุณหภูมิกลาสทรานสิชันเพียงค่าเดียวคือ ที่อุณหภูมิ -61 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุ Semi-IPN ที่เตรียมได้มีความต้านทานต่อแรงดึงและค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่วัสดุขาดลดลงตามปริมาณไคโตซาน แต่ค่ายังมอดูลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

5. ทดสอบความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราชนิด *Aspergillus niger* *Rhizopus sp.* และ *Penicillium sp.* แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* โดยใช้วิธีการ Agar diffusion test พบว่าวัสดุ Semi-IPN ยังไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้

อ้างอิง

1. Lehrle, R.S. and Willist, S.L. Modification on natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on the rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile. *Polymer.*, 1997, **37**, 5937-5946.
2. Lee, D. Subramaniam, N. Fellowes, C.M. and Gilbert, R. G. Structure-property relationships in modified natural rubber latexes grafted with methyl methacrylate and vinyl neo-decanoate. *Polym. Sci.:Part A Polymer Chemistry.*, 2002, **40**, 809-822.
3. Oliverira, P.C. Guimaraes, A. Cavaille, J. Y. Chazeau, L. and Gilbert, R.G. Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization. *Polymer.*, 2005, **46**, 1105-1111.
4. Oliveira, P.C. Oliveira, A.M. Garcia, A. and Santos, A.M. Modification of natural rubber: A study by ^1H NMR to assess the degree of graftization of polyDMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator. *European Polymer Journal.*, 2005, **41**, 1883-1892.
5. Wang, P. Tan, K.L. Ho, C.C. Khew, M. C. and Kang, E.T. Surface modification of natural rubber latex films by grafting copolymerization. *European Polymer Journal.*, 2000, **36**, 1323-1331.
6. Cheo, S. Wang, P. Tan, K.L. Ho, C.C. and Kang, K.T. Surface modification of natural rubber latex films via grafting of poly(ethylene glycol) for reduction in protein adsorption and platelet adhesion. *Mat. Sci.:Materials in medicine.*, 2001, **12**, 377-384.
7. George, V. Britto, I. J. and Sebastian, M.S. Studies on radiation grafting of methacrylate onto natural rubber for improving modulus of latex film. *Radiation Physics and Chemistry.*, 2003, **66**, 367-372.
8. Nakason, C. Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing.*, 2004, **23**, 35-41.
9. Mi, F.L. Tan, Y.C. Liang, H. F. and Sung, H.W. In vivo biocompatibility and degradability of a novel injectable-chitosan-based implant. *Biomaterials.*, 2002, **23**, 181-191.
10. Kim, S.T. and Kim, C.K. Water-soluble-based antisense oligodeoxynucleotide of interleukin-5 for treatment of allergic rhinitis. *Biomaterials.*, 2007, **28**, 3360-3368.

11. Rokhade, A.P. Shelke, N.B. Patil, S. A. and Aminabhavi, T. M. Novel interpenetrating polymer network microspheres of chitosan and methylcellulose for controlled release of theophylline. *Carbohydrate Polymer.*, 2007, **69**, 678-687.
12. Arayaprane, W. Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. Synthesis of graft copolymer from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. *Applied Polymer Science.*, 2002, **83**, 2993-3001.
13. Kangwansupamonkon, W. Gillbert, and Kiatkamjornwong, R. G. Modification of natural rubber by grafting with hydrophilic vinyl monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics.*, 2005, **206**, 2450-2460.
14. Chena, J. Wua, Z. Yanga, L. Zhanga, Q. Suna, J. Shia, Y. Xiaa, L. and Kaetsua, I. Grafting copolymerization of *N,N*-dimethylacrylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) onto preirradiated polypropylene films, *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, **76**: 1367–1370.
15. เจริญ นาคะสรรค์ และอาชีชน แกสมาน. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลตโดยกระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกซ์. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. กรุงเทพมหานคร, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย. 2548.
16. Beppu, M. M. Vieira, R. S. Aimoli, C. G. and Santana, C. C. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *Membrane science.*, 2007, **301**, 126-130.
17. Harish Prashanth, K. V. and Tharanathan, R. N. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. *Carbohydrate Polymer.*, 2003. **54**, 343-351.
18. Oyrton Monteiro, Jr A. C.. and Claudio, A. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *Biological Macromolecules.*, 1999, **26**, 119-128.
19. Jun, Z. Youling, Y. Jian, S. and Sicong, L. Synthesis and characterization of chitosan grafted poly(*N,N*-dimethyl-*N*-methacryloxyethyl-*N*-(3-sulfopropyl)ammonium) initiated by ceric (IV) ion. *European polymer journal.*, 2003, **39**, 847-850.
20. Antonio, C. R. Eunice, V. F. S. and Roy, B. E. The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using crosslinked chitosan-Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design. *Hazardous Materials.*, 2008, **153**, 566-574.

21. Singh, V. Tripathi, D. N. Tiwari, A. and Sanghi, R. Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): An efficient Zn^{2+} ion binder. *Carbohydrate Polymer.*, 2005, **65**, 35-41.
22. Wang, X. L. Huang, Y. Zhu, J. Pan, Y. B. He, R. and Wang, Y. Z. Chitosan-graft poly(*p*-dioxanone) copolymer: preparation, characterization, and properties. *Carbohydrate Research.*, 2009, **344**, 801-807.
23. Tsai, H. S. and Wang, Y. Z. Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. *Polymer Bulletin.*, 2008, **60**, 103-113.
24. Rao, V. and Johns, J. Thermal behavior of chitosan/natural rubber latex blends TG and DSC analysis. *Thermal Analysis and Calorimetry.*, 2008, **92**, 801-806.
25. Rao, V. and Johns, J. Mechanical properties of thermoplastic elastomeric blends of chitosan and natural rubber latex. *Applied Polymer Science.*, 2008, **107**, 2217-2223.
26. Dutta, P. K. Tripathi, S. Mehrotra, G. K. and Dutta, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry.*, 2009, **114**, 1173-1182.
27. พงษ์ธร แซ่ฮุย และชาคริต สิริสิงห. ยางกระบวนการผลิตและการตรวจสอบ. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), ปทุมธานี, 2550.
28. Chen, T. In product and nature biological medicine. *Beijing China.*, 1998, 282.

ภาคผนวก

ข้อมูลน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน

ชนิดของไคโตซาน	ความหนืด (Viscosity)	ตัวทำละลาย
1. น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low MW)	< 200 mPa.s	1% Acetic acid 20 °C
2. น้ำหนักโมเลกุลปานกลาง (Medium MW)	200-400 mPa.s	1% Acetic acid 20 °C
3. น้ำหนักโมเลกุลสูง (High MW)	> 400 mPa.s	1% Acetic acid 20 °C

หมายเหตุ งานวิจัยนี้ใช้ไคโตซานจากบริษัท Fluka

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
1. เพื่อสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โดยวิธีการอิมัลชันพอลิเมอร์เชชัน	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกราฟต์ดังนี้ - ความเข้มข้นมอนอเมอร์ 10, 20, 30 และ 40 % โดยโมลของยาง - อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 °C	1. ทราบสถานะที่เหมาะสมในการกราฟต์
2. เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ Semi-IPN กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับไคโตซาน	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต 2. เตรียมไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล 3. เตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ Semi-IPN ของยางธรรมชาติที่คัดแปลงและไคโตซาน	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ 20 % โดยโมลของยาง อุณหภูมิ 40 °C 2. เตรียมไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเชื่อมขวางดังนี้ - ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ 10, 20 และ 30 % โดยโมลของไคโตซาน - อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 °C	1. สามารถเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานได้ทั้งในรูปแบบของแผ่นฟิล์มและลาเท็กซ์

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
		3. เตรียมวัสดุ Semi-IPN โดยศึกษาปัจจัยดังนี้ - อัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน 10:1, 7.5:1, 5:1 และ 2.5:1 - ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ 10, 20 และ 30 % โดยโมลของไคโตซาน	
3. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงความร้อนเชิงกล ความสามารถในการขึ้นรูป และพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม	1. ศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของวัสดุ Semi-IPN ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ	1. ศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วย FTIR 2. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย TGA/DTG และ DSC 3. ศึกษาความสามารถในการขึ้นรูปด้วย ODR 4. ศึกษาสมบัติเชิงกล 5. ศึกษาพื้นฐานวิทยาด้วย SEM	1. ทราบโครงสร้างทางเคมีของวัสดุ Semi-IPN 2. วัสดุ Semi-IPN ที่เตรียมได้มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้น 3. ทราบระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม(๓๐) ซึ่งแสดงค่าใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ 4. ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและมอดูลัสเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ 5. ทราบลักษณะพื้นฐานวิทยาของวัสดุ Semi-IPN

การผลิตวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

Preparation Semi-Interpenetrating Polymer Network of Modified

Natural Rubber and Chitosan

ไชยวัฒน์ รักษกุลพิวัฒน์

Chaiwat Ruksakulpiwat

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, A. Muang, Khon Kaen, 40002, Thailand

บทคัดย่อ

การศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) บนอนุภาคยางธรรมชาติ (NR) ทำการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (GA) เป็นสารเชื่อมขวาง ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต กับไคโตซานและปริมาณสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุ นอกจากนี้ยังทำการศึกษากากราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคไคโตซาน ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค FTIR TGA DSC DLS และ SEM และวัดสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของวัสดุที่เตรียมได้ จากสเปกตรัม FTIR ของแผ่นฟิล์ม Semi-IPN ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 1654 cm^{-1} แสดงการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ของไคโตซาน นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุ Semi-IPN มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงโดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการลดลงของน้ำหนักสูงสุดในช่วงอุณหภูมิ $379\text{--}382\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสูงกว่ายางธรรมชาติที่แสดงที่อุณหภูมิ $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ และสมบัติเชิงกลของกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุ Semi-IPN ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติโดยเฉพาะค่าการทนแรงดึงและมอดูลัส และจากการศึกษาความสามารถของแผ่นฟิล์มวัสดุ Semi-IPN ในการยับยั้งการเจริญเติบโตเชื้อราและแบคทีเรีย พบว่าไม่มีพบการยับยั้งเชื่อดังกล่าว

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ, ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต, ไคโตซาน, กลูตารัลดีไฮด์

Abstract

Semi-interpenetrating polymer networks (Semi-IPN) were prepared by a sequential method. In this study, dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) was grafted onto natural rubber (NR) and chitosan was crosslinked using glutaraldehyde (GA) as a crosslinking agent. Influence of modified NR and chitosan ratio and amount of GA in Semi-IPN were examined. Moreover, grafted copolymer of DMAEMA onto chitosan was investigated. The polymer were characterized by FTIR, TGA, DSC, DLS and SEM. Thermal and Mechanical properties of prepared materials were measured. An FTIR spectrum of Semi-IPN film showed the peak at 1654 cm^{-1} which were indicated chitosan crosslinked with GA. In addition, the thermal stability of Semi-IPN was higher than pure NR which indicated by increasing of decomposition temperature from $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ for NR to $379\text{--}382\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Semi-IPN and Mechanical properties of grafted copolymer and Semi-IPN exhibited better than NR especially. Tensile strength and Young's modulus. Moreover, antimicrobial properties of Semi-IPN were investigated. The results showed that the Semi-IPN films did not have clear zone.

Keywords : Natural Rubber, Dimethylaminoethyl methacrylate, Chitosan, Glutaraldehyde

คำนำ

โครงสร้างร่างแหพอลิเมอร์แบบกึ่งสอดไขว้ (Semi-Interpenetrating Polymer Network, Semi-IPN) คือ พอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ 2 ชนิด ผสมกันโดยพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งเกิดการเชื่อมขวาง กระจายอยู่ในพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่ไม่เกิดการเชื่อมขวาง [1]

ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) มีชื่อทางเคมีคือ ซีส-พอลิไอโซพรีน เป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรงยาว มีหน่วยซ้ำๆ กันคือ ไอโซพรีน (C_5H_8) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ ซึ่งได้จากต้นไม้ที่ชื่อว่า “ยางพารา” มีชื่อเรียกทางวิทยาศาสตร์ว่า *Hevea Brasiliensis* อุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ประมาณ $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้มีความยืดหยุ่นสูงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูง เพราะสามารถเกิดผลึกได้เมื่อรับแรงดึง การเกิดความร้อน (Hysteresis) ต่ำ แต่ยางธรรมชาติก็มีสมบัติที่ด้อยคือ มีความต้านทานต่อสภาพอากาศต่ำ (เช่น ออกซิเจน โอโซน และแสงอัลตราไวโอเลต) ไม่ทนต่อตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน [2] การดัดแปลงยางธรรมชาติโดยวิธีการทางเคมีจึงเป็นวิธีที่สำคัญที่จะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเหล่านี้เพื่อที่จะนำยางที่ได้ไปใช้งานให้กว้างขวางมากยิ่งขึ้น การกราฟต์โคพอลิเมอร์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติก็เป็นวิธีการหนึ่งที่ได้มีการศึกษากันมาช้านาน มอนอเมอร์ที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง Kangwansupamonkon และคณะ [3] ศึกษาการกราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลอะคริเลต และไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบคีโตนิกซ์ชนิดต่างๆ พบว่า คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลลิโนเพนตามีนแสดงร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์เชียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลลิโนเพนตามีนและโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต/โพแทสเซียมเมตาไบซัลไฟด์ Dafader และคณะ [4] ได้ศึกษาการกราฟท์อนุพันธ์ของอะคริลิก

มอนอเมอร์ชนิดต่างๆ คือ เมทิลเมทาคริเลต เอ็นบิวทิลเมทาคริเลต และไซโคลเฮกซิลเมทาคริเลต บนยางธรรมชาติโดยใช้รังสีแกมมาเป็นตัวเหนี่ยวนำ

ไคโตซาน เป็นอนุพันธ์ของไคตินซึ่งเป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติโดยพบในเปลือกกุ้ง เปลือกปู เป็นต้น ไคโตซานมีหมู่ฟังก์ชันทั้งหมู่ไฮดรอกซิลและอะมิโนบนสายโซ่ ทำให้สามารถดัดแปลงด้วยปฏิกิริยาเคมีได้หลากหลาย สมบัติเด่น คือ การเข้าได้กับสิ่งมีชีวิต ย่อยสลายได้โดยทางชีวภาพ (Biodegradable) มีความเป็นพิษต่ำ ด้านทานการเจริญเติบโตของเชื้อรา และมีราคาถูก [5]

การนำวัสดุทั้งสองชนิดมาผสมกันแบบ Semi-IPN โดยกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตเพื่อเพิ่มความเป็นขั้วให้กับยางธรรมชาติ แล้วนำมาผสมกับสารละลายไคโตซานที่เชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกอลลูตารัลดีไฮด์ จะทำให้วัสดุใหม่มีสมบัติเด่นของวัสดุทั้งสองคือ สามารถยืดหยุ่นได้ดี มีความแข็งแรง มีการเกิดความร้อนได้ดี และกันเชื้อราได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ได้ทั้งในสถานะที่เป็นลาเท็กซ์และของแข็ง วัสดุใหม่ที่เตรียมได้น่าจะเหมาะกับการนำไปผลิตท่อ (Tube) ที่สามารถกันเชื้อราได้ กาวที่ยึดติดพื้นผิว แผ่นฟิล์ม บำบัดน้ำเสีย และหุ้มปุ๋ย เป็นต้น

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. สารเคมี

- ยางธรรมชาติ (NR) จากบริษัท ไทยฮั้ว ยางพารา จำกัด
- ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) จากบริษัท Aldrich
- ไคโตซาน (Chitosan) จากบริษัท Fluka
- โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (Potassium persulfate) จากบริษัท Aldrich
- คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (CHP) จากบริษัท Aldrich

- เตตระเอทิลีนเพนตามีน (TEPA) จากบริษัท Aldrich

- กลูตารัลดีไฮด์ (GA) จากบริษัท Fluka

- ไตรตัน เอ็กซ์-100 (Triton x-100) จากบริษัท Unilab

- อะซิโตน (Acetone) จากบริษัท Carlo Erba

2. เครื่องมือและอุปกรณ์

- Differential Scanning Calorimeter (DSC)

- Thermal Gravimeter Analysis (TGA)

- Infrared Spectrometer (FTIR)

- Dynamic Light Scattering (DLS)

- Tensometer

- Dynamic mechanical Analysis (DMA)

- ชุดสกัดชอกหักเลต

- ขวดกั่นกลมสองคอ

- คู่มือ

- โถดูดความชื้น

- เตาให้ความร้อนพร้อมตัวกวน

3. วิธีการทดลอง

3.1 การหาปริมาณเนื้อยางแห้งในน้ำยาง

(Dry rubber content : DRC)

ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของน้ำยางขึ้นใส่ในจานแก้ว (Petri dish) จากนั้นทำให้ตกตะกอนด้วยสารละลายที่ประกอบด้วยกรดอะซิติก เอทานอล และน้ำในอัตราส่วน 1:5:4 ล้างแผ่นยางที่ได้ด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง จากนั้นอบที่ 70 °C เป็นเวลา 24 ชม. ภายใต้สุญญากาศ ชั่งน้ำหนักของแข็งที่ได้และหา % DRC (สมการที่ 1)

$$\% \text{ DRC} = \frac{\text{น้ำหนักหลังอบ}}{\text{น้ำหนักก่อนอบ}} \times 100 \quad (1)$$

3.2 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ชั่งน้ำยาง 10 กรัม (DRC ~ 60%) เจือจางด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (2.5 %v/v) เพิ่มอุณหภูมิไป

ยังค่าที่ต้องการศึกษา (30, 40, 50 และ 60 °C) แล้วจึงเติมไตรตัน เอ็กซ์-100 ตามด้วยมอนอเมอร์ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตและคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จากนั้นทิ้งไว้ 1 ชม. เติมเตตระเอทิลเพนตามีน จากนั้นทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ภายใต้สภาวะในโตรเจน ปริมาณสารที่ใช้ในการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

สารเคมี	ปริมาณ
NR (กรัม)	10.0
DMAEMA (%mol of NR)	10, 20, 30 และ 40
CHP (กรัม)	0.03
TEPA (กรัม)	0.04
Triton X-100 (กรัม)	0.1
Distilled water (กรัม)	20
NH ₄ OH 2.5% (กรัม)	30

3.3 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ละลายไคโตซาน 1 กรัม ด้วย กรดอะซิติก 1% 100 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิ 50 °C เมื่อไคโตซานละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงเติมมอนอเมอร์ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต เพิ่มอุณหภูมิไปที่ 70 °C เติมโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต จากนั้นทำปฏิกิริยา 3 ชม. ภายใต้สภาวะในโตรเจน ปริมาณสารที่ใช้ในการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

สารเคมี	ปริมาณ
Chitosan (Low, Medium, High MW) (กรัม)	1.0
DMAEMA (%mol of Chitosan)	15, 30, 45 และ 60
Potassium persulfate (กรัม)	0.03

3.4 การเตรียมไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์

ละลายไคโตซาน 1 กรัม ด้วย กรดอะซิติก 1% 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 °C เมื่อไคโตซานละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงเติมกลูตารัลดีไฮด์ (10, 20 และ 30 % โดยโมลของไคโตซาน) ทำปฏิกิริยา 3 ชม. ภายใต้สภาวะไนโตรเจน

3.5 การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

ศึกษาผลของปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลและอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยทำการสังเคราะห์กราฟต์ยางธรรมชาติด้วยไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ตามขั้นตอนข้อที่ 3.2 ปรับความเป็นกรด-เบสของสารละลายไคโตซานให้อยู่ในช่วงประมาณ pH 6 โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นเติมสารเชื่อมขวาง นำสารละลายที่ได้ผสมกับยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ปริมาณสารที่ใช้ในการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 3 และ 4

ตารางที่ 3 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ศึกษาปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่มีผลต่อการเตรียมวัสดุ Semi-IPN

สารเคมี	ปริมาณ
NR (กรัม)	10.0
Chitosan (กรัม)	1.0
DMAEMA (%mol of NR)	20
Glutaraldehyde, GA (%mol of Chitosan)	10, 20 และ 30

ตารางที่ 4 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ศึกษาอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานที่มีผลต่อการเตรียมวัสดุ Semi-IPN

สารเคมี	ปริมาณ
NR (กรัม)	2.5, 5.0, 7.5 และ 10.0
Chitosan (กรัม)	1.0
DMAEMA (%mol of NR)	20
Glutaraldehyde, GA (%mol of Chitosan)	20

3.6 การหาร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ (%Grafting efficiency) และร้อยละของการเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%Conversion) ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

นำฟิล์มพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ที่ทราบน้ำหนักแน่นอนไปสกัดเอาโซโม่พอลิเมอร์ออกโดยวิธี Soxhlet extraction โดยมีอะซิโตนเป็นตัวทำละลาย ใช้เวลาสกัดต่อหนึ่งตัวอย่าง 24 ชม. หลังจากนั้นนำของแข็งที่เหลือไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ แล้วชั่งน้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์เพื่อนำไปคำนวณร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ (สมการที่ 2) และร้อยละของการเปลี่ยนมอนอเมอร์ (สมการที่ 3)

ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์

$$= \frac{\text{นน.มอนอเมอร์ที่เกิดกราฟต์} \times 100}{\text{นน.มอนอเมอร์ที่เกิดกราฟต์} + \text{นน.โสมโพลิเมอร์}} \quad (2)$$

ร้อยละของการเปลี่ยนมอนอเมอร์

$$= \frac{\text{นน.โสมโพลิเมอร์} + \text{นน.มอนอเมอร์ที่เกิดกราฟต์} \times 100}{\text{นน.มอนอเมอร์}} \quad (3)$$

หมายเหตุ :

น้ำหนักมอนอเมอร์ที่เกิดกราฟต์ คือ ผลต่างระหว่างน้ำหนักสารตัวอย่างที่เหลือจากการสกัดกับปริมาณเนื้อเยื่อแห้ง

น้ำหนักโสมโพลิเมอร์ คือ น้ำหนักโสมโพลิเมอร์ที่ได้จากการสกัดสารละลายอะซิโตน น้ำหนักมอนอเมอร์ คือ ปริมาณมอนอเมอร์ที่เติมลงไปในกราฟต์โพลิเมอร์

3.7 การหาร้อยละการกราฟต์ (%Grafting) ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ใช้วิธีการสกัดเช่นเดียวกับกราฟต์โพลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต แต่ใช้เวลาในการสกัดต่อหนึ่งตัวอย่าง 4 ชม. จากนั้นคำนวณร้อยละการกราฟต์ (สมการที่ 4)

ร้อยละการกราฟต์

$$= \frac{\text{นน.กราฟต์โพลิเมอร์} - \text{นน.ไคโตซาน} \times 100}{\text{นน.ไคโตซาน}} \quad (4)$$

หมายเหตุ :

น้ำหนักของกราฟต์โพลิเมอร์ คือ น้ำหนักสารตัวอย่างที่เหลือจากการสกัดด้วยอะซิโตน

น้ำหนักของไคโตซาน คือ น้ำหนักของไคโตซานที่ใช้ในการสังเคราะห์

น้ำหนักของมอนอเมอร์ คือ น้ำหนักของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

3.8 การพิสูจน์คุณสมบัติของกราฟต์โพลิเมอร์และวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR

นำฟิล์มของโพลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR รัน spectrum one FTIR spectrometer ที่ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ที่เลขคลื่น 450 ถึง 4000 cm^{-1}

การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTG

นำกราฟต์โพลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DTA รัน Pyris dimond TG/TGA โดยใช้ alumina pan และอัตราการเพิ่มความร้อน 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 500 $^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC

นำกราฟต์โพลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รัน Pyris 1 ที่อุณหภูมิ -80 ถึง 250 $^{\circ}\text{C}$ โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อน 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

การวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS)

วัดขนาดของอนุภาคโดยใช้เทคนิคการกระเจิงของแสง ใช้ Dynamic Light Scattering จากบริษัท Brookhaven Instrument Corporation ใช้ แสงเลเซอร์ฮีเลียม-นีออน (He-Ne) เป็นแหล่งกำเนิดแสงโดยความยาวคลื่นแสงเป็น 532 nm มุมการวัด 90 $^{\circ}$ อุณหภูมิ 25 $^{\circ}\text{C}$

การทดสอบสมบัติเชิงกล

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปตัดให้ได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นครีบบนด้วยเครื่องตัดตามมาตรฐาน ASTM D412-C ความเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที นำไปทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Tensometer

ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM

ศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Tensometer นำตัวอย่างติดบนเทปคาร์บอนบนสตัป (Stub) จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทองคำก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

การศึกษาการต้านทานเชื้อราและแบคทีเรีย

นำแผ่นฟิล์มวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติ ดัดแปลงและโคโด้ซานที่ได้มาทดสอบการต้านทานแบคทีเรียหรือเชื้อราเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ โดยใช้เชื้อราชนิด *Aspergillus niger*, *Rhizopus sp.* และ *Penicillium sp.* แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus*

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยาง

ธรรมชาติและโคโด้ซานมีโนเอทิลเมทาคริเลต

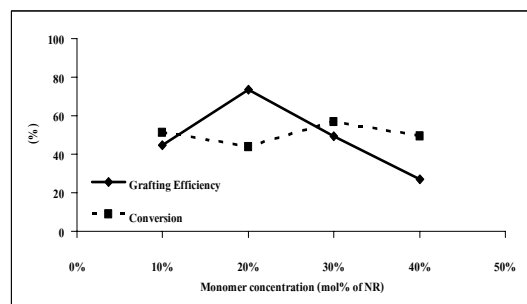
การศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์

จากการศึกษาปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโคโด้ซานมีโนเอทิลเมทาคริเลต แสดงในภาพที่ 1 พบว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นจะให้ค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น สูงสุดเท่ากับ 73.56 เมื่อใช้ปริมาณมอนอเมอร์ 20 % โดยโมลของยางธรรมชาติ หลังจากนั้นเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มสูงขึ้นพบว่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าลดลง เนื่องจากตำแหน่งการกราฟต์บนพื้นผิวบนอนุภาคยางมีจำกัด เมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์จึงมีเพียงบางส่วน

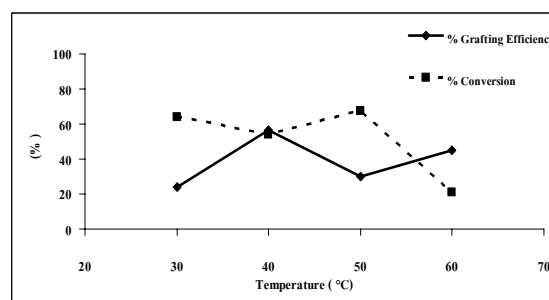
ของมอนอเมอร์ที่สามารถกราฟต์ลงบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติและส่วนที่เหลือเกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ [6]

การศึกษาผลของอุณหภูมิ

ผลการศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อการกราฟต์โคโด้ซานมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 1 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการกราฟต์ของยางธรรมชาติและโคโด้ซานมีโนเอทิลเมทาคริเลต



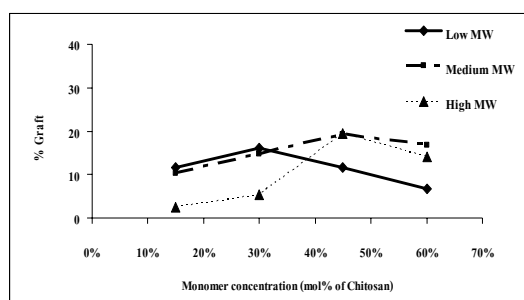
ภาพที่ 2 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการกราฟต์ของยางธรรมชาติและโคโด้ซานมีโนเอทิลเมทาคริเลต

พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเร็วขึ้น เป็นผลให้ปริมาณอนุมูลอิสระและอัตราการเกิดพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย [6] ซึ่งแสดงร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 56.35 ที่อุณหภูมิ 40 °C แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 40°C พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เนื่องจากอุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจำนวนมากทำให้เกิดรวมตัวกันกับอนุมูลอิสระตัวอื่น เกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาเร็วขึ้น และอุณหภูมิ

เพิ่มขึ้นยังทำให้การถ่ายโอนของอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้น [7] เป็นผลให้ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์จึงลดลง

2. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ ไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของ ไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต ดังแสดงในภาพที่ 3 พบว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำ ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะแสดงร้อยละการกราฟต์ใกล้เคียงกับไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางซึ่งสูงกว่าไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมอนอเมอร์ (45 %โดยโมลของ ไคโตซาน) ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางและโมเลกุลสูงแสดงร้อยละการกราฟต์เพิ่มสูงขึ้นใกล้เคียงกัน แต่ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำกลับให้ค่าร้อยละการกราฟต์ลดลง



ภาพที่ 3 ผลของการกราฟต์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

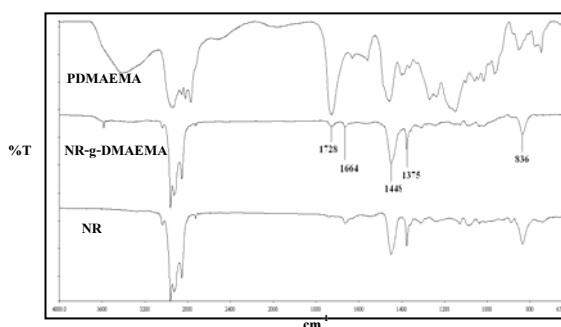
3. การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

จากการศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (20 %โดยโมลของยางธรรมชาติ) บนอนุภาคของยางธรรมชาติ ผสมกับไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (20 %โดยโมลของไคโตซาน) จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ต่อไป

4. การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

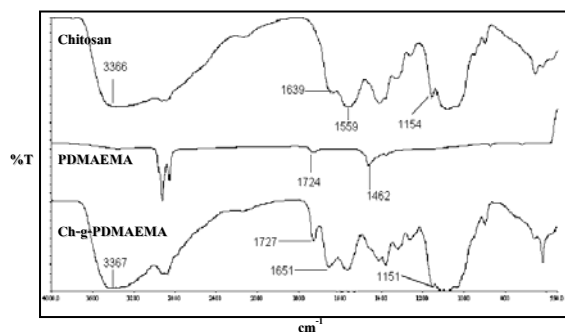
พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาพที่ 4) ปรากฏพีกที่สำคัญที่ 1664 cm^{-1} ที่เกิดจากการยืดของพันธะ $\text{C}=\text{C}$ และ 836 cm^{-1} ซึ่งเป็นการงอของพันธะ $\text{C}=\text{CH}$ ของยางธรรมชาติ และพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต ปรากฏพีกที่สำคัญที่ 1728 cm^{-1} ที่เกิดจากการยืดของพันธะ $\text{C}=\text{O}$ ของหมู่เอสเทอร์ แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคของยางธรรมชาติ [3]



ภาพที่ 4 สเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ A) ยางธรรมชาติ (NR) B) กราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-DMAEMA) และ C) พอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (PDMAEMA)

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

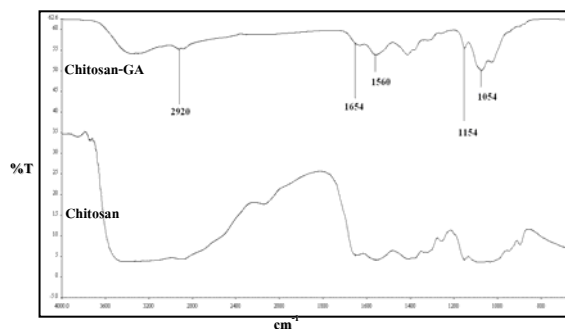
พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาพที่ 5) ปรากฏพีกการดูดกลืนการยืดของพันธะ $\text{C}=\text{O}$ ที่ 1727 cm^{-1} ของหมู่เอสเทอร์ในพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต และปรากฏพีกของไคโตซานที่ตำแหน่ง 1651 และ 1563 cm^{-1} ของพันธะเอไมด์ และการยืดของพันธะ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ที่ตำแหน่ง 1151 cm^{-1} ยืนยันการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต[10]



ภาพที่ 5 สเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ A) กราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและพอลิไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (Ch-g-PDMAEMA) B) พอลิไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (PDMAEMA) และ C) ไคโตซาน (Chitosan)

ไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล

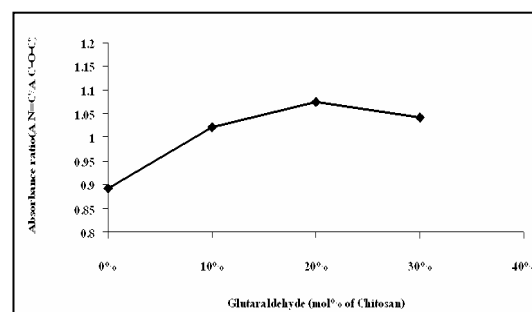
ปรากฏฟิสิกส์ซึ่งแสดงการดูดกลืนของพันธะ N=C ที่ 1654 cm^{-1} (ภาพที่ 6) เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล นอกจากนั้นยังแสดงฟิสิกส์ของพันธะ C-O-C ในสายโซ่ไกลโคซิดิก (Glycosidic) ของไคโตซานที่ 1154 cm^{-1} และการยืดของพันธะ C-H ที่ 2928 cm^{-1} [11]



ภาพที่ 6 สเปกตรัม A) ไคโตซาน (Chitosan) และ B) ไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล (Chitosan-GA)

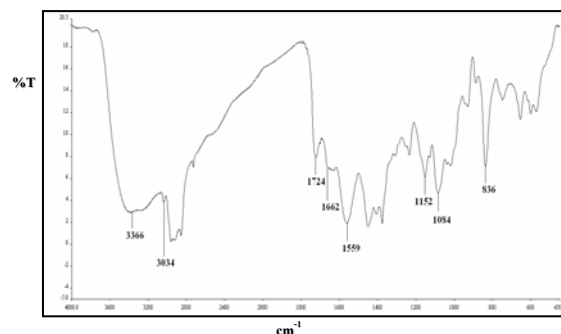
และจากเทคนิค FTIR ยังนำมาคำนวณค่าอัตราการดูดกลืน (Absorbance ratio) [6] ระหว่างค่าการดูดกลืนของพันธะ N=C ของไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล (1654 cm^{-1}) และการดูดกลืนของพันธะ

C-O-C ของไคโตซาน (1154 cm^{-1}) (ภาพที่ 7) ซึ่งนำมาวิเคราะห์หาระดับการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซาน อัตราการดูดกลืนมีค่าสูงจะแสดงถึงการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานสูง พบว่ากลูตารัลดีไฮด์ 20 % โมลของไคโตซาน มีค่าการดูดกลืนสูงสุด



ภาพที่ 7 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่มีผลต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน

วัสดุ Semi-IPN



ภาพที่ 8 สเปกตรัม Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

จากภาพที่ 8 แสดงฟิสิกส์ของยางธรรมชาติที่ 836 cm^{-1} การงอของพันธะ C=CH และการยืดของพันธะ C=C ที่ 3034 cm^{-1} ฟิสิกส์ตำแหน่ง 1724 cm^{-1} ของพันธะ C=O ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต นอกจากนี้ยังพบฟิสิกส์ตำแหน่ง 3366 cm^{-1} แสดงการซิกของพันธะ -OH ไคโตซานเมื่อเกิดการกราฟต์ปรากฏฟิสิกส์ตำแหน่ง 1662 cm^{-1} ซึ่งแสดงพันธะเอไมด์ (amide I) ที่ตำแหน่ง 1559 cm^{-1} แสดงการงอของพันธะ -NH₂ ของ

ไคโตซาน ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตาไรลด์ไฮด์ ($N=C$, $1640-1650\text{ cm}^{-1}$) และพันธะ $C=C$ ของยางธรรมชาติ (1667 cm^{-1}) [3, 9]

5. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย TGA/DTG

กราฟต์ไคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย TGA/DTG ดังแสดงผลในตารางที่ 5 ยางธรรมชาติมีการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ $287-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของไอโซพรีน 39% และไคเพนทีน 13.2% [15] จากการศึกษาพบว่ายางธรรมชาติแสดงการลดลงของน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิ $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ พอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตมีการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิ $321\text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วนกราฟต์ไคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตแสดงการลดลงของน้ำหนักสองช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ $313-315\text{ }^{\circ}\text{C}$ และช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ $379\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นการสลายตัวของยางธรรมชาติที่เกิดการกราฟต์ จะเห็นว่ากราฟต์ไคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ (Graft 20 และ 30%) มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่กราฟต์บนอนุภาคของยางธรรมชาติเป็นสายโซ่ยาว จึงอาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างสายโซ่ของหมู่ที่มีขั้วของกราฟต์ไคพอลิเมอร์ ส่งผลให้เกิดการสลายตัวได้ยากขึ้น [6]

ตารางที่ 5 TGA/DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักพอลิเมอร์และกราฟต์ไคพอลิเมอร์สูงสุด

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักสูงสุด ($^{\circ}\text{C}$)
NR-pure	373.0
PDMAEMA	321.0
Graft 10%	315.0 และ 342.5
Graft 20%	315.0 และ 379.5
Graft 30%	313.0 และ 379.0

กราฟต์ไคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ไคโตซานมีการสลายตัวของน้ำหนักสองช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ $35-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นการสลายตัวของน้ำในโครงสร้างของไคโตซาน และช่วงที่สองอุณหภูมิ $220-415\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงถึงการสลายตัวของวงแซคคาไรด์และหน่วยดีอะซิแลนของไคโตซาน [17] จากตารางที่ 6 จะเห็นว่าไคโตซานมีการลดลงของน้ำหนักสองช่วง คือ ที่อุณหภูมิประมาณ $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ และที่อุณหภูมิ $303\text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วนกราฟต์ไคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต แสดงการลดลงของน้ำหนักสองช่วงเช่นเดียวกัน คือ ที่อุณหภูมิประมาณ $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงถึงการสลายตัวของน้ำและที่อุณหภูมิ $252-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงถึงการสลายตัวของกราฟต์ไคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ซึ่งจะเห็นว่ามีความเสถียรต่อความร้อนต่ำกว่าไคโตซาน เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนบางส่วนของไคโตซานถูกกราฟต์ด้วยไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตภายในโครงสร้างของสายโซ่ [12]

ตารางที่ 6 TGA/DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักพอลิเมอร์และกราฟต์ไคพอลิเมอร์สูงสุด

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักสูงสุด ($^{\circ}\text{C}$)
Chitosan	55.0 และ 303.0
PDMAEMA	321.0
Chitosan-g-PDMAEMA 30%	112.0 และ 252.5
Chitosan-g-PDMAEMA 45%	111.0 และ 258.0
Chitosan-g-PDMAEMA 60%	111.0 และ 260.0

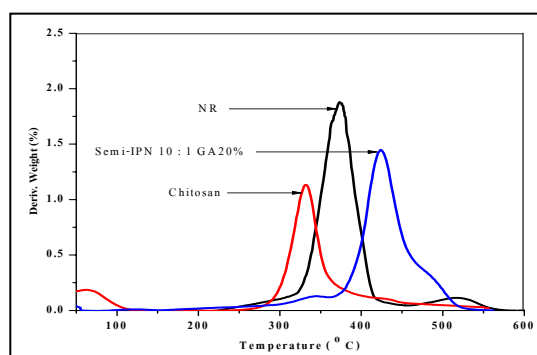
วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTG วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่อัตราส่วนต่างๆและมีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตาไรลด์ไฮด์ (GA 20%) (ตารางที่ 7)

พบว่ามีการลดลงของน้ำหนักเกิดขึ้น 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C แสดงถึงการสลายตัวของ ไคโตซานและช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 379-382 °C เป็นการสลายตัวของโมเลกุลยางธรรมชาติในวัสดุ Semi-IPN และเกิดการลดลงของน้ำหนักสูงสุด ซึ่งจะเห็นว่ามีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต เมื่อศึกษาผลของปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน พบว่าอุณหภูมิการลดลงของน้ำหนักมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นปริมาณเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานไม่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN

ตารางที่ 7 TG/DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักวัสดุ Semi-IPN สูงสุด

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักสูงสุด (°C)
NR-pure	373.0
Chitosan	55.0 และ 303.0
Semi-IPN 2.5 : 1 GA.20%	308.9 และ 380.4
Semi-IPN 5.0 : 1 GA.20%	304.0 และ 381.0
Semi-IPN 7.5 : 1 GA.20%	309.0 และ 382.2
Semi-IPN 10 : 1 GA.10%	307.0 และ 382.5
Semi-IPN 10 : 1 GA.20%	307.0 และ 382.8
Semi-IPN 10 : 1 GA.30%	307.0 และ 379.4

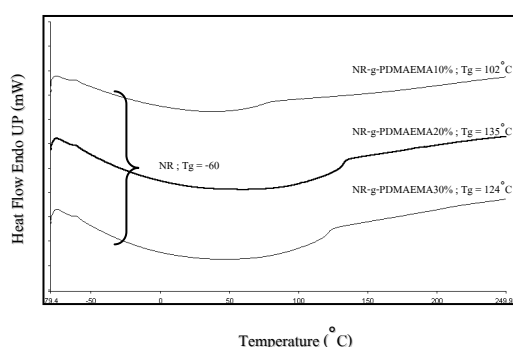


ภาพที่ 9 เทอร์โมแกรม DTG แสดงการลดลงของน้ำหนักวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

6. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย DSC

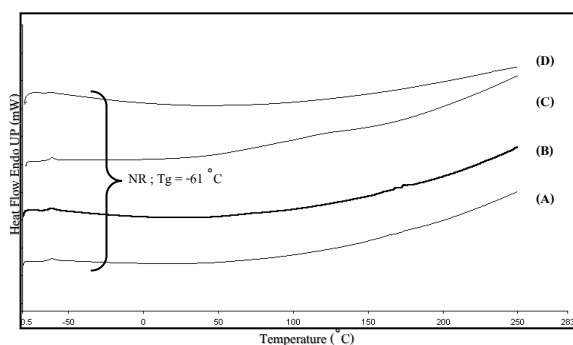
กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 250 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 20 °C/min จากภาพที่ 10 แสดงอุณหภูมิ Tg ระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์ (10, 20 และ 30 % โดยโมลของยางธรรมชาติ) พบอุณหภูมิ Tg ของยางธรรมชาติอยู่ในช่วงเดียวกันคือที่ -60 °C และพบอุณหภูมิ Tg ส่วนพลาคิกของกราฟต์โคพอลิเมอร์แตกต่างกันตามค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ปริมาณมอนอเมอร์ร้อยละ 20 ซึ่งมีค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด แสดงอุณหภูมิ Tg ที่ 135 °C รองลงมาคือปริมาณมอนอเมอร์ร้อยละ 30 และ 10 ซึ่งแสดงอุณหภูมิ Tg ที่ 124 และ 102 °C ตามลำดับ เนื่องจากการกราฟต์ไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้พอลิเมอร์มีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นในโมเลกุล เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูง ส่งผลให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่ลดลง ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อที่จะทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระ [14]



ภาพที่ 10 เทอร์โมแกรม DSC แสดงอุณหภูมิ Tg กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (10, 20 และ 30 mol%)

วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน



ภาพที่ 11 เทอร์โมแกรม DSC ของ (A) Semi-IPN10 :1 (B) Semi-IPN 7.5:1 (C) Semi-IPN 5:1 และ (D) Semi-IPN 2.5:1

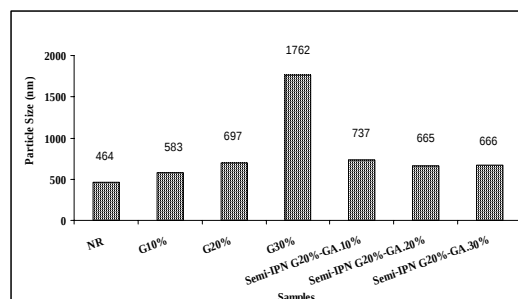
ผลจากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานด้วย DSC ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน (Semi-IPN 10 :1, 7.5 : 1, 5 :1 และ 2.5 : 1) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและไคโตซาน (ภาพที่ 11) พบเพียงอุณหภูมิ T_g ของยางธรรมชาติของทุกอัตราส่วนอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิเดียวกันคือที่ $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงในส่วนของไคโตซาน

7. ศึกษาขนาดอนุภาค ด้วยเทคนิค Dynamic Light Scattering (DLS)

ศึกษาขนาดอนุภาค ดังภาพที่ 12 พบว่าขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติเท่ากับ 464 nm เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต จะเห็นว่าขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น การมีโมเลกุลของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตกราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้ขนาดอนุภาคของยางมีขนาดขยายใหญ่ขึ้นตามปริมาณของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่กราฟต์บนอนุภาคของยางธรรมชาติ

และศึกษาขนาดอนุภาคของ Semi-IPN ที่อัตราส่วนยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน 10 : 1 โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวาง

กลูตารัลดีไฮด์ (GA. 10 20 และ 30% โมลของไคโตซาน) พบว่าขนาดอนุภาคมีค่าใกล้เคียง ดังนั้นสารเชื่อมขวางจึงไม่มีผลต่อขนาดอนุภาค Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

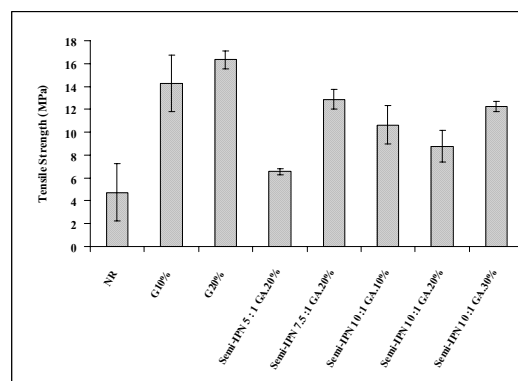


ภาพที่ 12 ขนาดอนุภาคของ Semi-IPN ที่มีการการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวาง (GA. 10, 20 และ 30 %โมลของไคโตซาน) กับยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft 10% Graft 20% และ Graft 30%)

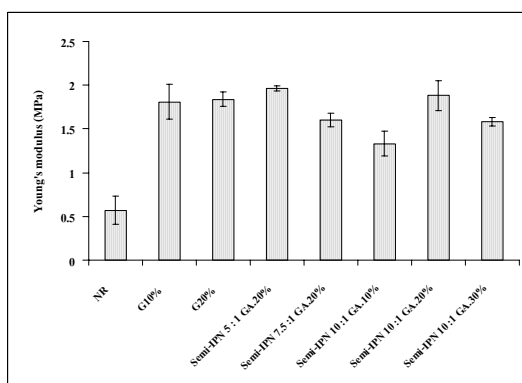
8. ศึกษาสมบัติเชิงกล

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

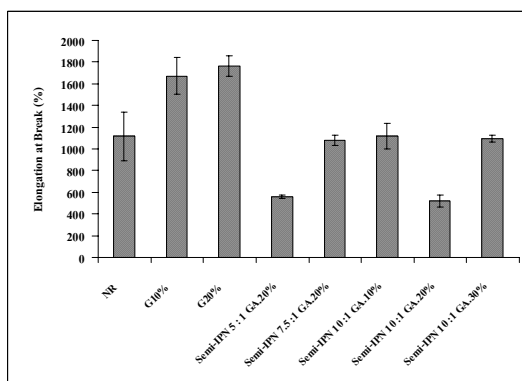
พบว่าปริมาณมอนอเมอร์มีผลต่อสมบัติเชิงกลคือ ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าขึงมอดูลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (ภาพที่ 13 และ 14) เพิ่มขึ้นตามปริมาณมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากการกราฟต์พอลิเมอร์บนอนุภาคของยางธรรมชาติเป็นผลให้สภาพขึงของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ทำให้มีแรงดึงคู่ระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น จึงเพิ่มความแข็งแรงให้โมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ [14]



ภาพที่ 13 ค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile Strength)



ภาพที่ 14 ค่ายังมอดูลัส (Young's Modulus)



ภาพที่ 15 ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาด (Elongation at Break)

ส่วนค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดของกราฟต์โพลิเมอร์ แสดงในภาพที่ 15 จะเห็นว่าค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากเมื่อมีปริมาณการเกาะติดของโพลิเมอร์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติมากขึ้น ส่งผลให้โพลิเมอร์แสดงสมบัติเฉพาะคือ การมีความเปราะ จึงทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดลดลง

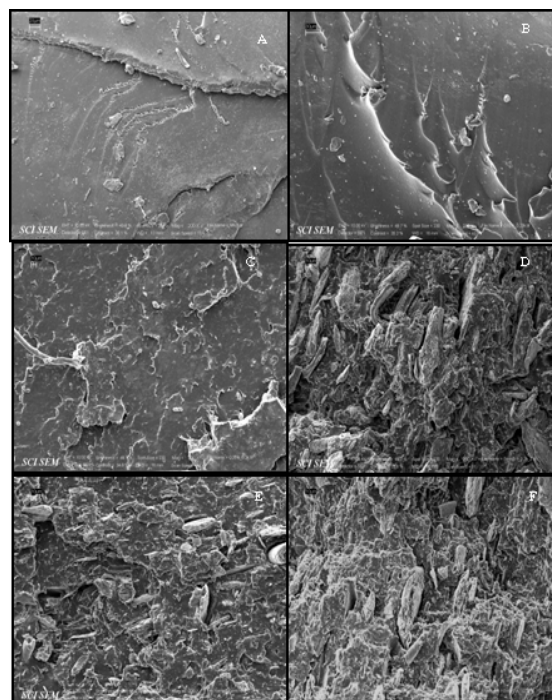
วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ 20% โมลของยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน 5 : 1 7.5 : 1 และ 10 : 1 ที่ปริมาณสารเชื่อมขวาง (GA.) 20% โมลของไคโตซาน เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 13 แสดงค่าต่ำสุดที่อัตราส่วนยางธรรมชาติและไคโตซาน 5 : 1

เนื่องจากคุณสมบัติตามยืดหยุ่นของยางธรรมชาติลดลงจากการที่สายโซ่โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่อย่างอิสระถูกจำกัด ซึ่งการเติมไคโตซานเป็นการเพิ่มสมบัติความเป็นพลาสติกให้กับวัสดุ จะเห็นได้จากการลดลงของค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาด (ภาพที่ 15) และค่ายังมอดูลัสมีแนวโน้มสูงขึ้น (ภาพที่ 14) เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไคโตซาน [15]

นอกจากนั้นยังทำการศึกษาผลของสารเชื่อมขวาง (GA.) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่อัตราส่วน 10 : 1 โดยมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวางที่ 10, 20 และ 30% โมลของไคโตซาน พบว่าไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุนัก

9. ศึกษาด้วย SEM

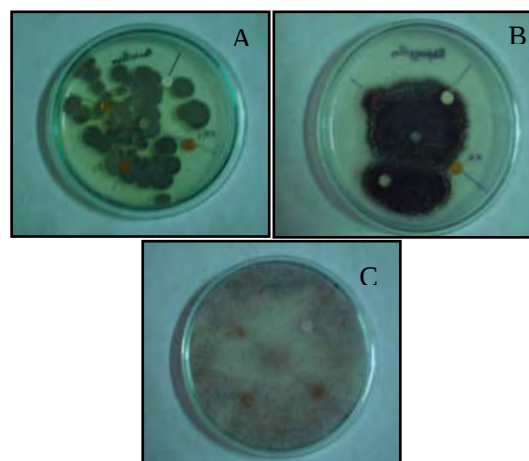


ภาพที่ 16 สัณฐานวิทยาของ (A) ยางธรรมชาติ (B) Graft 10% (C) Graft 20% (D) Semi-IPN 5 : 1 GA.20% (E) Semi-IPN 10 : 1 GA.20% และ (F) Semi-IPN 10 : 1 GA.30% กำลังขยาย 200 เท่า

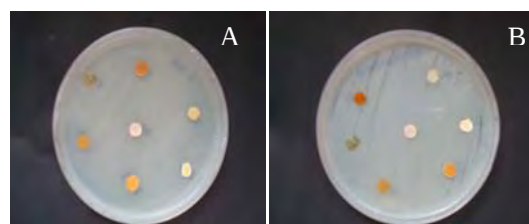
การศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและ ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (Graft 10% และ 20%) วัสดุ Semi-IPN (5 : 1 GA.20%, 10 : 1 GA.20 และ 30%) ดังแสดงในภาพที่ 16 (A-F) โดยใช้เครื่อง สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) ชิ้นงาน ตัวอย่างที่ทำการศึกษาได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกล โดยใช้เครื่อง Tensometer ลักษณะของสัณฐานวิทยาที่ ใช้กำลังขยาย 200 เท่า รอยลักษณะของยางธรรมชาติ (ภาพที่ 16A) และกราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาพที่ 16B และ 16C) คล้ายกันคือ พื้นผิวมีลักษณะการฉีกขาด เป็นรอยเส้น ซึ่งแตกต่างจากรอยฉีกขาดของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่ อัตราส่วนต่างๆ (ภาพที่ 16D, 16E และ 16F) มี ลักษณะรอยขาดขรุขระไม่สม่ำเสมอซึ่งเกิดจากการ ค่อยๆยืดออกแล้วจึงขาด ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อ แรงดึง (Tensile strength) ของวัสดุ Semi-IPN (7.5 : 1 GA.20%, 10 : 1 GA.10, 20 และ 30%) มีค่าสูงกว่าเมื่อ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ

10. การทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย

ผลจากการศึกษาการยับยั้งการเจริญเติบโตของ เชื้อราและแบคทีเรียของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วน ของยางธรรมชาติต่อไคโตซาน 10 : 1 7.5 : 1 5 : 1 และ 2.5 : 1 เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ โดยใช้ วิธีการ Agar diffusion test เชื้อราที่ใช้ในการทดสอบ คือ *Aspergillus niger* *Rhizopus sp.* และ *Penicilium sp.* เลี้ยงบนอาหาร PDA แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* เลี้ยงบนอาหาร NA ตัดชิ้นตัวอย่างเป็นลักษณะวงกลมแล้ววางบนจาน อาหารเลี้ยงเชื้อ ซึ่งเชื้อราใช้เวลาในการทดสอบ 3 วัน และแบคทีเรียใช้เวลา 18 ชั่วโมง



ภาพที่ 17 ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา (A) *Penicilium sp.* (B) *Aspergillus niger* และ (C) *Rhizopus sp.*



ภาพที่ 18 ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของ แบคทีเรีย (A) *Escherichia coli* และ (B) *Staphylococcus aureus*

จากการทดสอบปรากฏว่าไม่พบ clear zone เกิดขึ้นรอบตัวอย่าง แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้ไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย ได้ จากการศึกษาลักษณะปรากฏว่ามีหลายปัจจัยที่มีผลต่อ ความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา และแบคทีเรีย เช่น น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน ซึ่ง พบว่าไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 10,000 ถึง 100,000 แบคทีเรียสามารถเจริญเติบโตได้ [18] ความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์คือะขิเลชันของไคโตซาน รวมทั้งสภาวะที่ใช้ในการศึกษา เช่น pH เวลาและ อุณหภูมิ เป็นต้น [16] จึงต้องมีการศึกษาปรับปรุงวัสดุ ต่อไปในอนาคตเพื่อให้ได้วัสดุผสมระหว่างยาง ธรรมชาติและไคโตซานที่สามารถยับยั้งการ เจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคยางธรรมชาติ แล้วจึงผสมกับไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตาไรต์ไฮด์ ศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR ปรากฏพีกสำคัญของยางธรรมชาติที่ตำแหน่ง 836 cm^{-1} ของพันธะ $\text{C}=\text{CH}$ พีกของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่ตำแหน่ง 1726 cm^{-1} แสดงพันธะ $\text{C}=\text{O}$ และพีกสำคัญของไคโตซานที่ตำแหน่ง 1660 และ 1559 cm^{-1} ของพันธะเอไมด์ในไคโตซาน ซึ่งเป็นตำแหน่งใกล้เคียงกับการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตาไรต์ไฮด์ ($\text{N}=\text{C}$, 1654 cm^{-1}) ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN ด้วยเทคนิค TG/DTG พบว่าอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุดเพิ่มขึ้น ($379\text{--}382\text{ }^{\circ}\text{C}$) เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ ($373\text{ }^{\circ}\text{C}$) เนื่องจากการเติมไคโตซานเป็นการเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนให้กับยางธรรมชาติ และจากเทคนิค DSC แสดงค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) เฉพาะยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิประมาณ $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ สมบัติเชิงกลของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วน 7.5 : 1 (GA 20%), 10 : 1 (GA 10, 20 และ 30%) แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงและมอดุลัสสูงกว่ายางธรรมชาติ สอดคล้องกับข้อมูลจาก SEM แสดงลักษณะรอยฉีกขาดขรุขระของวัสดุ Semi-IPN ซึ่งเกิดจากการค่อยๆ ยืดออกของวัสดุก่อนเกิดการฉีกขาดแตกต่างจากยางธรรมชาติที่มีลักษณะการขาดเป็นรอยเส้น และผลการทดสอบความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราชนิด *Aspergillus niger* *Rhizopus* sp. และ *Penicilium* sp. แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* โดยใช้วิธีการ Agar diffusion test พบว่าวัสดุ Semi-IPN ยังไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้ จึงควรมีการศึกษาพัฒนาวัสดุต่อไปในอนาคตเพื่อให้ได้วัสดุผสมระหว่างยาง

ธรรมชาติและไคโตซานที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้

คำขอบคุณ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) ที่ให้เงินทุนสนับสนุนการวิจัย ตามสัญญาเลขที่ RDG5050105

เอกสารอ้างอิง

1. Mathew, A. P. Packirisamy, S. and Thomas, S. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability.*, 2001, 72, 423-439.
2. Lehrle, R.S. and Willist, S.L. Modification on natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on the rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile. *Polymer.*, 1997, 37, 5937-5946.
3. Kangwansupamongkon, W. Gillbert, and Kiatkamjornwong, R. G. Modification of natural rubber by grafting with hydrophilic vinyl monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics.*, 2005, 206, 2450-2460.
4. Dafader, N.C. Haque, M.E. Akhtar, F. and Ahmad, M.U. Study on grafting of different type of acrylic monomer onto natural rubber by gamma rays. *Radiation Physics and Chemistry.*, 2006, 75, 168-172.
5. Mi, F.L. Tan, Y.C. Liang, H. F. and Sung, H.W. In vivo biocompatibility and degradability of a novel injectable-chitosan-based implant. *Biomaterials.*, 2002, 23, 181-191.

6. Nakason, C. Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing.*, 2004, **23**, 35-41.
7. Arayaprane, W. Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. Synthesis of graft copolymer from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. *Applied Polymer Science.*, 2002, **83**, 2993-3001.
8. Singh, V. Tripathi, D. N. Tiwari, A. and Sanghi, R. Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): An efficient Zn^{2+} ion binder. *Carbohydrate Polymer.*, 2005, **65**, 35-41.
9. Harish Prashanth, K. V. and Tharanathan, R. N. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. *Carbohydrate Polymer.*, 2003, **54**, 343-351.
10. Oyrton Monteiro, Jr A. C.. and Claudio, A. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *Biological Macromolecules.*, 1999, **26**, 119-128.
11. Tsai, H. S. and Wang, Y. Z. Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. *Polymer Bulletin.*, 2008, **60**, 103-113.
12. Wang, X. L. Huang, Y. Zhu, J. Pan, Y. B. He, R. and Wang, Y. Z. Chitosan-graft poly(*p*-dioxanone) copolymer: preparation, characterization, and properties. *Carbohydrate Research.*, 2009, **344**, 801-807.
13. Rao, V. and Johns, J. Thermal behavior of chitosan/natural rubber latex blends TG and DSC analysis. *Thermal Analysis and Calorimetry.*, 2008, **92**, 801-806
14. เจริญ นาคะสรรค์ และอาชีชัน แกสมาน. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลตโดยกระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกซ์. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. กรุงเทพมหานคร, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย. 2548.
15. Rao, V. and Johns, J. Mechanical properties of thermoplastic elastomeric blends of chitosan and natural rubber latex. *Applied Polymer Science.*, 2008, **107**, 2217-2223.
16. Dutta, P. K. Tripathi, S. Mehrotra, G. K. and Dutta, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry.*, 2009, **114**, 1173-1182.
17. Zhang, J. Yuan, Y. Shen, J. and Lin, S. Synthesis and characterization of chitosan grafted poly(*N,N*-dimethyl-*N*-methacryloxyethyl-*N*-(3-sulfopropyl)ammonium) initiated by ceric (IV) ion. *European polymer journal.*, 2003, **39**, 847-850.
18. Chen, T. In product and nature biological medicine. *Beijing China.*, 1998, 282.

ตอบคำถามและข้อเสนอแนะผู้ทรงคุณวุฒิ

1. คุณภาพรายงาน

1.1 ข้อมูลที่ได้ยังไม่สมบูรณ์เพียงพอ เช่น หน้า 14 และ 16 ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (% Conversion) กับ % Graft Efficiency ยังขึ้นๆลงๆ อย่างไม่มีเหตุผล และความสัมพันธ์ของ 2 ค่านี้ ก็ไม่เป็นไปในทางเดียวกัน ควรบอกเหตุผลด้วยว่าทำไม % การเปลี่ยนแปลงต่ำถึงได้ Efficiency สูงหรือในทางกลับกัน

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้าที่ 14 และ 15

1.2 ควรตรวจสอบความถูกต้องของการรายงานผลการวิจัย ดังนี้

- หน้าที่ 2 ข้อ 6 ควรเพิ่มเติมในส่วนของค่าความต้านทานต่อแรงดึง และโมดูลัสสูงกว่า NR ร้อยละเท่าไร เพื่อความชัดเจน

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้า 2 ข้อ 6

- หน้าที่ 12 วิธีการทดลองข้อที่ 1 บอกว่าเจือจางน้ำยาง แต่ไม่บอกว่าเจือจางเท่าไร เช่น ได้ %DRC เป็นเท่าใด ควรระบุด้วย

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้า 12 ข้อ 1

- หน้าที่ 14 อธิบายเพิ่มเติม ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ที่มีต่อระดับปริมาณ Monomer 20 % โดยโมลของยาง ไม่ได้สัมพันธ์กับร้อยละของการเปลี่ยนแปลง

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้า 14

- หน้าที่ 21 รูปที่ 11 น่าจะผิดเพราะไม่เป็นตามคำอธิบายหน้า 20

ตอบ ภาพที่ 11 ถูกต้องแล้ว แต่คำอธิบายผิดและได้อธิบายเพิ่มเติมในหน้าที่ 20

- หน้าที่ 22 หัวข้อ 2.1 นำหนักโมเลกุลของไคโตซานที่ใช้ระบุว่าสูง กลาง ต่ำ ควรระบุเป็นตัวเลข เพราะไม่มีเกณฑ์ที่ว่าเท่าไรถึงต่ำ หรือสูง ควรอยู่ในช่วงใด

ตอบ เนื่องจากไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้สั่งซื้อจากบริษัท Fluka ซึ่งไม่ได้ระบุถึงขนาดนำหนักโมเลกุลชัดเจน บอกเพียงค่าความหนืด และได้อธิบายเพิ่มเติมในหน้าที่ 22 ข้อ 2.1

- หน้าที่ 32 ตารางที่ 7 บรรทัดรองสุดท้ายของตารางสัดส่วนของ GA ควรจะเป็น 20%

ตอบ รายงานมีความถูกต้องแล้ว เพราะหากต้องการเปรียบเทียบสารเชื่อมขวาง (GA) ของไคโตซานต่อการขึ้นรูป ข้อมูลตรงกับตารางที่ 7 โดยให้อัตราส่วนของยางดัดแปลงกับไคโตซาน คงที่ (10 : 1)

- หน้าที่ 46-47 ในตาราง สงสัยว่าหน่วยเป็นกรัม แต่มี % ใส่ลงไปหมายความว่าอย่างไร

ตอบ แก้ไขข้อมูลแล้วดังแสดงในตารางหน้า 46-47

1.3 ขอให้ผู้วิจัยเพิ่มรายละเอียดให้ครบถ้วน เช่น MW ของไคโตซาน ต่ำ ปานกลาง และสูง ในภาคผนวก

ตอบ อธิบายรายละเอียดเพิ่มเติมในภาคผนวก หน้า 44

2. ข้อสังเกต/ข้อเสนอแนะ

ตอบ การผลิตวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน เป็นการประยุกต์เอาสมบัติเด่นของวัสดุสองชนิดคือ ยางธรรมชาติที่มีความแข็งแรง เกิดความร้อนระหว่างการใช้น้อย ด้านทานต่อการล้า และมีความยืดหยุ่น ขณะที่ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ จึงมีความเข้ากันได้ดีกับสิ่งมีชีวิต ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และมีสมบัติด้านทานต่อการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย แต่เมื่อนำวัสดุ Semi-IPN ไปทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียพบว่ายังไม่สามารถยับยั้งได้ อาจจะมาจากการเตรียมยังไม่เหมาะสม จึงน่าจะมีการศึกษาและพัฒนาปรับปรุงวิธีการต่อไปเพื่อให้สามารถดัดแปลงยางธรรมชาติที่ยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้