



รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “พอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวตัดแปร ไปโอพลาสติก
อีลาสโตเมอร์”

(RDG5050106)

โดย ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฐ์ และคณะ

พฤษภาคม 2552

สัญญาเลขที่ RDG5050106

ร่างรายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “พอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวตัดแปรรูปโพลาลัสติก
อีลาสโตเมอร์”

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1. ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฐ์ | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 2. ดร.วินิตา บุญโถม | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 3. นางสาวยิ่งรัก พรายอินทร์ | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ พอลิแลกติกแอซิด-กรีฟ-ยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ไบโอฟลาสติกอีลาสโตเมอร์
Polylactic Acid-Graft-Modified Liquid Natural Rubber Bioplasticelastomer

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

ชื่อ-สกุล ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฎไพศิษฏ์

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

โทรศัพท์/โทรสาร (055) 261000-4 ต่อ 3401

E-mail: chorwayakronp@gmail.com

ผู้ร่วมวิจัย : ดร.วินิตา บุญโยดม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

นักศึกษาร่วมวิจัย : นางสาวยิ่งรัก พรายอินทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

ระยะเวลาดำเนินการ 18 เดือน **ตั้งแต่วันที่** 1 กันยายน 2550 **ถึงวันที่** 29 กุมภาพันธ์ 2552
ขอขยายเวลาอีก 5 เดือน **ถึงวันที่** 31 กรกฎาคม 2552

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

จากปัญหาความแข็งเปราะ ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และราคาแพงของ PLA ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเพิ่มความความยืดหยุ่นของ PLA และลดปริมาณการใช้ PLA ลง โดยใช้ยางธรรมชาติดัดแปรในการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม และมีกรีฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA และยางดัดแปรเป็นสารช่วยผสม

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เตรียม และวิเคราะห์ กรีฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับยางธรรมชาติดัดแปร
2. ศึกษาคุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของ PLA ดัดแปรที่เตรียมได้

ผลการดำเนินงาน

1. การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR)

ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) เตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮพอกซิเดชันระหว่างน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูงร่วมกับกรดเพอร์ฟอริกที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำมอดน้ำหนักโมเลกุลโดยการทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเพอร์ไอโอดิกที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5-10 ชั่วโมง ตามด้วยการทำ

ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง IR และ NMR สเปกตรานี้ยืนยันการปรากฏหมู่ไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่เตรียมได้

2. การเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เตรียมได้จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ โดยมีพาราโทลูอินซัลโฟนิก แอซิด (PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา FT-IR, ^1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี ยืนยันการปรากฏสัญญาณของหมู่เอสเทอร์ภายในสายโซ่โมเลกุล และมีหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (End group analysis) จาก ^1H NMR สเปกตรัม พบว่า LMW.PDLLA ที่เตรียมได้มี $\overline{M}_n = 534 \text{ g/mol}$

3. การเตรียม DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน ของ LMW.PDLLA โดยมีแอนติโมนีไดรอกไซด์ (Sb_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ^1H NMR สเปกโทรสโกปี ยืนยันการปรากฏสัญญาณของ Methine protons ($-\text{CH}-$) และ Methyl protons ($-\text{CH}_3$) ในโครงสร้างของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้

4. การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR และ LMW.PDLLA และผลทางความร้อน

LMW.PDLLA-g-OLNR เตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก ของ LMW.PDLLA และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR โดยมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา FT-IR, ^1H NMR ^{13}C NMR HMQC และ ^1H NMR spin-lattice relaxation time ยืนยันการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์

ผลของชนิด และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ เซชัน พบว่าการใช้ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกันมากนักกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (PTSA+ Sn(II)Oct) และการใช้ Sn(II)Oct ในปริมาณ 0.25 wt%, 0.50 wt% และ 0.75 wt% ก็ให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกันมากนักเช่นกัน แต่อุณหภูมิ (70-90°C) และเวลา (> 3 ชั่วโมง) ในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้รับมีสีเข้มขึ้น และมีปริมาณ PDLLA กราฟติดลงบนโครงสร้างของ OLNR ลดลง โดยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาระหว่าง LMW.PDLLA กับ OLNR คือ 70°C และ 3 ชั่วโมงตามลำดับ

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA เพิ่มขึ้น (0.5 โมล เป็น 1 โมล) จะให้ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยคือ 4.35% และ 6.89% ตามลำดับ

ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลและน้ำหนักโมเลกุลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ เซชัน พบว่าปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นไม่ได้ส่งผลมากนักต่อปริมาณ PDLLA ที่กราฟติดลงบนโครงสร้าง

ของ OLNR โดยเมื่อใช้ OLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และ 53% พบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 4.17% และ 4.35% ตามลำดับ ในขณะที่การใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($\bar{M}_v = 30,500$ g/mol) พบว่าให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ($\bar{M}_v = 14,400$ g/mol) โดยตรวจพบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 8.89% (34.19% Conv.) และ 4.17% (19.86% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (OLNR(30500)) แม้ว่าจะมีปริมาณ PDLLA กราฟติดในปริมาณที่สูงกว่า OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ OLNR(14400) แต่ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ในทุกสูตรที่ทำการทดลองให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ ซึ่งลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับผลทางความร้อนที่ได้รับคือ LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) มีค่า $T_{\text{gmidpoint}} = 23.50^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่ LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) มีค่า $T_{\text{gmidpoint}} = 41.78^{\circ}\text{C}$ โดย OLNR(30500) เริ่มต้นมีค่า $T_{\text{gmidpoint}} = -13.67^{\circ}\text{C}$ OLNR(14400) เริ่มต้น มีค่า $T_{\text{gmidpoint}} = 29.56^{\circ}\text{C}$ และ LMW.PDLLA ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่า $T_{\text{gmidpoint}} = 22.96^{\circ}\text{C}$

5. การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR และ DL-แลกไทด์ และผลทางความร้อน

DL-lactide-g-OLNR เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ของ OLNR โดยมี 0.005 mol% ของ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที ^1H NMR สเปกโทรสโกปี ยืนยันการปรากฏสัญญาณของ Methyl protons และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PDLLA ที่กราฟลงบนโครงสร้างของ OLNR

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่มากเกินไป (1 โมล) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเชื่อมขวางสูง และมีสีเข้มมาก ผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกันหากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 30 นาที

ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมกับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ พบว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($\bar{M}_v = 30,500$ g/mol) ให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ($\bar{M}_v = 14,400$ g/mol) โดยตรวจพบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 7.94% (30.54% Conv.) และ 4.15% (19.76% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNR(30500) จะมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNR(14400) จะให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ ซึ่งลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับผลทางความร้อนที่ได้รับคือ DL-lactide-g-OLNR(30500) มีค่า $T_{\text{gmidpoint}} = -5.18^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่ DL-lactide-g-OLNR(14400) มีค่า $T_{\text{gmidpoint}} = 42.22^{\circ}\text{C}$

6. การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง LENR กับ LMW.PDLLA และ LENR กับ DL-แลกติก แอซิด

ปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวฟอกซีไดซ์ (LENR) กับพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด ในตัวทำละลาย THF โดยมีกรด H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ $70^{\circ}C$ ไม่พบสัญญาณของปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้น ซึ่งไม่ว่าจะปรับชนิดของตัวเร่ง อุณหภูมิ และตัวทำละลายก็ไม่สามารถสังเกตเห็นการเกิดปฏิกิริยาใน NMR spectrum ได้ ผลัดกันที่ทุกตัวยังคงมีลักษณะเหมือนยางเหลวเริ่มต้น (รายละเอียดที่ได้ศึกษาไม่ได้กล่าวถึงในรายงานมากนัก เนื่องจากไม่เห็นการเปลี่ยนแปลง)

7. ศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend)

ในส่วนนี้ได้ศึกษาการใช้ยางดัดแปร 2 ตัวมาเตรียมพอลิเมอร์ผสมร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ และการใช้กราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเชื่อมประสาน ทั้งยังมีการศึกษาผลของการเติมแป้งลงไปเพื่อลดปริมาณการใช้เนื้อพอลิเมอร์

คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติดัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล (OENR และ ONR) โดยเครื่องทดสอบภายใน พบว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ OENR ให้ค่าความทนแรงดึงลดลงเมื่อเทียบกับ PLLA เริ่มต้น คือ 49.50 ± 1.58 MPa เป็น 22.08 ± 1.87 MPa และค่าความทนแรงกระแทกลดลงจาก 27.08 ± 0.85 kJm⁻² เป็น 18.20 ± 3.34 kJm⁻² ในขณะที่การเติม OENR ช่วยให้ค่าความยืด ้น จุดขาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (5.33 ± 0.87 ในกรณีของ PLLA บริสุทธิ์ และ 6.55 ± 1.34 ในกรณีของ PLLA/OENR) และการเติม LMW.PDLLA-g-OLNR ลงไปในปริมาณ 2 wt% พบว่า ช่วยให้ค่าความทนแรงดึง ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ้น จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น แต่การใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR ในปริมาณที่มากเกินไป (4 wt%) และการใช้ DL-lactide-g-OLNR พบว่า ไม่ได้ช่วยเพิ่มค่าความทนแรงดึงของขึ้นทดสอบ และยังส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ้น จุดขาดลดลงด้วย

ศึกษาผลของปริมาณหมู่อะครอิลของยางธรรมชาติดัดแปรต่อคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ONR ซึ่งมีปริมาณหมู่อะครอิล 70% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะเปราะ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก OENR ซึ่งมีปริมาณหมู่อะครอิล 10% และมีหมู่อิพอกไซด์ 50% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นและมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า

ศึกษาผลของการเติมแป้งมันสำปะหลังลงในพอลิเมอร์ผสมของ PLLA/ONR ในปริมาณ 20 และ 40 wt% โดยมี 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR และกลีเซอรอลเป็นสารเชื่อมประสานและสารช่วยผสมตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า การเติมแป้ง 20 wt% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นที่ดีกว่าขึ้นทดสอบที่มีปริมาณแป้ง 40 wt% แต่อย่างไรก็ตามพบว่าชิ้นงานทั้ง 2 ตัวอย่างให้ค่าความทนแรงดึงที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับ PLLA บริสุทธิ์

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยชิ้นนี้สามารถเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR กับ LMW.PDLLA และ OLNR กับ DL-แลกไทด์ เพื่อใช้เป็นสารเชื่อมประสานในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับ OENR/ONR ได้ โดยการเติมสูตร PLLA/OENR (70:30)/2% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) ให้ค่าความทนแรงดึง และค่าความทนแรงกระแทกสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่นๆ และสูตร PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/20%starch/20%glycerol พบว่าให้ค่าความยืด ณ จุดขาดสูงสุด สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่นในงานวิจัยชิ้นนี้

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะควรวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในงานวิจัยชิ้นนี้ และให้ผลการทดลองที่น่าจะพัฒนาได้ เป็นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ข้างสูง (50%) และมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนไม่สูงนัก (10%) โดยผสมร่วมกับสารเชื่อมประสาน แต่เมื่อคำนวณต้นทุนพบว่าการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) ถูกกว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) ค่อนข้างมาก ดังนั้นในการพัฒนาจึงน่าจะสนใจที่จะเปลี่ยนมาใช้ ENR แต่ทั้งนี้ควรต้องเป็น ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์สูง (ประมาณ 50%) เพราะจากการทดลองผสม PLLA กับยางธรรมชาติ และ PLLA กับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ไม่สูงมากนัก (ประมาณ 25%) พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ทนแรงดึงได้ค่อนข้างต่ำ และต่ำกว่าการใช้ OENR

นอกจากนั้นแม้ว่าการเติมกราฟโคพอลิเมอร์จะดูเหมือนจะให้ชิ้นงานที่ทนแรงกระแทกได้ดีขึ้น และคุณสมบัติความทนแรงดึงไม่ได้ลดลงมากนัก แม้ว่าจะเติมยางลงไปปริมาณมากถึง 30% แต่เมื่อคำนวณต้นทุนของการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์พบว่าค่อนข้างแพง เพราะผู้วิจัยต้องสั่งซื้อตั้งแต่แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ (สั่งจากต่างประเทศ) เพื่อทำการสังเคราะห์เป็นพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เฉพาะค่าสังเคราะห์ LMW.PDLLA 100 กรัม คิดเป็นเงินประมาณ 1,500 บาท จึงคิดว่ากราฟตัวนี้น่าจะพัฒนาในอนาคตเมื่อประเทศไทยสามารถผลิตแลกติก แอซิด มอนอเมอร์ได้เอง และมีราคาไม่แพงมากนัก

แต่ในการพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับการเติมยางใน PLLA ยังสามารถกระทำได้ โดยอาจเลือกใช้สารเชื่อมประสานตัวอื่นที่ราคาถูกลง และน่าจะศึกษาการเติมแป้งและกลีเซอรอลเพื่อลดต้นทุนของพอลิเมอร์ผสม

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJm ⁻²]
PLA standard [30]	68	4	29
PLA IRG [30]	44	3	43
PLLA [15]	18.1	10.2	7.4

PLLA + 40 wt% NR [15]	6.3	2.5	2.3
PLLA + 40 wt% NR-g-PVAc [15]	14.6	14.3	18.2
PLA [40]	57.8 ± 0.86	3.8 ± 0.07	-
PLA + 20 wt% RS [40]	44.0 ± 0.56	2.5 ± 0.08	-
PLA + 20 wt% RS + 5 wt% ENR 50 [40]	37.2 ± 0.79	3.8 ± 0.07	-
PLLA	49.50 ± 1.58	5.33 ± 0.87	27.08 ± 0.85
PLLA/OENR (70:30)	22.80 ± 1.87	6.55 ± 1.34	18.20 ± 3.34
PLLA/OENR (70:30)/ 2% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) *	30.00 ± 1.41	8.83 ± 1.50	30.54 ± 5.68
PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g- LNR(30500)/20%starch/20%glycerol	6.50 ± 0.50	31.53 ± 5.70	-
**			

** หากใช้ยาง OENR แทนยาง ONR ในสูตรผสมนี้ ผู้วิจัยคิดว่าน่าจะให้ค่าความทนแรงดึงสูงกว่าค่าที่ได้รับ เนื่องจากในสูตรเดียวกัน (PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)) แต่ไม่เติมแป้งและกลีเซอรอล ชิ้นงานเปราะมากไม่สามารถตัดขึ้นทดสอบได้ แต่การเติมแป้งและกลีเซอรอลทำให้ชิ้นงานมีความเหนียวและแข็งแรงมากขึ้น ดังนั้นหากเลือกสูตรที่เหมาะสมเช่น PLLA/OENR (70:30)/2% LMW.PDLLA -g-OLNR(14400)

* มาเติมแป้งและกลีเซอรอล ก็น่าจะทำให้ชิ้นงานที่มีค่าความยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น โดยค่าความทนแรงดึงไม่ลดลงมากนัก

	ENR	OENR
ราคาน้ำยางขึ้น	62 บาท/กก.	62 บาท/กก.
ชั้นฉนวนกั้น	5-20 บาท	5-20 บาท
ชั้นนอกซีเมนต์	-	65-140 บาท
ราคา (บาท/เนื้อยางแห้ง 600 กรัม)	67-82 บาท	132-222 บาท
ราคา (บาท/เนื้อยางแห้ง 1 กิโลกรัม)	112-137 บาท	220-370 บาท

* PLLA ราคาที่ขอแบ่งซื้อ 200 บาท/กิโลกรัม

ผลงานทางวิชาการที่เกิดขึ้น

- แสดงผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ และส่ง Proceeding ในงานประชุมวิชาการ Pure and Applied Chemistry Conference ในระหว่างวันที่ 14-16 มกราคม 2552

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 และเวลาในการทำปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน 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

ปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ 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.

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 คุณสมบัติของพอลิแลกติก แอซิด (PLA).....	5
2.2 พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) และพอลิเมอร์ร่วม (Copolymer).....	8
3 การดำเนินงานวิจัย.....	13
3.1 สารเคมี.....	15
3.2 วัสดุอุปกรณ์.....	15
3.3 การเตรียมยางธรรมชาติเหลววิพอกซีไดซ์ (LENR).....	16
3.4 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR).....	17
3.5 การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์พอลิออก (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออก (ONR).....	17
3.6 ปฏิกริยาการเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	18
3.7 ปฏิกริยาการเตรียม DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	18
3.8 ปฏิกริยารีฟโคพอลิเมอร์ไเซนระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	18
3.9 ปฏิกริยารีฟโคพอลิเมอร์ไเซนระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	19
3.10 ปฏิกริยารีฟโคพอลิเมอร์ไเซนระหว่างยางธรรมชาติเหลววิพอกซีไดซ์ (LENR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์.....	19

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.11 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด.....	20
3.11.1. การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี.....	20
3.11.2. การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค NMR สเปกโทรสโกปี.....	20
3.11.3. การวิเคราะห์ปริมาณหมู่เอพอกไซด์โดยใช้เทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี.....	20
3.11.4. การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้เทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี.....	21
3.11.5. การวิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์.....	21
3.11.6. การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (Viscosity average molecular weight; $\bar{M}_v$) ของยางธรรมชาติเหลวตัดแปรร.....	22
3.12 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องบดผสมภายใน.....	22
3.13 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเทคนิคการอัดขึ้นรูป.....	23
3.14 การทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึง (Tensile Properties).....	24
3.15 การทดสอบความทนแรงกระแทก (Impact strength).....	24
3.16 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM).....	24
3.17 การตรวจสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	25
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	26
4.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR).....	26
4.2 การเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	33
4.3 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	36

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.3.1. ศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
4.3.2. ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาฟโค- พอลิเมอร์ไรเซชัน.....	44
4.3.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาฟโคพอลิเมอร์- ไรเซชัน.....	45
4.3.4. ผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNK ต่อหมู่กรด คาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA ต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาฟโคพอลิเมอร์ไร- เซชัน.....	46
4.3.5. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาฟ โคพอลิเมอร์ไรเซชันกับ LMW.PDLLA.....	46
4.3.6. ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาฟโคพอลิ เมอร์ไรเซชัน กับ LMW.PDLLA.....	47
4.4 การเตรียมกีฬาฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNK) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	48
4.4.1. ศึกษาผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาฟ โคพอลิเมอร์ไรเซชัน.....	50
4.4.2. ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาฟ โคพอลิเมอร์ไรเซชัน กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	51
4.5 การเตรียมกีฬาฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENK) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์.....	51
4.6 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม.....	52
4.6.1. ผลของปริมาณของยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออกไซด์ (OENK).....	54
4.6.2 ผลของปริมาณและน้ำหนักโมเลกุลของ LMW.PDLLA-g-OLNK.....	57

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.6.3 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ DL-lactide-g-OLNR.....	60
4.6.4 ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติดัดแปร.....	62
4.6.5 ศึกษาผลของการเติมแป้ง.....	64
 5 บทสรุป.....	 66
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.2 ศักยภาพในการพัฒนา.....	69
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	70
 บรรณานุกรม.....	 71
 ภาคผนวก.....	 76

สารบัญรูป

รูป	หน้า
2.1 การเตรียมพอลิแลกติก แอซิด	5
2.2 ปฏิกริยาการเตรียมไตรบลิคโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิคาโปรแลกโตนกับ L-แลกไทด์.....	8
2.3 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกติก แอซิด กับ 6-ไฮดรอกซีเฮกซะโนอิก แอซิด.....	9
2.4 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกไทด์กับ คาโปรแลกโตน.....	9
2.5 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำกับคาโปรแลกโตน.....	10
2.6 ปฏิกริยาการเตรียม PLLA-g-Polyglycidol.....	10
3.1 ภาพรวมของงานวิจัย.....	14
3.2 ชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D638	24
4.1 IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติเหลว พอลิออล (OLNR).....	28
4.2 ¹ H NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติ เหลวพอลิออล (OLNR).....	31
4.3 ¹³ C NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) (b) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR).....	32
4.4 ¹ H NMR สเปกตรัมของ (a) DL-แลกติก แอซิด (b) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	34
4.5 ¹³ C NMR สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	35
4.6 ¹ H NMR สเปกตรัมของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	36

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.7 การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิ- ออล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	37
4.8 IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) (b) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนัก โมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	37
4.9 ¹ H NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) (b) พอลิ แลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR)..	39
4.10 ¹ H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	40
4.11 ¹ H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของยางธรรมชาติเหลว พอลิออล (OLNR).....	41
4.12 ¹ H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR)..	41
4.13 ¹³ C NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) (b) พอลิ แลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g- OLNR).....	42
4.14 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	48
4.15 ¹ H NMR สเปกตรัม ของ DL-แลกไทด์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (DL-lactide-g-OLNR).....	49
4.16 การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่าง LENR และ LMW.PDLLA.....	52

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.17 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) PLLA บริสุทธิ์ และ (b) PLLA/OENR (70:30).....	56
4.18 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) PLLA/OENR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) (b) PLLA/OENR (70:30)/4%LMW.PDLLA -g-OLNR(14400) และ (c) PLLA/OENR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500).....	59
4.19 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) PLLA/OENR (70/30)/2%DL-lactide-g-OLNR(14400) และ (b) PLLA/OENR (70/30)/2%DL-lactide-g-OLNR(30500).....	61
4.20 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดจากการแตกหักของชิ้นงานที่เตรียมแบบแผ่นบาง ของ (a) PLLA/ONR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) (b) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) (c) PLLA/ONR (30:70)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500).....	63
4.21 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านรอยต่อที่เกิดจากการแตกหักภายหลังจากการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณแบ่งต่างกันเมื่อ (a) PLLA/ONR (50:50)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/20%starch/20%glycerol และ (b) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/40%starch/20%glycerol.....	65

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ที่มีการใช้ประโยชน์ทางการค้า.....	7
2.2 ผลการทดสอบทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม PLLA บริสุทธิ์ PLLA-g-Polyglycidol และ PLLA/PLLA-g-Polyglycidol.....	11
2.3 คุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดต่างๆ.....	12
3.1 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	17
3.2 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	17
3.3 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม LMW.PDLLA-g-OLNR.....	19
3.4 สูตรการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยเครื่องบดผสมภายใน.....	23
4.1 ปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์ (%) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ($\bar{M}_v$) ของ LENR ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	27
4.2 ปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์ (%) ของยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) ที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกไซด์ (LENR) ที่มีเปอร์เซ็นต์หมู่ไฮดรอกไซด์ต่างกัน.....	27
4.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ของ NR, ENR, LENR และ OLNR.....	29
4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปีของ NR, ENR, LENR และ OLNR.....	32
4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปีของ LMW.PDLLA.....	35
4.6 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ของ OLNR, LMW.PDLLA และ LMW.PDLLA-g-OLNR.....	38
4.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปีของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	43

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.8 เปรอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาระหว่าง ยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุล ต่ำ (LMW.PDLLA) เมื่อใช้ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่แตกต่าง กัน เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C.....	45
4.9 เปรอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาระหว่าง ยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุล ต่ำ (LMW.PDLLA) เมื่อใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 70 และ 80°C.....	46
4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹ H NMR สเปกโทรสโกปีของ DL-lactide-g-OLNR	49
4.11 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสม.....	54
4.12 ปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์ (%) ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (%) และค่าอุณหภูมิเปลี่ยน สภาพแก้ว (T _g) ของพอลิแลกติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปรที่ใช้ในการ เตรียมพอลิเมอร์ผสม	54
4.13 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลก ติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออก	55
4.14 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลก ติก แอซิด ยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออก และกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	57
4.15 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T _g) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิ เมอร์ (LMW.PDLLA และ OLNR) และกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้.....	58
4.16 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลก ติก แอซิด ยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออก และกราฟโคพอลิเมอร์ (DL-lactide-g-OLNR).....	61
4.17 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) ยาง ธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออก (OENR) ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิออก (ONR) และกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	62

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.18 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิแอล (ONR) กราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR) แป้ง และกลีเซอรอล.....	65

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย

พลาสติกเป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในชีวิตประจำวัน และมีแนวโน้มในการนำมาใช้งานเพิ่มมากขึ้น เนื่องด้วยสามารถผลิตพลาสติกให้มีคุณสมบัติต่างๆตามต้องการได้ง่าย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้วัตถุดิบ ปฏิริยาเคมี กระบวนการผลิต และการขึ้นรูป นอกจากนี้พลาสติกยังมีน้ำหนักเบา และมีราคาไม่สูงนักเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวกันแต่ทำจากวัสดุชนิดอื่น จากคุณสมบัติดังกล่าวส่งผลให้ความต้องการในการใช้งานผลิตภัณฑ์พลาสติกเป็นไปอย่างแพร่หลาย จึงทำให้อัตราการผลิตและบริโภควัสดุชนิดนี้มีเพิ่มสูงขึ้น

อย่างไรก็ตามพลาสติกที่มีวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีกำลังก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมมากขึ้น เนื่องจากอัตราการกำจัดพลาสติกที่ใช้แล้วไม่สอดคล้องกับอัตราการบริโภค สืบเนื่องจากกระบวนการกำจัดวัสดุเหล่านี้หลังการใช้งานนั้นทำได้ยาก เพราะพลาสติกสามารถย่อยสลายได้ยาก หรือบางชนิดก็ไม่สามารถสลายตัวได้เลย แม้ในปัจจุบันจะมีการรณรงค์ให้นำพลาสติกบางชนิดกลับมาใช้ใหม่ โดยกระบวนการรีไซเคิล แต่อัตราการนำพลาสติกใช้แล้วมารีไซเคิลก็ยังน้อยกว่าอัตราการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกออกใหม่มาใช้ในการบริโภคอยู่มาก ทำให้ยังคงไม่สามารถแก้ปัญหาขยะพลาสติกได้ และวิธีการอื่นๆที่สามารถนำมาใช้เพื่อจัดการกับขยะพลาสติก เช่น การฝังกลบ และการเผา ก็ก่อให้เกิดปัญหาอื่นตามมา เช่น การรั่วไหลของสารพิษลงสู่แหล่งน้ำ หรือการเกิดก๊าซจากการเผาไหม้ที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม [1] นอกจากนี้ปิโตรเลียมและน้ำมันดิบซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตพลาสติกยังเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่นับวันจะยิ่งหมดไป จากสาเหตุดังกล่าวจึงส่งผลให้มีแนวคิดในการผลิตวัสดุที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับพลาสติกจากวัตถุดิบที่ไม่ได้มาจากปิโตรเลียม และมีคุณสมบัติเด่นคือ สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ โดยวัสดุที่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้ ได้แก่ ลิกนิน (Lignin) [2] เซลลูโลส (Cellulose) [2] ไคโตซาน (Chitosan) [3] แป้ง (Starch) [4] พอลิไฮดรอกซีบิวทิเรต (Poly(hydroxybutyrate); PHB) [5] และพอลิแลคติก แอซิด (Poly(lactic acid); PLA) [6] เป็นต้น

พอลิแลคติก แอซิด หรือ PLA เป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ (Biodegradable materials) โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้ง และน้ำตาล เช่น มันสำปะหลัง ข้าวโพด หรืออ้อย เป็นต้น กระบวนการผลิตเริ่มจากการนำแป้งมาผ่านกระบวนการหมัก บ่มโดยใช้จุลินทรีย์เฉพาะเพื่อย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้ง และน้ำตาลให้เป็นแลคติก แอซิด (Lactic acid; $C_3H_6O_3$) ซึ่งใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์เป็น PLA ต่อไป สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์

PLA นั้นสามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกัน คือกระบวนการควบแน่น (Condensation) [7-8] และกระบวนการเปิดวง (Ring opening polymerization) [8] ซึ่งทั้งสองวิธีจะแตกต่างกันในรายละเอียดของกระบวนการสังเคราะห์ แต่พอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากทั้งสองกระบวนการก็คือสารชนิดเดียวกันที่มีโครงสร้าง และคุณสมบัติที่เหมือนกันเมื่อใช้สารตั้งต้นที่มีคอนฟิเกอเรชันเดียวกัน [8] ปัจจุบันได้มีการนำเอา PLA และอนุพันธ์มาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เช่น ทางด้านการแพทย์สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุปลูก และปลดปล่อยยาไปยังอวัยวะเป้าหมาย [9] ซึ่งจะสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ หรือใช้เป็นวัสดุปิดแผล และไหมเย็บแผลที่สลายตัวได้เองโดยไม่เป็นพิษต่อร่างกาย [10] เป็นต้น หรือใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์ที่ใช้แล้วทิ้ง เช่น ภาชนะบรรจุอาหาร [11] หรืออุปกรณ์ทางการแพทย์ [12] เช่น ภาชนะปลูกพืชที่ย่อยสลายได้ หรือใช้เป็นวัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยปุ๋ยตามเวลาที่กำหนด นอกจากนี้ยังนำมาใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น แผ่นซีดี [13] เป็นต้น

ถึงแม้ว่า PLA จะมีจุดเด่นในด้านความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม คือสามารถย่อยสลายได้เองทางชีวภาพโดยจุลินทรีย์หรือเอนไซม์เฉพาะบางชนิด แต่ PLA ก็ยังมีข้อด้อยที่สำคัญ คือมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition temperature; T_g) ประมาณ 55°C [14] ซึ่งมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิห้อง จึงส่งผลให้ PLA มีลักษณะแข็งแต่เปราะ ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการนำ PLA มาใช้งานที่อุณหภูมิห้อง และยังส่งผลต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ ซึ่งในปัจจุบันได้มีงานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นของ PLA ด้วยวิธีการต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) ร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความยืดหยุ่นสูง หากแต่พบว่า การนำ PLA มาผสมร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นนั้นจะก่อให้เกิดปัญหาการแยกเฟสระหว่าง PLA กับพอลิเมอร์ที่นำมาผสม ดังนั้นจึงมีการแก้ปัญหาดังกล่าวโดยการเตรียมเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง กับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยาร่วมกับ PLA ได้ [15] หรือเตรียมโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง แล้วนำไปผสมร่วมกับ PLA หลัก [16] ซึ่งวิธีหลังนี้ สามารถเตรียมได้โดยการนำพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นและมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำปฏิกิริยาร่วมกับแลกไทด์ [16] แลคติก แอซิด [17] หรือพอลิแลคติก แอซิดนำหนักโมเลกุลต่ำ [10,17] ได้ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งสามารถเตรียมได้ทั้งในสภาวะหลอมเหลว [16] และในสภาวะตัวทำละลายอินทรีย์ [17]

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างมากกว่า 98% เป็น cis-1,4-polyisoprene มีลักษณะเด่น คือมีความยืดหยุ่นสูง และมีพันธะคู่อยู่ในสายโซ่โมเลกุล จึงทำให้สามารถดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลได้หลากหลาย เพื่อให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น เช่น การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิไดซ์ (Liquid epoxidised natural rubber; LENR) โดยจะทำให้ยางมี

คุณสมบัติด้านความมีขั้วเพิ่มมากขึ้น ทั้งยังสามารถใช้เป็นสารมัลติฟังก์ชันในการทำปฏิกิริยาร่วมกับ มอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์ตัวอื่นที่สนใจ การเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (Hydrogenated natural rubber) เพื่อเพิ่มคุณสมบัติความเป็นพลาสติกให้กับยางธรรมชาติ หรือการเตรียมยางธรรมชาติเหลว พอลิออกไซด์ (Oxidised liquid natural rubber; OLNr) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิเมอร์ ชนิดใหม่

งานวิจัยชิ้นนี้สนใจเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ใน สภาวะตัวทำละลายอินทรีย์ และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคณะผู้วิจัยสนใจศึกษาปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ของ DL-แลกติก แอซิด พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low molecular weight poly(DL lactic acid); LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ร่วมกับยางธรรมชาติเหลวดัดแปร 2 ชนิด คือยาง ธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENr) และยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNr) โดยทำการศึกษาถึง สภาวะเงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน และคุณสมบัติเชิงกลของกราฟโคพอลิเมอร์ที่ เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาการเตรียม การวิเคราะห์ และการทดสอบกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับยาง ธรรมชาติดัดแปร โดยมีเป้าหมายเพื่อใช้กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เป็นสารช่วยเพิ่มความยืดหยุ่น ให้กับชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA บริสุทธิ์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENr) และยางธรรมชาติ เหลวพอลิออกไซด์ (OLNr) ร่วมกับ DL-แลกติก แอซิด พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์
2. ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวดัดแปรด้วย เทคนิค FT-IR และ NMR สเปกโทรสโกปี
3. ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวดัดแปรด้วย เทคนิค DSC และทดสอบเบื้องต้นถึงความเข้ากันได้กับ PLLA บริสุทธิ์ ด้วยเทคนิค Solution casting
4. ทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน PLLA ที่เติมพอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลว ดัดแปร

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

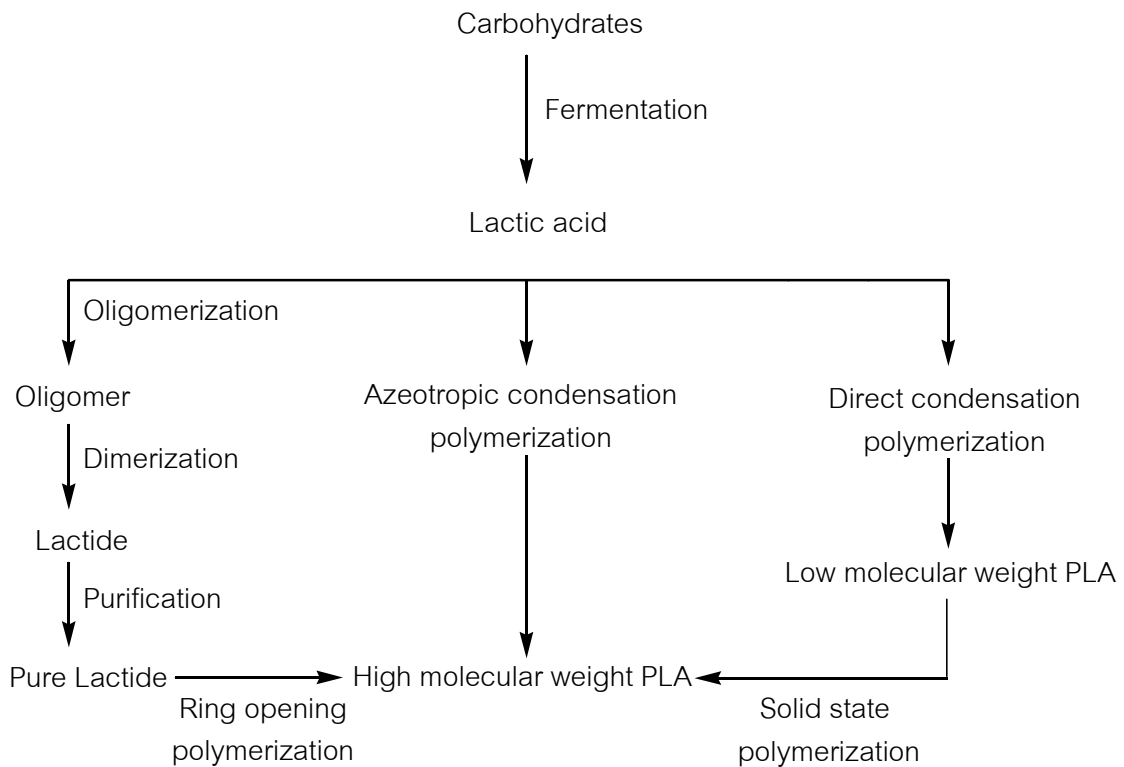
ได้สภาวะเงื่อนไขในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PDLLA กับยางธรรมชาติเหลวตัดแปรร และเมื่อนำกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปผสมร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ก็น่าจะให้ชิ้นงานที่มีคุณสมบัติยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับชิ้นงาน PLLA บริสุทธิ์ และสามารถนำพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น ถาดหลุมสำหรับใส่ของ ถูสำหรับใส่ของ และถุงกันกระแทกสำหรับบรรจุภัณฑ์ที่ต้องส่งไปยังต่างประเทศที่ต้องการวัสดุที่ย่อยสลายได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

พอลิแลกติก แอซิด (Poly(lactic acid); PLA)

PLA เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ โดยมีแลกติก แอซิด ($C_3H_6O_3$) และแลกไทด์เป็นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดย PLA สามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์ออกได้เป็น 2 กระบวนการ คือกระบวนการควบแน่น (Condensation) และกระบวนการเปิดวง (Ring opening method) [7-8] ซึ่งทั้ง 2 กระบวนการยังมีรูปแบบของวิธีการสังเคราะห์แบ่งออกได้อีกหลายวิธี ดังแสดงในรูป 2.1



รูป 2.1 การเตรียมพอลิแลกติก แอซิด [18]

2.1 คุณสมบัติของพอลิแลกติก แอซิด (PLA)

PLA มีคุณสมบัติที่สำคัญคือสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ เข้ากันได้เป็นอย่างดีกับร่างกาย และสามารถขึ้นรูปได้ง่ายด้วยวิธีการเช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติกอื่นๆที่ใช้ในทางการค้า และเนื่องจาก PLA มีหมู่เมทิลเป็นหมู่ห้อยตรงตำแหน่งอัลฟาคาร์บอน ส่งผลให้มีโครงสร้างเป็นไครัลคาร์บอน ทำให้มอนอเมอร์ชนิดนี้มีอยู่ด้วยกัน 3 ไอโซเมอร์ คือ L, D และ DL ซึ่งเมื่อสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ จะทำ

ให้ได้ PLA ที่มี 3 ไอโซเมอร์ คือ Poly (L-lactic acid) หรือ PLLA Poly (D-lactic acid) หรือ PDLA และ Poly(DL-lactic acid) หรือ PDLLA ซึ่ง PLA ทั้ง 3 ไอโซเมอร์จะมีอัตราการย่อยสลายที่แตกต่างกัน นอกจากนั้น PLA ยังมีคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติเชิงกลผันแปรตามน้ำหนักโมเลกุล และองค์ประกอบในโคพอลิเมอร์ที่ต่างกันไป

PLLA เป็น PLA ที่มีความเป็นระเบียบของสายโซ่โมเลกุลสูง มีค่า T_m อยู่ในช่วงระหว่าง 170-183°C มีค่า T_g อยู่ในช่วงระหว่าง 55-65°C มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วงระหว่าง 1.25-1.29 g/cm³ มีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกประมาณ 37% ในขณะที่ PDLLA ซึ่งมีความเป็นระเบียบต่ำพบว่ามีค่า T_g ประมาณ 59°C มีค่าความหนาแน่น 1.27 g/cm³ และพบเฉพาะส่วนอสัณฐานเท่านั้น เนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง [14, 19-26] ความสามารถในการละลายของ PLA ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล ระดับความเป็นผลึก และมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยพบว่าตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีฟลูออรีน และคลอรีนเป็นองค์ประกอบรวมทั้ง ไดออกเซน ไดออกโซเลน และพีวเรน เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับ PLLA และ PDLLA นอกจากนี้ อะซิโตน ไพรดีน เอทิลแลกเตต เตตระไฮโดรพีวเรน ไซลีน เอทิล อะซิเตด ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ *N,N*-ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ และเมทิลเอทิลคีโตน ยังเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับ PDLLA อีกด้วย ในขณะที่น้ำ และแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล โพรพิลีนไกลคอล และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว เช่น เฮกเซน และเฮปเทน ไม่สามารถละลาย PLA ได้ [22]

PLLA มีความเป็นผลึกสูง ขณะที่ PDLLA มีความเป็นอสัณฐานโดยสมบูรณ์ ความเป็นผลึกของ PLLA เกิดเนื่องจากการที่ PLLA มีความสม่ำเสมอทางโครงสร้าง ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักโมเลกุลที่เท่ากัน PLLA จะมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า PDLLA อีกทั้งยังมีระยะเวลาในการใช้งานที่ยาวนานกว่า นอกจากนั้น PLLA ที่ผ่านการทำอบอ่อน (Annealing) จะมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดียิ่งขึ้นเนื่องจากมีระดับความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น [27] นอกจากนี้ระดับของความเป็นผลึกยังขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น น้ำหนักโมเลกุล ความร้อนในการขึ้นรูป ประวัติทางความร้อน อุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำอบอ่อน เป็นต้น จากการคำนวณค่าความร้อนแฝงของ 100% Crystalline PLLA พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 135-203 J/g [28,29]

คุณสมบัติเชิงกลของ PLA จะเพิ่มสูงขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA ที่เพิ่มจาก 23 k ไปเป็น 67 k มีผลทำให้ค่าความต้านแรงดัดโค้ง (Flexural strength) เพิ่มขึ้นจาก 64 MPa เป็น 106 MPa แต่ไม่ส่งผลต่อค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) ในขณะที่เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PDLLA เพิ่มขึ้นจาก 47.5 k เป็น 114 k จะส่งผลทำให้ค่าความทนแรงดึง และค่าความต้านแรงดัดโค้ง เพิ่มขึ้นจาก 49 MPa เป็น 53 MPa และจาก 84 MPa เป็น 88 MPa ตามลำดับ [27] คุณสมบัติเชิงกลของ PLA เมื่อเปรียบเทียบกับคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่มีการใช้ประโยชน์ทางการค้าสามารถสรุปได้ดังตาราง 2.1

ตาราง 2.1 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ที่มีการใช้ประโยชน์ทางการค้า [30-32]

Physical Properties		PLA		Commodity plastics			
		Standard	IRG ^a	GPPS ^b	PET ^c	PBT ^d	LDPE ^f
Tensile strength	[MPa]	68	44	45	57	56	8.34±0.72
Elongation							
at break	[%]	4	3	3	300	-	627±40
Flexural strength							
	[MPa]	98	76	76	88	-	12.1±0.9
Flexural modulus							
	[MPa]	3700	4700	3000	2700	2340	-
Izod impact	[kJm ⁻²]	29	43	21	59	53	-
Vicat							
softening point	[°C]	58	114	98	79	170	-
Density	[kg m ⁻³]	1.26	1.48	1.05	1.4	-	-

หมายเหตุ: ^a คือ Impact resistant grades

^b คือ General purpose polystyrene

^c คือ Polyethylene terephthalate

^d คือ Polybutylene terephthalate

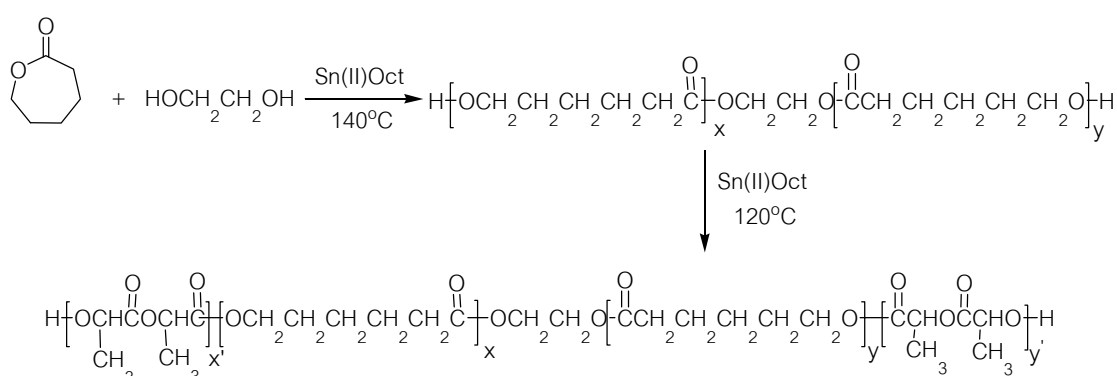
^f คือ Low-density polyethylene

จากตาราง 2.1 พบว่า PLA มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับ GPPS ซึ่งมีคุณสมบัติแข็งแต่เปราะ การนำไปใช้ประโยชน์จึงมีข้อจำกัด ดังนั้นหากต้องการใช้ประโยชน์ PLA ในรูปบรรจุภัณฑ์ ไม่ว่าจะเป็นฟิล์มสำหรับบรรจุภัณฑ์ ถังหิ้วพลาสติก แก้วเครื่องดื่มเย็น หรือภาชนะสำหรับใส่ของ จำเป็นต้องปรับปรุง PLA ให้มีการขยายตัว มีความยืดหยุ่น และทนต่อแรงกระแทกได้เพิ่มขึ้น และบรรจุภัณฑ์ในปัจจุบันเป็นการใช้ประโยชน์จากพลาสติกที่มาจากปิโตรเลียมโดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเอทิลีน และพอลิโพรพิลีน จึงเห็นได้ว่าคุณสมบัติของ PLA ที่ต้องปรับปรุงเพื่อการใช้ประโยชน์ทดแทนพอลิเอทิลีน และพอลิโพรพิลีน คือเพิ่มค่าความยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) และค่าความเหนียวของชิ้นงานให้สูงเพิ่มขึ้น

2.2. พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) และพอลิเมอร์ร่วม (Copolymer)

จากปัญหาด้านความแข็งแรงของไบโอพลาสติกดังที่กล่าวมาข้างต้น ในปัจจุบันจึงได้มีการศึกษาพัฒนาเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับไบโอพลาสติกในหลายรูปแบบ ทั้งการผสมโดยตรง หรือ การทำปฏิกิริยาทางเคมีร่วมกับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นที่ดี ในปี ค.ศ. 2005 Parulekar, Y., et al. [33] ศึกษาการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิไฮดรอกซีบิวทิลเลต (PHB) โดยการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 25% (ENR 25) และพอลิบิวตะไดอินที่มีการดัดแปรด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ มาผสมโดยตรงร่วมกับ PHB ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) จากการทดลองพบว่า การเติม 30 wt% ENR 25 และ 10 wt% พอลิบิวตะไดอินที่มีการดัดแปรด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์มีส่วนช่วยในการปรับปรุงคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงาน PHB ได้ดีขึ้น เมื่อเทียบกับ ชิ้นงาน PHB บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม ชิ้นงานทุกสภาวะเงื่อนไขยังคงพบปัญหาการแยกเฟสระหว่าง PHB กับยางธรรมชาติดัดแปร ซึ่งปัญหาดังกล่าวมีผลกระทบต่อคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่เตรียมได้

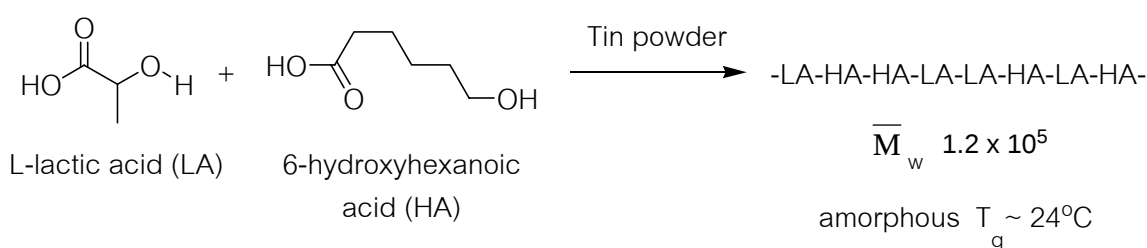
ปี ค.ศ. 1999 Qian, H., et al. [34] ศึกษาการเตรียมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิคาโปรแลกโตน (Poly(ϵ -caprolactone); PCL) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายกับ L-แลกไทด์ ในสภาวะ หลอมเหลว โดยมีสแตนนัส ออกโทเอท (Sn(II)Oct) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง PCL เตรียมจากปฏิกิริยาการ เปิดวงของคาโปรแลกโตนกับเอทิลีนไกลคอล โดยบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีส่วนของ PCL ที่ จะแสดงพฤติกรรมเป็นส่วนอ่อนนุ่ม (Soft segment) ในการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงาน ในขณะที่ PLA จะเป็นส่วนแข็ง (Hard segment) ในการเพิ่มความแข็งแรงและคุณสมบัติเชิงกลให้กับชิ้นงาน ปฏิกิริยาการเตรียมดังแสดงในรูป 2.2



รูป 2.2 ปฏิกิริยาการเตรียมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิคาโปรแลกโตนกับ L-แลกไทด์ [34]

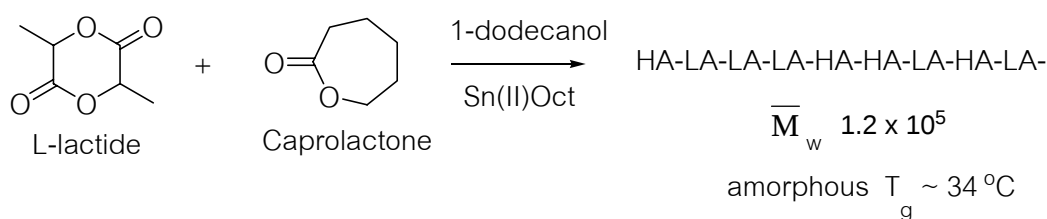
นอกจากปฏิกิริยาการเปิดวงแล้วโคพอลิเมอร์ของ PLA สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา คอนเดนเซชัน โดยในปี ค.ศ. 1997 Ajioka, M., et al. [17] ได้ทำการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของ PLA จากวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 3 วิธีการ คือ

วิธีการที่ 1 แบบ Direct method เป็นการนำ L-แลกติก แอซิด มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน กับ 6-ไฮดรอกซีเฮกซะโนอิก แอซิด (6-hydroxyhexanoic acid; HA) โดยมีไดฟีนิลอีเทอร์เป็นตัวทำละลายและมีผงดีบุก (Tin powder) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์แบบสุ่มที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ($\overline{M}_w$) 1.2×10^5 g/mol และมีค่า T_g ประมาณ 24°C (รูป 2.3)



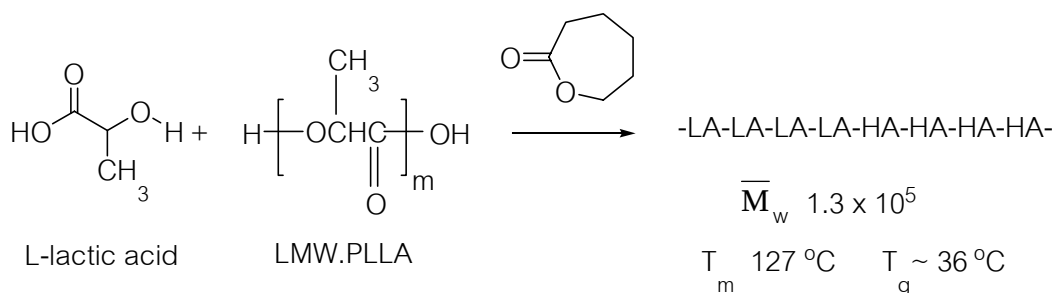
รูป 2.3 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกติก แอซิด กับ 6-ไฮดรอกซีเฮกซะโนอิก แอซิด [17]

วิธีการที่ 2 Ring opening method เป็นการนำ L-แลกไทด์ มาทำปฏิกิริยาร่วมกับคาโปรแลกโตน โดยมี 1-โดเดเคนอล (1-dodecanol) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะไนโตรเจน บันทวนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์แบบสุ่มที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ($\overline{M}_w$) 1.2×10^5 g/mol และมีค่า T_g ประมาณ 34°C (รูป 2.4)



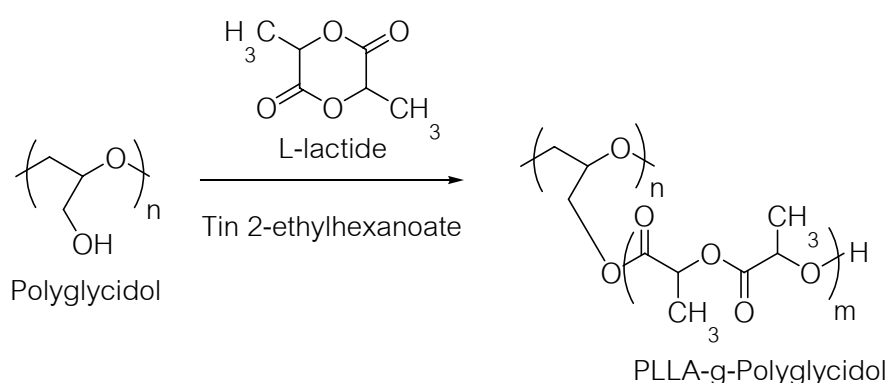
รูป 2.4 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกไทด์กับคาโปรแลกโตน [17]

วิธีการที่ 3 Sequential method เป็นการนำ L-แลกติก แอซิด มาทำปฏิกิริยาร่วมกับพอลิแลกติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PLLA) ภายใต้สภาวะเงื่อนไขเช่นเดียวกับวิธีการที่ 1 จากนั้นเมื่อครบ 2 ชั่วโมง จึงเติมมอนอเมอร์ของคาโปรแลกโตนลงไป ทำปฏิกิริยาต่อเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์โคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ($\overline{M}_w$) 1.3×10^5 g/mol และมีค่า T_g ประมาณ 36°C (รูป 2.5)



รูป 2.5 สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกับ คาโพรแลกโตน [17]

นอกจากการเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของ PLA ร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆเพื่อเพิ่มคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นแล้ว ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมเป็นกราฟโคพอลิเมอร์ของ PLA ด้วย โดยในปี ค.ศ. 2005 Ouchi, T., et al. [16] ได้ทำการเตรียมและศึกษาคุณสมบัติของกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไกลซิโดล (Polyglycidol) กับ PLLA ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมไรเซชันแบบเปิดวงของ L-แลกไทด์ ด้วยหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนสายโซ่โมเลกุลของพอลิไกลซิโดลในสภาวะหลอมเหลว โดยมีทิน 2-เอทิลเฮกซะโนเอท (Tin 2-ethylhexanoate) 0.001 wt% ของ L-แลกไทด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 115°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (รูป 2.6)



รูป 2.6 ปฏิกิริยาการเตรียม PLLA-g-Polyglycidol [16]

ศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม PLLA-g-Polyglycidol ที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน และเมื่อนำกราฟโคพอลิเมอร์ผสมร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ จากเทคนิค DSC พบว่า PLLA บริสุทธิ์ (Linear PLLA) มีค่า T_g เท่ากับ 59.8°C และ T_m เท่ากับ 175.5°C ในขณะที่ PLLA-g-Polyglycidol ทุกสูตรให้ค่า T_g และ T_m ต่ำกว่า PLLA บริสุทธิ์ โดย PLLA-g-

Polyglycidol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA เพิ่มขึ้น ตรวจพบค่า T_g และ T_m ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อผสม PLLA-g-Polyglycidol ร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ ในอัตราส่วน 10:90 พบว่าทั้ง PLLA-g-Polyglycidol ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (66 k) และ PLLA-g-Polyglycidol ที่น้ำหนักโมเลกุลสูง (287 k) ต่างมีส่วนช่วยให้ค่า T_g โดยรวมของชิ้นงานมีค่าลดลงกว่า PLLA บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามการเติม PLLA-g-Polyglycidol ไม่ส่งผลกระทบต่อค่า T_m มากนัก ดังแสดงในตาราง 2.2

จากผลการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน PLLA-g-Polyglycidol (287 k) และพอลิเมอร์บริสุทธิ์ที่มีการผสม PLLA-g-Polyglycidol (287 k) พบว่าชิ้นงานมีค่าความเครียด ณ จุดขาด (Strain at break (%)) 163 และ 199 ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าชิ้นงาน PLLA บริสุทธิ์ (Strain at break = 14) จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าพอลิโกลิไซด์อลน่าจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง และมีส่วนช่วยในการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงาน

คุณสมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จาก PLLA บริสุทธิ์ และ PLLA-g-Polyglycidol ดังแสดงในตาราง 2.2 จากการศึกษาถึงคุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ชีวภาพทั้งพอลิเมอร์ชีวภาพบริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ชีวภาพที่ผ่านการดัดแปร สามารถสรุปได้ดังแสดงในตาราง 2.3

ตาราง 2.2 ผลการทดสอบทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม PLLA บริสุทธิ์ PLLA-g-Polyglycidol และ PLLA/PLLA-g-Polyglycidol [16]

Sample film	$\bar{M}_n \times 10^4$	T_g (°C)	T_m (°C)
Linear PLLA	5.1	59.8	175.5
PLLA-g-Polyglycidol, 25 k	2.2	27.9	Not detected
PLLA-g-Polyglycidol, 30 k	2.5	35.6	119.0
PLLA-g-Polyglycidol, 66 k	5.1	39.8	149.6
PLLA-g-Polyglycidol, 112 k	9.7	39.7	156.7
PLLA-g-Polyglycidol, 160 k	13.9	40.1	161.1
PLLA-g-Polyglycidol, 287 k	24.1	41.1	167.5
Linear PLLA/ PLLA-g-Polyglycidol, 66 k (90:10)	-	39.4	174.1
Linear PLLA/ PLLA-g-Polyglycidol, 287 k (90:10)	-	40.1	174.5

ตาราง 2.3 คุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดต่างๆ [17]

Polymers (molar ratio)	DSC		Yield strength (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
	T _g (°C)	T _m (°C)			
PLLA ($\bar{M}_w = 1.4 \times 10^5$)	58	165	-	660	7
PHB ($\bar{M}_w = 1.9 \times 10^5$)	4	179	-	430	5
PCL ($\bar{M}_w = 1.2 \times 10^5$)	-60	60	160	400	780
PBS ($\bar{M}_w = 1.1 \times 10^5$)	-40	110	310	280	200
PLLA/PHB					
copolymer (90/10)	42	157	-	480	7
PLLA/PCL					
copolymer (90/10)	44	152, 160	380	220	290
PLLA/PBS					
copolymer (90/10)	42	107, 157	340	260	170

หมายเหตุ: PHB = Poly(hydroxybutyrate)

PCL = Polycaprolactone

PBS = Polybutylenesuccinate

จากงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับ PLA จะเห็นว่าการศึกษาส่วนใหญ่เป็นการใช้หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของสารพอลิเมอร์ยืดหยุ่นที่สนใจทำปฏิกิริยาร่วมกับหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ PLA คณะผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวดัดแปรกับ PDLLA โดยสนใจเตรียมยางธรรมชาติเหลวดัดแปร 2 ชนิด คือ ยางธรรมชาติเหลววิพอกซิไดซ์ (LENR) และยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) ในการเกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไฮดรอกซิลร่วมกับ DL-แลกติก แอซิด พอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

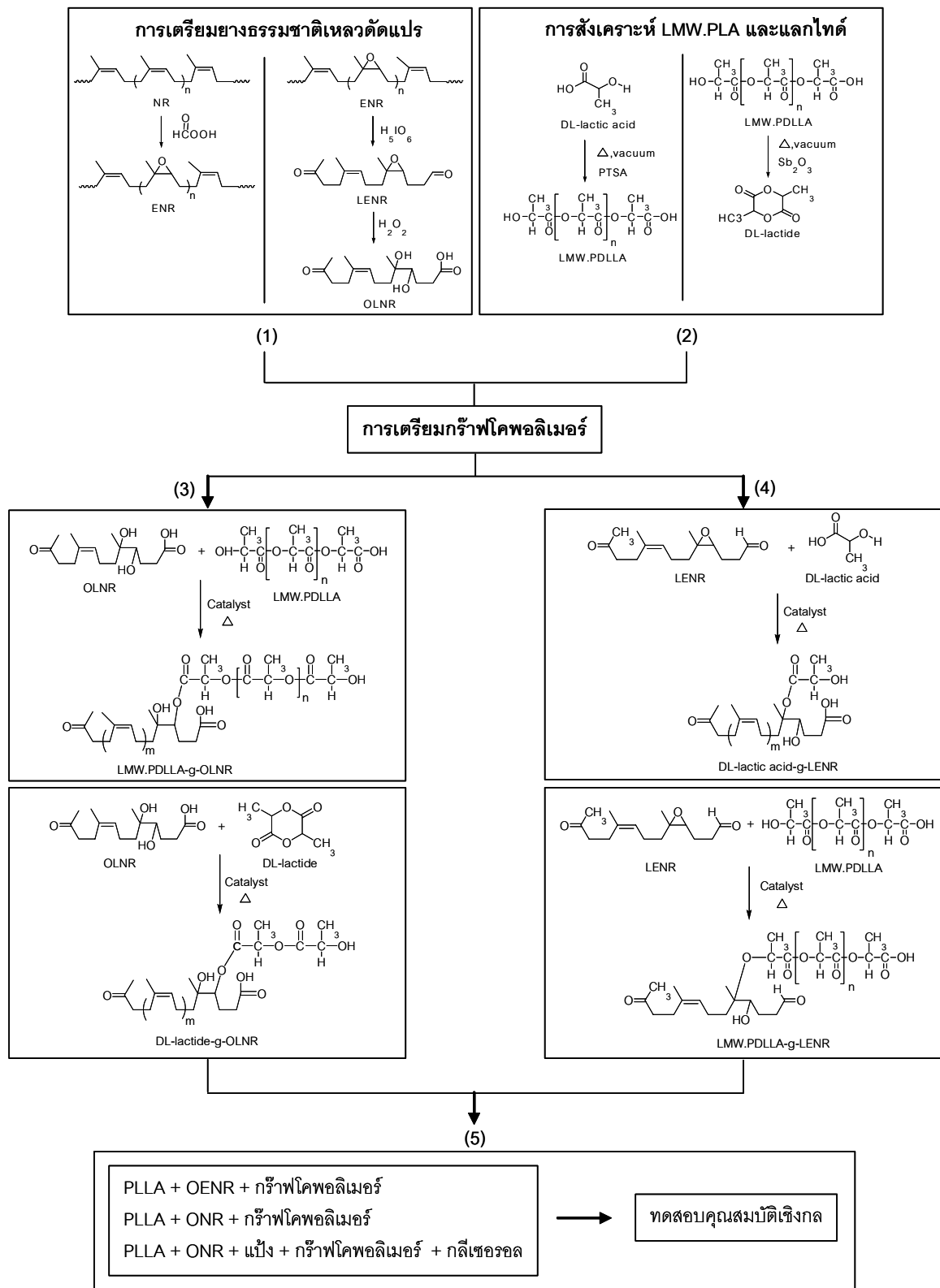
บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวตัดแปรกับพอลิแลกติก แอซิด (PDLLA) โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 5 ขั้นตอน ดังนี้

1. การเตรียมยางธรรมชาติเหลวตัดแปร ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจยางธรรมชาติเหลวตัดแปร 2 ชนิด คือยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR)
2. การเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์
3. ศึกษาปฏิกิริยาการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR กับ LMW.PDLLA และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์
4. ศึกษาปฏิกิริยาการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง LENR กับ LMW.PDLLA และ DL-แลกติก แอซิด
5. ศึกษาการใช้กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เป็นสารช่วยผสมในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) ระหว่าง PLLA/ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) PLLA/ยางธรรมชาติพอลิออล (ONR) และ PLLA/ยางธรรมชาติพอลิออล (ONR)/แป้ง โดยทดสอบคุณสมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึง (Tensile strength) ความยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) และความทนแรงกระแทก (Impact strength) ของชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้

ซึ่งขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้นดังแสดงในรูป 3.1



รูป 3.1 ภาพรวมของงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC), High Ammonia Concentrated Natural Rubber Latex: Thai Rubber Latex Corporation Co.,Ltd
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (เข้มข้น 30%): Analytical reagent grade, Carlo erba reagent and Merck schuchardt OHG
3. กรดฟอร์มิก (เข้มข้น 99%): Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
4. เทอริริก [Poly(ethylene oxide fatty alcohol), hexadecylether, Terric]
: East Asiatic (Thailand) Plublic Company Limidted, Commercial grade
5. กรดเพอร์ไอโอดิก: Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
6. DL-แลกติก แอซิด: ACROS
7. แอนติโมนีไตรออกไซด์: Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
8. พาราโทลูอินซัลโฟนิค แอซิด: Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
9. สเตนเนส ออกโทเทท: SIGMA
10. ดิวเทอรียุคคลอโรฟอร์ม: Analytical reagent grade NMR Spectroscopy, Merck
11. กรดซัลฟิวริก: Analytical reagent grade, J.T. Brecker
12. เติตระไฮโดรฟิวแรน: Analytical reagent grade, J.T. Brecker
13. พอลิแลกติก แอซิด: 4042D grade, Nature work
14. เททิลอะซีเตด: Commercial grade
15. เมทานอล: Commercial grade
16. โทลูอิน: Commercial grade
17. เมริลีนคลอไรด์: Commercial grade
18. แป้งมันสำปะหลัง: Thai Wah Food Products Public Company Limited
19. กลีเซอรอล: Commercial grade

3.2 วัสดุอุปกรณ์

1. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ (Oil bath): IKA LABORTECHNIK รุ่น ETS-D4 FUZZY
2. ขวดก้นกลม
3. Mechanical stirrer
4. ตู้อบ: Memmert
5. อ่างให้ความร้อน: Fisher stirrer
6. อุปกรณ์เครื่องแก้ว

7. ตู้ดูดความชื้น
8. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง: บริษัทไซแอนติฟิก โปรโมชัน; Sartorius
9. เครื่องอัดรีด (Compression): HONG YOW THAI CO., LTD
10. เครื่องวัดความหนืด; Processor viscosity system: PVS1, LAUDA
11. เครื่องบดผสมภายใน (Internal mixer): HAAKE PolyLab System
12. เครื่องตัดเม็ดพลาสติก
13. เครื่องทดสอบเชิงกล (Mechanical Testing Machine) รุ่น (WD-5E)
14. เครื่องวัดความหนาของแผ่นฟิล์ม: TECLOCK CORPORATION
15. เครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง: Lab tech Engineering Co., Ltd. Thailand
16. เครื่องทดสอบความทนแรงกระแทกแบบชาร์ปี
17. Differential Scanning Calorimetry (DSC): METTLER TOLEDO
18. Scanning Electron Microscopy (SEM): SEM: LEO 1455 VP
19. Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR): Perkin Elmer System
20. Nuclear Magnetic Spectroscopy (NMR): Bruker Ultrashield Advance 400

3.3 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวฟอกซีไธซ์ (LENR)

เจือจางน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC) ให้มีความเข้มข้น 30% DRC เพิ่มความเสถียรภาพให้กับน้ำยางโดยเทอริก (4% โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง) บั่นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้อง ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50°C และบั่นกวนอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิคงที่ให้หยดกรดฟอร์มิก (10-25% ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไป หลังจากนั้น 20 นาที จึงทำการเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (10-30% ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไปอย่างช้าๆ ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C บั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา เรียกว่ายางธรรมชาติฟอกซีไธซ์ (ENR) จับตัว ENR บางส่วนในเมทานอล (MeOH) จากนั้นนำ ENR ไปละลายด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (CH_2Cl_2) จับตัวซ้ำในเมทานอล น้ำยางที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C

นำน้ำยางธรรมชาติฟอกซีไธซ์ ที่เตรียมได้จากข้างต้นมาตามปริมาณที่กำหนด เติมกรดเพอร์ไฮไดดิก (10% ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไป พร้อมทำการบั่นกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องตามระยะเวลาที่กำหนด (ตาราง 3.1) น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา เรียกว่ายางธรรมชาติเหลวฟอกซีไธซ์ (LENR) ตกตะกอน LENR บางส่วนในเมทานอลจะได้ยางเหลวตกตะกอนอยู่ที่ก้นภาชนะ ละลายยางเหลวด้วยเมทิลีนคลอไรด์ ตกตะกอนซ้ำในเมทานอล นำยางเหลวที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40°C

ตาราง 3.1 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล

Sample	ENR เริ่มต้น (Epoxide unit (%))	Reaction time (h)
LENR1	5	5
LENR2	5	10
LENR3	25	10

3.4 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNR)

เจือจางน้ำยางธรรมชาติเหลวพอกซิไดซ์ (LENR) ที่เตรียมได้จากข้างต้นให้มีความเข้มข้น 10% DRC ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 65°C พร้อมทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (2 โมลต่อโมลของเนื่อยางแห้ง) ลงไปช้าๆ ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 15 ชั่วโมง (ตาราง 3.2) น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา เรียกว่า ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNR) นำน้ำยางมาตกตะกอนในสารละลายผสมระหว่าง $CH_2Cl_2/MeOH$ จะได้ยางเหลวตกตะกอนอยู่ที่ก้นภาชนะ ละลายยางเหลวด้วยเมธิลีนคลอไรด์ ตกตะกอนซ้ำในเมทานอล นำยางเหลวที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40°C

ตาราง 3.2 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

Sample	LENR เริ่มต้น (Epoxide unit (%))	H_2O_2 (mol/mol of rubber)	Reaction time (h)
OLNR1	6	2	15
OLNR2	5	2	15
OLNR3	25	2	15

3.5 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์พอลิออกไซด์ (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออกไซด์ (ONR)

เจือจางน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC) ให้มีความเข้มข้น 30% DRC เพิ่มความเสถียรภาพให้กับน้ำยางโดยเทอริก (4% โดยน้ำหนักของเนื่อยางแห้ง) บั่นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้อง ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50°C และปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิคงที่ให้หยดกรดฟอร์มิก (10-25% ต่อโมลของเนื่อยางแห้ง) ลงไป หลังจากนั้น 20 นาที จึงทำการเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (10-30% ต่อโมลของเนื่อยางแห้ง) ลงไปอย่างช้าๆ ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C บั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้น้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (ENR) เจือจาง ENR ให้มีความเข้มข้น 10% DRC ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 65°C พร้อมทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (2 โมลต่อโมลของเนื่อยางแห้ง) ลงไปช้าๆ ทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์เป็นเวลาต่างๆ กันตาม

กำหนด โดยเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง พบว่ายางดัดแปรที่ได้ปรากฏหมู่ฟังก์ชันทั้งหมู่ อีพอกไซด์ และหมู่ไฮดรอกซิล จึงเรียกยางที่ได้รับว่ายางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์พอลิออล (OENR) ในขณะที่ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง พบการปรากฏเฉพาะหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลจึงเรียกยางที่ได้รับว่ายางธรรมชาติพอลิออล (ONR) ตามลำดับ

3.6 ปฏิบัติการเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

นำ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ มาทำปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน โดยมีพาราโทลูอินซัลโฟนิก แอซิด (PTSA) (1%โดยน้ำหนักของ DL-แลกติก แอซิด) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120°C ภายใต้ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นลดความดันของระบบลงพร้อมทั้งปรับเพิ่มอุณหภูมิ เป็น 170°C ทำปฏิกิริยาต่อเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาจะเป็นพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เก็บ LMW.PDLLA ที่เตรียมได้ในเคซิเคเตอร์

3.7 ปฏิบัติการเตรียม DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

นำพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เตรียมได้จากขั้นตอนดังกล่าวข้างต้น มาทำปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน โดยมีแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) (1% โดยน้ำหนักของ DL-แลกติก แอซิด) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาภายใต้การลดความดัน ที่อุณหภูมิ 230-240°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ผลึกของ DL-แลกไทด์ (DL-lactide) นำผลึก DL-แลกไทด์มาละลายในเอทิลอะซิเตดที่ร้อนจนกระทั่งละลายหมด จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะได้ DL-แลกไทด์ตกผลึกออกมาใหม่ แยกส่วนของผลึกมาตกผลึกซ้ำด้วยเอทิลอะซิเตดร้อนอย่างน้อย 4 ครั้ง จะได้ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่บริสุทธิ์ ทำผลึกให้แห้งโดยใช้ปั๊มลดความดัน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.8 ปฏิบัติการกราฟโคพอลิเมอร์เซชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

นำ OLNR และ LMW.PDLLA มาละลายในตัวทำละลายโทลูอิน ปั่นกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่กำหนดลงไป (%โดยน้ำหนักของ LMW.PDLLA) ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 10 นาที ปรับเพิ่มอุณหภูมิตามสภาวะเงื่อนไขการทดลอง (ตาราง 3.3) ปฏิบัติการเกิดภายใต้สภาวะไนโตรเจน ทำการสุ่มตัวอย่างในช่วงเวลาที่สนใจ นำสารละลายที่สุ่มตัวอย่างมาตกตะกอนในสารละลายผสมระหว่าง $H_2O/MeOH$ (3/7) เพื่อแยก LMW.PDLLA ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกไป นำตะกอนที่ได้มาละลายในเมทิลีนคลอไรด์ ตกตะกอนซ้ำในสารละลายผสมระหว่าง $H_2O/MeOH$ ละลายตะกอนและตกตะกอนซ้ำอย่างน้อย 6 ครั้ง อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิ 40°C

ตาราง 3.3 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม LMW.PDLLA-g-OLNR

Sample	OLNR		OLNR : LMW.PDLLA	Catalyst		Temp. (°C)
	%OH content	$\overline{M}_v$	mole OH : mole COOH	(% by wt. of LMW.PDLLA)		
				Sn(II)Oct	Sn(II)Oct + PTSA	
1	53	9,200	1:1	0.50	-	70
2	53	9,200	1:1	-	0.50	70
3	53	9,200	1:1	0.75	-	70
4	53	9,200	1:1	0.25	-	70
5	53	9,200	1:1	0.25	-	80
6	53	9,200	1:1	0.25	-	90
7	53	9,200	1:0.5	0.25	-	70
8	26	30,500	1:0.5	0.25	-	70
9	21	14,400	1:0.5	0.25	-	70

3.9 ปฏิกริยารัฟโคพอลิเมอร์เชชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

นำ OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อ โมลของหมู่คาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ เท่ากับ 1:0.75-1 มาละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวเรน ปั่นกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติม Sn(II)Oct 0.005 mol% (โดยโมลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์) ลงไป ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 10 นาที ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 110°C ปฏิกริยาเกิดภายใต้สภาวะไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที นำกรัฟโคพอลิเมอร์มา ตกตะกอนในสารละลายผสมระหว่าง H₂O/MeOH (3/7) เพื่อแยก DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่ไม่ทำ ปฏิกริยาออก นำตะกอนที่ได้มาละลายในเมทิลีนคลอไรด์ ตกตะกอนซ้ำในสารละลายผสมระหว่าง H₂O/MeOH ละลายตะกอนและตกตะกอนซ้ำอย่างน้อย 6 ครั้ง อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิ 40°C

3.10 ปฏิกริยารัฟโคพอลิเมอร์เชชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิไดซ์ (LENR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์

นำ LENR และ LMW.PDLLA อัตราส่วนโดยโมลของหมู่อีพอกไซด์ของ LENR ต่อ โมลของ หมู่ไฮดรอกซิลของ LMW.PDLLA เท่ากับ 1:1 มาละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวเรน ปั่นกวน จนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริก (0.042% โดยโมลของหมู่ อีพอกไซด์) ลงไป ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 10 นาที ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 70°C ปฏิกริยาเกิดภายใต้สภาวะไนโตรเจน

ทำการสุ่มตัวอย่างในชั่วโมงที่สนใจ นำสารละลายที่ทำการสุ่มตัวอย่างมาตกตะกอนในสารละลายผสมระหว่าง $H_2O/MeOH$ (3/7) เพื่อแยก LMW.PDLLA ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก นำตะกอนที่ได้มาละลายในเมทิลีนคลอไรด์ ตกตะกอนซ้ำในสารละลายผสมระหว่าง $H_2O/MeOH$ ละลายตะกอนและตกตะกอนซ้ำอย่างน้อย 6 ครั้ง อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิ $40^\circ C$

สำหรับปฏิกิริยากิริยาฟิโพลีเมอไรเซชันระหว่าง LENR กับ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์จะเตรียมโดยวิธีการเช่นเดียวกับการทำปฏิกิริยาระหว่าง LENR และ LMW.PDLLA โดยใช้อัตราส่วนโมลของหมู่ไฮดรอกซิลของ LENR ต่อโมลหมู่ไฮดรอกซิลของ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ เท่ากับ 1:1

3.11 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด

3.11.1. การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี

โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเหลวดัดแปรถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี โดยเครื่อง Spectrum GX Series ของบริษัท Perkin Elmer โดยละลายสารตัวอย่างในเมทิลีนคลอไรด์ จากนั้นนำไปป้ายลงบน KBr cell ทำการวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น $4000-600\text{ cm}^{-1}$

3.11.2. การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค NMR สเปกโทรสโกปี

ละลายสารตัวอย่างในดิคลอโรไรด์ฟอร์ม (CDCl₃) โดย 1H NMR สเปกตรัม ^{13}C NMR สเปกตรัม HMQC สเปกตรัม และ 1H NMR spin-lattice relaxation time ของสารตัวอย่างจะถูกตรวจสอบโดยเครื่องรุ่น Ultrashield Advance 400 ของบริษัท Bruker

3.11.3. การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้เทคนิค 1H NMR สเปกโทรสโกปี

ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับวงไฮดรอกซิล และสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับ $C=C$ ของพอลิไอโซพรีนยูนิท ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสามารถคำนวณได้จากสมการ (1)

$$\text{ไฮดรอกซิล (\%)} = \left[\frac{A_{2.7}}{A_{2.7} + A_{5.1}} \right] \times 100 \quad \dots (1)$$

เมื่อ $A_{5.1}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับ $C=C$ ของหน่วยไอโซพรีน

$A_{2.7}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล

3.11.4. การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้เทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี

ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับวงอิพอกไซด์ สัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับ $\text{C}=\text{C}$ ของพอลิไอโซพรีนยูนิท สัญญาณที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของ 1° , 2° และ 3° alcohol ตามลำดับ ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล สามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

$$\text{Hydroxyl (\%)} = \frac{A_{3.4} + A_{3.8} + A_{4.0}}{A_{2.7} + A_{5.1} + A_{3.4} + A_{3.8} + A_{4.0}} \times 100 \quad \dots(2)$$

เมื่อ $A_{2.7}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่เอพอกไซด์

$A_{5.1}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับ $\text{C}=\text{C}$ ของหน่วยไอโซพรีน

$A_{3.4}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 1° alcohol

$A_{3.8}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 2° alcohol

$A_{4.0}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 3° alcohol

3.11.5. การวิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์

ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับวงอิพอกไซด์ สัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับ $\text{C}=\text{C}$ ของพอลิไอโซพรีนยูนิท สัญญาณที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของ 1° , 2° และ 3° alcohol ตามลำดับ และสัญญาณที่ตำแหน่ง 4.2 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ Methine protons ($-\text{CH}$) ที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย ($-\text{CHCH}_2\text{OH}$) ของ LMW.PDLLA ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยา (%Conversion) สามารถคำนวณได้จากสมการ (3) และ (4) ตามลำดับ

$$\text{Grafting (\%)} = \frac{A_{4.2}}{A_{4.2} + A_{3.4} + A_{3.8} + A_{4.0} + A_{2.7} + [A_{5.1} - A_{5.1 (\text{LMW.PDLLA})}]} \times 100 \quad \dots(3)$$

เมื่อ $A_{2.7}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่เอพอกไซด์

$A_{5.1}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับ $\text{C}=\text{C}$ ของหน่วยไอโซพรีน

A_{3.4} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 1° alcohol

A_{3.8} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 2° alcohol

A_{4.0} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 3° alcohol

A_{4.2} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของหมู่ -CH ที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (-CHCH₂OH) ของ LMW.PDLLA

A_{5.1(LMW.PDLLA)} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของหมู่ -CH ในสายโซ่หลักของ LMW.PDLLA เริ่มต้น

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Grafting (\%)} \times 100}{\text{Hydroxyl}_{\text{เริ่มต้น}} (\%)} \quad \text{.....(4)}$$

3.11.6. การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (Viscosity average molecular weight; $\bar{M}_v$) ของยางธรรมชาติเหลวตัดแปรร

ค่า Intrinsic viscosity $[\eta]$ ของยางธรรมชาติเหลวตัดแปรร หาได้โดยการเตรียมสารละลายตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 0.1-0.2 g/dl ในตัวทำละลายทุติยภูมิ จากนั้นกรองสารละลายตัวอย่างเจือจางผ่าน Sintered glass funnel (0.16-0.40 μm) วัดความหนืดของสารละลายตัวอย่างเจือจาง 5 ความเข้มข้น ที่อุณหภูมิ 30°C ด้วยเครื่องวัดความหนืด (Processor viscosity system; PVS1, LAUDA) ขนาด Capillary 0.53 mm (ชนิด Type 531 01/0a) จากนั้นคำนวณ $\bar{M}_v$ โดย Mark-Hauwink-Sakurada equation ในสมการ (5)

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \quad \text{.....(5)}$$

เมื่อ $K = 3.46 \times 10^{-5} \text{ dl/g}$ และ $a = 0.863$ ที่ 30°C [35]

3.12 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องบดผสมภายใน

พอลิเมอร์ผสมในงานวิจัยนี้เป็นการผสมร่วมกันระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติตัดแปรร โดยมีกราฟโคพอลิเมอร์เป็นสารเชื่อมประสาน มีจุดมุ่งหมายเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับ PLLA บริสุทธิ์ และลดปริมาณการใช้ PLLA ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ โดยยางธรรมชาติตัดแปรรที่สนใจมี 2 ชนิดคือ ยางธรรมชาติอิพอกซีไดรซ์พอลิเออร์ (OENR) ซึ่งเป็นยางที่มีทั้งหมู่ไอพอกไซด์ และหมู่ไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลพอลิไอโซพรีน และยางธรรมชาติพอลิเออร์ (ONR) ซึ่งจะมีเฉพาะหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุล และกราฟโคพอลิเมอร์ที่สนใจศึกษาได้แก่กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิแลกติก แอซิด

น้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอสเตอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR) และ DL-แลกติก แอซิดมอนอเมอร์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอสเตอร์ (DL-lactide-g-OLNR) นอกจากนี้ยังสนใจศึกษาผลของการเติมแป้งที่มีการผสมร่วมกับกลีเซอรอลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และยางธรรมชาติดัดแปร สูตรในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมสำหรับทดสอบคุณสมบัติเชิงกลดังแสดงในตาราง 3.4

พอลิเมอร์ผสมดังที่กล่าวไปเบื้องต้นเตรียมโดยนำส่วนผสมทุกอย่างตามสูตรที่กำหนดเติมลงไปในห้องผสมของเครื่องบดผสมภายใน โดยใช้อุณหภูมิในห้องผสมที่ 165°C ความเร็วรอบของโรเตอร์ในการผสมเท่ากับ 100 rpm ผสมสารทั้งหมดให้เข้ากันเป็นเวลา 15 นาที นำพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ซึ่งมีลักษณะเป็นก้อนออกจากห้องผสม ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงนำไปเข้าเครื่องตัดเม็ดก็จะได้เม็ดพลาสติกที่พร้อมที่จะนำไปขึ้นรูปเพื่อทดสอบคุณสมบัติเชิงกลต่อไป

ตาราง 3.4 สูตรการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยเครื่องบดผสมภายใน

Sample	PLLA (%)	OENR ¹ (%)	ONR ² (%)	LMW.PDLLA-g-OLNR (wt%)	DL-lactide-g-OLNR (wt%)	Starch (wt%)	Glycerol (wt%)
1	70	30	-	-	-	-	-
2	70	30	-	2	-	-	-
3	70	30	-	4	-	-	-
4	70	30	-	-	2	-	-
5	70	-	30	2	-	-	-
6	50	-	50	2	-	-	-
7	30	-	70	2	-	-	-
8	50	-	50	2	-	20	20
9	50	-	50	2	-	40	20

หมายเหตุ: ¹ = ยางดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 10%, ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ 50%

² = ยางดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 70%

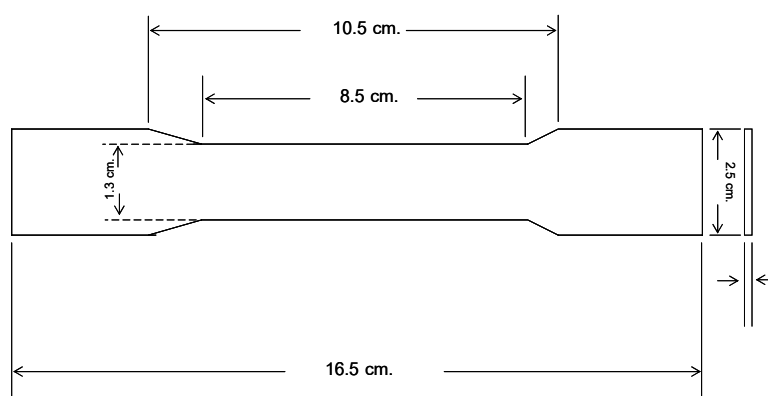
3.13 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเทคนิคการอัดขึ้นรูป

นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากข้อ 3.12 มาขึ้นรูปเพื่อเตรียมเป็นชิ้นงานสำหรับนำไปทดสอบ โดยขึ้นงานสำหรับการทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึงจะเตรียมเป็นแผ่นพลาสติกบาง ขนาดกว้าง x ยาว x หนา เท่ากับ 16 cm x 16 cm x 1 mm ด้วยเครื่องอัดร้อน ที่อุณหภูมิ 180°C โดยใช้เวลาในการอุ่นเม็ดพอลิเมอร์ผสมประมาณ 5 นาที จากนั้นจึงทำการกดอัดด้วยความดัน 2,100 psi เป็นเวลา

5 นาที และสำหรับการทดสอบคุณสมบัติความทนแรงกระแทกจะเตรียมชิ้นงานโดยใช้แม่แบบที่ให้ขึ้นทดสอบโดยตรงไม่ต้องผ่านการนำไปตัด ซึ่งแต่ละชิ้นทดสอบมีขนาดกว้าง x ยาว x หนา เท่ากับ 10 mm x 50 mm x 5 mm

3.14 การทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึง (Tensile Properties)

นำแผ่นพลาสติกที่เตรียมได้ มาตัดเป็นชิ้นงานสำหรับทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึง โดยเตรียมชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D638 (รูป 3.2) ทดสอบค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) และค่าความยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ของ 6 ตัวอย่างชิ้นงาน ด้วยอัตราเร็วในการดึง 50 mm/min ด้วย Load cell 5 kN โดยใช้เครื่องทดสอบเชิงกล (Mechanical Testing Machine) รุ่น WD-5E



รูป 3.2 ชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D638 [36]

3.15 การทดสอบความทนแรงกระแทก (Impact strength)

ทดสอบคุณสมบัติความทนแรงกระแทกแบบชาร์ปี ของ 6 ตัวอย่างชิ้นงาน ที่เตรียมโดยเครื่องอัดร้อนขนาดกว้าง x ยาว x หนา เท่ากับ 10 mm x 50 mm x 5 mm โดยใช้ลูกตุ้มขนาด 4 จูล ในการทดสอบ

3.16 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

นำชิ้นงานทดสอบหลังจากการทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึงด้านที่เกิดการขาดมาติดบน stub เพื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน ถ่ายภาพพื้นผิวที่กำลังขยาย 200 และ 500 เท่า เพื่อดูลักษณะการขาดของชิ้นงาน และการกระจายตัวของอนุภาค โดยใช้เครื่อง SEM: LEO 1455 VP

3.17 การตรวจสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

ซึ่งสารตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ในถ้วยอะลูมิเนียม (Aluminium pan) ทำการปิดผนึก และตรวจสอบคุณสมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง METTLER TOLEDO ในช่วงอุณหภูมิ -100°C ถึง 200°C ด้วยอัตราเร็ว $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNR)

ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNR) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาใน 3 ขั้นตอนคือ ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล และปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเมื่อนำยางธรรมชาติ (NR latex) มาทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเพอร์ฟอริกที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะเกิดการเปลี่ยนพันธะคู่บางส่วนของไอโซพรีน ยูนิท เป็นหมู่อีพอกไซด์ เรียก ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้กรดเพอร์ฟอริก 10% และ 25% โดยโมลของเนื้อยางแห้ง และปรับเปลี่ยนปริมาณไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็น 10% และ 30% โดยโมลของเนื้อยางแห้ง พบว่า ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ของ ENR ที่เตรียมได้ มีปริมาณ 5% และ 25% ตามลำดับ จากนั้นจึงนำ ENR มาลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเพอร์ไอโอดิกที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาดังแต่ 5 ชั่วโมง จนถึง 10 ชั่วโมง ซึ่งนอกจากน้ำหนักโมเลกุลจะมีค่าลดลง ยังปรากฏหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายซึ่งเกิดจากการแตกหักของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ทั้งยังคงตรวจพบหมู่อีพอกไซด์ภายในสายโซ่โมเลกุลซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกับ ENR เริ่มต้น โดยผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล เรียกว่า ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (LENR) [37] น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ($\bar{M}_v$) และปริมาณหมู่อีพอกไซด์ของ LENR ที่เตรียมได้ แสดงดังตาราง 4.1

จากนั้นเป็นการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนหมู่อีพอกไซด์ของ LENR ให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิล โดยการทำปฏิกิริยาของ LENR ในสภาวะน้ำยางร่วมกับ H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง พบว่า OLNR ที่เตรียมจาก LENR ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์เริ่มต้นประมาณ 5-6% จะให้หมู่ไฮดรอกซิลเกิดขึ้นประมาณ 21-26% และ LENR ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์เริ่มต้นประมาณ 25% จะให้หมู่ไฮดรอกซิลประมาณ 53% (ตาราง 4.2) ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นมีค่ามากกว่าหมู่ไฮดรอกซิลที่คาดการณ์ไว้จากเฉพาะการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก H_2O_2 ที่ใช้ นอกจากจะทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์ช่วยในการเปิดวงอีพอกไซด์แล้ว ยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารลดน้ำหนักโมเลกุลได้อีกด้วย ส่งผลให้เมื่อใช้ H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์จะได้ OLNR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 2° และ 3° alcohol ที่เกิดจากการเปิดวงของอีพอกไซด์อยู่บนสายโซ่โมเลกุล และพบการปรากฏหมู่ฟังก์ชันชนิด 1° alcohol ที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ที่เกิดจากการขาดของสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้น [38]

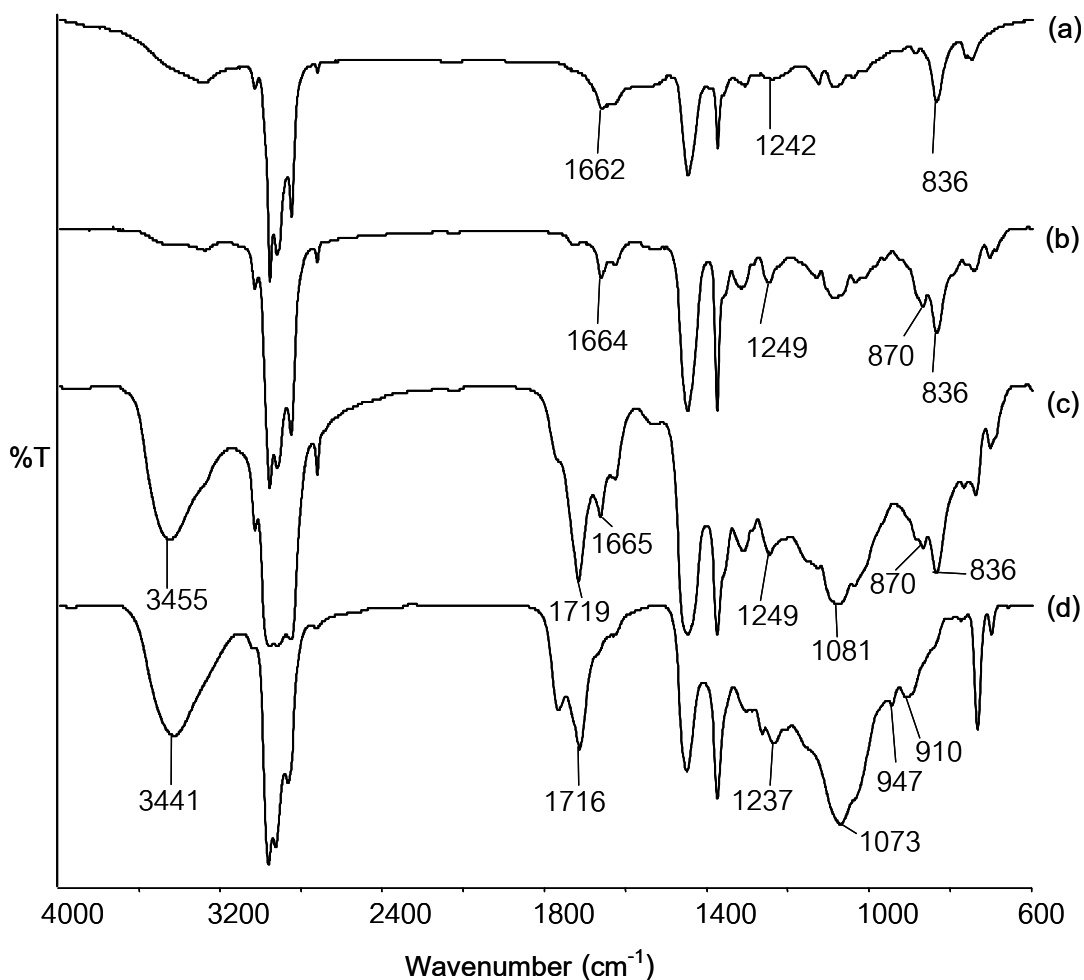
ตาราง 4.1 ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (%) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ($\bar{M}_v$) ของ LENR ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล

Sample	ENR เริ่มต้น (Epoxide unit (%))	Reaction time (h)	Epoxide unit (%)	$\bar{M}_v$ (g/mol)
LENR1-6	5	5	6	30,500
LENR2-5	5	10	5	14,400
LENR3-25	25	10	25	9,200

ตาราง 4.2 ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (%) ของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) ที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (LENR) ที่มีเปอร์เซ็นต์หมู่อีพอกไซด์ต่างกัน

Sample	LENR เริ่มต้น (Epoxide unit (%))	Hydroxyl unit (%)
OLNR1-26	6	26
OLNR2-21	5	21
OLNR3-53	25	53

รูป 4.1 แสดง IR สเปกตรัมของ NR, ENR, LENR และ OLNR โดย IR สเปกตรัมของ ENR (รูป 4.1 (b)) ปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} และ 1249 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ Asymmetric stretching และ Symmetric stretching ของวงอีพอกไซด์ ตามลำดับ และเมื่อทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลพบว่า IR สเปกตรัมของ LENR (รูป 4.1 (c)) ยังคงปรากฏสัญญาณที่ 870 cm^{-1} (Asymmetric stretching ของวงอีพอกไซด์) และ 1249 cm^{-1} (Symmetric stretching ของวงอีพอกไซด์) ซึ่งเป็นสัญญาณการสั่นในโครงสร้างของหมู่อีพอกไซด์เช่นเดียวกับ ENR เริ่มต้น (รูป 4.1 (b)) นอกจากนี้ยังตรวจพบการเพิ่มขึ้นของสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ 1719 cm^{-1} (C=O stretching ของอัลดีไฮด์และคีโตน) ซึ่งแสดงถึงการเกิดขึ้นของหมู่คาร์บอนิล และสัญญาณในช่วง $3325\text{--}3455\text{ cm}^{-1}$ (O-H stretching) ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิล



รูป 4.1 IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอทิลีน (OLNR)

เมื่อนำ LENR มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย H_2O_2 เปลี่ยนเป็น OLNR พบว่า IR สเปกตรัม (รูป 4.1 (d)) ปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 1716 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ C=O stretching ของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก โดยเป็นการเปลี่ยนตำแหน่งสัญญาณจากสัญญาณที่ตำแหน่ง 1719 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ C=O stretching ของอัลดีไฮด์และคีโตน นอกจากนี้ยังปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง 3441 cm^{-1} (O-H stretching) ซึ่งเป็นสัญญาณการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล และพบการหายไปของสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่อีพอกไซด์ ผลการวิเคราะห์สัญญาณตำแหน่งอื่นด้วย FT-IR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 4.3

ตาราง 4.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปีของ NR, ENR, LENR และ OLN

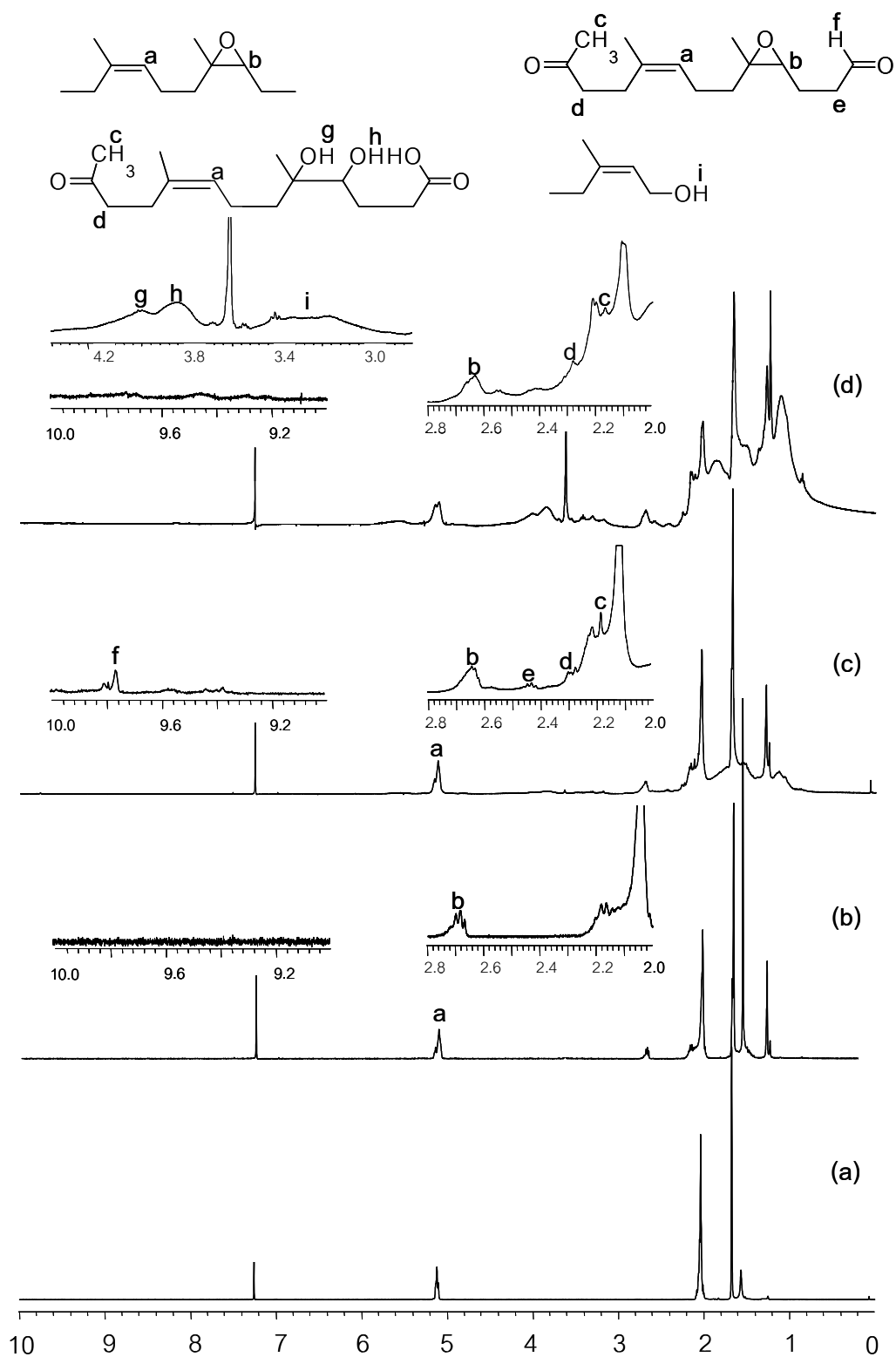
Functional groups	Wavenumber (cm ⁻¹)			
	NR	ENR	LENR	OLNR
O-H stretching	-	-	3455	3441
=C-H stretching	3035	3035	3034	3045
C-H stretching				
CH ₃	2961	2962	2963	2968
CH ₂	2929,2854	2926,2855	2929,2857	2933,2872
C=O stretching	-	-	1719	1716
C=C stretching	1665	1664	1666	1665
C-H bending				
CH ₃	1376	1376	1377	1377
CH ₂	1449	1449	1450	1452
C-H wagging	736	737	749	736
				
Symmetric stretching	-	1249	1249	-
Asymmetric stretching	-	870	870	-

รูป 4.2 แสดง ¹H NMR สเปกตรัมของ NR, ENR, LENR และ OLN โดย ¹H NMR สเปกตรัมของ LENR (รูป 4.2 (c)) ยังคงยืนยันการปรากฏสัญญาณของโปรตอนในตำแหน่งที่ติดกับวงอีพอกไซด์ที่ตำแหน่ง 2.7 ppm และสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับพันธะคู่ในหน่วยไอโซพรีนที่ตำแหน่ง 5.1 ppm นอกจากนี้ยังตรวจพบสัญญาณเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง 2.1, 2.2-2.5 และ 9.8 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลของ CH₃-C=O, -CH₂-C=O และ H-C=O ตามลำดับ

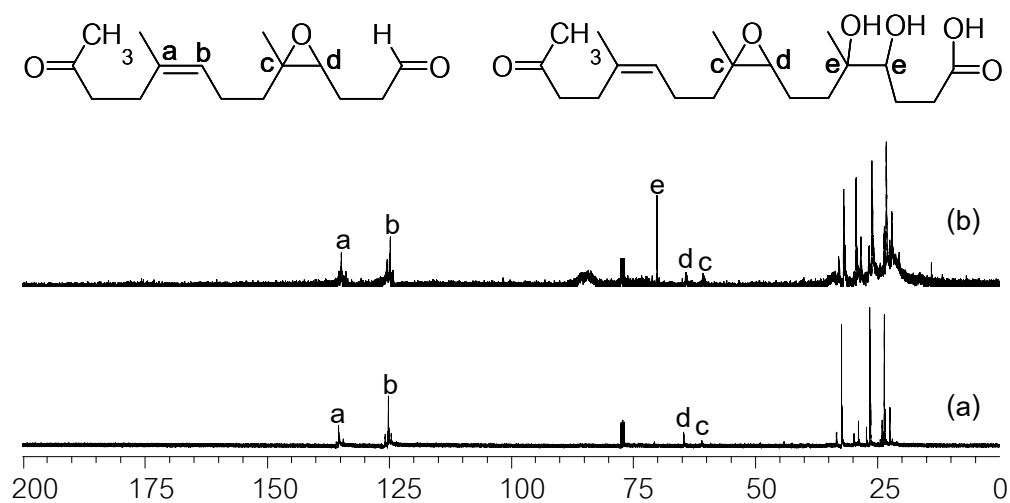
¹H NMR สเปกตรัมของ LENR และ OLN (รูป 4.2 (c) และ (d)) พบการปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.6 ppm ซึ่งเบี่ยงเบนไปจากตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของโปรตอนที่ติดกับวงอีพอกไซด์ และจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Phinyocheep, P., et al. [37] กล่าวว่าสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.6 ppm แสดงความสัมพันธ์ของ ¹³C NMR ที่ 2 ตำแหน่ง คือสัญญาณที่ตำแหน่ง 64.5 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับวงอีพอกไซด์ และสัญญาณที่ตำแหน่ง 36.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่กรดคาร์บอกซิลิก และเมื่อพิจารณา ¹³C NMR สเปกตรัมของ LENR และ OLN ใน

รูป 4.3 พบสัญญาณที่ชัดเจนของคาร์บอนที่ติดกับวงอิพอกไซด์ที่ตำแหน่ง 64.5 ppm โดย OLNR สเปกตรัม (รูป 4.3 (b)) พบสัญญาณเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง 36.7 ppm จึงอาจกล่าวได้ว่าการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในงานวิจัยนี้ OLNR ที่ได้รับยังคงมีหมู่เอพอกไซด์เหลืออยู่บนสายโซ่โมเลกุล และหมู่อัลดีไฮด์ที่ตำแหน่งปลายสายโซ่สามารถถูกออกซิไดซ์ไปเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิกได้

รูป 4.3 (b) แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัมของ OLNR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลประมาณ 53% ซึ่งจะสังเกตเห็นสัญญาณใหม่ของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 70.5 ppm จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Phinyocheep, P., et al. [37] ที่ได้ศึกษาชนิดของหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดบนโครงสร้างของ OLNR โดยใช้เทคนิค HMQC พบว่าสัญญาณ ^{13}C NMR ที่ตำแหน่ง 70.1 ppm สัมพันธ์กับสัญญาณ ^1H NMR ที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 1° , 2° และ 3° alcohol จึงอาจกล่าวได้ว่าสัญญาณที่ตำแหน่ง 70.5 ppm ของ OLNR ที่เตรียมได้ในการทดลองครั้งนี้เป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 1° , 2° และ 3° alcohol นอกจากนั้น ^{13}C NMR ของ OLNR ที่เตรียมได้ในการทดลองครั้งนี้ยังพบสัญญาณที่ตำแหน่ง 65.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ 3° คาร์บอนที่ติดกับวงอิพอกไซด์ ดังนั้นจาก ^1H NMR และ ^{13}C NMR อาจกล่าวได้ว่าการใช้ H_2O_2 ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับ LENR3-25 จะให้ยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 2° และ 3° alcohol บนโครงสร้าง และให้ 1° alcohol ที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ ทั้ง OLNR3-53 ที่ได้รับยังคงมีหมู่เอพอกไซด์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเหลืออยู่ในสายโซ่โมเลกุล นอกจากนี้ยังปรากฏสัญญาณเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 1° , 2° และ 3° alcohol ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์สัญญาณตำแหน่งอื่นด้วย ^1H NMR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 4.4



รูป 4.2 ^1H NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติเลวพอลิออล (OLNR)



รูป 4.3 ^{13}C NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LLENR) และ (b) ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอทิลีน (OLNR)

ตาราง 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปีของ NR, ENR, LLENR และ OLNR

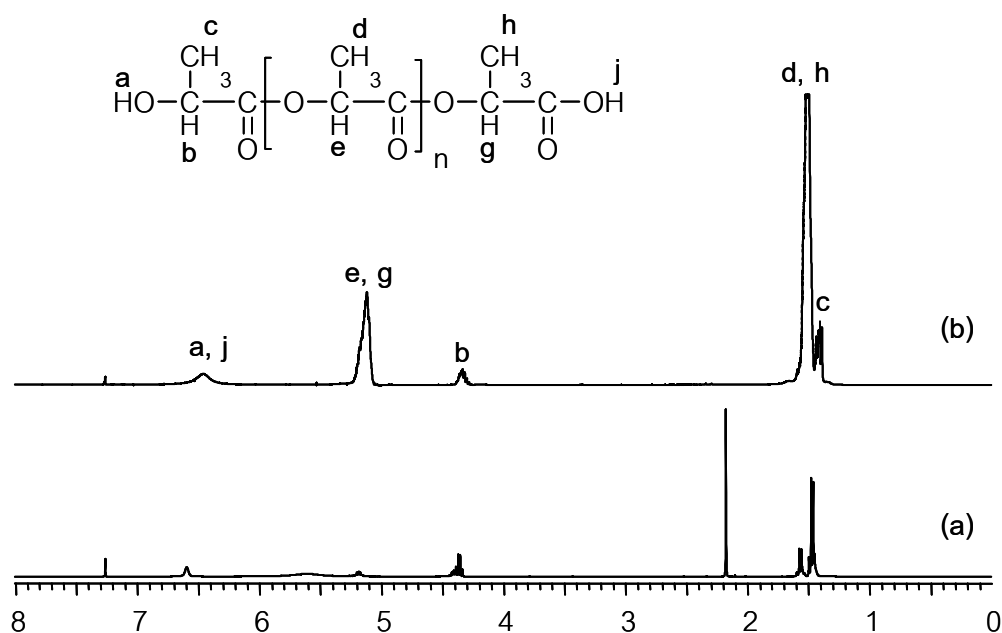
Proton resonance	Chemical shift (ppm)			
	NR	ENR	LLENR	OLNR
	2.1	2.1	2.1	2.1
	1.7	1.7	1.7	1.7
	5.1	5.1	5.1	5.1
	-	2.7	2.7	2.6
	-	-	-	3.4
	-	-	-	3.8
	-	-	-	4.0

ตาราง 4.4 (ต่อ)

Proton resonance	Chemical shift (ppm)			
	NR	ENR	LENR	OLNR
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-$	-	-	2.1	2.1
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-$	-	-	2.5	2.5
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-$	-	-	9.8	-
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-$	-	-	2.3	-

4.2 การเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์มอนอเมอร์

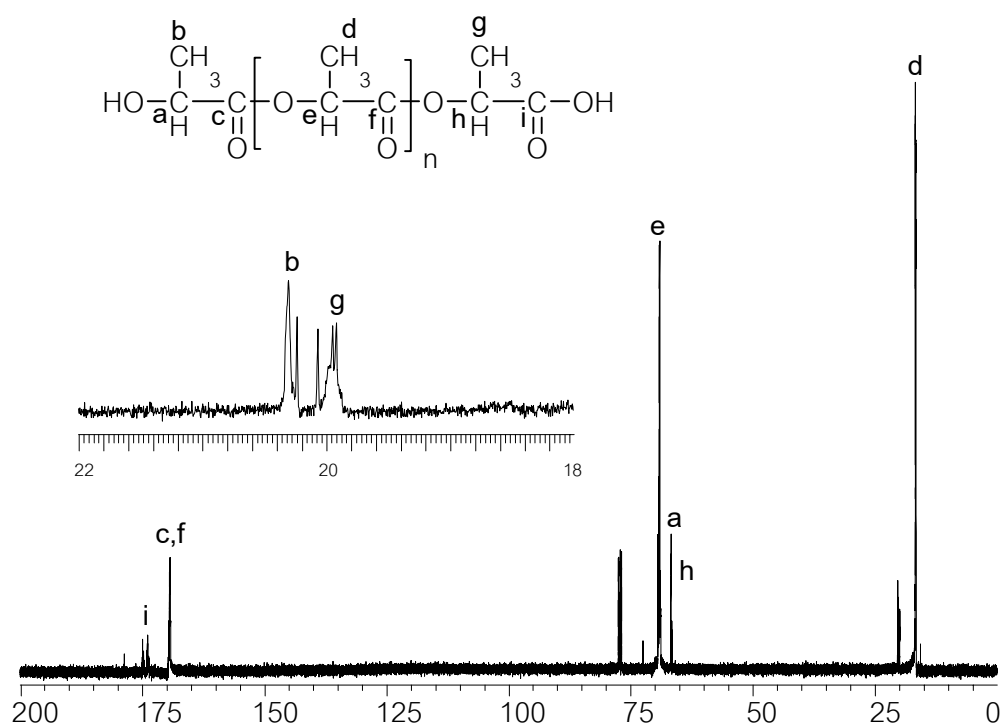
พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ของ DL-แลกติก แอซิด โดยมีพาราโทลูอินซัลโฟนิค แอซิด (PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ^1H NMR สเปกตรัม (รูป 4.4 (b)) ยืนยันการเกิด LMW.PDLLA โดยสัญญาณโปรตอนตำแหน่ง d, h และ c เป็นสัญญาณของ Methyl protons ($-\text{CH}_3$) ในสายโซ่หลัก Methyl protons ที่อยู่ใกล้กับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย ($-\text{CHCH}_3\text{COOH}$) และ Methyl protons ที่อยู่ใกล้กับหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย ($-\text{CHCH}_3\text{OH}$) ตามลำดับ และสัญญาณโปรตอนตำแหน่ง e, g และ b เป็นสัญญาณของ Methine protons ($-\text{CH}-$) ในสายโซ่หลัก Methine protons ที่ติดกับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย ($-\text{CHCH}_3\text{COOH}$) และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย ($-\text{CHCH}_3\text{OH}$) ตามลำดับ ในขณะที่สัญญาณโปรตอนตำแหน่ง a และ j ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและหมู่กรดคาร์บอกซิลิกนั้น พบว่าตำแหน่งของสัญญาณเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกัน โดยปรากฏสัญญาณที่มีลักษณะเป็นพีคกว้างในช่วง 6.3-6.6 ppm (การเกิดพันธะไฮโดรเจนทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งสูงขึ้น) อย่างไรก็ตามการระบุสัญญาณโปรตอนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและหมู่กรดคาร์บอกซิลิก ด้วยเทคนิค ^1H NMR นั้น ยังไม่อาจจะระบุตำแหน่งสัญญาณที่แน่นอนได้ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ ส่งผลทำให้ตำแหน่งของสัญญาณเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารขณะที่ทำการวิเคราะห์โดยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี (โดยหากสารที่ทำการวิเคราะห์มีความเข้มข้นมาก การเกิดพันธะไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น ตำแหน่งของสัญญาณอาจปรากฏที่ตำแหน่งสูงขึ้น)



รูป 4.4 ^1H NMR สเปกตรัมของ (a) DL-แลกติก แอซิด และ (b) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

ยืนยันการเกิด LMW.PDLLA โดยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 66.8 ppm และคาร์บอนของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่ง 173.9 ppm (รูป 4.5) การวิเคราะห์สัญญาณตำแหน่งอื่นๆ ของ LMW.PDLLA โดยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 4.5 LMW.PDLLA ที่เตรียมได้ เมื่อทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิคการวิเคราะห์ที่หมู่ปลาย (End group analysis) จาก ^1H NMR สเปกตรัม พบว่ามีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ($\bar{M}_n$) = 534 g/mol (การคำนวณแสดงในภาคผนวก ก)

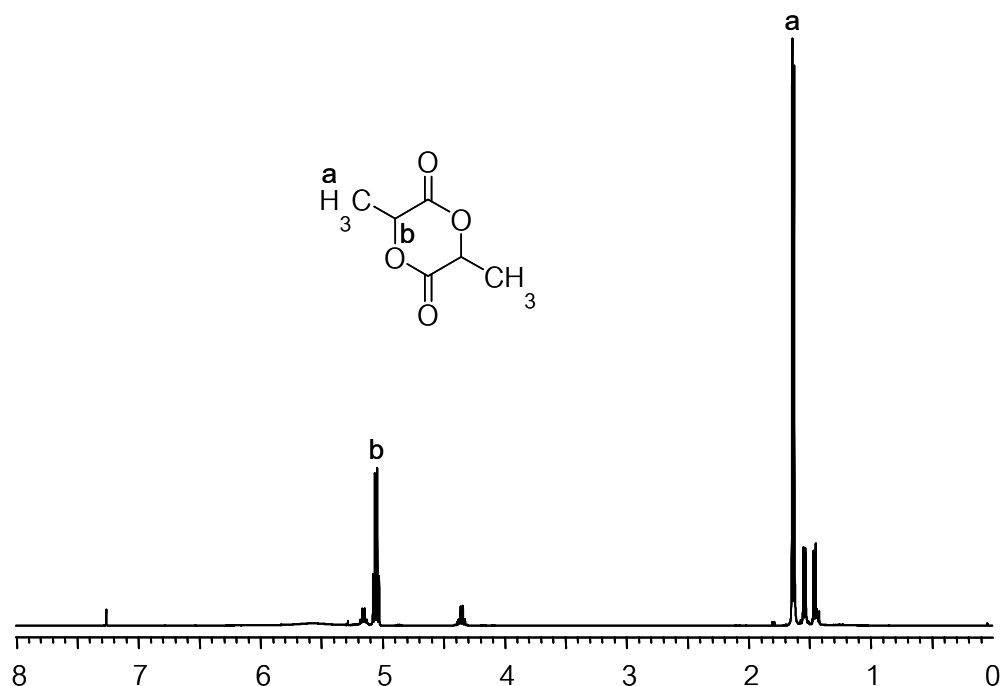
เมื่อนำ LMW.PDLLA มาทำปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน โดยมีแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์เกิดขึ้น ^1H NMR สเปกตรัม (รูป 4.6) ยืนยันการเกิด DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ โดยตำแหน่ง a และ b เป็นสัญญาณของ Methine protons ($-\text{CH}-$) และ Methyl protons ($-\text{CH}_3$) ตามลำดับ



รูป 4.5 ^{13}C NMR สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

ตาราง 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี ของ LMW.PDLLA

Carbon resonance	Chemical shift (ppm)	
	Calculated	Observed
a	67.1	66.8
b	20.1	20.1
c	169.6	169.6
d	16.7	16.8
e	69.0	69.1
f	169.3	169.3
g	20.1	20.0
h	68.5	68.9
i	173.5	173.9

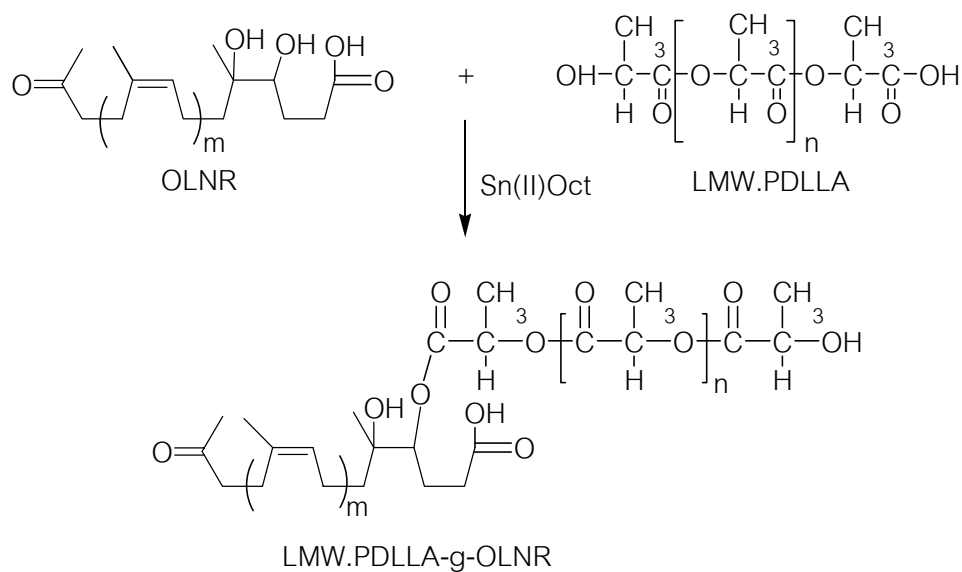


รูป 4.6 ^1H NMR สเปกตรัมของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

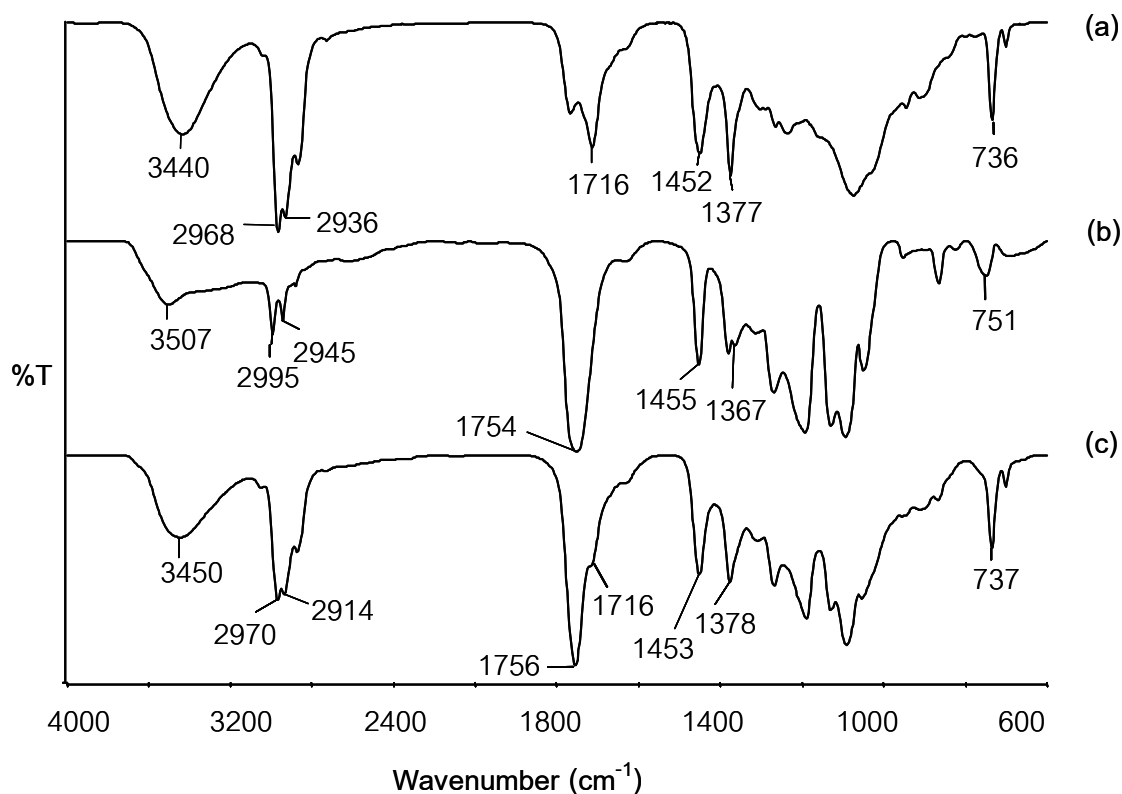
4.3 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจากการทำปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR กับหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA ตามอุณหภูมิและเวลาที่กำหนด เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการกำจัด LMW.PDLLA ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกด้วยสารละลายผสมระหว่าง $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ และ CH_2Cl_2 (ผลการทดสอบการละลายของ OLNR และ LMW.PDLLA ในตัวทำละลายต่างๆ ดังแสดงในภาคผนวก ข ตาราง ข-1 และ ข-2 ตามลำดับ) รูป 4.7 แสดงการคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง OLNR และ LMW.PDLLA

รูป 4.8 แสดง IR สเปกตรัมของสารตั้งต้น OLNR และ LMW.PDLLA และสารผลิตภัณฑ์พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR) โดยสเปกตรัมของ LMW.PDLLA-g-OLNR (รูป 4.8 (c)) พบการปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงทั้งในส่วนของ OLNR และ LMW.PDLLA แต่อย่างไรก็ตาม FT-IR สเปกตรัมของกราฟโคพอลิเมอร์ที่ได้ไม่อาจระบุหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่น่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR และหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA คือหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์เช่นเดียวกับหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ของโครงสร้างของ LMW.PDLLA การวิเคราะห์สัญญาณตำแหน่งอื่นๆ โดยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 4.6



รูป 4.7 การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

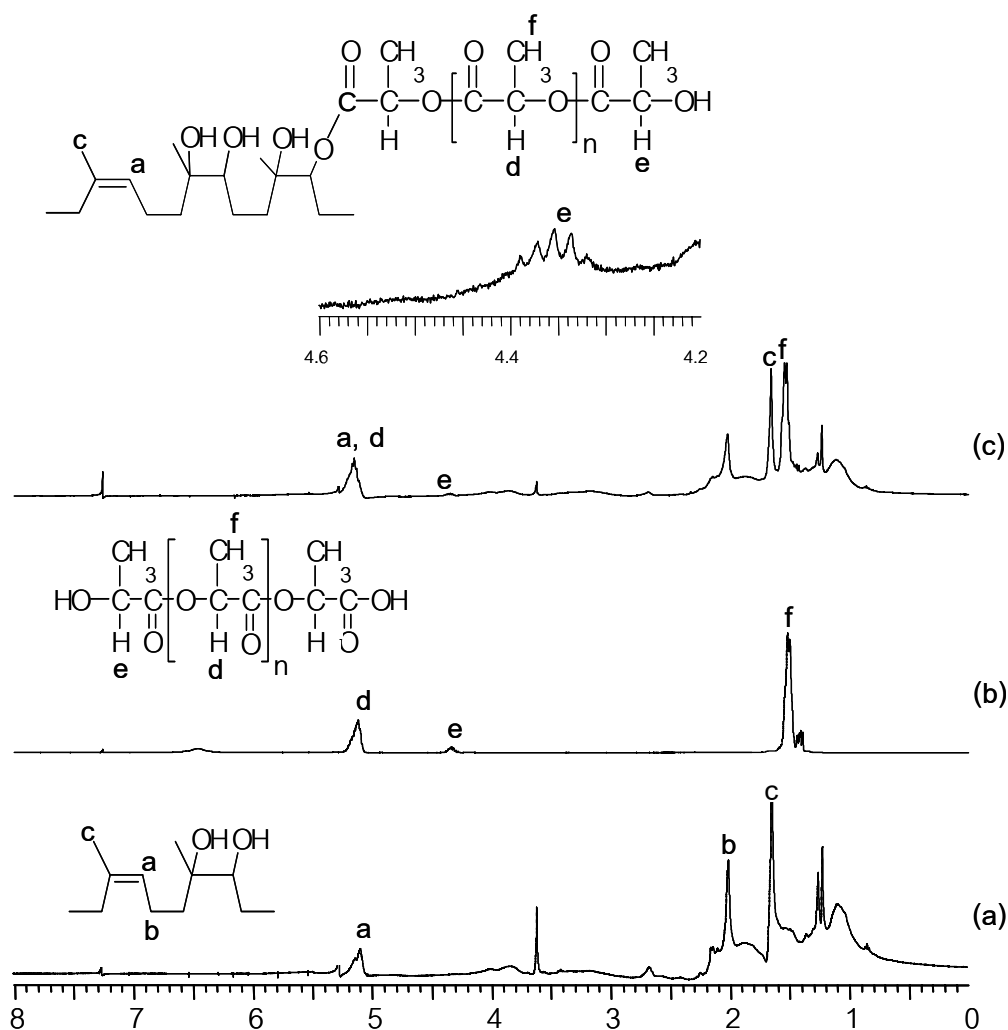


รูป 4.8 IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) (b) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR)

รูป 4.9 แสดง ^1H NMR สเปกตรัมของ OLNr, LMW.PDLLA และ LMW.PDLLA-g-OLNr โดย LMW.PDLLA-g-OLNr (รูป 4.9 (c)) พบการปรากฏสัญญาณทั้งในส่วนของ OLNr และ LMW.PDLLA และเมื่อวิเคราะห์สัญญาณในตำแหน่งที่ซ้อนทับกัน คือตำแหน่งที่ 5.1 ppm ของ LMW.PDLLA-g-OLNr โดยใช้ HMQC พบว่าที่ตำแหน่ง 5.1 ppm แสดงความสัมพันธ์กับสัญญาณ ^{13}C NMR ที่ 2 ตำแหน่ง คือที่ตำแหน่ง 125.2 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับพันธะคู่ของหน่วยไอโซพรีนของ OLNr และที่ตำแหน่ง 69.1 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณคาร์บอนที่แสดงความสัมพันธ์กับ Methine protons ในสายโซ่หลักของ LMW.PDLLA (ภาคผนวก ค รูป ค-1)

ตาราง 4.6 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ของ OLNr, LMW.PDLLA และ LMW.PDLLA-g-OLNr

Functional groups	Wavenumber (cm^{-1})		
	OLNr	LMW.PDLLA	LMW.PDLLA-g-OLNr
O-H stretching	3440 (Hydroxyl)	3507 (Hydroxyl, Carboxylic)	3450 (Hydroxyl)
=C-H stretching	3044	-	3053
C-H stretching			
CH ₃	2968	2995	2970
CH ₂	2933, 2872	-	2940, 2857
CH	-	2945, 2883	2940, 2857
CH ₂	2933, 2872		
CH		2945, 2883	2940, 2857
C=O stretching	1716 (Carboxylic)	1754 (Ester)	1756, 1716 (Ester, Carboxylic)
C-C stretching	1625	1625	1625
C-H bending			
CH ₃	1377	1367	1378
CH ₂	1452	-	1453
CH	-	1455	1453
C-H wagging	736	751	737

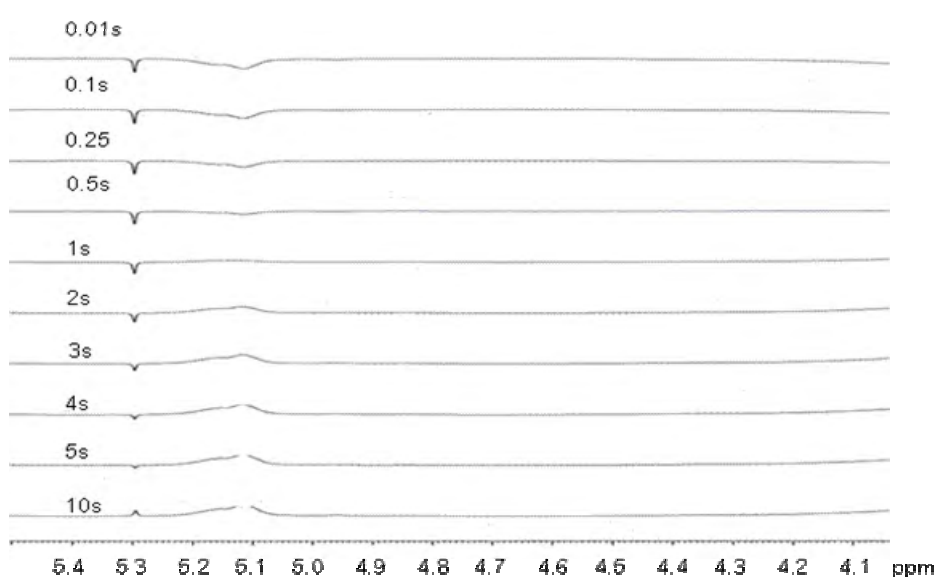


รูป 4.9 ^1H NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) (b) พอลิแลคติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลคติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (LMW.PDLLA-g-OLNR)

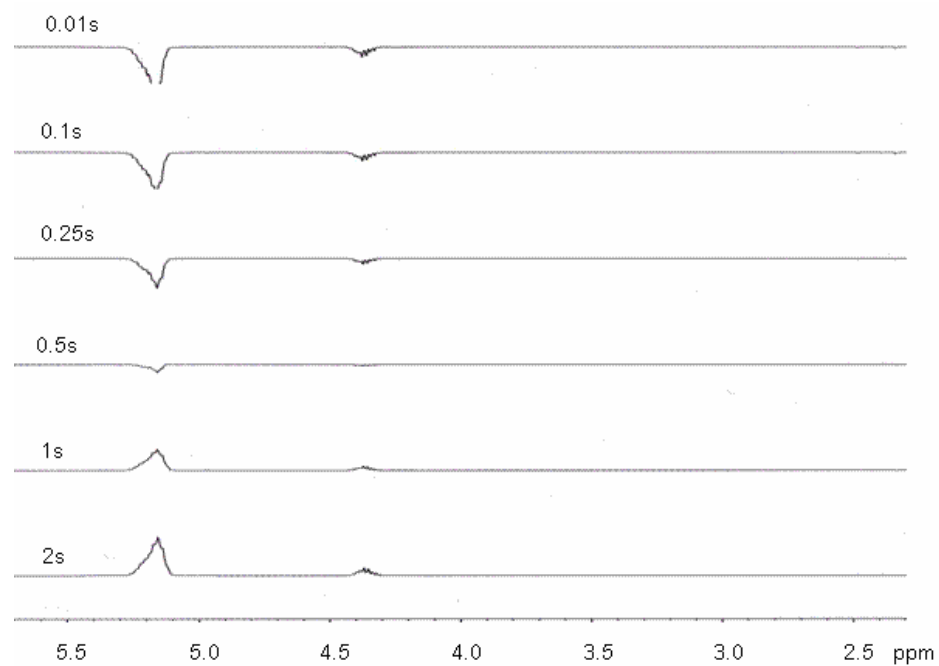
จากผลการวิเคราะห์ทั้ง FT-IR สเปกโทรสโกปี และ ^1H NMR สเปกโทรสโกปี ไม่อาจกล่าวได้ว่า LMW.PDLLA สามารถกราฟลงบนโครงสร้างของ OLNR ได้ หรือเป็นเพียงการผสมรวมกันของ LMW.PDLLA กับ OLNR เท่านั้น จึงทำการยืนยันการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์โดยเทคนิค ^1H -NMR spin-lattice relaxation time ของสารตั้งต้น OLNR และ LMW.PDLLA และสารผลิตภัณฑ์ LMW.PDLLA-g-OLNR ซึ่งเทคนิค ^1H NMR spin-lattice relaxation time จะเป็นการวัดค่า spin-lattice relaxation time (T_1) หรือค่าความสามารถในการถ่ายเทพลังงานให้กับโครงร่างผลึกของสารนั้นๆ ณ ตำแหน่งสัญญาณที่กำหนด โดยสารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่จะมีค่า T_1 น้อย หรือใช้เวลาในการถ่ายเทพลังงานให้กับโครงร่างผลึกน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่า โดยวัดค่าเวลาที่ใช้ในการทำให้เส้นสเปกตรัม

แบนราบ ก่อนจะเปลี่ยนข้างจากล่างขึ้นบน ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์สัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ของสารที่มีขนาดโมเลกุลเพิ่มขึ้นคือ LMW.PDLLA, OLNr และ LMW.PDLLA-g-OLNR พบว่าค่า T_1 มีค่าลดลงคือ 1.927 s, 1.322 s และ 1.037 s ตามลำดับ จึงอาจกล่าวได้ว่า LMW.PDLLA สามารถกร้าฟลงบนโครงสร้างของ OLNr ได้ เพราะถ้าเป็นเพียงการผสมกัน ผลการวิเคราะห์ของสารผลิตภัณฑ์จะปรากฏสัญญาณทั้งของ LMW.PDLLA และ OLNr ที่เวลา 1.927 s และ 1.322 s ณ ตำแหน่ง 5.1 ppm รูป 4.10, 4.11 และ 4.12 แสดง ^1H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัม ของ LMW.PDLLA, OLNr และ LMW.PDLLA-g-OLNR ตามลำดับ

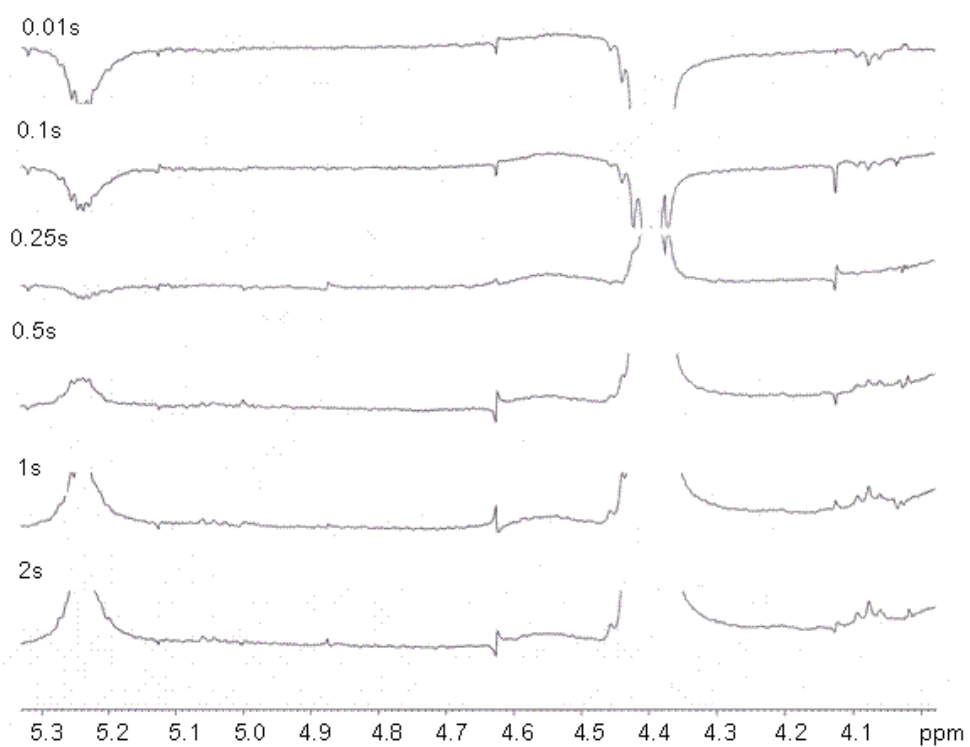
ยืนยันการเกิดปฏิกิริยากร้าฟโคพอลิเมอร์เชนซ์โดยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี โดย ^{13}C NMR สเปกตรัมของ LMW.PDLLA-g-OLNR (รูป 4.13 (c)) ตรวจพบสัญญาณทั้งในส่วนของ OLNr และ LMW.PDLLA และพบการหายไปของสัญญาณที่ตำแหน่ง 20.4 ppm, 68.9 ppm และ 173.9 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณคาร์บอนของ Methyl carbon ที่ติดกับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA (k) Methine carbon ที่ติดกับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA (j) และสัญญาณคาร์บอนของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (l) ตามลำดับ ดังนั้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H NMR Spin-lattice relaxation time และ ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี อาจกล่าวได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ไม่มี LMW.PDLLA ที่ไม่ทำปฏิกิริยาตกค้างเหลืออยู่ และหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลายของ LMW.PDLLA สามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลภายในสายโซ่โมเลกุลของ OLNr เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ LMW.PDLLA-g-OLNR ได้ ผลการวิเคราะห์สัญญาณที่ตำแหน่งอื่นๆ โดยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 4.7



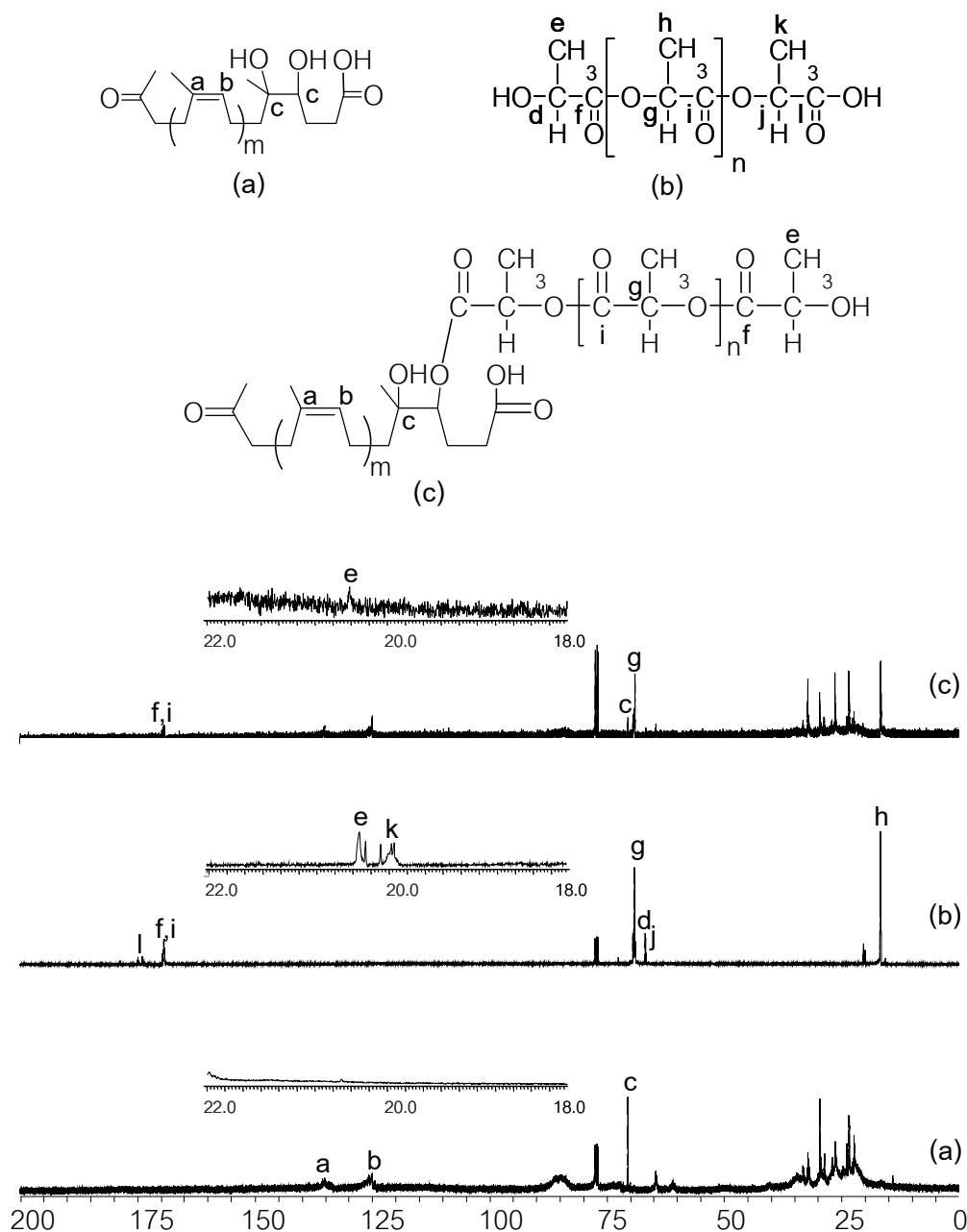
รูป 4.10 ^1H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)



รูป 4.11 ^1H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของยางธรรมชาติเหลวพอลิซอล (OLNR)

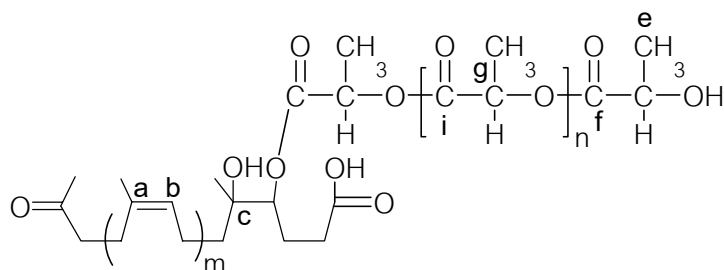


รูป 4.12 ^1H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิซอล (LMW.PDLLA-g-OLNR)



รูป 4.13 ^{13}C NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLNR) (b) พอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (LMW.PDLLA-g-OLNR)

ตาราง 4.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปีของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิแอล (LMW.PDLLA-g-OLNR)



Carbon resonance	Chemical shift (ppm)	
	Calculated	Observed
a	132.3	135.2
b	125.7	125.0
c	72.4	70.5
i	170.9	169.3
g	70.6	69.0
f	175.9	169.5
e	27.7	20.4

4.3.1. ศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาถึงการนำพาราโทลูอิน ซัลโฟนิก แอซิด (PTSA) มาผสมร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มดีบุก โดยงานวิจัยดังกล่าวได้ทำการศึกษาถึงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาสมระหว่าง PTSA และ สแตนนัส คลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ในการเตรียมโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) ระหว่าง Bis(2-hydroxyethyl terephthalate) ซึ่งมีหมู่ปลายทั้งสองข้างเป็นหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล กับ L-lactic acid oligomers ซึ่งมีหมู่ปลายด้านหนึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลิกโดยเทคนิคบัลค์พอลิเมอไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 110°C จากผลการศึกษาพบว่า การผสม PTSA ร่วมกับ $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีส่วนช่วยทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น [39] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใน 2 รูปแบบ คือการใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา Sn(II)Oct และตัวเร่งปฏิกิริยาสมระหว่าง PTSA และ Sn(II)Oct (PTSA + Sn(II)Oct) ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR3-53 (53% OH $\bar{M}_v = 9,200$ g/mol) และ LMW.PDLLA ในสารละลายทูลูอิน ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA = 1:1 จากผลการทดลองพบว่าปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์เมื่อ

ใช้ Sn(II)Oct และ PTSA+Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าใกล้เคียงกัน คือ 6.89% และ 6.49% ตามลำดับ จึงอาจจะกล่าวได้ว่าการใช้ PTSA ผสมร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Sn(II)Oct ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง OLNr และ LMW.PDLLA นั้น ไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ อีกทั้งลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากทั้ง 2 สภาวะการทดลอง แม้ว่าจะมีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์เพียง 6.49-6.89% ก็พบว่าลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะคล้ายกัน คือมีลักษณะแข็ง แต่เปราะ คล้ายพลาสติกมากขึ้น ซึ่งเปลี่ยนแปลงไปจากลักษณะเดิมของ OLNr ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด

4.3.2. ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากีฬาโคพอลิเมอร์ไฮเซน

ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากีฬาโคพอลิเมอร์ไฮเซนของยางธรรมชาติเหลวพอลิออกซีที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล 53% (OLNR3-53) กับพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) ที่อุณหภูมิ 70°C เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:1 โดยมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่กำหนด วิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆกัน พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยเมื่อใช้ 0.25, 0.50 และ 0.75 wt% Sn(II)Oct พบ %Grafting อยู่ระหว่าง 4.55-6.89%, 3.57-5.71% และ 5.51-7.31% ตามลำดับ (ตาราง 4.8) จึงอาจจะกล่าวได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (0.50 และ 0.75 wt%) ในระบบที่ทำการศึกษาไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์มากนัก นอกจากนี้ยังสังเกตพบการลดลงของ %Grafting เมื่อใช้เวลาในการทำการทดลองที่นานขึ้น โดยพบในทุกสูตรที่ทำการทดลอง ซึ่งการลดลงดังกล่าวอาจเกิดจากปฏิกิริยาการหลุดจากสายโซ่ยางธรรมชาติ การศึกษาเงื่อนไขต่อไปจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.25 wt% และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากทุกสภาวะเงื่อนไข ซึ่งมีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง 4.55-7.31% ให้ผลิตภัณฑ์ในลักษณะคล้ายกันคือ เป็นพลาสติกแข็งและเปราะ ซึ่งต่างไปจากยางเหลวเริ่มต้น

ตาราง 4.8 เปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ เหลวพอลิออล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เมื่อใช้ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่แตกต่างกัน เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C

Time	0.25 wt%		0.50 wt%		0.75 wt%	
	Grafting	Conv.	Grafting	Conv.	Grafting	Conv.
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
30 min	5.00	9.43	5.55	10.47	5.56	10.49
1 h	5.78	10.91	5.66	10.68	7.28	13.74
3 h	6.89	13.00	5.26	9.92	7.31	13.79
5 h	6.89	13.00	5.00	9.43	5.56	10.49
7 h	5.56	10.49	5.71	10.77	5.71	10.77
10 h	4.55	8.58	3.57	6.74	5.51	10.40

4.3.3. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยากกราฟโคพอลิเมอร์เซชัน

ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากกราฟโคพอลิเมอร์เซชันของยางธรรมชาติเหลวพอลิออลที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล 53% (OLNR3-53) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:1 และใช้ 0.25 wt% Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 70°C และ 80°C ให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาการกราฟที่แตกต่างกันเล็กน้อย (ตาราง 4.9) โดยที่อุณหภูมิ 70°C พบการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการทำปฏิกิริยาที่ 80°C ในทุกช่วงเวลา นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 80°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีเข้มขึ้นกว่าเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 70°C (ภาคผนวก ค รูป ค-2) ในขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 90°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากทุกช่วงเวลาทำการสุมมีสีเข้มมาก จึงไม่ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 90°C แต่อย่างไรก็ตามลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขยังคงมีลักษณะของชิ้นงานที่คล้ายคลึงกัน กล่าวคือผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง 3.77-6.89% จะมีลักษณะเป็นพลาสติกแข็งและเปราะ และผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์น้อยกว่าหรือเท่ากับ 2.00% จะมีลักษณะเป็นของเหลวเหนียวคล้ายยางเริ่มต้น

ตาราง 4.9 เปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ เหลวพอลิออล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เมื่อใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 70 และ 80°C

Time	70°C		80°C	
	Grafting (%)	Conv. (%)	Grafting (%)	Conv. (%)
30 min	5.00	9.43	2.00	3.77
1 h	5.78	10.91	5.26	9.92
3 h	6.89	13.00	3.77	7.11
5 h	6.89	13.00	4.00	7.55
7 h	5.56	10.49	4.44	8.38

4.3.4. ผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA ต่อการเกิดปฏิกิริยากาแฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน

ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออลที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล 53% (OLNR3-53) ต่อหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากาแฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยเมื่อใช้โมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:0.5 และ 1:1 ที่อุณหภูมิ 70°C พบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 3 ชั่วโมง ตรวจพบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 4.35% และ 6.89% ตามลำดับ จึงอาจกล่าวได้ว่าปริมาณของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง OLNR และ LMW.PDLLA เพิ่มขึ้น และพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากทั้ง 2 สภาวะเงื่อนไข ซึ่งมีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง 4.35-6.89% ให้ผลิตภัณฑ์ในลักษณะคล้ายกันคือ เป็นพลาสติกแข็งและเปราะ ซึ่งต่างไปจากยางเหลวเริ่มต้น

แต่กราฟโคพอลิเมอร์ที่ต้องการในงานวิจัยชิ้นนี้ต้องการผลิตภัณฑ์ที่ยังคงแสดงคุณสมบัติความยืดหยุ่นของยาง ไม่ใช่ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นพลาสติกแข็ง การศึกษาในหัวข้อต่อไปจึงไม่จำเป็นต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA ที่สูง (1:1)

4.3.5. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากาแฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับ LMW.PDLLA

ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) ที่แตกต่างกัน 2 ค่า คือ OLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% (OLNR2-21, $\bar{M}_v = 14,400$ g/mol) และ OLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 53% (OLNR3-53, $\bar{M}_v = 9,200$ g/mol) ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา

กราฟโคพอลิเมอร์ไอเซน เมื่อใช้โมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:0.5 ที่อุณหภูมิ 70°C วิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าได้ยางที่มีปริมาณพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกราฟลงบนโครงสร้าง 4.17% และ 4.35% เมื่อใช้ยางเริ่มต้นเป็น OLNR2-21 และ OLNR3-53 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าแม้ว่า OLNR ทั้งสอง จะมี PDLLA กราฟลงบนโครงสร้างของยางในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อมองถึงความสามารถในการดำเนินไปของปฏิกิริยา พบว่าการใช้ OLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลน้อยกว่า (~ 20%) ให้การดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ดีกว่าคือประมาณ 20% ในขณะที่การใช้ OLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสูง (~ 50%) พบการดำเนินไปของปฏิกิริยาเพียงประมาณ 8% อย่างไรก็ตามพบว่าผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก OLNR ทั้งสองให้ลักษณะชิ้นงานที่คล้ายกัน คือเป็นพลาสติกแข็งเปราะ

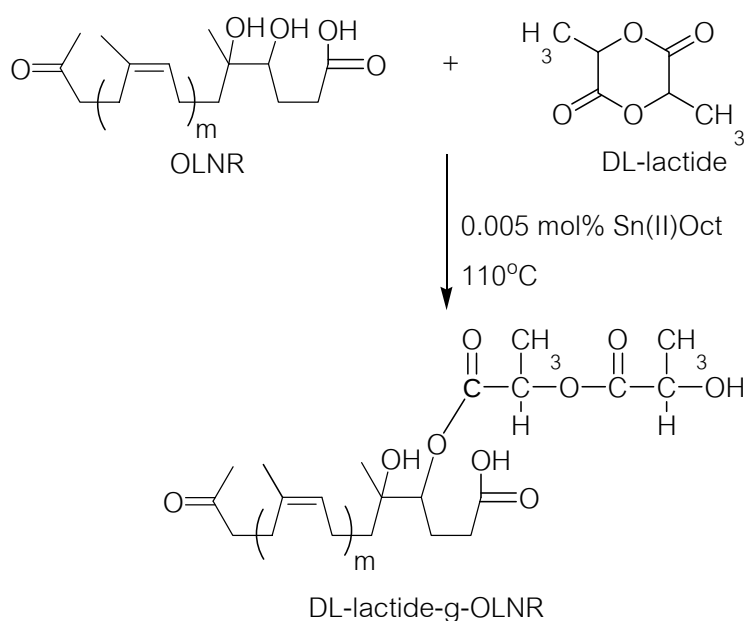
4.3.6. ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากากราฟโคพอลิเมอร์ไอเซนกับ LMW.PDLLA

ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากากราฟโคพอลิเมอร์ไอเซน เมื่อใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน คือ OLNR1-26 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 26% และมี $\overline{M}_v = 30,500$ g/mol และ OLNR2-21 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และมี $\overline{M}_v = 14,400$ g/mol ทำปฏิกิริยากับ LMW.PDLLA โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:0.5 ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อใช้ OLNR1-26 และ OLNR2-21 เป็นสารตั้งต้นจะให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกราฟลงบนโครงสร้างประมาณ 8.89% (34.19% Conv.) และ 4.17% (19.86% Conv.) ตามลำดับ จากการศึกษาที่ผ่านมาซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยากากราฟโคพอลิเมอร์ของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงบนโครงสร้างของ OLNR ที่มี $\overline{M}_v$ ประมาณ 9,000-15,000 g/mol พบว่าแม้มีปริมาณกราฟเพียงประมาณ 3-5% ก็ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็งเปราะ แต่เมื่อใช้ OLNR1-26 ซึ่งมี $\overline{M}_v = 30,500$ g/mol และมีปริมาณกราฟมากถึงประมาณ 9% แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะยืดหยุ่น (ไม่เหลวเหมือน OLNR เริ่มต้น และไม่แข็งเปราะเหมือนผลิตภัณฑ์ตัวอื่น) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าในกรณีนี้ที่ศึกษาในครั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลของ OLNR มีผลต่อลักษณะของชิ้นงานมากกว่าปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ และ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพบว่าให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากากราฟโคพอลิเมอร์ได้ดีกว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (14,400 g/mol)

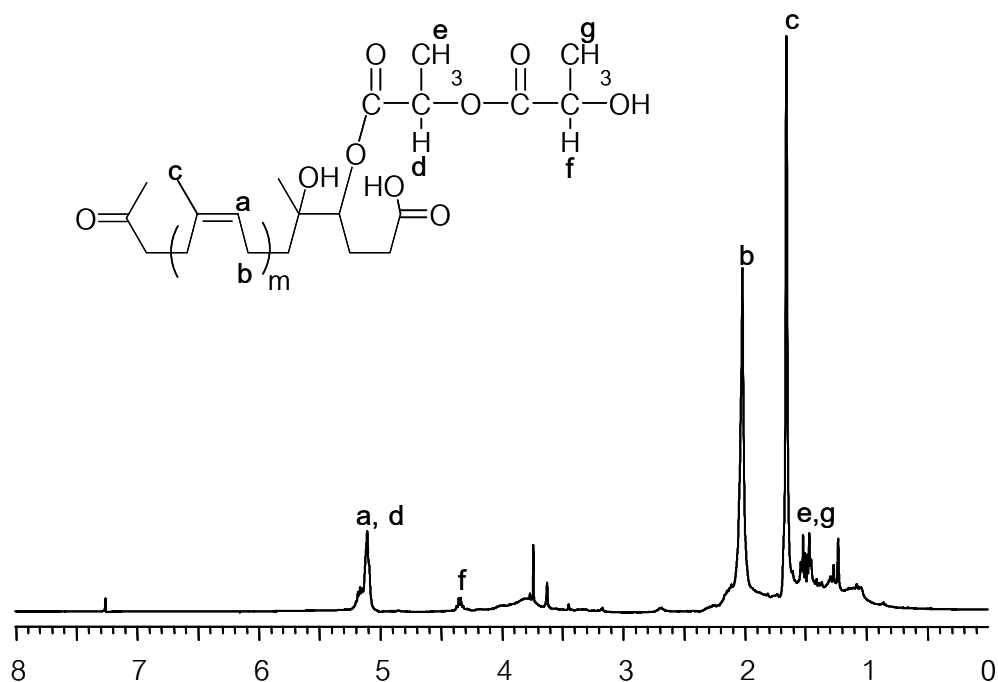
4.4 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลของ OLNR ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที โดยมี 0.005 mol% ของ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการกำจัด DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกด้วยสารละลายผสมระหว่าง $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ และ CH_2Cl_2 (ผลการทดสอบการละลายของ OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ในตัวทำละลายต่างๆ ดังแสดงในภาคผนวก ข ตาราง ข-1 และ ข-3 ตามลำดับ) รูป 4.14 แสดงการคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

^1H NMR สเปกตรัม (รูป 4.15) ยืนยันการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ โดยตำแหน่ง e และ g เป็นสัญญาณของ Methyl protons ($-\text{CH}_3$) ของ PDLLA และ Methyl protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย ($-\text{CHCH}_3\text{OH}$) และสัญญาณที่ตำแหน่ง d และ f ซึ่งเป็นสัญญาณของ Methine protons ($-\text{CH}-$) ของ PDLLA และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย ($-\text{CHCH}_3\text{OH}$) ตามลำดับ ในขณะที่ a เป็นสัญญาณโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับหน่วยไอโซพรีน และ b เป็นสัญญาณของ Methylene protons ที่ติดกับหน่วยไอโซพรีนของ OLNR การวิเคราะห์สัญญาณที่ตำแหน่งอื่นของกราฟโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปีดังแสดงในตาราง 4.10



รูป 4.14 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์



รูป 4.15 ^1H NMR สเปกตรัม ของ DL-แลกไทด์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (DL-lactide-g-OLNR)

ตาราง 4.10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปีของ DL-lactide-g-OLNR

Signals	Chemical shift (ppm)
a	5.1
b	2.0
c	1.6
d	5.1
e	1.5
f	4.3
g	1.5

จากการศึกษาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างยางธรรมชาติ เหลวพอลิออล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) ที่อุณหภูมิ 70°C โดยมี $0.25 \text{ wt\% Sn(II)Oct}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า 3 ชั่วโมง (ตาราง 4.8) สังเกตพบการลดลงของปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ ดังนั้นในการศึกษาเบื้องต้นในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์จึงเลือกใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 3 ชั่วโมง แต่จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออลที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล 26% (OLNR1-26) ต่อหมู่คาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ เท่ากับ 1:1 ทำปฏิกิริยาที่ 110°C เป็นเวลา 30 นาที ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นเจลสีดำ (ภาคผนวก จ) และเมื่อนำไปทดสอบการละลายในเมทิลีนคลอไรด์ พบว่าไม่สามารถละลายในตัวทำละลายดังกล่าวได้ อาจกล่าวได้ว่าลักษณะที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุลจากการทำปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายของพอลิแลกติก แอซิดที่เกิดจากการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ กับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ OLNR หรืออาจเกิดจากการที่หมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR สายโซ่โมเลกุลอื่น เข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของพอลิแลกติก แอซิดที่กราฟอยู่แล้วบนโครงสร้างของ OLNR เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิแลกติก แอซิดพร้อมกับการเกิดการเชื่อมขวางกับ OLNR ของสายโซ่โมเลกุลอื่น จึงทำให้พบลักษณะเจลเกิดขึ้น

และจากผลการศึกษาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR และ LMW.PDLLA พบว่าเมื่อใช้ OLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลน้อย (20%) จะให้การดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ดีกว่าการใช้ OLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลมาก (50%) ดังนั้นในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยากาพโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ จะเลือกใช้ OLNR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล $\sim 20\%$ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 30 นาที

4.4.1. ศึกษาผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากาพโคพอลิเมอร์

ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) ต่อหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ใน 2 อัตราส่วน คือ 1:0.75 และ 1:1 ในการเกิดปฏิกิริยากาพโคพอลิเมอร์ โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโมลของหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR1-26 ต่อหมู่คาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ เท่ากับ 1:0.75 จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะยืดหยุ่นและมีปริมาณกราฟ 7.94% ในขณะที่เมื่อใช้อัตราส่วนโมลของหมู่คาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ เพิ่มขึ้นเป็น 1 โมล พบว่าชิ้นงานมีลักษณะเป็นเจลสีดำ ซึ่งลักษณะดังกล่าวอาจเกิดจากปฏิกิริยาเชื่อมขวางดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า

ปริมาณของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยถ้าต้องนำไปใช้งานเป็นสารเชื่อมประสาน กราฟโคพอลิเมอร์ที่ต้องการต้องไม่มีลักษณะของเจลเกิดขึ้น

4.4.2. ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากาแฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

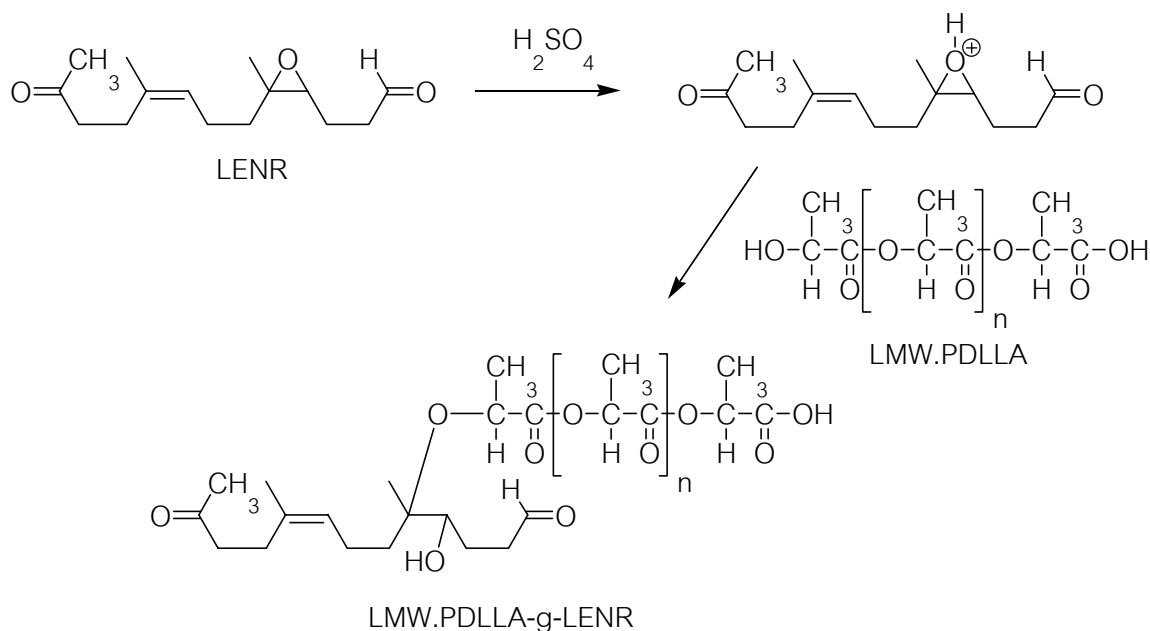
ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNR) เมื่อใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน คือ OLNK1-26 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 26% และมี $\bar{M}_v = 30,500$ g/mol และ OLNK2-21 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และมี $\bar{M}_v = 14,400$ g/mol ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากาแฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่คาร์บอนิล = 1:0.75 ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ให้ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน กล่าวคือผลิตภัณฑ์กาแฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ OLNK1-26 มีลักษณะยืดหยุ่นมากกว่าในกรณีกาแฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ OLNK2-21 โดยตรวจพบปริมาณกาแฟโคพอลิเมอร์ 7.94 % (30.54% Conv.) และ 4.15% (19.76% Conv.) ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลที่ได้รับสอดคล้องกับผลของการทำปฏิกิริยาระหว่าง LMW.PDLLA กับ OLNK ในหัวข้อ 4.3.6 ที่ว่าเมื่อกาแฟ LMW.PDLLA ลงบน OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะพบว่าให้ค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า และชิ้นงานที่ได้รับก็ยังคงมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง แต่อย่างไรก็ตามผลการทดลองที่ได้รับเป็นผลของการใช้น้ำหนักโมเลกุลเพียง 2 ค่าเท่านั้น คือ 14,400 g/mol และ 30,500 g/mol ดังนั้นจึงไม่อาจสรุปได้ว่าหากใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่านี้จะให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาอย่างไร

4.5 การเตรียมกาแฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (LENK) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์

ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (LENK) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาต่อเนื่องภายใน 2 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล ดังนั้นการเตรียมกาแฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PDLLA และ LENK จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากหากสามารถเตรียมกาแฟโคพอลิเมอร์ได้ ก็จะช่วยลดขั้นตอนและระยะเวลาในการเตรียมยางธรรมชาติเหลวได้ โดยสนใจศึกษาการเตรียมกาแฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง LENK กับ LMW.PDLLA และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ ในตัวทำละลาย THF โดยมีกรด H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 70°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลาต่างๆ กัน ตั้งแต่ 30 นาที จนถึง 24 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการกำจัด LMW.PDLLA ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกด้วยสารละลายผสมระหว่าง $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ และ CH_2Cl_2 (ผลการทดสอบการละลายของ

LMW.PDLLA และ LENR ในตัวทำละลายต่างๆ ดังแสดงในภาคผนวก ข ตาราง ข-2 และ ข-4 ตามลำดับ) รูป 4.16 แสดงการคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง LENR และ LMW.PDLLA

แต่จากผลการศึกษาพบว่าการใช้ LENR ทำปฏิกิริยาทั้งกับ LMW.PDLLA และ DL-แลกติกแอซิด มอนอเมอร์ ไม่พบสัญญาณของปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เกิดขึ้น โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้รับยังคงแสดงลักษณะเหนียวหนืด คล้ายกับสารตั้งต้น



รูป 4.16 การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่าง LENR และ LMW.PDLLA

4.6 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

ในเบื้องต้นงานวิจัยชิ้นนี้ต้องการศึกษาการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิแลกติกบริสุทธิ์ โดยเลือกใช้พอลิแลกติกชนิดที่มีสายทางการค้าชนิด L ไลโซเมอร์ คือ Poly(L-lactic acid) หรือ PLLA ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานกันมากเนื่องจากมีความเป็นผลึกสูง ทำให้ชิ้นงานที่รับมีความแข็งแรง โดยการผสมรวมเฉพาะกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ แต่จากการทดลองผสมกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR) ในอัตราส่วน 2 wt% ร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ โดยเครื่องบดผสมภายใน (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 165°C พบการเสื่อมสภาพของกราฟโคพอลิเมอร์ ได้ชิ้นงานที่มีลักษณะใหม่และดำกระจายทั่วทั้งชิ้นงาน ซึ่งอาจเกิดจากน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ถูกทำให้ลดลง ดังนั้นจึงสนใจศึกษาการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลลงไปผสมร่วมกับกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ และเมื่อศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรร่วมกับ PLA อยู่หลายกลุ่มงานวิจัย โดยในปี ค.ศ. 1999 Jin, H.J., et al. [15] ได้ทำการผสมยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟพอลิไวนิลอะซิเตด (NR-g-PVAc) ร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ โดยเทคนิค

Solution casting จากผลการศึกษพบว่า การผสม 40 wt% NR-g-PVAc ช่วยให้งานมีความเหนียวเพิ่มขึ้นจาก 7.4 kJm^{-2} เป็น 18.2 kJm^{-2} และให้ค่าความยืดหยุ่น จุดขาดเพิ่มขึ้นจาก 10.2% เป็น 14.3% ในขณะที่การเติมยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรพร้อมกับ PLLA พบว่าชิ้นงานที่เตรียมได้มีคุณสมบัติเชิงกลด้อยลง (ตาราง 4.11) นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 2005 Yew, G.H., et al. [40] ได้ศึกษาการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 50% (ENR-50) ผสมร่วมกับ PLA และแป้งข้าวเจ้า (Rice starch; RS) โดยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) โดยทำการศึกษาคูณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานเปรียบเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ และชิ้นงาน PLA ที่ผสมร่วมกับ 20 wt% แป้งข้าวเจ้า (PLA/RS20) จากผลการศึกษพบว่า การเติม 5 wt% ENR-50 ลงไปผสมร่วมกับ PLA/RS20 ส่งผลให้ค่าความยืดหยุ่น จุดขาดของชิ้นงานเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก $2.5 \pm 0.08\%$ เป็น $3.4 \pm 0.05\%$ และมีค่าใกล้เคียงกับ PLA บริสุทธิ์ ($3.8 \pm 0.07\%$) ดังแสดงในตาราง 4.11

จากงานวิจัยที่ผ่านมาข้างต้น คณะผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลลงไปผสมร่วมกับ PLLA และกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ โดยยางธรรมชาติดัดแปรที่สนใจในงานวิจัยชิ้นนี้ คือ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) ซึ่งมีทั้งหมู่อีพอกไซด์และหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้าง และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR) ซึ่งมีเฉพาะหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้าง โดยคาดหวังว่าทั้งหมู่อีพอกไซด์และหมู่ไฮดรอกซิลจะช่วยให้ยางมีขั้วและสามารถเข้ากับ PLLA ซึ่งมีขั้วได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปร นอกจากนี้ยังคาดหวังว่าหมู่ไฮดรอกซิลในยางธรรมชาติดัดแปรอาจจะเกิดการเชื่อมโยงทางเคมีร่วมกับหมู่คาร์บอนิลของ PLLA ระหว่างขั้นตอนการผสมโดยเครื่องบดผสมภายในซึ่งมีทั้งความร้อนและแรงเฉือน โดยยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่าน่าจะมีโอกาสเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า ซึ่งปริมาณหมู่อีพอกไซด์ และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ OENR และ ONR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ผลการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่ฟังก์ชันและค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วดังแสดงในตาราง 4.12

นอกจากการใช้ยางธรรมชาติดัดแปรที่แตกต่างกัน งานวิจัยในส่วนการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลนี้ยังสนใจศึกษาผลของการเติมกราฟโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน คือ พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์-กราฟ-ยางธรรมชาติเลวพอลิออล (DL-lactide-g-OLNR) ในการช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLLA และยางธรรมชาติดัดแปร โดยกราฟโคพอลิเมอร์ทั้งสองยังได้ศึกษาถึงผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ($\bar{M}_v$) ของ OLNR ที่ใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ ซึ่งได้ศึกษา 2 น้ำหนักโมเลกุล คือ $14,400 \text{ g/mol}$ และ $30,500 \text{ g/mol}$ โดยต่อไปจะใช้ตัวย่อกราฟโคพอลิเมอร์ดังกล่าวดังนี้ LMW.PDLLA-g-

OLNR(14400) LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) DL-lactide-g-OLNR(14400) และ DL-lactide-g-OLNR(30500)

ตาราง 4.11 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสม

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJm ⁻²]
PLA standard [30]	68	4	29
PLA IRG [30]	44	3	43
PLLA [15]	18.1	10.2	7.4
PLLA + 40 wt% NR [15]	6.3	2.5	2.3
PLLA + 40 wt% NR-g-PVAc [15]	14.6	14.3	18.2
PLA [40]	57.8 ± 0.86	3.8 ± 0.07	-
PLA + 20 wt% RS [40]	44.0 ± 0.56	2.5 ± 0.08	-
PLA + 20 wt% RS + 5 wt% ENR 50 [40]	37.2 ± 0.79	3.8 ± 0.07	-

เมื่อ PLA IRG = Impact resistance grade PLA

ตาราง 4.12 ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (%) ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (%) และค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของพอลิแลกติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปรที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม

Sample	Reaction time in oxidation stage (h)	Epoxide unit (%)	Hydroxyl unit (%)	T _g (°C)	
				onset	midpoint
PLLA	-	-	-	61.30	63.63
OENR	15	50	10	6.40	15.19
ONR	24	-	70	10.55	23.66

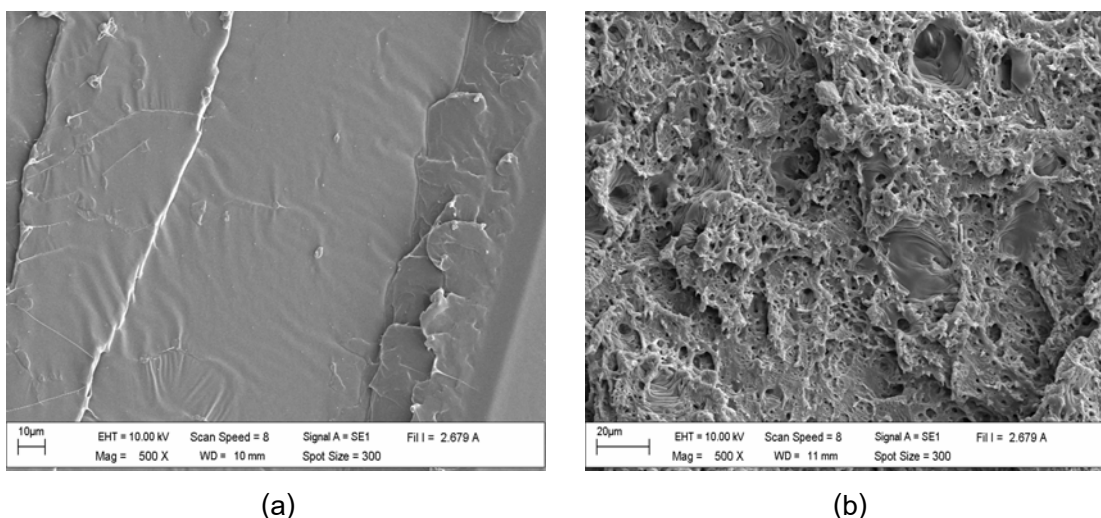
4.6.1 ผลของปริมาณของยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกไซด์พอลิแอล (OENR)

ในการศึกษาขั้นต้นได้ใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์พอลิแอล (OENR) ผสมร่วมกับ PLLA ด้วยเครื่องบดผสมภายใน ในอัตราส่วน PLLA ต่อ OENR เท่ากับ 90:10, 80:20 และ 70:30 พบว่าชิ้นงานเปลี่ยนจากใส ไม่มีสี เป็นชิ้นงานทึบแสง สีเหลืองอ่อน (ภาคผนวก ง) จากการสังเกตด้วยตา

พบว่าเม็ดคอมพาวนด์ที่เตรียมได้เข้ากันได้ดี ไม่เห็นการแยกเฟส และไม่เกิดการไหม้เกิดขึ้นเช่นที่เคยปรากฏในการใช้เพียงกราฟโคพอลิเมอร์ผสมร่วมกับ PLLA และเมื่อนำเม็ดคอมพาวนด์ไปเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มบางพบว่าชิ้นงานที่เติม OENR ในอัตราส่วน 10% ชิ้นงานยังคงมีลักษณะเปราะคล้ายกับ PLLA เริ่มต้น ในขณะที่การเติม OENR ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น (20-30%) พบว่าชิ้นงานสามารถโค้งงอได้โดยไม่หัก และไม่แข็งเปราะเหมือน PLLA เริ่มต้น คณะผู้วิจัยจึงสนใจเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับ OENR ในอัตราส่วน 70:30 ซึ่งเมื่อนำเม็ดคอมพาวนด์ไปขึ้นรูปเพื่อทดสอบคุณสมบัติเชิงกลด้านต่างๆ พบว่าคุณสมบัติความทนแรงดึง (Tensile strength) ลดลงค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับ PLLA เริ่มต้น คือ 49.50 ± 1.58 MPa เป็น 22.80 ± 1.87 MPa และค่าความทนแรงกระแทก (Impact strength) มีค่าลดลงจาก 27.08 ± 0.85 kJm⁻² เป็น 18.20 ± 3.34 kJm⁻² ในขณะที่ค่าความยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ไม่ต่างกันมากนัก คือ 5.33 ± 0.87 % เป็น 6.55 ± 1.34 % (ตาราง 4.13) จากการทดลองจะเห็นว่าแม้การเติม OENR จะให้ชิ้นงานที่มีลักษณะเหมือนจะยืดหยุ่นมากขึ้น แต่ค่าการทดสอบคุณสมบัติด้านต่างๆ พบว่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLLA บริสุทธิ์ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความไม่เข้ากันของ PLLA กับ OENR ทั้งการเติม OENR ซึ่งมีค่า T_g ต่ำในปริมาณที่มาก อาจส่งผลให้ชิ้นงานเกิดการขาดหรือยืดตัวได้น้อยโดยใช้แรงในการยืดไม่มากนัก นอกจากนี้ยังอาจมีสาเหตุมาจากการเกิดฟองอากาศขนาดเล็กจำนวนมากบนแผ่นฟิล์มบางที่เตรียมสำหรับการทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึง ในขณะที่แผ่นฟิล์มบางที่เตรียมจาก PLLA บริสุทธิ์ไม่พบปัญหาดังกล่าว ดังจะสังเกตได้จากภาพถ่าย SEM ในรูป 4.17 ของพื้นผิวชิ้นงานส่วนที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึง ซึ่งจะเห็นได้ว่าพื้นผิวของ PLLA เริ่มต้นมีลักษณะเรียบ และให้ลักษณะการแตกออกแบบเปราะ ในขณะที่พื้นผิวของพอลิเมอร์ผสม (PLLA/OENR 70:30) เห็นรูพรุนขนาดเล็ก และช่องว่างขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน

ตาราง 4.13 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด และ ยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออก

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA (grade 4042D)	49.50 ± 1.58	5.33 ± 0.87	27.08 ± 0.85
PLLA/OENR (70:30)	22.80 ± 1.87	6.55 ± 1.34	18.20 ± 3.34



รูป 4.17 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) PLLA บริสุทธ์ และ (b) PLLA/OENR (70:30)

สำหรับการทดสอบความทนแรงกระแทก เนื่องจากปัญหาฟองอากาศจำนวนมากบนแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสมในการเตรียมชิ้นทดสอบความทนแรงดึง คณะผู้วิจัยจึงคิดว่าหากหลอมเม็ดคอมพาวนด์ให้รวมกันเป็นแผ่นเดียวกันด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง จากนั้นจึงนำแผ่นชิ้นงานมาขึ้นรูปก็น่าจะลดปัญหาฟองอากาศที่จะเกิดในชิ้นงานได้ แต่จากการทดลองพบว่าเมื่อนำแผ่นชิ้นงานที่เตรียมโดยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้งมาลองเตรียมแผ่นบางสำหรับทดสอบความทนแรงดึงอีกครั้ง พบว่าชิ้นงานสูตรเดียวกันค่าความทนแรงดึงลดลง ชิ้นงานเปราะมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการผสมด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้งและต้องใช้ความร้อนเป็นเวลานาน อาจทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ นอกจากนี้ชิ้นงานยังคงมีปริมาณฟองอากาศอยู่แม้ว่าจะลดลงกว่าตอนขึ้นรูปด้วยเม็ดคอมพาวนด์ แต่อย่างไรก็ตามการทดสอบความทนแรงกระแทกต้องใช้สารปริมาณมากสำหรับเตรียมชิ้นทดสอบ และสารทั้งหมดได้ผ่านการผสมด้วยเครื่องผสม 2 ลูกกลิ้งแล้ว ดังนั้นการทดสอบความทนแรงกระแทกทั้งหมดจะใช้ตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง แต่จากผลการทดลองจะสังเกตเห็นได้ว่าค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมไม่ได้ลดลงมากนักเมื่อเทียบกับค่าความทนแรงดึง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเตรียมชิ้นงานให้ความหนาผู้วิจัยค่อยๆ เติมแผ่นพอลิเมอร์ผสมและมีการกดอัดที่ละเอียดขึ้นอย่างช้าๆ เพื่อให้เนื้อพอลิเมอร์แน่น และเกิดฟองอากาศน้อยที่สุด แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมโดยวิธีดังกล่าวพอลิเมอร์ผสมต้องสัมผัสอุณหภูมิสูง (180°C) เป็นเวลานาน ซึ่งมีส่วนทำให้ยางที่ควรเป็นส่วนเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงานเกิดการเสื่อมสภาพได้ ผลการทดสอบความทนแรงกระแทกจึงไม่เป็นไปตามที่ผู้วิจัยคาดหวังไว้

4.6.2 ผลของปริมาณและน้ำหนักโมเลกุลของ LMW.PDLLA-g-OLNR

ศึกษาผลของปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ โดยเลือกใช้พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกราฟ ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกซีไดร์ฟอลิออก 14400 g/mol (LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)) ใน อัตราส่วน 2 และ 4% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ OENR (70:30) พบว่าเมื่อ เติมกราฟโคพอลิเมอร์ลงไปเพียง 2 wt% ค่าความยืด อด จุดขาดพบว่าเพิ่มสูงขึ้นกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ เติมกราฟโคพอลิเมอร์ และ PLLA เริ่มต้น คือ $8.83 \pm 1.50\%$ $6.55 \pm 1.34\%$ และ 5.33 ± 0.87 สำหรับ พอลิเมอร์ผสมที่เติมกราฟโคพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมกราฟโคพอลิเมอร์ และ PLLA เริ่มต้น ตามลำดับ และค่าความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่เติมกราฟโคพอลิเมอร์มีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ ไม่เติมกราฟโคพอลิเมอร์ แต่ยังคงมีค่าต่ำกว่า PLLA เริ่มต้น คือ 30.00 ± 1.41 MPa 22.80 ± 1.87 MPa และ 49.50 ± 1.58 MPa ในขณะที่ค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่เติมกราฟโคพอลิเมอร์มี ค่าสูงกว่า PLLA เริ่มต้นเล็กน้อย (ตาราง 4.14)

ตาราง 4.14 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิออกซีไดร์ฟอลิออก และกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR)

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA	49.50 ± 1.58	5.33 ± 0.87	27.08 ± 0.85
PLLA/OENR (70:30)	22.80 ± 1.87	6.55 ± 1.34	18.20 ± 3.34
PLLA/OENR (70:30)/ 2% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)	30.00 ± 1.41	8.83 ± 1.50	30.54 ± 5.68
PLLA/OENR (70:30)/ 4% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)	24.67 ± 0.58	3.80 ± 0.89	16.44 ± 2.66
PLLA/OENR (70:30)/ 2% LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	20.71 ± 1.45	14.60 ± 0.96	13.88 ± 2.83

รูป 4.18 (a) แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานส่วนที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึง ของพอลิเมอร์ผสมที่เติม 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) พบว่ายังคงสังเกตเห็นรูพรุนขนาดเล็ก จำนวนมากที่ผิวชิ้นงานเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ผสม PLLA/OENR ที่ไม่เติมกราฟโคพอลิเมอร์ แต่พบการ ขาดในลักษณะการยืดตัวออกจากพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมซึ่งไม่พบในกรณีที่ไม่เติมกราฟโคพอลิเมอร์ จึง อาจกล่าวได้ว่าการเติมกราฟโคพอลิเมอร์ช่วยให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง OENR และ PLLA เข้ากันได้มาก ขึ้น ทั้งยังส่งผลต่อความเหนียว (Toughness) ของชิ้นงานให้เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเติมกราฟโค

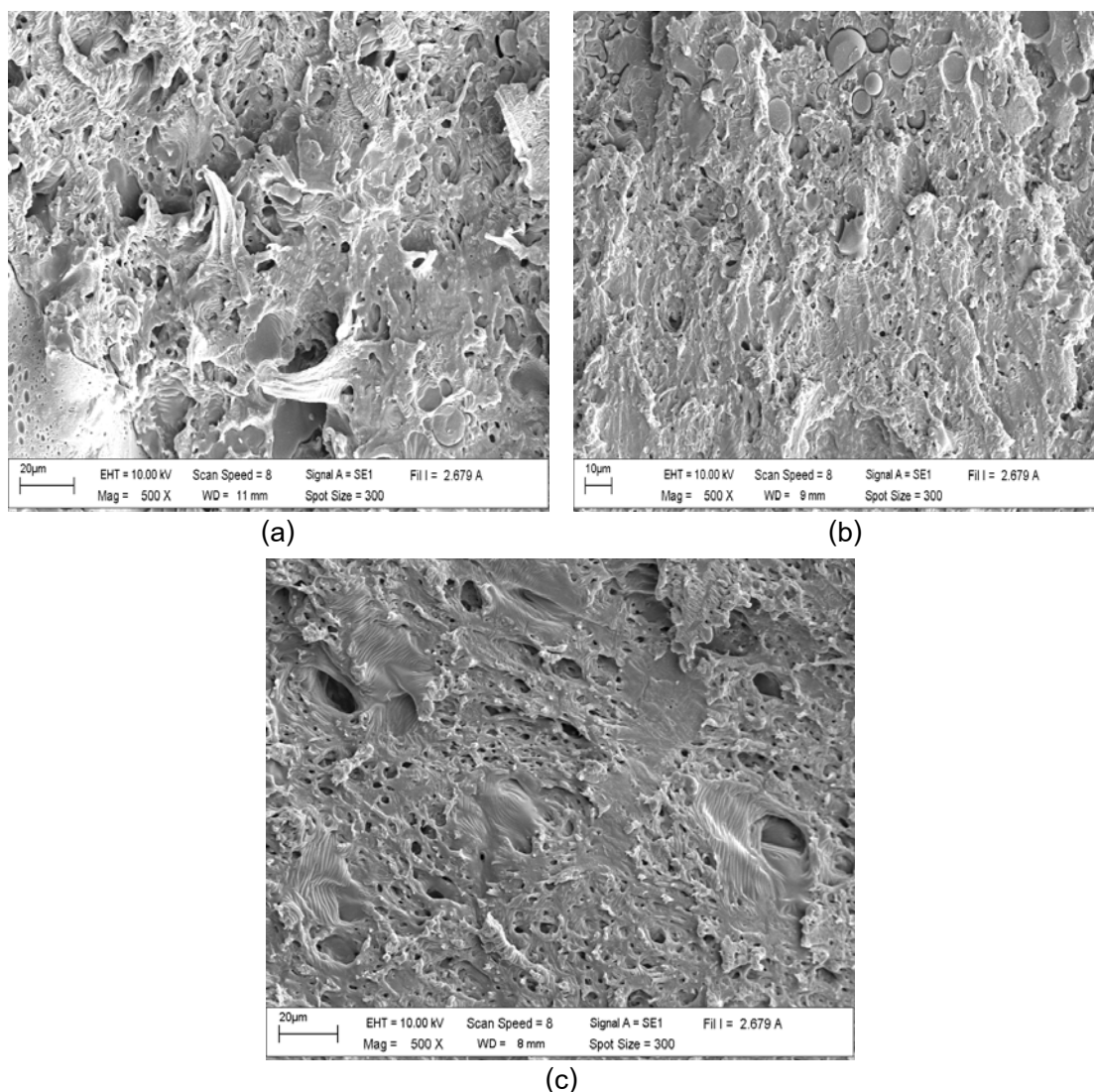
พอลิเมอร์ในปริมาณที่มากเกินไป (4 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)) พบว่าไม่ได้มีส่วนช่วยในการปรับปรุงให้คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้นทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก T_g ที่สูงของ LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) (ตาราง 4.15) ทำให้ที่อุณหภูมิห้องจะแสดงพฤติกรรมอยู่ระหว่างสภาวะคล้ายแก้วและสภาวะคล้ายหนัง ดังนั้นการใช้กราฟโคพอลิเมอร์ในปริมาณที่มากเกินไปอาจไปลดความสามารถในการแสดงความยืดหยุ่นของยางดัดแปรลง ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีคุณสมบัติเชิงกลลดลง และเมื่อตรวจสอบผิวด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานที่เติมกราฟโคพอลิเมอร์ 4 wt% (รูป 4.18 (b)) ยังคงพบรูพรุนขนาดเล็กที่ผิวชิ้นงาน และลักษณะการแตกของชิ้นงานมีลักษณะการแตกหักแบบเปราะซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่ได้รับ (ตาราง 4.14)

ตาราง 4.15 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA และ OLNR) และกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

Sample	T_g (°C)	
	onset	midpoint
LMW.PDLLA	16.47	22.96
OLNR(14400) ¹	20.03	29.56
OLNR(30500) ²	-26.53	-13.67
LMW.PLA-g-OLNR(14400)	33.09	41.78
LMW.PLA-g-OLNR(30500)	20.67	23.50
DL-lactide-g-OLNR(14400)	32.17	42.22
DL-lactide-g-OLNR(30500)	-16.50	-5.18

¹ OLNR(14400) คือ OLNR ที่ใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ โดยมี $\bar{M}_v = 14,400$ g/mol และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล = 21%

² OLNR(30500) คือ OLNR ที่ใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ โดยมี $\bar{M}_v = 30,500$ g/mol และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล = 26%



รูป 4.18 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) PLLA/OENR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) (b) PLLA/OENR (70:30)/4%LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) และ (c) PLLA/OENR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)

ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของกราฟโคพอลิเมอร์โดยเลือกใช้กราฟโคพอลิเมอร์ที่มี $\overline{M}_v$ ของ OLNR เริ่มต้นในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ต่างกันคือ 14,400 g/mol และ 30500 g/mol (LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) และ LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)) ในอัตราส่วน 2% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ OENR (70:30) โดยคาดหวังว่า OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้นจะส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่ดีกว่า ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเมื่อเติม LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) ชิ้นงานให้ค่าความยืด ๓ จุดขาดเพิ่มสูงขึ้นกว่าการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) คือ $14.60 \pm 0.96\%$ และ $8.83 \pm 1.50\%$ ในขณะที่ชิ้นงานที่เติม LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) ให้ค่าความทนแรงดึงและ

ความทนแรงกระแทกต่ำกว่าการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) (ตาราง 4.14) ซึ่งเมื่อพิจารณารูปถ่าย SEM รูป 4.18 (c) ของพอลิเมอร์ผสมที่เติม LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) จะสังเกตเห็นลักษณะคล้ายการยึดตัวของพื้นผิวชิ้นงาน แต่ลักษณะดังกล่าวต่างจากการยึดตัวออกจากผิวชิ้นงานในกรณีของการเติม LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) ซึ่งลักษณะการยึดตัวที่ต่างกันน่าจะมาจากค่า T_g ของกราฟโคพอลิเมอร์ที่ต่างกัน โดย OLNR(30500) ที่ใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์พบว่าแม้จะมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า OLNR(14400) แต่น้ำหนักโมเลกุลที่น้อยกว่าของ OLNR(14400) กลับส่งผลต่อการหมุนของสายโซ่โมเลกุลเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า ส่งผลให้ OLNR(14400) มีค่า T_g สูงกว่า OLNR(30500) ซึ่งเมื่อนำ OLNR(14400) ไปใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์จะให้กราฟโคพอลิเมอร์ที่มี T_g สูงกว่าการใช้ OLNR(30500) (ตาราง 4.15) ซึ่ง T_g ที่ต่ำของ LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) พบว่าช่วยให้ชิ้นงานมีค่าความยืด ณ จุดขาดสูง แต่ใช้แรงในการยืดไม่มากนัก ในขณะที่ LMW.PDLLA-g-OLNR (14400) ซึ่งมีค่า T_g สูงกว่า พบว่าจะช่วยให้ค่าความยืด ณ จุดขาดไม่เพิ่มขึ้นมากนัก แต่ช่วยให้ชิ้นงานมีความทนแรงดึง และทนแรงกระแทกได้มากขึ้น

4.6.3 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ DL-lactide-g-OLNR

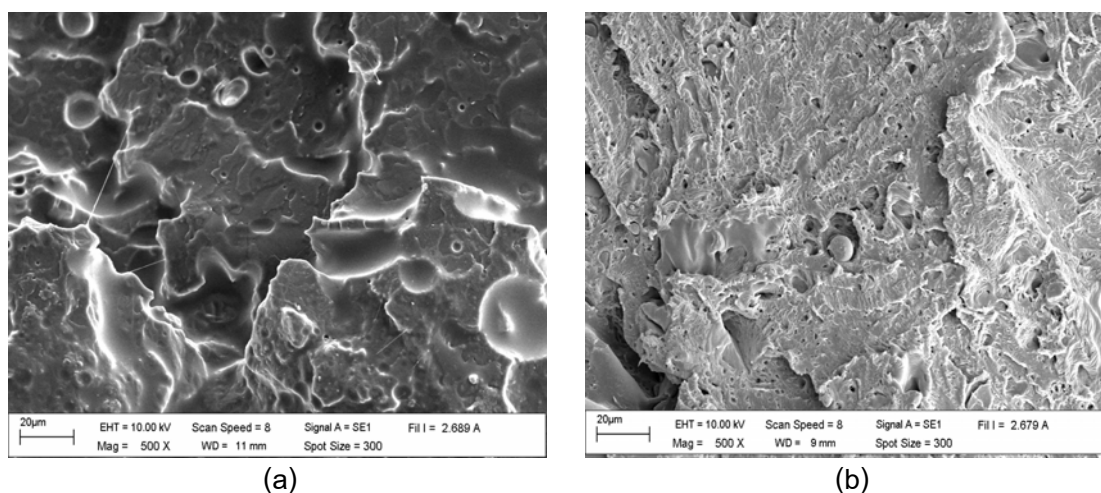
จากผลการศึกษาที่ผ่านมาจะพบว่า การเติม 2 wt% พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิแอล (LMW.PDLLA-g-OLNR) มีส่วนในการช่วยให้คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น ดังนั้นในการศึกษาผลของการใช้ DL-แลกไทด์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิแอล (DL-lactide-g-OLNR) เป็นกราฟโคพอลิเมอร์จึงเลือกศึกษาที่ปริมาณ 2 wt% โดย DL-lactide-g-OLNR ที่ใช้ยังเตรียมจาก OLNR ที่มี $\overline{M}_n$ ต่างกัน 2 ค่า คือ 14,400 g/mol และ 30,500 g/mol เช่นเดียวกับการศึกษาข้างต้น

จากผลการศึกษาพบว่า การใช้ DL-lactide-g-OLNR ให้ผลต่างจากการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR โดยพบว่า การเติม DL-lactide-g-OLNR(30500) ให้ค่าความทนแรงดึง ค่าความยืด ณ จุดขาด และค่าความทนแรงกระแทกสูงกว่าการใช้ DL-lactide-g-OLNR(14400) (ตาราง 4.16) แต่อย่างไรก็ตามพบว่า การใช้ DL-lactide-g-OLNR ให้คุณสมบัติเชิงกลโดยภาพรวมของชิ้นงานต่ำกว่าในกรณีการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากส่วนของ DL-แลกไทด์ ของกราฟโคพอลิเมอร์ซึ่งมีหน่วยของแลกติก แอซิด เพียง 1 หน่วย อาจไม่พอที่จะช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLLA และ OENR ส่งผลให้ค่าทดสอบคุณสมบัติเชิงกลมีค่าต่ำกว่าสารตั้งต้น และพอลิเมอร์ผสมที่เติม LMW.PDLLA-g-OLNR และน้ำหนักโมเลกุลของ OLNR ที่มากกว่า (DL-lactide-g-OLNR(30500) ซึ่งมีค่า T_g ต่ำกว่า (ตาราง 4.15) มีส่วนช่วยในเรื่องคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่า (DL-lactide-g-OLNR(14400))

ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน PLLA/OENR ที่มีการเติม DL-lactide-g-OLNR(14400) และ DL-lactide-g-OLNR(30500) (รูป 4.19) สังเกตเห็นรูพรุนจำนวนมากอยู่บนชิ้นงานในลักษณะคล้ายกัน และไม่พบลักษณะการแตกหักของชิ้นงานแบบยืดตัวออกเหมือนกับในกรณีของการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR (รูป 4.18)

ตาราง 4.16 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด ยางธรรมชาติดัดแปรฟอกซีไคซ์พอลิแอล และกราฟโคพอลิเมอร์ (DL-lactide-g-OLNR)

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA	49.50 ± 1.58	5.33 ± 0.87	27.08 ± 0.85
PLLA/OENR (70:30)	22.80 ± 1.87	6.55 ± 1.34	18.20 ± 3.34
PLLA/OENR (70:30)/ 2%DL-lactide-g-OLNR(14400)	15.29 ± 1.80	4.08 ± 0.58	9.59 ± 1.82
PLLA/OENR (70:30)/ 2%DL-lactide-g-OLNR (30500)	23.71 ± 1.60	4.44 ± 0.42	17.18 ± 3.02



รูป 4.19 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) PLLA/OENR (70:30)/2%DL-lactide-g-OLNR(14400) และ (b) PLLA/OENR(70:30)/2%DL-lactide-g-OLNR(30500)

4.6.4 ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติดัดแปร

จากผลการทดลองพบว่าค่าความทนแรงดึง และค่าความยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (PLLA/OENR) ยังไม่สูงมากนัก แต่ก็สามารถเทียบเคียงได้กับงานวิจัยอื่นๆ ที่มีการเติมทั้งในกรณีของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ตาราง 4.11) ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นจาก 10% OH เป็น 70% OH (ตาราง 4.12) โดยคาดหวังว่าเมื่อปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลของ ONR เพิ่มขึ้น น่าจะมีส่วนช่วยให้ PLLA เกิดปฏิกิริยากับ ONR ในห้องผสมได้มากขึ้น ส่งผลให้ความเข้ากันได้ระหว่าง PLLA และ ONR เพิ่มขึ้น

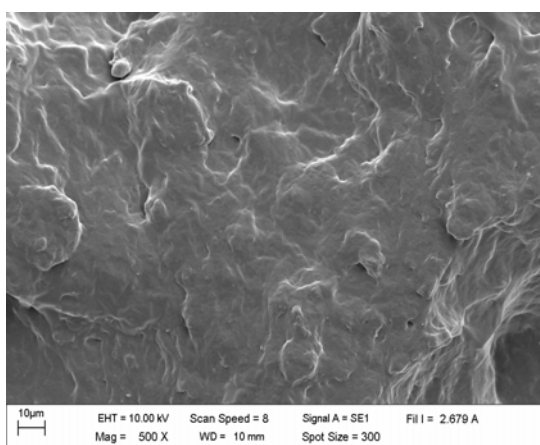
จากผลการศึกษาเมื่อผสม PLLA ร่วมกับยางธรรมชาติดัดแปร ทั้งยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR) ในอัตราส่วน 70:30 และใช้ 2% LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันระหว่าง PLLA กับยางธรรมชาติดัดแปร พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ONR ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 70% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะเปราะ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก OENR ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 10% และหมู่อีพอกไซด์ 50% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นมากกว่า และในกรณีที่ผสม ONR แม้ว่าจะเพิ่มอัตราส่วน ONR เป็น 50% และ 70% ชิ้นงานยังคงเปราะไม่สามารถตัดชิ้นงานสำหรับทดสอบความทนแรงดึงได้ สามารถทดสอบได้เพียงความทนแรงกระแทกเท่านั้น ซึ่งพบว่าปริมาณ ONR ที่เพิ่มขึ้น (30%-70%) ไม่ช่วยให้ชิ้นงานมีความทนแรงกระแทกได้เพิ่มขึ้น และเมื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการแตกหัก (รูป 4.20) จะเห็นว่าชิ้นงานในทุกอัตราส่วนของ ONR ที่เพิ่มขึ้น เห็นการแตกหักในลักษณะที่คล้ายกันคือการแตกหักแบบเปราะ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ONR มีค่า T_g ที่สูงกว่า OENR คือ 23.66°C และ 15.19°C ตามลำดับ จึงทำให้ที่อุณหภูมิห้อง ONR แสดงพฤติกรรมที่เปราะมากกว่า OENR ดังนั้นการเติม ONR ซึ่งมีความเปราะลงใน PLLA ซึ่งมีคุณสมบัติเปราะเช่นกัน จึงทำให้ได้ชิ้นงานที่เปราะ

ตาราง 4.17 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) ยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิออล (ONR) และกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR)

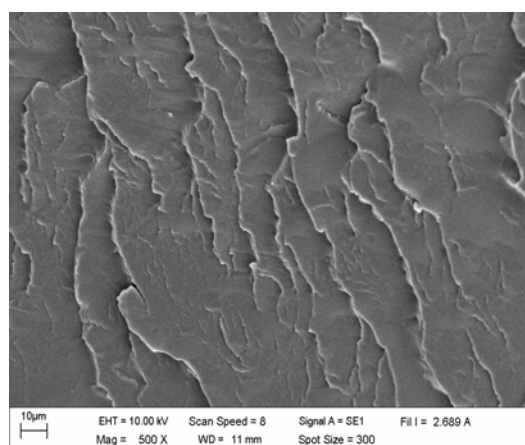
Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA/OENR (70:30)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	20.71 ± 1.45	14.60 ± 0.96	13.88 ± 2.83
PLLA/ONR (70:30)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	-	-	15.04 ± 3.38

ตาราง 4.17 (ต่อ)

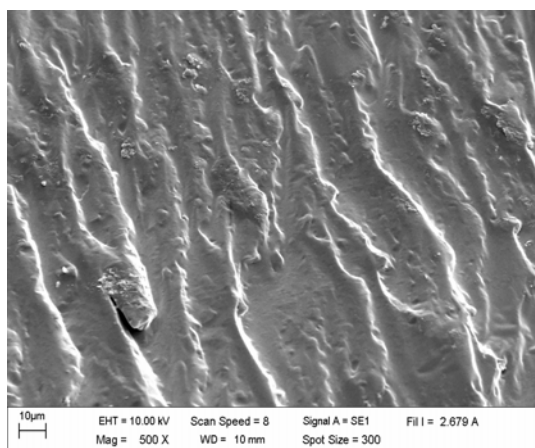
Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA/ONR (50:50)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	-	-	10.94 ± 1.28
PLLA/ONR (30:70)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	-	-	12.06 ± 3.33



(a)



(b)



(c)

รูป 4.20 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดจากการแตกหักของชิ้นงานที่เตรียมแบบแผ่นบาง ของ (a) PLLA/ONR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) (b) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) (c) PLLA/ONR (30:70)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)

4.6.5 ศึกษาผลของการเติมแป้ง

ศึกษาผลของการเติมแป้งมันสำปะหลังซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ และมีราคาถูกลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/ONR เพื่อลดต้นทุนการผลิต ซึ่งการศึกษาในส่วนนี้ได้ใช้ ONR ซึ่งให้ค่าการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลต่ำแทนการเลือกใช้ OENR ที่ให้ค่าการทดสอบที่ดีกว่า เนื่องจากจะสามารถใช้เครื่องมือในการผสมได้อีกเพียงครั้งเดียว ทำให้การศึกษาค่าของแป้งได้กระทำในชุดเดียวกับการศึกษาค่าของการใช้ ONR ซึ่งในขณะนั้นผู้ทำการทดลองยังมีความคิดว่าการใช้ ONR น่าจะให้คุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานดีกว่าการใช้ OENR และเนื่องจากยังไม่ทราบผลการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของอัตราส่วนของ ONR ที่ควรใช้ ผู้วิจัยจึงศึกษาเบื้องต้นในอัตราส่วนของ PLLA ต่อ ONR เท่ากับ 50:50 และใช้ 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) โดยเติมแป้งในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม (PLLA/ONR) 20 และ 40 wt% นอกจากนี้ยังเติมกลีเซอรอลเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ผสมและแป้งในอัตราส่วน 20 wt% ของพอลิเมอร์ผสม (PLLA/ONR)

จากผลการเตรียมพอลิเมอร์ผสมร่วมกับแป้งทั้งสองอัตราส่วนให้เม็ดพอลิเมอร์คอมพาวนด์ มีลักษณะเข้ากันได้ดี แต่เมื่อนำเม็ดพอลิเมอร์คอมพาวนด์ไปเตรียมแผ่นบางสำหรับทดสอบความทนแรงดึงพบว่าให้ชิ้นงานที่ยืดหยุ่นดีมากในกรณีที่เติมแป้ง 20 wt% และชิ้นงานที่ค่อนข้างเปราะเมื่อเติมแป้ง 40 wt% แต่อย่างไรก็ตามชิ้นงานทั้งสองสูตรมีฟองอากาศจำนวนมากทำให้ไม่สามารถนำไปทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึงได้ จึงนำเม็ดพอลิเมอร์คอมพาวนด์ทั้งสองสูตรไปเตรียมเป็นแผ่นชิ้นงานด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง พบว่าชิ้นงานมีสีเข้มขึ้น เมื่อนำแผ่นชิ้นงานมาเตรียมเป็นแผ่นบางเพื่อทดสอบความทนแรงดึงจากการสังเกตเบื้องต้นชิ้นงานให้ความรู้สึกละเอียดหยุ่นน้อยลง ขาดง่ายขึ้นเพียงออกแรงยืดไม่มากนัก ซึ่งต่างจากแผ่นชิ้นงานที่เตรียมจากเม็ดพอลิเมอร์คอมพาวนด์เริ่มต้น อย่างไรก็ตามพบว่าแม้จะใช้ ONR เป็นส่วนผสมก็ให้ชิ้นงานที่มีความยืดหยุ่นดี สามารถยืดตัวออกได้มาก โดยการเติมแป้งในปริมาณ 20 wt% ให้ชิ้นงานมีค่าความยืด ๓ จุดขาดเท่ากับ $31.53 \pm 5.70\%$ และแม้ว่าชิ้นงานจะยืดตัวได้ดี แต่ทนต่อแรงยืดได้ต่ำมากเพียง 6.50 ± 0.50 MPa ในขณะที่การเติมแป้งในปริมาณที่มากขึ้น (40 wt%) ชิ้นงานมีค่าความยืด ๓ จุดขาด และค่าความทนแรงดึงลดลง คือ $4.67 \pm 1.13\%$ และ 4.33 ± 0.52 MPa

เมื่อพิจารณาลักษณะพื้นผิวจากรูปถ่าย SEM จะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่เติมแป้ง 40 wt% พบการเกาะกลุ่มของอนุภาคแป้งที่มีขนาดใหญ่ และมีปริมาณหนาแน่นมากกว่าเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่มีปริมาณแป้ง 20 wt% ดังแสดงในรูป 4.21 (a) และ (b) ตามลำดับ จากผลดังกล่าวทำให้การเติมแป้งในปริมาณ 40 wt% ให้ชิ้นงานที่มีคุณสมบัติเชิงกลลดลง

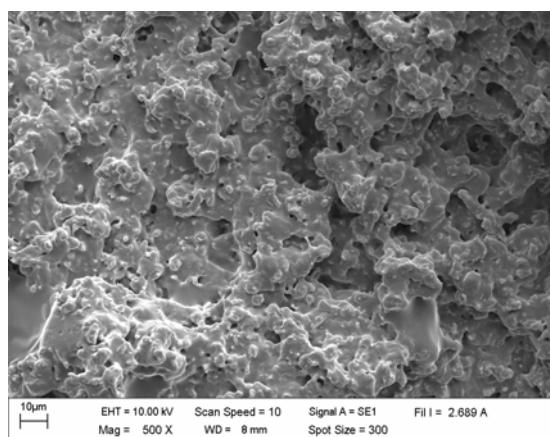
การศึกษาในหัวข้อนี้ไม่ได้ศึกษาความทนแรงกระแทก เนื่องจากการเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบความทนแรงกระแทกต้องเป็นชิ้นงานที่มีความหนา ต้องใช้แผ่นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมโดยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้งหลายชิ้นกดอัดรวมกัน ซึ่งพบว่าพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่นๆ เมื่อได้รับความร้อนจะมีลักษณะเหนียวหนืด สามารถกดอัดให้กลายเป็นชิ้นเดียวกันได้ แต่สำหรับสูตรที่มีแป้งแม้ว่าจะให้อุณหภูมิสูงเป็น

เวลานานขึ้นงานมีลักษณะเพียงนุ่มตัวเท่านั้น ไม่สามารถติดกับชิ้นอื่นได้ และแม้จะมีการตัดชิ้นงานให้มีขนาดเล็กลงและทำการกดอัด ก็ไม่ทำให้ชิ้นงานหลอมรวมเป็นชิ้นเดียวกันได้ จึงทำให้ไม่สามารถเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบความทนแรงกระแทกได้

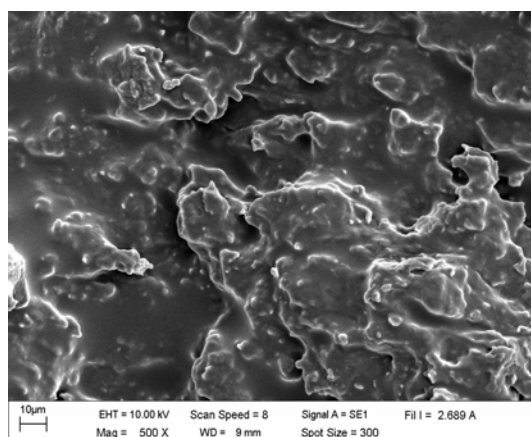
และแม้ว่าชิ้นงานที่เตรียมได้จะให้ค่าความทนแรงดึงไม่สูงนัก และไม่สามารถทดสอบค่าความทนแรงกระแทกได้ ผู้วิจัยยังคงคิดว่าการเติมแป้งเป็นส่วนที่น่าสนใจศึกษา โดยอาจทดลองเพิ่มเติมกับพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ OENR หรือ ENR ทางการค้าได้ ซึ่งน่าจะให้ชิ้นงานที่มีค่าความทนแรงดึงได้ดีขึ้นเนื่องจากค่า T_g ของยางที่ต่ำกว่า ONR ที่ใช้งานงานวิจัยนี้

ตาราง 4.18 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิเอทิลีน (ONR) กราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR) แป้ง และกลีเซอรอล

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/20%starch/20%glycerol	6.50 ± 0.50	31.53 ± 5.70	-
PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/40%starch/20%glycerol	4.33 ± 0.52	4.67 ± 1.13	-



(a)



(b)

รูป 4.21 SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านรอยต่อที่เกิดจากการแตกหักภายหลังจากการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณแป้งต่างกันเมื่อ (a) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/20%starch/20%glycerol และ (b) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/40%starch/20%glycerol

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการทดลอง

ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกอล (OLNR) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาใน 3 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล และปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR, ^1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี ของ OLNR พบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 2° alcohol และ 3° alcohol บนสายโซ่โมเลกุล และพบหมู่ฟังก์ชันชนิด 1° alcohol หมู่คีโตน และหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ของ OLNR ทั้ง OLNR ที่เตรียมได้ยังคงมีหมู่อีพอกไซด์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเหลืออยู่ในสายโซ่โมเลกุล

พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ โดยมีพาราโทลูอินซัลโฟนิค แอซิด (PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR, ^1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของหมู่เอสเทอร์ภายในสายโซ่โมเลกุล และมีหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (End group analysis) จาก ^1H NMR สเปกตรัม พบว่า LMW.PDLLA ที่เตรียมได้มี $\bar{M}_n = 534$ g/mol

DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของ LMW.PDLLA โดยมีแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี พบสัญญาณของ Methine protons ($-\text{CH}-$) และ Methyl protons ($-\text{CH}_3$) ในโครงสร้างของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง LMW.PDLLA และ OLNR สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันระหว่างหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR โดยมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา FT-IR, ^1H NMR และ HMQC สเปกตรัมของกราฟโคพอลิเมอร์พบสัญญาณทั้งในส่วนของ LMW.PDLLA และ OLNR ในขณะที่ ^{13}C NMR สเปกตรัมของกราฟโคพอลิเมอร์พบการหายไปของสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA นอกจากนี้เมื่อใช้เทคนิค ^1H NMR spin-lattice relaxation time ซึ่งเป็นการวัดเวลาในการถ่ายเทพลังงานให้กับโครงร่างผลึกของสาร (T_1) ซึ่งมีค่าเปลี่ยนแปลงตามขนาดโมเลกุลของสาร พบว่า T_1 ของสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ของ LMW.PDLLA, OLNR และ LMW.PDLLA-g-OLNR มีค่าเท่ากับ 1.927s, 1.322s และ 1.037s ตามลำดับ โดยจะพบว่ามีค่าลดลงตามขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น

ผลของชนิด และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าการใช้ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกันมากนักกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ($\text{PTSA}+\text{Sn(II)Oct}$) และการใช้ Sn(II)Oct ในปริมาณ 0.25 wt%, 0.50 wt% และ 0.75 wt% ก็ให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกันมากนักเช่นกัน แต่อุณหภูมิ ($70-90^{\circ}\text{C}$) และเวลา (> 3 ชั่วโมง) ในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้รับมีสีเข้มขึ้น และมีปริมาณ PDLLA กราฟติดลงบนโครงสร้างของ OLNLR ลดลง โดยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาระหว่าง LMW.PDLLA กับ OLNLR คือ 70°C และ 3 ชั่วโมงตามลำดับ

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNLR ต่อหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA เพิ่มขึ้น (0.5 โมล เป็น 1 โมล) จะให้ปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยคือ 4.35% และ 6.89% ตามลำดับ

ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลและน้ำหนักโมเลกุลของ OLNLR ต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นไม่ได้ส่งผลมากนักต่อปริมาณ PDLLA ที่กราฟติดลงบนโครงสร้างของ OLNLR โดยเมื่อใช้ OLNLR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และ 53% ในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ 4.17% และ 4.35% ตามลำดับ ในขณะที่การใช้ OLNLR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($\bar{M}_v = 30,500 \text{ g/mol}$) ในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNLR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ($\bar{M}_v = 14,400 \text{ g/mol}$) โดยตรวจพบปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ 8.89% (34.19% Conv.) และ 4.17% (19.86% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNLR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แม้ว่าจะมีปริมาณ PDLLA กราฟติดในปริมาณที่สูงกว่า OLNLR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNLR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในทุกสูตรที่ทำการทดลองให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ

กีราฟโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติเลวพอลิออล และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNLR โดยมี 0.005 mol% ของ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที ตรวจสอบโครงสร้างของกีราฟโคพอลิเมอร์โดยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของ Methyl protons และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PDLLA ที่กราฟลงบนโครงสร้างของ OLNLR

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNLR และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าหากใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่มากเกินไป

(1 โมล) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเชื่อมขวางสูง และมีสีเข้มมาก ผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกันหากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 30 นาที

ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมกับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ พบว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($\bar{M}_n = 30,500$ g/mol) ในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ($\bar{M}_n = 14,400$ g/mol) โดยตรวจพบปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ 7.94% (30.54% Conv.) และ 4.15% (19.76% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ

ศึกษาการเตรียมกีราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวอิพอกซีไดซ์ (LENR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) ในตัวทำละลาย THF โดยมีกรด H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ $70^\circ C$ พบว่าสภาวะเงื่อนไขที่ใช้ไม่พบสัญญาณของการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ในการเข้าทำปฏิกิริยากับ LENR

ศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติตัดแปรรูปที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล 2 ชนิด คือยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์พอลิออก (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออก (ONR) โดยเครื่องบดผสมภายใน พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ OENR ให้ค่าความทนแรงดึงลดลงค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับ PLLA เริ่มต้น คือ 49.50 ± 1.58 MPa เป็น 22.08 ± 1.87 MPa และค่าความทนแรงกระแทกลดลงจาก 27.08 ± 0.85 kJm⁻² เป็น 18.20 ± 3.34 kJm⁻² ในขณะที่การเติม OENR ช่วยให้ค่าความยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (5.33 ± 0.87 ในกรณีของ PLLA บริสุทธิ์ และ 6.55 ± 1.34 ในกรณีของ PLLA/OENR) และการเติม LMW.PDLLA-g-OLNR ลงไปในปริมาณ 2 wt% พบว่าช่วยให้ค่าความทนแรงดึง ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น แต่การใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR ในปริมาณที่มากเกินไป (4 wt%) และการใช้ DL-lactide-g-OLNR พบว่าไม่ได้ช่วยเพิ่มค่าความทนแรงดึงของชิ้นทดสอบ และยังส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ณ จุดขาดลดลงด้วย

ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติตัดแปรรูปต่อคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ONR ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 70% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะเปราะ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก OENR ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 10% และมีหมู่อิพอกไซด์ 50% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นและมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า

ศึกษาผลของการเติมแป้งมันสำปะหลังลงในพอลิเมอร์ผสมของ PLLA/ONR ในปริมาณ 20 และ 40 wt% โดยมี 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR และกลีเซอรอลเป็นสารเชื่อมประสานและสารช่วย

ผสมตามลำดับ จากการศึกษพบว่า การเติม 20 wt% แบ่ง ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นที่ดีกว่าชิ้นทดสอบที่มีปริมาณแบ่ง 40 wt% แต่อย่างไรก็ตามพบว่าชิ้นงานทั้ง 2 ตัวอย่างให้ค่าความทนแรงดึงที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับ PLLA บริสุทธิ์

5.2 ศักยภาพในการพัฒนา

พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในงานวิจัยชิ้นนี้ และให้ผลการทดลองที่น่าจะพัฒนาได้ เป็นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) และยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์พอลิเออร์ (OENR) ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ค่อนข้างสูง (50%) และมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนไม่สูงนัก (10%) โดยผสมร่วมกับสารเชื่อมประสาน แต่เมื่อคำนวณต้นทุนพบว่า การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ (ENR) ถูกกว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์พอลิเออร์ (OENR) ค่อนข้างมาก ดังนั้นในการพัฒนาจึงน่าจะสนใจที่จะเปลี่ยนมาใช้ ENR แต่ทั้งนี้ควรต้องเป็น ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์สูง (ประมาณ 50%) เพราะจากการทดลองผสม PLLA กับยางธรรมชาติ และ PLLA กับยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ไม่สูงมากนัก (ประมาณ 25%) พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ทนแรงดึงได้ค่อนข้างต่ำ และต่ำกว่าการใช้ OENR

นอกจากนั้นแม้ว่าการเติมกราฟโคพอลิเมอร์จะดูเหมือนจะให้ชิ้นงานที่ทนแรงกระแทกได้ดีขึ้น และคุณสมบัติความทนแรงดึงไม่ได้ลดลงมากนัก แม้ว่าจะเติมยางลงไปปริมาณมากถึง 30% แต่เมื่อคำนวณต้นทุนของการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์พบว่าค่อนข้างแพง เพราะผู้วิจัยต้องสั่งซื้อตั้งแต่แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ (สั่งจากต่างประเทศ) เพื่อทำการสังเคราะห์เป็นพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เฉพาะค่าสังเคราะห์ LMW.PDLLA 100 กรัม คิดเป็นเงินประมาณ 1,500 บาท จึงคิดว่ากราฟตัวนี้น่าจะพัฒนาในอนาคตเมื่อประเทศไทยสามารถผลิตแลกติก แอซิด มอนอเมอร์ได้เอง และมีราคาไม่แพงมากนัก

แต่ในการพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับการเติมยางใน PLLA ยังสามารถกระทำได้ โดยอาจเลือกใช้สารเชื่อมประสานตัวอื่นที่ราคาถูกกว่า และน่าจะศึกษาการเติมแบ่งและกลีเซอรอลเพื่อลดต้นทุนของพอลิเมอร์ผสม

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJm ⁻²]
PLA standard [30]	68	4	29
PLA IRG [30]	44	3	43
PLLA [15]	18.1	10.2	7.4
PLLA + 40 wt% NR [15]	6.3	2.5	2.3
PLLA + 40 wt% NR-g-PVAc [15]	14.6	14.3	18.2
PLA [40]	57.8 ± 0.86	3.8 ± 0.07	-

PLA + 20 wt% RS [40]	44.0 ± 0.56	2.5 ± 0.08	-
PLA + 20 wt% RS + 5 wt% ENR 50 [40]	37.2 ± 0.79	3.8 ± 0.07	-
PLLA	49.50 ± 1.58	5.33 ± 0.87	27.08 ± 0.85
PLLA/OENR (70:30)	22.80 ± 1.87	6.55 ± 1.34	18.20 ± 3.34
PLLA/OENR (70:30)/2% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) *	30.00 ± 1.41	8.83 ± 1.50	30.54 ± 5.68
PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/20%starch/20%glycerol **	6.50 ± 0.50	31.53 ± 5.70	-

** หากใช้ยาง OENR แทนยาง ONR ในสูตรผสมนี้ ผู้วิจัยคิดว่าน่าจะให้ค่าความทนแรงดึงสูงกว่าค่าที่ได้รับ เนื่องจากในสูตรเดียวกัน (PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)) แต่ไม่เติมแป้งและกลีเซอรอล ชิ้นงานเปราะมากไม่สามารถตัดขึ้นทดสอบได้ แต่การเติมแป้งและกลีเซอรอลทำให้ชิ้นงานมีความเหนียวและแข็งแรงมากขึ้น ดังนั้นหากเลือกสูตรที่เหมาะสมเช่น PLLA/OENR (70:30)/2% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) * มาเติมแป้งและกลีเซอรอล ก็น่าจะให้ชิ้นงานที่มีค่าความยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น โดยค่าความทนแรงดึงไม่ลดลงมากนัก

	ENR	OENR
ราคาน้ำยางขึ้น	62 บาท/กก.	62 บาท/กก.
ชั้นอพอกซีเคชั่น	5-20 บาท	5-20 บาท
ชั้นออกซีเคชั่น	-	65-140 บาท
ราคา (บาท/เนื้อยางแห้ง 600 กรัม)	67-82 บาท	132-222 บาท
ราคา (บาท/เนื้อยางแห้ง 1 กิโลกรัม)	112-137 บาท	220-370 บาท

* PLLA ราคาที่ขอแบ่งซื้อ 200 บาท/กิโลกรัม

5.3 ข้อเสนอแนะ

- ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับ OENR หรือ PLLA กับ ENR โดยใช้ compatibilizer ตัวอื่นที่มีในท้องตลาด
- ศึกษาผลของการเติมแป้งและกลีเซอรอลลงไปในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับยางดัดแปร

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- [1] Patel, M.R., Patel, J.V., Sinha, V.K. (2005). Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. **Polymer Degradation and Stability**, 90, 111-115.
- [2] Davis, G. (2003). Characterization and characteristics of degradable polymer sack. **Materials Characterization**, 51, 147-157.
- [3] Kumar R.M., Muzzarelli R.A.; Sashiwa H., Domb A.J. (2004). Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. **Chemical. Review**, 104, 6017-6084.
- [4] Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P., Rujiravanit, R. (2005). Preparation and characterization of starch/poly(L-lactic acid) hybrid foams. **Carbohydrate Polymers**, 59, 329-337.
- [5] Zhang, L.; Xiong, C., Deng, X. (1996). Miscibility, crystallization and morphology of poly (hydroxybutyrate)/poly(*d,l*-lactide)blends. **Polymer**, 37, 235-241.
- [6] Yew, G.H., Mohd Yusof, A.M., Mohd Ishak, Z.A., Ishiaku, U.S. (2005). Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, 90, 488-500.
- [7] Chen, G.X., Kim, H.S., Kim, E.S., Yoon, J.S. (2006). Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. **European Polymer Journal**, 42, 468-472.
- [8] Hyon, S.H., Jamshidi, K., Ikada, Y. (1997) Synthesis of polylactides with different molecular weights. **Biomaterials**, 18, 1503-1508.
- [9] Timko, M., Koneracka, M., Tomasovicova, N., Kopcansky, P., Zavisova, V. (2006) Magnetite polymer nanospheres loaded by Indomethacin for anti-inflammatory therapy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 300, 191-194.
- [10] De Jong, S.J., De Smedt, S.C., Demeester, J., Van Nostrum, C.F., Kettenes-van den Bosch, J.J., Hennink, W.E. (2001). Biodegradable hydrogels based on stereocomplex formation between lactic acid oligomers grafted to dextran. **Journal of Controlled Release**, 72, 47-56.

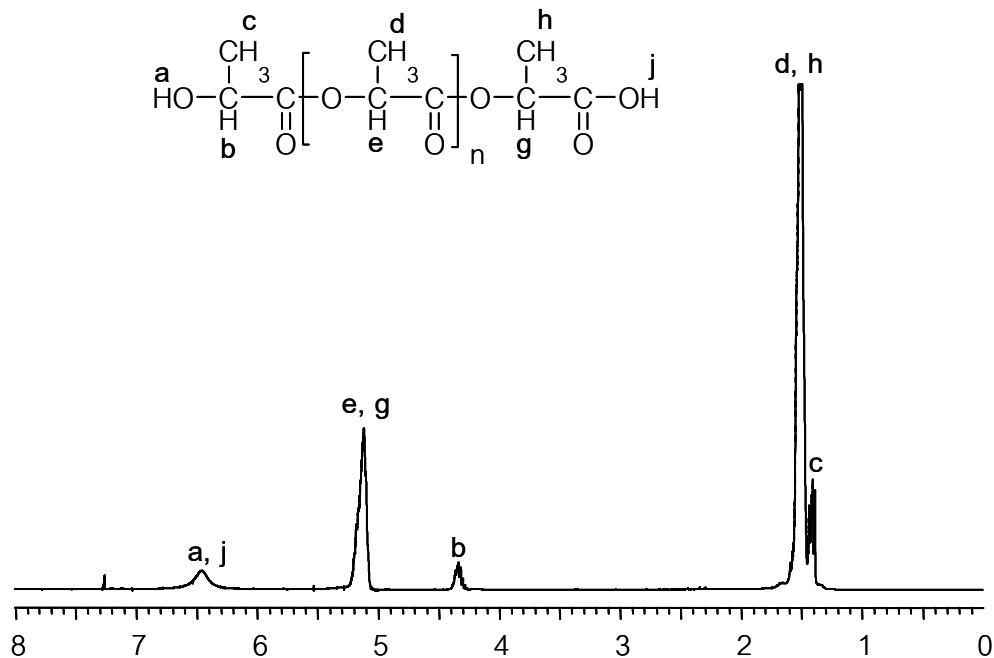
- [11] Rhim, J.W., Lee, J.H., Perry, K.W. (2007) Mechanical and barrier properties of biodegradable soy protein isolate-based films coated with polylactic acid. *LWT*, 40, 232-238.
- [12] Hanafi, M.M., Eltaib, S.M., Ahmad, M.B. (2000). Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer. *European Polymer Journal*, 36, 2081-2088.
- [13] ปกรณ์ โอภาประกาศิต. (2 มีนาคม 2548). **พลาสติกจากข้าวโพด**. สืบค้นเมื่อ 15 มกราคม 2550, จาก [http://www.vchakarn.com/include/article/en_article/en_article-_javafeed.php?aid=277 /](http://www.vchakarn.com/include/article/en_article/en_article-_javafeed.php?aid=277/)
- [14] Cohn, D., Salomon, A.H. (2005). Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers. *Biomaterials*, 26, 2297-2305.
- [15] Jin, H.J., Chin, I.J., Kim, M.N., Kim, S.H., Yoon, J.S. (2000). Blending of poly(L-lactic acid) with poly (*cis*-1,4-isoprene). *European Polymer Journal*, 36, 165-169.
- [16] Ouchi, T., Ichimura, S., Ohya, Y. (2006). Synthesis of branched poly(lactide) using polyglycidol and thermal, mechanical properties of its solution-cast film. *Polymer*, 47, 429-434.
- [17] Ajioka, M., Suizu, H., Kashima, T. (1998). Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 137-143.
- [18] Gupta A.P., Kumar V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43, 4053-4074.
- [19] Yasuhiro F., Itomi O. (1997). Production of polylactic acid. **JP9031171**.
- [20] Kim Y., Verkade John G. (2002). Novel titanatranes with different ring sizes: syntheses, structures, and lactide polymerization catalytic capabilities *Organometallic*, 21, 2395-2399.
- [21] Emig N., Nguyen H., Krautscheid H., Reau R., Cazaux JB., Bertrand G. (1998). Neutral and cationic tetracoordinated aluminum complexes featuring tridentate nitrogen donors; synthesis, structure, and catalytic activity for the ring-opening polymerization of propylene oxide and (D,L)-lactide. *Organometallics*, 17, 3599-3608.

- [22] Wang C., Li H., Zhao X. (2004). Ring opening polymerization of L-lactide initiated by creatinine. **Biomaterials**, 25, 5797-5801.
- [23] Fan Y., Nishida H., Shirai Y.;Endo T. (2003). Racimization on thermal degradation of poly(L-lactide) with calcium salt end structure. **Polymer Degradation and Stability**, 80, 503-511.
- [24] Middleton J.C., Tipton A.J. (2000). Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, 21, 2335-2346.
- [25] Kim S.Y., Shin IG.; Lee Y.M. (1998). Preparation and characterization of biodegradable nanospheres composed of methoxy poly(ethylene glycol) and DL-lactide block copolymer as novel drug carriers. **Journal of Controlled Release**, 56, 197-208.
- [26] Domb A.J., Kost J., Wiseman D.M. (1997). Handbook of biodegradable polymers. In: Perrin DA, English JP,(Eds), **Polyglycolide and polylactide**. (pp. 3-27). United States: Narwood Academic Publishers.
- [27] Perego G., Cella G.D., Basitoli C. (1996). Effect of molecular weight and crystallinity of poly(lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 3-27.
- [28] Loomis G.L., Murdoch J.R., Gradner K.H. (1990). Polylactide streocomplexes. **Polymer Preparation**, 2, 55.
- [29] Miyata T., Masuko T. (1998). Crystallization behaviour of poly(L-lactide). **Polymer**, 39, 5515-5521.
- [30] Doi Y., Steinbuechel A. (2002). Biopolymer. In Kawashima N, Ogawa S, Obuchi S, Matsuo M, (Eds), **Polylactic acid. LACEA.vol.4**. (pp. 251-273). New York: Wiley-Vich.
- [31] Brydson J.A. (1999). **Plastic materials**. New Delhi: Butterworth Heinemann.
- [32] Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., Kawasaki, N. (1998). Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for foodpackaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymer**, 36, 89-104.

- [33] Parulekar, Y., Mohanty, A.K. (2006). Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutylate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene. **Green Chemistry**, 8, 206-213.
- [34] Qian, H., Bei, J., Wang, S. (2000). Synthesis, characterization and degradation of ABA block copolymer of L-lactide and ϵ -caprolactone. **Polymer Degradation and Stability**, 68, 423-429.
- [35] Phetphaisit, C. W., Phinyocheep, P. (2003). Kinetics and Parameters Affecting Degradation of Purified Natural Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, 90, 3546-3555.
- [36] An American National Standard. (n.d.) **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. (vol. 08.01, pp. 47-58). New York: Department of Defense.
- [37] Phinyocheep, P., Phetphaisit, C. W., Derouet, D., Campistron, I., Brosse, J. C. (2005). Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, 95, 6-15.
- [38] Phinyocheep, P., Phetphaisit, C. W. (2551). ω -Carboxyl Funcyionalization of Liquid Natural Rubber and its application. **Research on NR (RDG4950122)**, 3, 145-153.
- [39] Olewnik, E., Czerwinski, W., Nowaczyk, J., Sepulchre, M.O., Tessier, M., Salhi, S., Fradet, A. (2007). Synthesis and structural study of copolymers of L-lactic acid and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). **European Polymer Journal**, 43, 1009-1019.
- [40] Yew, G.H., Mohd Yusof, A.M., Mohd Ishak, Z.A., Ishiaku, U.S. (2005). Water absortion and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, 90, 488-500.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ($\bar{M}_n$) ของพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) จาก ^1H NMR สเปกตรัม



รูป ก-1 ^1H NMR สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

ที่ตำแหน่งประมาณ 4.2 ppm เป็นพีค 1 H ของ Methine proton (b) ที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ตำแหน่งปลาย (-CHCH₃OH)

$$1\text{H} \quad \text{มี พ.ท} = 1.0$$

ที่ตำแหน่ง 5.1 ppm เป็นพีค 1 H ของ Methine protons (e) ในสายโซ่หลัก มี พ.ท 8.9

$$\text{มีจำนวน H} = 8.9/1.0 = 8.9 \text{ H}$$

$$\text{มี repeating unit} = 8.9/1 = 8.9 \text{ unit}$$

$$1 \text{ unit มีน้ำหนักโมเลกุล} = 60 \text{ g/mol}$$

$$8.9 \text{ unit มีน้ำหนักโมเลกุล} = 8.9 \times 60 \text{ g/mol}$$

$$= 534 \text{ g/mol}$$

ภาคผนวก ข ผลการทดสอบการละลาย

ตาราง ข-1 ผลการทดสอบการละลายของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	ผลการทดสอบ
น้ำ	ไม่ละลาย ยางจับตัวเป็นก้อน (-)
เมทานอล	ละลาย ได้สายละลายสีเหลืองใส (++)
เอทานอล	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส (+++)
ไอโซโพรพานอล	ไม่ละลาย ยางตกตะกอนเป็นผง (-)
อะซิโตน	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส (+++)
ทูโลอิน	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส (+++)
เฮกเซน	ไม่ละลาย ยางจับตัวเป็นก้อน (-)
เตตระไฮโดรฟิวแรน	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส (+++)
ไดเมทิลฟอร์มาไมด์	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส(+++)
คลอโรฟอร์ม	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส (+++)
เมทิลีนคลอไรด์	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส (+++)
เอทิลอะซิเตต	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองใส (+++)

หมายเหตุ: เมื่อ - คือ ไม่ละลาย
 + คือ ละลายได้บ้างเล็กน้อย
 ++ คือ ละลายได้ค่อนข้างดี
 +++ คือ ละลายได้ดี

ตาราง ข-2 ผลการทดสอบการละลายของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ(LMW.PDLLA) ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	ผลการทดสอบ
น้ำ	ไม่ละลาย (-)
เมทานอล	ละลาย (++++)
เอทานอล	ละลาย (++++)
ไอโซโพรพานอล	ละลาย (++++)
อะซิโตน	ละลาย (++++)
ทูโลอิน	ละลาย (++++)
เฮกเซน	ไม่ละลาย (-)
เตตระไฮโดรฟิวแรน	ละลาย (++++)
ไดเมทิลฟอร์มาไมด์	ละลาย (++++)
คลอโรฟอร์ม	ละลาย (++++)
เมทิลีนคลอไรด์	ละลาย (++++)
เอทิลอะซิเตต	ละลาย (++++)

หมายเหตุ: เมื่อ - คือ ไม่ละลาย
 + คือ ละลายได้บ้างเล็กน้อย
 ++ คือ ละลายได้ค่อนข้างดี
 +++ คือ ละลายได้ดี

ตาราง ข-3 ผลการทดสอบการละลายของ DL-แล็กไทด์ มอนอเมอร์ ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	ผลการทดสอบ
น้ำ	ไม่ละลาย (-)
เมทานอล	ละลาย (+++)
เอทานอล	ละลาย (+++)
ไอโซโพรพานอล	ละลาย (+++)
อะซิโตน	ละลาย (+++)
ทูโลอิน	ไม่ละลาย (-)
เฮกเซน	ไม่ละลาย (-)
เตตระไฮโดรฟิวแรน	ละลาย (+++)
ไดเมทิลฟอร์มาไมด์	ละลาย (+++)
คลอโรฟอร์ม	ละลาย (+++)
เมทิลีนคลอไรด์	ละลาย (+++)
เอทิลอะซิเตด	ละลาย (+++)

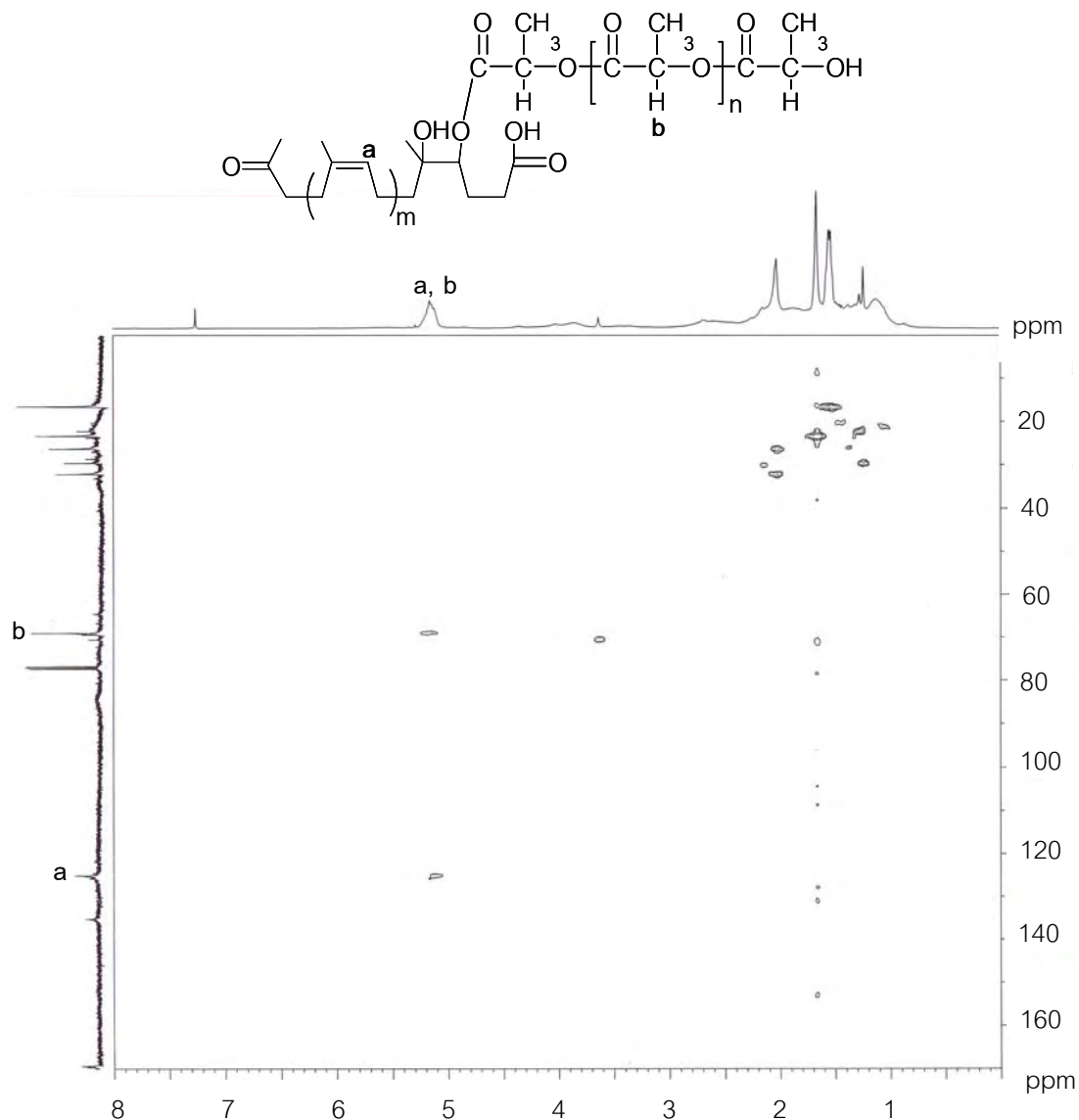
หมายเหตุ: เมื่อ - คือ ไม่ละลาย
 + คือ ละลายได้บ้างเล็กน้อย
 ++ คือ ละลายได้ค่อนข้างดี
 +++ คือ ละลายได้ดี

ตาราง ข-4 ผลการทดสอบการละลายของยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) ในตัวทำละลายต่างๆ

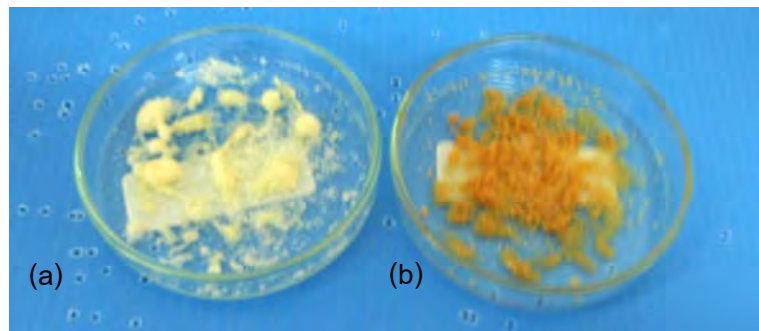
ตัวทำละลาย	ผลการทดสอบ
น้ำ	ไม่ละลาย ยางจับตัวเป็นก้อน (-)
เมทานอล	ไม่ละลาย ยางตกตะกอนเป็นผง (-)
เอทานอล	ละลายบ้างเล็กน้อย (+)
ไอโซโพรพานอล	ไม่ละลาย ยางตกตะกอนเป็นผง (-)
อะซิโตน	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองขุ่น (++)
ทูโลอิน	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองขุ่นเล็กน้อย (+++)
เฮกเซน	ไม่ละลาย ยางจับตัวเป็นก้อน (-)
เตตระไฮโดรฟิวแรน	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองขุ่นเล็กน้อย (+++)
ไดเมทิลฟอร์มาไมด์	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองขุ่นเล็กน้อย (+++)
คลอโรฟอร์ม	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองขุ่นเล็กน้อย (+++)
เมทิลีนคลอไรด์	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองขุ่นเล็กน้อย (+++)
เอทิลอะซิเตต	ละลาย ได้สารละลายสีเหลืองขุ่นเล็กน้อย (+++)

หมายเหตุ: เมื่อ - คือ ไม่ละลาย
 + คือ ละลายได้บ้างเล็กน้อย
 ++ คือ ละลายได้ค่อนข้างดี
 +++ คือ ละลายได้ดี

ภาคผนวก ค ปฏิบัติการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

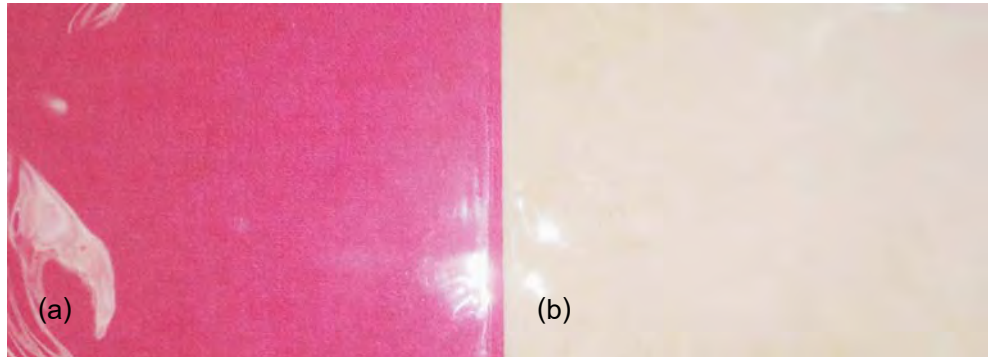


รูป ค-1 HMQC สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR)



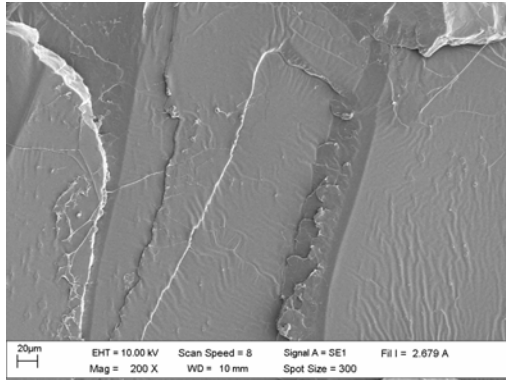
รูป ค-2 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไฮเซนระหว่าง OLNR และ LMW.PDLLA ของ (a) LMW.PDLLA-g-OLNR ที่อุณหภูมิ 70°C และ (b) LMW.PDLLA-g-OLNR ที่อุณหภูมิ 80°C

ภาคผนวก ง ภาพถ่ายชิ้นงานพอลิเมอร์ผสม

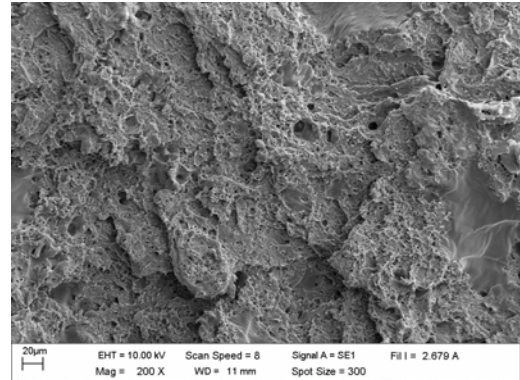


ภาพ ง-1 ภาพถ่ายชิ้นงานพอลิเมอร์ผสม ภายหลังจากการอัดขึ้นรูป
(ความหนาของชิ้นงาน 1 mm) (a) PLLA บริสุทธิ์ (b) PLLA/OENR = 70/30

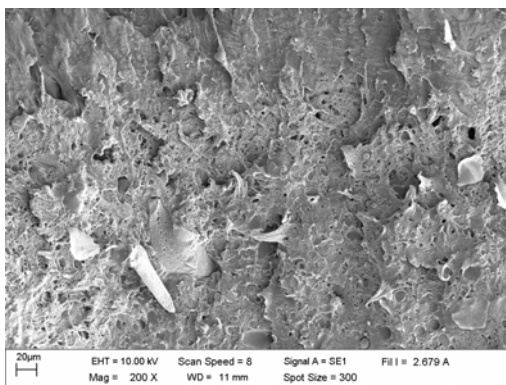
ภาคผนวก จ ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงยึดที่กำลังขยาย 200 เท่า



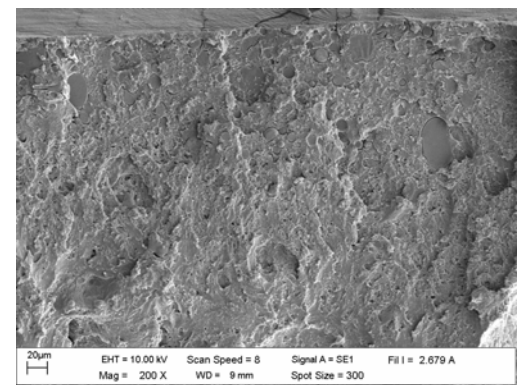
(a) PLLA บริสุทธิ์



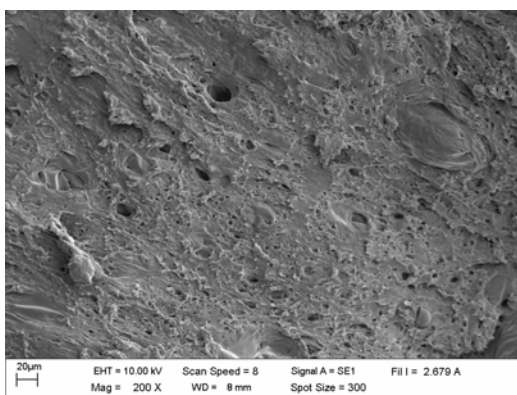
(b) PLLA/OENR 70:30



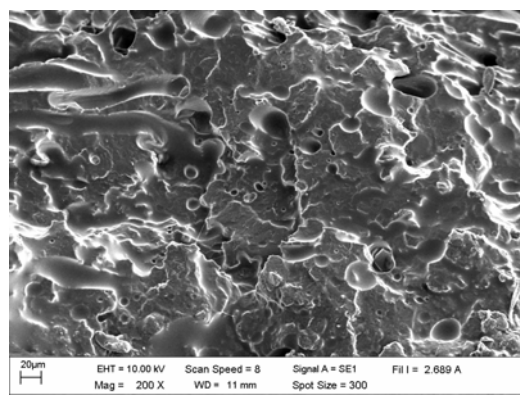
(c) PLLA/OENR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)



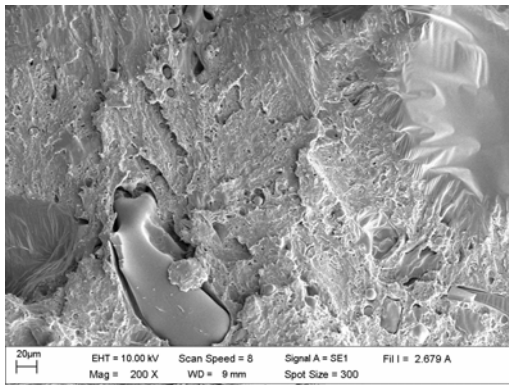
(d) PLLA/OENR (70:30)/4%LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)



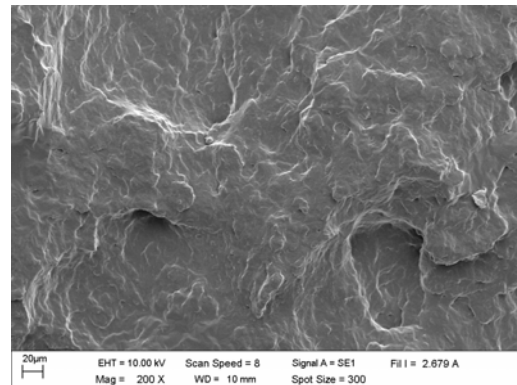
(e) PLLA/OENR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)



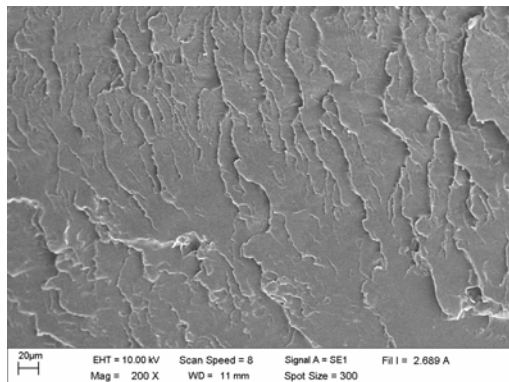
(f) PLLA/OENR (70:30)/2%DL-lactide -g-OLNR(14400)



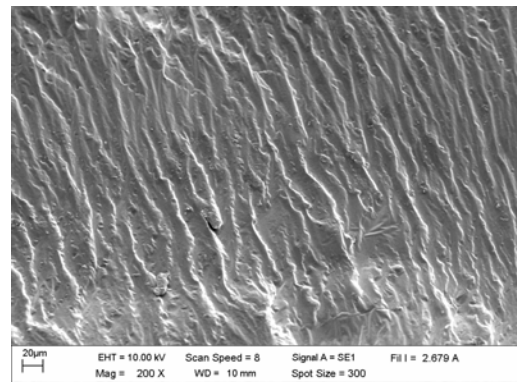
(g) PLLA/OENR (70:30)/2%DL-lactide -g-OLNR(30500)



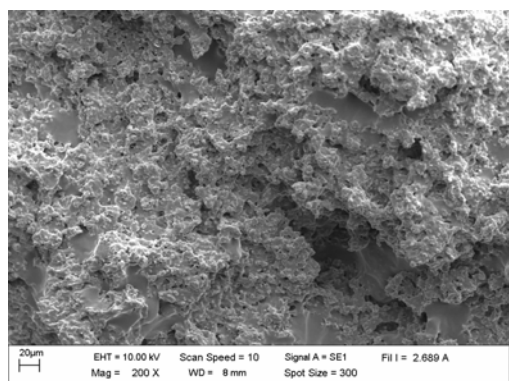
(h) PLLA/ONR (70:30)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)



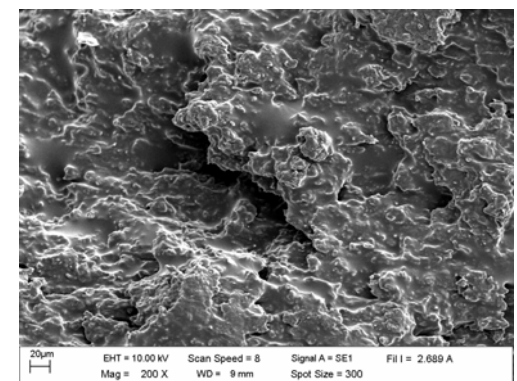
(i) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)



(j) PLLA/ONR (30:70)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)

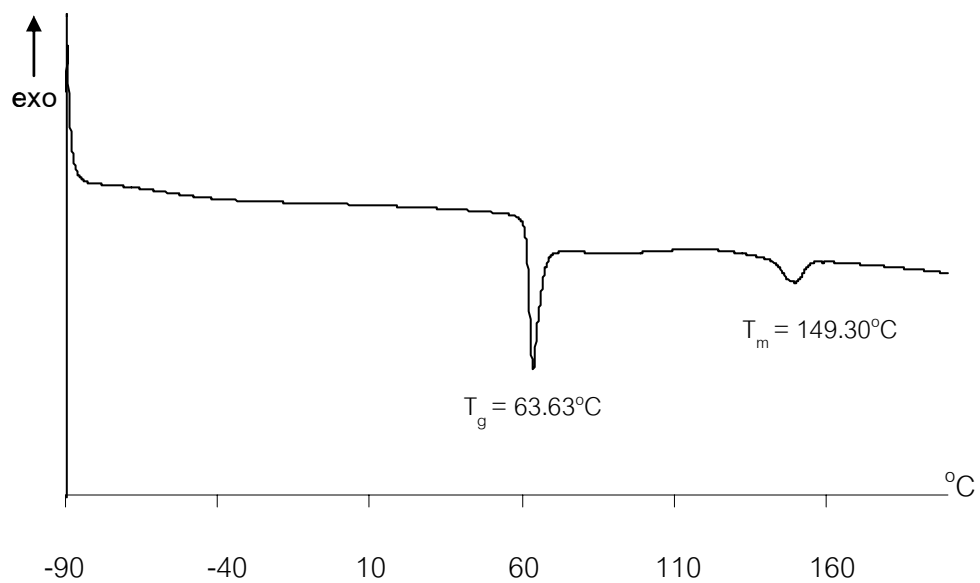


(k) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/20%starch/20%glycerol

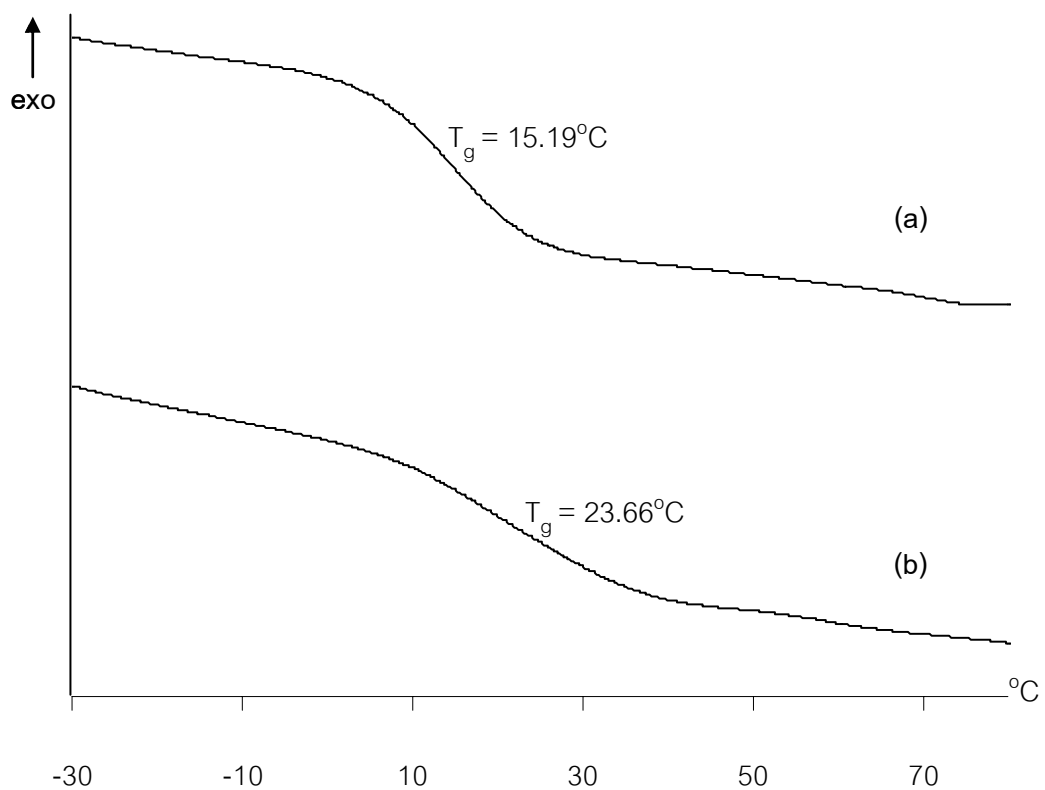


(l) PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)/40%starch/20%glycerol

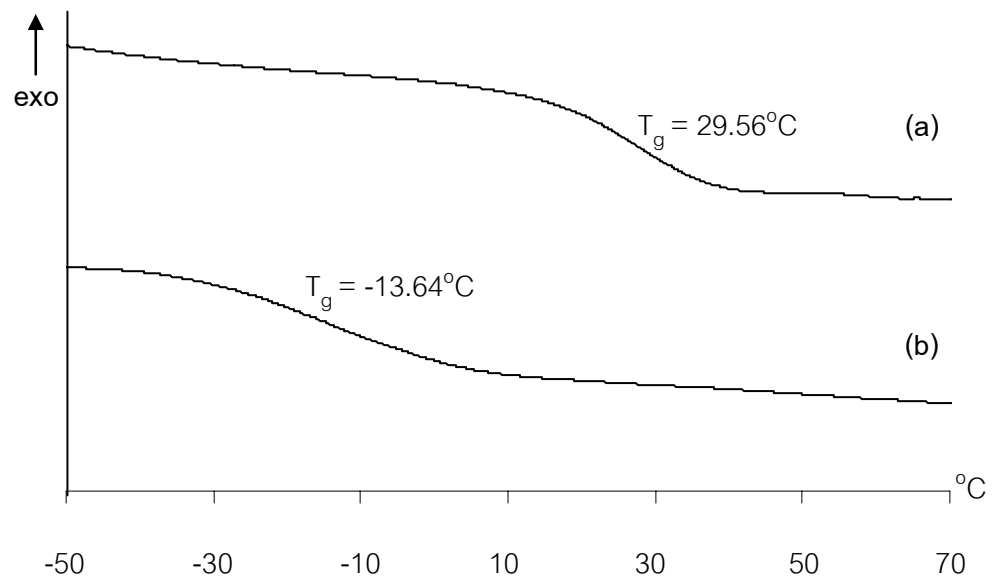
ภาคผนวก จ คุณสมบัติทางความร้อน



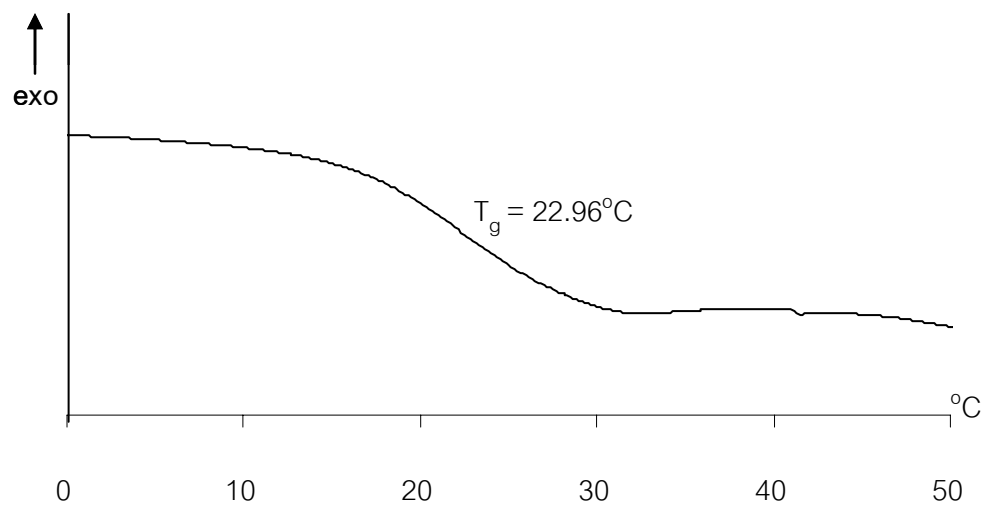
รูป จ-1 DSC เทอร์โมแกรมของ PLLA บริสุทธิ์



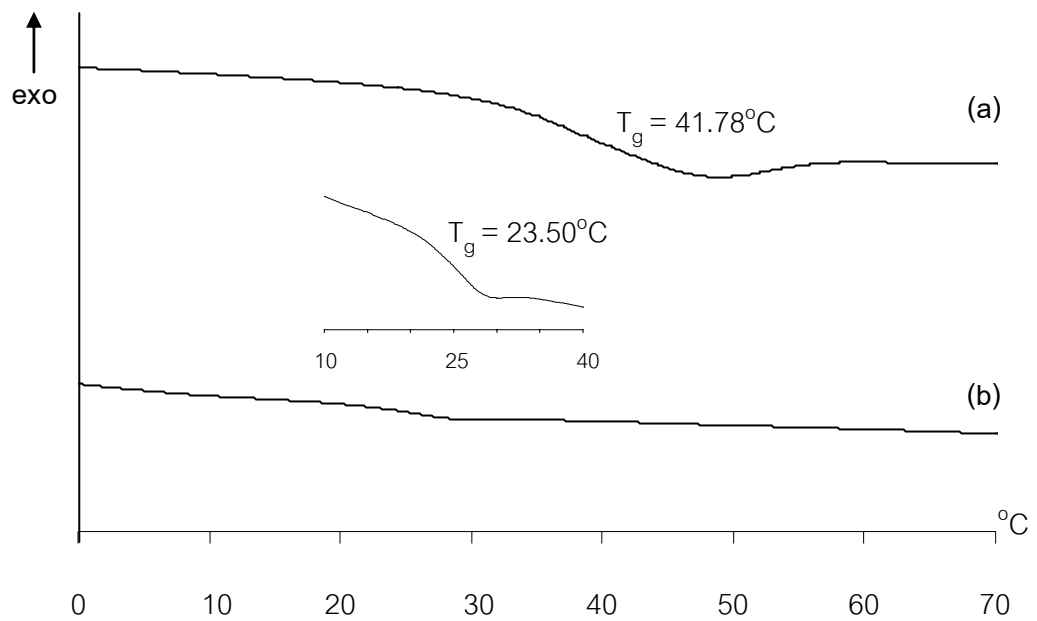
รูป จ-2 DSC เทอร์โมแกรมของ (a) OENR และ (b) ONR



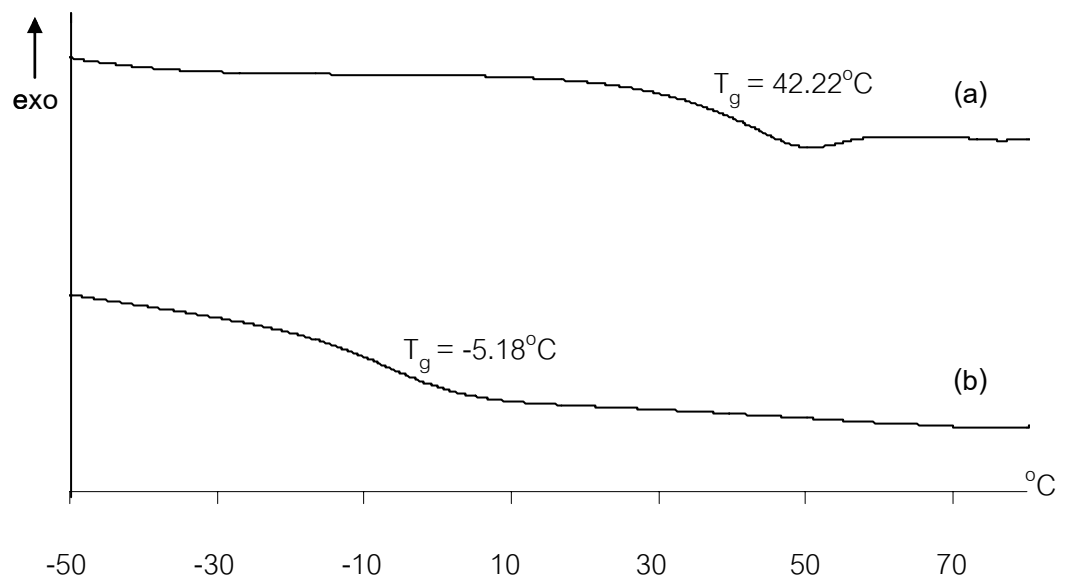
รูป จ-3 DSC เทอร์โมแกรมของ (a) OLNR(14400) และ (b) OLNR(30500)



รูป จ-4 DSC เทอร์โมแกรมของ LMW.PDLLA



รูป จ-4 DSC เทอร์โมแกรมของ (a) LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)
และ (b) LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)



รูป จ-5 DSC เทอร์โมแกรมของ (a) DL-lactide-g-OLNR(14400)
และ (b) DL-lactide-g-OLNR(30500)

ภาคผนวก ข ภาพถ่ายชิ้นงานถุงที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/OENR



ภาคผนวก ซ ตอบข้อคิดเห็น และข้อเสนอแนะร่างรายงานฉบับสมบูรณ์จากผู้ทรงคุณวุฒิ

ผู้ทรงคุณวุฒิ 1. บทคัดย่อ ควรเพิ่มเติมส่วนสุดท้ายด้วยว่า สมบัติต่างๆ ที่รายงาน นั้นต้องเปรียบเทียบกับสมบัติของ PLA บริสุทธิ์ เพื่อให้ตอบปัญหาเบื้องต้นที่นักวิจัยระบุที่มาของการทำวิจัย ที่จะหาแนวทางปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงเปราะของ PLA และตัวเลขในวงเล็บที่แสดง mol. wt. ก็ควรใส่คำว่า mol. wt. หรือคำอื่นๆ ที่บ่งชี้ชัดเจน มิฉะนั้นจะสับสน

ตอบ ปรับแก้แล้วค่ะ

ผู้ทรงคุณวุฒิ 2. ในส่วนสรุปผลการวิจัย ควรให้เห็นว่าจากการวิจัยมีส่วนใดที่มีความเป็นไปได้ในการพัฒนาขยายระดับการดัดแปร NR และ ใช้ปรับ PLA เชิงพาณิชย์ได้ โดยเน้นวิธีการที่จะพัฒนาได้ และราคาต้องแข่งขันได้ด้วย

ตอบ เขียนเพิ่มเป็นหัวข้อ 5.2 หน้า 69 แล้วค่ะ

ผู้ทรงคุณวุฒิ 3. ยังมีข้อผิดพลาดในเนื้อหาบางแห่ง

3.1 หน้า 9 เขียนสูตรผิด CH₂ หายไปทุกที่ที่ ring แตก

ตอบ ปรับแก้แล้วค่ะ อยู่หน้า 8

3.2 ขาดการเตรียม ONR ไม่ได้เขียนในรายงาน

ตอบ ปรับแก้แล้วค่ะ อยู่หน้า 17

3.3 หน้า 24 หัวข้อที่ 3.11 คำอธิบายไม่ตรงกับตาราง และการเขียนตารางไม่สื่อกับในรายงาน
ค่อนข้างเข้าใจยาก

ตอบ ปรับแก้แล้วค่ะ เปลี่ยนเป็นหัวข้อ 3.11 อยู่หน้า 22

3.4 หน้า 46 หัวข้อที่ 4.3.2 บรรทัดที่ 3 จากสุดท้าย “เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 5-7 ชั่วโมง” ไม่ควรใช้คำพูดนี้ ใช้ “ไม่เกิน 5 ชั่วโมง” น่าจะเหมาะสมกว่า อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาที่ใช้ ควรเพียง 3 ชั่วโมง น่าจะเหมาะสมกว่าไหม?

ตอบ ปรับแก้เป็น 3 ชั่วโมงแล้วค่ะ อยู่หน้า 44

3.5 หน้า 55 หัวข้อ 4.6 อ้างตารางที่ 19 ไม่มีในรายงาน อ้างผิด ไม่ทราบตารางอะไร อยู่ที่ไหน

ตอบ ปรับแก้เป็นตารางที่ 4.11 แล้วค่ะ อยู่หน้า 5

3.6 การเขียนคำย่อภาษาอังกฤษ ควรมีชื่อเต็มก่อนมิฉะนั้นจะไม่เข้าใจ เช่น OLN, LMW. PDL LA ฯลฯ

ตอบ ปรับแก้ทั้งเล่มแล้วค่ะ

ผู้ทรงคุณวุฒิ 4. ควรปรับแก้รายงานดังนี้

4.1 Tensile Strength คือ “ความทนแรงดึง”

ตอบ ปรับแก้ทั้งเล่มแล้วค่ะ

4.2 Elongation at break คือ “ความยืด ณ จุดขาด”

ตอบ ปรับแก้ทั้งเล่มแล้วค่ะ

4.3 หน้าที่ 25 ควรตรวจสอบความถูกต้องของ (Tensile Test) Mechanical Testing Machine (WD-5E) และบรรทัดที่ 5 จากล่าง “เครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 180 C”

ตอบ ปรับแก้แล้วค่ะ อยู่หน้า 24

ผู้ทรงคุณวุฒิ 5. ยังต้องมีการวิจัยต่อ แต่มีความเห็นต่างจากนักวิจัยในข้อเสนอแนะ คิดว่าน่าจะทำเพิ่มเติมใน 2 ประเด็น คือ

5.1 เพิ่มปริมาณ OENR เล็กน้อย เพื่อให้ % Elongation เพิ่ม สรุปคือทำให้ Elongation เพิ่ม เพราะจากการทดลองได้ผลต่ำมาก เพียง 8-14% เท่านั้น การใช้งานด้านฟิล์ม คงไม่ได้

ตอบ จากผลการทดลองพบว่าการเติม OENR ความยืด ณ จุดขาดไม่ได้เพิ่มขึ้นมากจริง ซึ่งน่าจะสอดคล้องกับคำแนะนำข้อ 5.2 ที่อาจลงหาสาร compatibilizer ตัวอื่น ซึ่งผู้วิจัยก็มีแนวคิดอยู่บ้างแล้วว่าควรปรับปรุงอย่างไร แต่ยังไม่อาจทำได้ เนื่องจากข้อจำกัดเรื่องเครื่องมือ และเม็ด PLA

5.2 ทำให้เกิดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม จะทำให้สมบัติดีขึ้นด้วย โดยใช้สาร Compatibilizer ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง หรือใช้ตัวอื่น เป็นต้น

ตอบ เห็นด้วยค่ะ และปรับเพิ่มในหัวข้อ 5.3 แล้วค่ะ