

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลกติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาใน 2 รูปแบบ คือปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างหมู่กรดคาร์บอกซิลิก ของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) กับหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) เป็นพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR) และปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR เป็น DL-แลกไทด์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (DL-lactide-g-OLNR) ซึ่งกราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาใช้เป็นสารเชื่อมประสานในการเตรียมชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ กับยางธรรมชาติดัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล 2 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR)

เทคนิค ^1H NMR spin-lattice relaxation time (T_1) ยืนยันการเกิดผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์ โดยเมื่อทำการวัดเวลาที่นิวเคลียสไฮโดรเจนของคาร์บอนตำแหน่งสัญญาณที่ 5.1 ppm ของ LMW.PDLLA, OLNR และ LMW.PDLLA-g-OLNR พบว่ามีค่า T_1 s เท่ากับ 1.927 s, 1.322 s และ 1.037 s ตามลำดับ โดยพบว่าค่า T_1 ของกราฟโคพอลิเมอร์มีค่าลดลง ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดของกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อศึกษาผลของการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง LMW.PDLLA และ OLNR โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เช่นกัน พบว่าเปอร์เซ็นต์การดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ดีที่สุดมีค่าประมาณ 34% และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ LMW.PDLLA:OLNR เท่ากับ 0.5:1 โดยมี 0.25 wt% สแตนเนส ออกโทเอท (Sn(II)Oct) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เช่นแบบเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR สามารถเตรียมได้ภายใต้สภาวะที่มี 0.005 mol% Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที จาก ^1H NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของ Methyl protons และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PDLLA ที่กราฟลงบนโครงสร้างของ OLNR

ศึกษาการประยุกต์ใช้กราฟโคพอลิเมอร์เป็นสารเชื่อมประสานในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติดัดแปร (OENR และ ONR) พบว่าการเติม OENR ในอัตราส่วน PLLA:OENR เท่ากับ 70:30 และไม่เติมสารเชื่อมประสาน ให้พอลิเมอร์ผสมที่มีคุณสมบัติความทนแรงดึง และความทนแรงกระแทกลดต่ำลงมากเมื่อเทียบกับ PLLA บริสุทธิ์ ในขณะที่ให้ความยืดหยุ่น จุดขาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อเติมสารเชื่อมประสาน LMW.PDLLA-g-OLNR ในอัตราส่วน 2% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่าความทนแรงกระแทก และความยืดหยุ่น จุดขาดเพิ่มขึ้นมากกว่า PLLA บริสุทธิ์ โดยมีค่าความทนแรงดึงต่ำกว่าไม่มากนัก ในขณะที่การเติม ONR ร่วมกับ PLLA ในทุกสูตรพบว่าไม่มีส่วนช่วยให้คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการเติมแป้งและกลีเซอรอลในพอลิเมอร์ผสมพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้สามารถยืดตัวได้มากกว่า 6 เท่าของ PLLA บริสุทธิ์ แต่มีค่าความทนแรงดึงลดต่ำลงมาก

ABSTRACT

The synthesis of novel graft copolymers based on poly(lactic acid) (PLA) and modified natural rubber can be prepared in two different routes. The first one is the esterification of low molecular weight poly(DL-lactic acid) (LMW.PDLLA) and oxidized liquid natural rubber (OLNR) generated low molecular weight poly(DL-lactic acid)-g-oxidized liquid natural rubber (LMW.PDLLA -g-OLNR). The second is ring-opening polymerization of DL-lactide by hydroxyl function on OLNR generated DL-lactide-g-oxidized liquid natural rubber (DL-lactide-g-OLNR). Such a graft copolymer can act as a compatibilizer in polymer blends of PLLA and 2 types of modified natural rubber i.e. epoxidized natural rubber polyol (OENR) and natural rubber polyol (ONR).

^1H NMR spin-lattice relaxation time was employed to confirm the grafting reaction. The spin lattice-relaxation time (T_1 s) at 5.1 ppm of LMW.PDLLA, OLNR and LMW.PDLLA-g-OLNR are 1.927s, 1.322s and 1.037s, respectively. T_1 value of graft copolymer decreases. This result relates to the larger molecular size. In addition, the mole ratio of hydroxyl, temperature and reaction time of graft-copolymerization were investigated. The maximum grafting conversion about 34% was obtained under the optimum condition when LMW.PDLLA-to-OLNR ratio is 0.5:1 with 0.25 wt% stannous octoate (Sn(II)Oct) at 70°C for 3 h.

Ring-opening polymerization of lactide initiated at hydroxyl position on OLNR can be prepared by using 0.005 mol% Sn(II)Oct at 110°C for 30 min. The ^1H NMR spectrum shows the signals of methyl and methine protons of poly (DL-lactic acid) PDLLA in grafted product.

The graft copolymers was further applied as a compatibilizer of poly(L-lactic acid) (PLLA) and modified natural rubber (OENR and ONR). The tensile strength and impact strength of the PLLA/OENR blend (70:30) blending without compatibilizer were highly decreased comparing with PLLA, while the elongation at break of polymer blend shown slightly increased. The addition of 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR gives the higher impact data and elongation at break but slightly lower tensile strength than that of the virgin PLLA. While the blending of PLLA/ONR blend in all compositions do not clearly improve mechanical properties. In addition, the effect of starch and glycerol was also studied, it can be seen that the blends help improve elongation at break but lower tensile strength than PLLA.

In addition, the adding of starch and glycerol in polymer blend were also investigated. The elongation at break of the blend was increased higher than 6 times of virgin PLLA while the tensile strength noted the extremely decreased.