



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ“การเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิแลคติกแอซิดกับยาง  
ธรรมชาติด้วยยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิด”

โดย ผศ.ดร.นพิตา หิญาธีระนันท์ และคณะ

ตุลาคม 2557

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติด้วยยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิด”

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- |                  |               |                       |
|------------------|---------------|-----------------------|
| 1. ผศ.ดร.นพิตา   | หิณชรีระนันท์ | จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |
| 2. นางสาวพิจิตรา | สุขประเสริฐ   | จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |

ชุดโครงการวิจัยขนาดกลางเรื่องยางพารา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## รายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติด้วยยางธรรมชาติ  
กราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิด  
(ภาษาอังกฤษ) Enhancement of compatibility of poly(lactic acid) and natural rubber by using  
natural rubber-graft-poly(lactic acid)

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

ชื่อ-สกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิญาธิระนันท์  
หน่วยงาน ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ที่อยู่ ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330  
โทรศัพท์ 02-218-7518, 089-927-4242 โทรสาร 02-255-5831  
Email address Napida.H@chula.ac.th, moszard@gmail.com

นักศึกษา/ผู้ร่วมวิจัย นางสาว พิจิตรา สุขประเสริฐ

งบประมาณทั้งโครงการ 350,000 บาท

ระยะเวลาดำเนินงาน 12 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2556 ถึงวันที่ 31 สิงหาคม 2557

(ขยายเวลาจนถึง 31 ตุลาคม 2557)

### ที่มาและความสำคัญของปัญหา

พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความนิยมในการนำมาทำผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เนื่องจาก PLA ที่มีความแข็งแรงและเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพแต่มีข้อด้อยคือมีความเปราะสูง และมีความทนต่อแรงกระแทกต่ำทำให้การใช้งานของพอลิแลคติกแอซิดมีข้อจำกัดงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงสมบัติพอลิแลคติกแอซิดโดยใช้ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) แต่เนื่องจาก NR กับ PLA ไม่สามารถเข้ากันได้ จึงต้องทำการดัดแปรโครงสร้างของ NR ผ่านกราฟต์โคพอลิเมอร์เชนด้วย PLA ได้เป็นกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิด (NR-PLA) เพื่อใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม NR กับ PLA ทำให้สมบัติด้านความทนทานต่อแรงกระแทกของ PLA ให้สูงขึ้น และเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA กับ NR

### วัตถุประสงค์

ศึกษาการสังเคราะห์ NR กราฟต์ (graft) ด้วย PLA (NR-PLA) เพื่อใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความต้านทานต่อแรงกระแทกมากขึ้น

### ผลการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติของ PLA โดยใช้ NR และสารเสริมความเข้ากันได้ที่สังเคราะห์จาก NR กราฟต์ด้วย PLA (NR-PLA) เพื่อเพิ่มความทนทานต่อแรงกระแทกของ PLA และเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ NR อีกทั้งทำการศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพของพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธีต่างๆ

- การสังเคราะห์สารเสริมความเข้ากันได้ NR-PLA

ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการสังเคราะห์ NR-PLA ได้แก่ ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MAH) ที่ใช้ในการกราฟต์กับ NR เป็นอันดับแรก โดยศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณ MAH จาก 5 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเนื้อยาง 100 กรัม (part per hundred of rubber, phr) ไปเป็น 20 phr ต่อระดับ MAH ที่กราฟต์ในโครงสร้างของ NR (NR-MAH) พบว่าการเพิ่ม MAH จาก 5 ไปเป็น 20 phr ทำให้ NR-MAH มีปริมาณ MAH เพิ่มขึ้นจาก 1.63% เป็น 3.68% โดยน้ำหนัก ซึ่งผลของการเพิ่มปริมาณ MAH ใน NR-MAH ส่งผลต่อระดับการกราฟต์ PLA ด้วย โดยทำให้มีระดับ PLA ที่กราฟต์บน NR-MAH (NR-PLA) เพิ่มขึ้นจาก 27.5% เป็น 46.4%

สำหรับปัจจัยอื่นที่มีผลต่อระดับการกราฟต์ PLA ใน NR-PLA พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4-(ไดเมทิลอะมิโน)ไพริดีน (4-(Dimethylamino)pyridine, DMAP) ส่งผลต่อระดับการกราฟต์ PLA (grafted PLA) มากที่สุดโดย DMAP ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.05 โมลาร์ให้ระดับการกราฟต์ PLA สูงสุดที่ 68.3% เมื่อใช้ MAH ที่ 15 phr อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA/NR-MAH เท่ากับ 1/1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันเท่ากับ 140 องศาเซลเซียส นาน 16 ชั่วโมง

- สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA

พอลิเมอร์ผสมของ PLA และ NR(PLA/NR) ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA/NR เท่ากับ 80/20 ถูกเพิ่มความเข้ากันได้โดยการเติม NR-PLA ที่ 0 0.5 1.0 3.0 และ 5.0% โดยน้ำหนักพบว่าการเติม NR-PLA ส่งผลต่อค่าการทนต่อแรงยืดสูงสุด (tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) และค่าความแข็ง (hardness) ของพอลิเมอร์ผสมเพียงเล็กน้อย ส่วนค่าความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ NR-PLA และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนที่ปริมาณ NR-PLA เท่ากับ 3% โดยน้ำหนักโดยพอลิเมอร์ผสมมีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกเท่ากับ 61.9 จูล/เมตร ซึ่งมีค่ามากกว่ามากกว่า PLA ( 29.9 จูล/เมตร )

เมื่อนำ NR-PLA ที่มีระดับการกราฟต์ PLA ที่แตกต่างกันจำนวน 1% โดยน้ำหนักมาใส่ในพอลิเมอร์ผสม PLA-NR ที่อัตราส่วน 80/20 โดยน้ำหนัก พบว่าระดับการกราฟต์ PLA ที่แตกต่างกันมีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมเพียงเล็กน้อย

- การสลายตัวทางชีวภาพของพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธีต่างๆ

ศึกษาการสลายตัวของ PLA และ PLA/NR (80/20โดยน้ำหนัก) ที่ใส่และไม่ใส่สารเสริมความเข้ากันได้ NR-PLA (0.5–5.0% โดยน้ำหนัก) โดยใช้เอนไซม์โปรติเอสเคปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พบว่า PLA มีอัตราการสลายตัวสูงสุดทั้งสองการทดลอง ส่วนในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสการเติมสารเชื่อมผสม NR-PLA จะเป็นการลดอัตราการสลายตัวเนื่องมาจากโครงสร้างของ NR-PLA มีความซับซ้อนทำให้เอนไซม์โปรติเอส เคทีมีความเลือกจำเพาะสูงยากต่อการย่อยสลาย ส่วนการเพิ่มปริมาณ NR-PLA จะเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเนื่องจากทำให้ NR มีการกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA ได้ดีขึ้น

## สรุปผลการทดลอง

ศึกษาการปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทกของ PLA โดยใช้ NR และสารเสริมความเข้ากันได้ที่สังเคราะห์จาก NR กราฟต์ด้วย PLA (NR-PLA) จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณ MAH ต่อการสังเคราะห์ NR-PLA ที่ 5-20 phr ทำให้มีระดับการกราฟต์ MAH เพิ่มขึ้นจาก 27.5 – 46.4% โดยน้ำหนักสำหรับขั้นเอสเตอร์ฟิเคชันเพื่อกราฟต์ PLA ลงบนโครงสร้างของ NR-MAH พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มระดับการกราฟต์ PLA คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA/NR-MAH ที่ 1/1 ตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP ที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 140

องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 16 ชั่วโมง ทำให้ได้ระดับการกราฟต์ PLA สูงสุดเท่ากับ 68.3% โดยน้ำหนัก ผลของการเพิ่มปริมาณ NR-PLA ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (80/20 โดยน้ำหนัก) พบว่าการใส่ NR-PLA (ระดับการกราฟต์ PLA = 36.7%) จำนวน 3% โดยน้ำหนักช่วยเพิ่มค่าความทนแรงกระแทกอย่างมากกับพอลิเมอร์ผสมทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเท่ากับ 61.9 จูล/เมตร ซึ่งมากกว่า PLA ที่มีค่าความทนต่อแรงกระแทกเพียง 28.9 จูล/เมตร นอกจากนี้ NR-PLA จะช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลในด้านการทนต่อแรงกระแทกแล้ว NR-PLA ยังสามารถเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างวัฏภาคของ NR และ PLA ในพอลิเมอร์ผสมอีกด้วย ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลทางสัณฐานวิทยา จากการทดลองสมบัติทางความร้อนพบว่า NR-PLA ช่วยเพิ่มอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม สำหรับการสลายตัวทางชีวภาพของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (80/20 โดยน้ำหนัก) ทั้งไม่เติมและเติม NR-PLA (%grafted PLA = 36.7%) ที่ปริมาณ 0.5–5.0% โดยน้ำหนัก พบว่า PLA มีอัตราการสลายตัวสูงสุดทั้งสองการทดลอง ส่วนในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสการเติมสารเชื่อมประสาน NR-PLA จะเป็นการลดอัตราการสลายตัวเนื่องมาจากโครงสร้างของ NR-PLA มีความซับซ้อนทำให้เอนไซม์โปรติเอส เคทีมีความเลือกจำเพาะสูงยากต่อการย่อยสลาย ส่วนการเพิ่มปริมาณ NR-PLA จะเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเนื่องจากทำให้ NR มีการกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA ได้ดีขึ้น

### ข้อเสนอแนะ

1. PLA มีปัญหาในด้านการขึ้นรูปโดยจะเกิดฟองอากาศเนื่องจากความชื้น ดังนั้นจึงควรอบไล่ความชื้นจากเม็ดพลาสติกก่อนทำการผสมขึ้นรูปทุกครั้ง
2. การขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมควรมีระยะให้ความร้อน (pre-heat) ที่เหมาะสมเพื่อให้พอลิเมอร์เริ่มมีการหลอมอย่างทั่วถึงกัน และควรทำการกดย้ำหลายๆครั้งเพื่อไล่ฟองที่เกิดในชิ้นงาน
3. การบดพอลิเมอร์ผสมก่อนการขึ้นรูปเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากขนาดพอลิเมอร์ที่เล็กและมีขนาดใกล้เคียงกันจะง่ายต่อการหลอม ใช้ระยะเวลาในการหลอมสั้น ทำให้สะดวกต่อการขึ้นรูป

### ผลงานทางวิชาการ

นำเสนอในงานประชุมวิชาการ “ The 2014 IUPAC world polymer congress (MACRO 2014)” ระหว่างวันที่ 6-14 กรกฎาคม 2557 ณ ศูนย์ประชุมและแสดงสินค้านานาชาติเฉลิมพระเกียรติ 7 รอบ จังหวัดเชียงใหม่

## บทคัดย่อ

พอลิแลคติกแอซิดเป็นพลาสติกที่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพที่มีความแข็งแรงในด้านการทนต่อแรงดึงสูง อย่างไรก็ตาม พอลิแลคติกแอซิดมีความเปราะสูงและมีความทนทานต่อแรงกระแทกต่ำจึงทำให้เป็นข้อจำกัดในการใช้งาน การผสมกับยางธรรมชาติที่มีความยืดหยุ่นสูงจึงถูกคาดว่าจะสามารถนำมาใช้ลดความเปราะและเพิ่มความสามารถในการรับแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดได้ แต่พอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติมีความแตกต่างกันในด้านของสภาพขั้ว เป็นผลทำให้เกิดความไม่เข้ากันและนำมาสู่สมบัติเชิงกลที่ด้อยลงของพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นการปรับปรุงโครงสร้างของยางธรรมชาติให้มีสภาพขั้วเพิ่มขึ้นจึงเป็นสิ่งจำเป็น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์กับพอลิแลคติกแอซิด (NR-PLA) ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรกยางธรรมชาติถูกนำมากราฟต์กับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (NR-MAH) ที่ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่แตกต่างกัน (5 – 20 ส่วนโดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง) เพื่อปรับสภาพขั้วของยางธรรมชาติให้สูงขึ้น จากนั้นนำ NR-MAH ไปกราฟต์กับพอลิแลคติกแอซิดด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) ซึ่งใช้ 4-ไดเมทิลอะมิโนไพรีดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์สามารถเพิ่มปริมาณการกราฟต์กับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในโครงสร้างของ NR-MAH ซึ่งถูกใช้เป็นตำแหน่งที่เกิดการกราฟต์กับพอลิแลคติกแอซิดในการผลิต NR-PLA ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4-ไดเมทิลอะมิโนไพรีดีน อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างยางธรรมชาติและพอลิแลคติกแอซิด อุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในขั้นเอสเทอริฟิเคชันต่อระดับการกราฟต์พอลิแลคติกแอซิด เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมพบว่าที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA/NR/NR-PLA ที่ 80/20/5 มีค่าการทนแรงกระแทกที่ 62.7 จูล/เมตร ซึ่งมากกว่าพอลิแลคติกที่มีค่าการทนแรงกระแทกเพียง 28.8 จูล/เมตร นอกจากนี้ยังได้รายงานถึงการสลายตัวทางชีวภาพของพอลิเมอร์ผสมด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและเอนไซม์โปรติเอส เค (Proteinase K)

**คำสำคัญ:** พอลิแลคติกแอซิด; ยางธรรมชาติ; การสลายตัวทางชีวภาพ

## ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable plastic with high tensile strength. However, it has high brittleness and low impact strength behavior which limit its applications. The blends of natural rubber (NR) with it was excellent elastic property has been expected to enhance the impact strength of PLA. However, the polarity difference of these constituents leads the incompatibility resulting in poor mechanical properties of PLA/NR blends. Thus, the chemical modification of NR to increase its polarity is required. This research aimed to synthesize NR-graft-PLA (NR-PLA) as a compatibilizer for PLA/NR blends. There were 2 steps to prepare NR-PLA compatibilizer. Firstly, NR was functionalized by various maleic anhydride (MAH) contents (5-20 phr) to produce NR-MAH having higher polarity than NR. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst. This was observed that the increase in the MAH contents increased the amount of grafted MAH in the NR-MAH which was used as grafting sites for grafting PLA to produce NR-PLA. The effects of the DMAP content, NR/PLA wt ratio, and reaction time and reaction temperature in the esterification step on the %grafting PLA were investigated. To consider the mechanical properties of PLA/NR blends, the results indicated that the impact strength of PLA/NR/NR-PLA blends at a wt ratio of 80/20/5 increased to 62.7 J/m, which was higher than that of pure PLA (28.8 J/m). The investigation of bio-degradation of PLA/NR/NR-PLA blends via hydrolysis and enzyme proteinase K was also reported.

**Keyword:** *Poly(lactic acid); natural rubber; Biodegradable*

## สารบัญเรื่อง

|                                                                                    | หน้า     |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| บทสรุปรายงานสำหรับผู้บริหาร                                                        | ก        |
| บทคัดย่อ                                                                           | ง        |
| Abstract                                                                           | จ        |
| สารบัญเรื่อง                                                                       | ฉ        |
| สารบัญตาราง                                                                        | ซ        |
| สารบัญรูปภาพ                                                                       | ณ        |
| <b>บทที่ 1 บทนำ</b>                                                                | <b>1</b> |
| 1.1 ความสำคัญและความเป็นมาของงานวิจัย                                              | 1        |
| 1.2 วัตถุประสงค์                                                                   | 2        |
| 1.3 ทฤษฎีแนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง                                    | 2        |
| <b>บทที่ 2 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง</b>                                     | <b>5</b> |
| 2.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย                                                        | 5        |
| 2.2 วิธีดำเนินงานวิจัย                                                             | 5        |
| 2.2.1 การสังเคราะห์ NR-MAH และการวิเคราะห์ปริมาณ MAH ที่กราฟต์บน NR                | 5        |
| 2.2.2 การสังเคราะห์ NR-PLA และการวิเคราะห์ปริมาณ PLA ที่กราฟต์บน NR-MAH            | 6        |
| 2.2.3 การหาปริมาณเจล                                                               | 6        |
| 2.2.4 การพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีของ NR-MAH และ NR-PLA                              | 7        |
| 2.2.4.1 แอทเทนนูเอทโททัลรีเฟล็กชัน-ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี        | 7        |
| 2.2.4.2 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรสโกปี                                       | 7        |
| 2.2.5 การทดสอบสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ผสม                                           | 7        |
| 2.2.5.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม                                                      | 7        |
| 2.2.5.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล                                                       | 7        |
| 2.2.5.3 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน                                                 | 8        |
| 2.2.5.4 สันฐานวิทยาของรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก                 | 8        |
| 2.2.5.5 การทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม                                          | 8        |
| <b>บทที่ 3 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง</b>                                            | <b>9</b> |
| 3.1 การพิสูจน์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์และพอลิแลคติกแอซิด | 9        |
| 3.2 การสังเคราะห์ NR-MAH และการเกิดเจล                                             | 12       |
| 3.3 การสังเคราะห์ NR-PLA                                                           | 12       |
| 3.4 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม                                                    | 14       |
| 3.4.1 ผลของ NR และ NR-MAH ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของ PLA                              | 14       |

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4.2 ผลของ NR-PLA และ NR-MAH ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR           | 15 |
| 3.5 สันฐานวิทยาของรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก                     | 17 |
| 3.6 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม                                              | 18 |
| 3.6.1 อุณหภูมิการสลายตัวของ NR-MAHNR-PLAและพอลิเมอร์ผสมPLA/NR/NR-PLA               | 18 |
| 3.6.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว NR-MAH NR-PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA | 22 |
| 3.7 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม                                                      | 23 |
| 3.7.1 การสลายตัวด้วยเอนไซม์โปรติเอสเค                                              | 23 |
| 3.7.2 การสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส                                            | 23 |
| <b>บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง</b>                                                      | 25 |
| <b>เอกสารอ้างอิง</b>                                                               | 26 |
| <b>ภาคผนวก ก</b>                                                                   | 28 |
| <b>ภาคผนวก ข</b>                                                                   | 32 |
| <b>ภาคผนวก ค</b>                                                                   | 41 |
| <b>ภาคผนวก ง</b>                                                                   | 42 |
| <b>ภาคผนวก</b>                                                                     | 43 |
| <b>ความคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิ</b>                                                 | 48 |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่ |                                                                                                     | หน้า |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.1      | ผลของปริมาณ MAH ในการเตรียม NR-MAH ต่อการเกิดเจลใน NR-MAH                                           | 12   |
| 3.2      | สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA ที่อัตราส่วน 80/20/1 โดยน้ำหนัก<br>ที่ระดับการกราฟต์ต่างๆ | 17   |
| 3.3      | เปรียบเทียบอุณหภูมิทางความร้อน และอุณหภูมิการสลายตัวของ NR-MAH และ NR-PLA                           | 19   |
| 3.4      | เปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA                               | 21   |
| 3.5      | เปรียบเทียบอุณหภูมิทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA                                         | 23   |
| 3.6      | เปรียบเทียบอัตราการสลายตัวของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/NR/NR-PLA                             | 24   |

## สารบัญรูปภาพ

| รูปที่                                                                                          | หน้า |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1.1 กลไกการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮเซนของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติในระบบสารละลาย            | 3    |
| 1.2 กลไกการสังเคราะห์ TPO-PLA copolymer                                                         | 3    |
| 1.3 กลไกการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิดบนยางธรรมชาติ                           | 4    |
| 3.1 การเปรียบเทียบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัม                                          | 9    |
| 3.2 การเปรียบเทียบโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกตรัม                                              | 11   |
| 3.3 ปริมาณ MAH ที่มีผลต่อการกราฟต์ NR-PLA                                                       | 13   |
| 3.4 ผลของปัจจัยอื่นที่มีผลต่อระดับการกราฟต์ PLA บน NR-PLA                                       | 14   |
| 3.5 การเปรียบเทียบผลของ NR และ NR-MAH ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของ PLA                               | 15   |
| 3.6 การเปรียบเทียบผลของ NR-MAH และ NR-PLA ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม NR/PLA            | 16   |
| 3.7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบการทนต่อแรงกระแทก | 18   |
| 3.8 เปรียบเทียบเทอร์โมแกรมอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ NR-MAH และ NR-PLA                    | 19   |
| 3.9 เปรียบเทียบเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของ NR-MAH และ NR-PLA                            | 21   |
| 3.10 เปรียบเทียบเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA                   | 22   |

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและความเป็นมาของงานวิจัย

พลาสติกเป็นวัสดุที่มีปริมาณความต้องการในการใช้งานเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง พลาสติกส่วนมากเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีที่ได้จากกระบวนการผลิตปิโตรเลียมและการแยกแก๊สธรรมชาติ ซึ่งวัตถุดิบเหล่านี้ต้องใช้เวลาในการสร้างทดแทนใหม่ และพลาสติกส่วนใหญ่ใช้เวลานานในการย่อยสลายทำให้เกิดขยะพลาสติกเป็นจำนวนมาก พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid)) หรือพอลิแลคไทด์ (polylactide, PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพ (bioplastics) ที่ได้รับความนิยมในการนำมาทำผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น แก้ว ขวด หรือถุงพลาสติก พอลิแลคติกแอซิดผลิตจากกรดแลคติก (lactic acid) ซึ่งได้จากการหมักผลผลิตทางการเกษตรที่สามารถสร้างทดแทนใหม่ได้ เช่น อ้อย ข้าวโพด และมันสำปะหลัง นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพโดยใช้เอนไซม์ประเภทเอสเทอเรส (esterase) โปรติเอส (protease) และไลเปส (lipase) ที่ได้จากจุลินทรีย์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ภายหลังการสลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำภายใน 90 วัน [1] อีกทั้งมีงานวิจัยพบว่าสามารถเร่งการสลายตัวของพอลิแลคติกแอซิดด้วยเอนไซม์โปรติเอสโดยการเพิ่มสัดส่วนของแป้งข้าวโพด (corn starch) เพื่อให้พอลิแลคติกแอซิดสลายตัวได้รวดเร็วขึ้น ลดความเสถียรทางความร้อน และเพิ่มอัตราการสลายตัวทางความร้อน [2] ซึ่งโดยปกติแล้วพอลิแลคติกแอซิดใช้เวลาย่อยสลายน้อยกว่าพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบทางปิโตรเคมี

พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (aliphatic polyester) และเป็นเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ที่มีความแข็งแรง (strength) สูง แต่มีความเปราะ (brittle) มาก มีความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) เพียง 0.46 ฟุต-ปอนด์/นิ้ว ซึ่งต่ำมากเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) และพอลิพรอพิลีน (polypropylene, PP) ที่มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเท่ากับ 2.40 และ 1.50 ฟุต-ปอนด์/นิ้ว ตามลำดับ ส่วนค่าระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าเพียง 2% ซึ่งมีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิพรอพิลีนที่มีค่า 600% และ 400% ตามลำดับ [3] จากข้อด้อยของพอลิแลคติกแอซิดที่กล่าวมานี้จึงทำให้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิแลคติกแอซิด เช่น การนำพอลิแลคติกแอซิดไปทำโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (copolymerization) กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้แก่ พอลิไอโซพรีน-โค-พอลิแลคติกแอซิด (polyisoprene-co-polylactide, PI-PLA) [4] คาโพรแลคโตน-โค-แลคไทด์ ( $\epsilon$ -caprolactone-co-L-lactide,  $\epsilon$ -CL/L-LA) [5] การใช้พอลิแลคติกแอซิดผสมกับน้ำมันถั่วเหลืองทำเป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizers) [6] และการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความยืดหยุ่น เช่น ยางธรรมชาติ [7] โดยวิธีหลังนี้เป็นที่นิยมเนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก สามารถปฏิบัติได้จริงในระดับอุตสาหกรรม และสามารถผลิตได้ในปริมาณมาก แต่การนำพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน เช่น ยางธรรมชาติ และพอลิแลคติกแอซิดซึ่งมีสภาพขั้วและโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันมาผสมกันอาจก่อให้เกิดความไม่เข้ากันและนำมาสู่สมบัติเชิงกลที่ด้อยลงได้ ดังนั้นการนำพอลิเมอร์ที่มีความแตกต่างกันมาผสมกันจึงต้องคำนึงถึงความเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการผสมด้วย การใช้สารเสริมความเข้ากันได้ (compatibilizer) จึงมีความสำคัญในการเพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกันในวัสดุผสม โดยทั่วไปสารเสริมความเข้ากันได้มักเป็นโคพอลิเมอร์ หรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ (graft copolymer) เช่น พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิดกับโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนไวนิลอะซิเตต (ethylene-co-vinyl acetate, EVA) (PLA/EVA) [8] พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิดกับโคพอลิเมอร์ของพอลิเอทิลีนไกลิไซด์เมทาคริเลต (Poly(ethylene-glycidyl methacrylate), EGMA)

(PLA/EGMA) [9] และพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกพอลิโอเลฟินกราฟต์ด้วยพอลิแลคไทด์ (thermoplastic polyolefin elastomer-graft-poly lactide, TPO-PLA) (PLA/TPO-PLA) [10]

งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิแลคติกแอซิดด้วยการนำพอลิแลคติกแอซิดมาผสมกับยางธรรมชาติโดยใช้ยางธรรมชาติ (natural rubber) กราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิดเป็นสารเสริมความเข้ากันได้ เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบที่สามารถผลิตได้เองภายในประเทศ มีสมบัติเป็นอีลาสโตเมอร์ (elastomer) ที่มีความยืดหยุ่น จึงน่าจะช่วยเพิ่มความสามารถในการรับแรงกระแทกให้กับพอลิแลคติกแอซิด การกราฟต์โคพอลิเมอร์แซนของยางธรรมชาติด้วยพอลิแลคติกแอซิดจะเริ่มต้นจากการกราฟต์มาเลอิกมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) ลงบนยางธรรมชาติก่อนแล้วจึงนำมาทำเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) กับพอลิแลคติกแอซิด [10] ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิดนี้จะใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิแลคติกแอซิด เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดให้สูงขึ้น และเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ

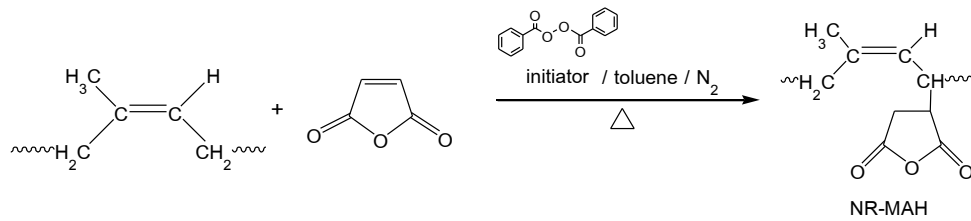
## 1.2 วัตถุประสงค์

ศึกษาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิดเพื่อใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติเพื่อให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความต้านทานต่อแรงกระแทกมากขึ้น

## 1.3 ทฤษฎีแนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วต่ำ ทำให้ไม่สามารถผสมโดยตรงกับพอลิแลคติกแอซิดซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วได้ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติภายในพอลิเมอร์ผสม[7] ส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่อยลง ความมีขั้วของยางธรรมชาติสามารถกระทำได้โดยผ่านการกราฟต์โคพอลิเมอร์แซนด้วยมอนอเมอร์ที่มีขั้ว เช่น มาเลอิกแอนไฮไดรด์ [11] หรือพอลิเมทิลเมทาคริเลต [12] เป็นต้น เพื่อใช้ในการเป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในการผลิตเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เช่น การผลิตพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิไวนิลคลอไรด์[13] พอลิเมทิลเมทาคริเลต [14] หรือพอลิสไตรีน[15]

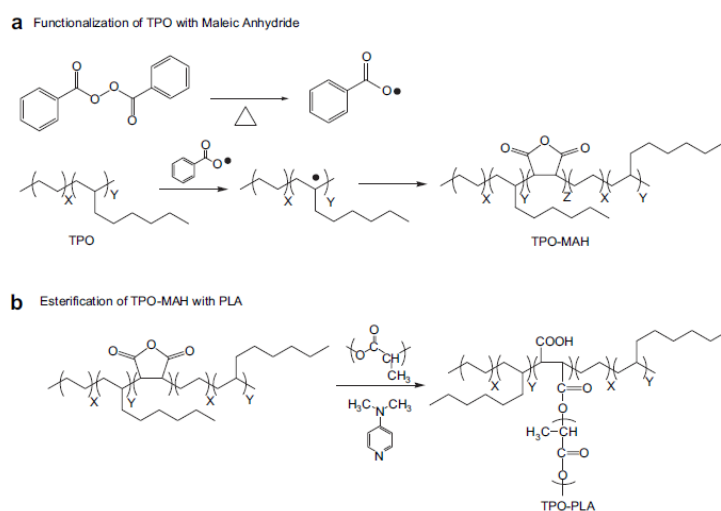
มาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นสารมีขั้วที่นิยมนำมาใช้ในการปรับสภาพขั้วของพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วให้มีสภาพขั้วสูงขึ้นเพื่อใช้ในการผสมกับพอลิเมอร์ที่มีขั้วชนิดอื่นๆ เช่น Abacha และ Fellahi[16]ศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนพอลิพรอพิลีน (PP-g-MAH) เพื่อใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ทำให้สามารถผสมพอลิพรอพิลีนกับไนลอน6(nylon 6) ได้ดีมากยิ่งขึ้น จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณพอลิพรอพิลีนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ในการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิพรอพิลีนและไนลอน 6 และเพิ่มสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมจาก 3.5 เป็น6.5 กิโลจูล/ตารางเมตรนอกจากนี้ยังพบว่ามีการศึกษาการเพิ่มสภาพขั้วของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในรูปแบบของสารละลาย [11] และแบบหลอมผสม (Melt mixing) ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) [17] อีกด้วย โดยการกราฟต์ในแบบสารละลายจะให้ระดับการกราฟต์ประมาณ 90% ซึ่งสูงกว่าแบบหลอมผสม กลไกการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์แซนของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติแสดงได้ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 กลไกการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซแซนของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติในระบบสารละลาย [11]

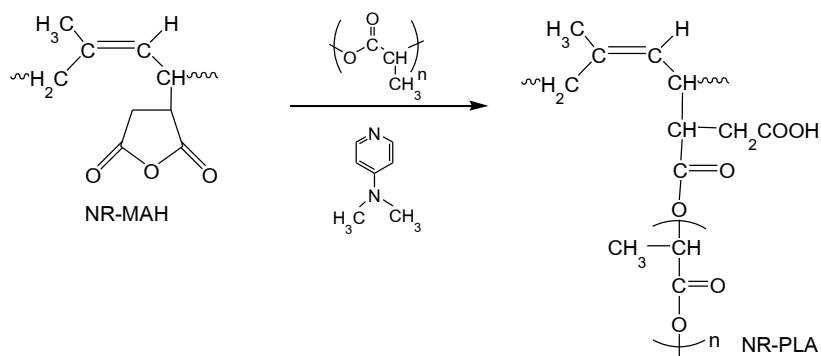
จากงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีความพยายามเพิ่มสมบัติการทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดซึ่งมีค่าเพียง 0.46 ฟุต-ปอนด์/นิ้ว [3] ให้สูงขึ้นผ่านการผสมกับพอลิเมอร์หลายชนิด เช่น โคพอลิเมอร์ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ ได้แก่ พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิดกับโคพอลิเมอร์ของเอทิลีน-โค-ไวโนลอะซิเตต(ethylene-co-vinyl acetate, EVA) (PLA/EVA) [7] พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิดกับโคพอลิเมอร์ของพอลิเอทิลีนไกลซิไดลเมทาคริเลต (poly(ethylene-glycidyl methacrylate), EGMA) (PLA/EGMA) [9] และพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกพอลิโอเลฟิน (thermoplastic polyolefin, TPO) กราฟต์ด้วยพอลิแลคไทด์(TPO-graft-poly lactide, TPO-PLA)(PLA/TPO-PLA) [10]

จากงานวิจัยของ Ho และคณะ [10] ศึกษาการเพิ่มความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดโดยนำ TPO ที่มีขั้วต่ำมาผสมกับพอลิแลคติกแอซิดที่มีขั้วสูงกว่าผ่านการใช้ TPO-PLA copolymer ในการเป็นสารเสริมความเข้ากันได้ โดย TPO-PLA copolymer สามารถเตรียมได้โดยการกราฟต์ TPO ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ก่อน แล้วจึงนำมาทำเอสเตอร์ฟิเคชันกับพอลิแลคติกแอซิดโดยใช้ไดเมทิลอะมิโนไพริดีน (4-(N,N-dimethylamino)pyridine, DMAP) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานิวคลีโอไฟล์ (nucleophilic catalyst) เพื่อทำให้เกิดการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ TPO และพอลิแลคติกแอซิด โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 1.2 จากผลการทดลองพบว่าสามารถกราฟต์พอลิแลคไทด์โดยผ่านกระบวนการเปิดวงไฮไดรด์ของมาเลอิกได้เป็นผลสำเร็จ เมื่อทดสอบสมบัติเชิงกลโดยนำพอลิเมอร์กราฟต์ที่ได้มาใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในการผลิตพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคไทด์กับเทอร์โมพลาสติกพอลิโอเลฟินในอัตราส่วนของพอลิเมอร์กราฟต์/พอลิแลคไทด์/เทอร์โมพลาสติกพอลิโอเลฟินที่ 2.5/80/20 โดยน้ำหนัก ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) เท่ากับ 182% ซึ่งมากกว่าพอลิแลคไทด์บริสุทธิ์ที่มีค่าระยะยืด ณ จุดขาดเพียง 6% แต่ค่าความทนต่อแรงดึงสูงสุดของพอลิเมอร์ผสมก็ลดลงน้อยกว่าพอลิแลคติกแอซิดเช่นกันคือลดจาก 54.2 เมกะปาสคาล เป็น 30.1 เมกะปาสคาล



รูปที่ 1.2 กลไกการสังเคราะห์ TPO-PLA copolymer [10]

ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบ TPO กับยางธรรมชาติจะเห็นว่าเป็นโครงสร้างไฮโดรคาร์บอนเช่นกัน ประกอบกับมีงานวิจัยในอดีตที่แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติสามารถกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ได้ทั้งรูปแบบของสารละลายและแบบหลอมผสม [17] จึงทำให้นามาสู่แนวคิดในการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติผ่านกราฟต์โคพอลิเมอร์เชนด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพื่อใช้เป็นตำแหน่งในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับพอลิแลคติกแอซิดในการผลิตยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิด ซึ่งจะใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้และสารปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติและพอลิแลคติกแอซิดต่อไป โดยกลไกที่คาดว่าจะเกิดในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิดสามารถเสนอได้ดังแสดงในรูปที่ 1.3



**รูปที่ 1.3** การคาดการณ์กลไกการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิดบนยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ผ่านเอสเทอร์ฟิเคชัน

## บทที่ 2

### สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

#### 2.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) เกรด 4043D Natureworks LLC
- ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) เกรด STR-5L บริษัท พี ไอ อินดัสทรี จำกัด
- มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MAH) เกรดรีเอเจนต์ Aldrich
- เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide, BPO) เกรดรีเอเจนต์ QREC Chemical
- 4-(ไดเมทิลอะมิโน)ไพริดีน (4-(Dimethylamino)pyridine, DMAP) เกรดรีเอเจนต์ Aldrich
- โทลูอีน (toluene) เกรดรีเอเจนต์ QREC Chemical
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) เกรดรีเอเจนต์ QREC Chemical
- โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) เกรดรีเอเจนต์ QREC Chemical
- เมทานอล (methanol) เกรดรีเอเจนต์ QREC Chemical
- เอทานอล (ethanol) เกรดรีเอเจนต์ QREC Chemical
- เบนซิลแอลกอฮอล์ (benzyl alcohol) เกรดรีเอเจนต์ Sigma-Aldrich
- สารละลายทริสไฮโดรคลอไรด์บัฟเฟอร์ (Tris-HCl buffer) เกรดรีเอเจนต์ Sigma-Aldrich
- เอนไซม์โปรตีนเอสเค (enzyme proteinase K from Tritirachium album) Sigma-Aldrich
- โซเดียมเอไซด์ (sodium azide) เกรดรีเอเจนต์ Sigma-Aldrich

#### 2.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

##### 2.2.1 การสังเคราะห์ NR-MAH และการวิเคราะห์ปริมาณ MAH ที่กราฟต์บน NR

นำ NR 5 กรัม ที่ละลายในโทลูอีน 100 มิลลิลิตร (0.74 โมลาร์) มาทำการพดโคพอลิเมอร์เชื่อมกับ MAH ที่ความเข้มข้นต่างๆ (5 10 15 และ 20 ส่วนต่อเนื้อยาง 100 ส่วน (part per hundred part of rubber, phr) และใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ จำนวน 0.3 phr เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง นำสารละลายยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย MAH (NR-MAH) ที่ได้มาตกตะกอนในเอทานอลแล้วอบให้แห้งที่ 40 องศาเซลเซียส นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาหาปริมาณ MAH ที่กราฟต์ได้ (grafted MAH) ใน NR-MAH ด้วยการไทเทรตโดยนำ NR-MAH ปริมาณ 1 กรัม ละลายในโทลูอีน 100 มิลลิลิตร และใส่น้ำ 0.2 มิลลิลิตรเพื่อไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) หมูกรด แล้วจึงนำไปรีฟลักซ์ (reflux) นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.025 นอร์มัลในเมทานอล/เบนซิลแอลกอฮอล์ (อัตราส่วน 1/9 โดยปริมาตร) และใช้ 1% ฟีนอล์ฟทาลีนในเมทานอลเป็นอินดิเคเตอร์ [11] ปริมาณ MAH ที่กราฟต์ได้ใน NR-MAH สามารถหาได้จากสมการที่ 1

$$\text{Grafted MAH (wt\%)} = \frac{(V_0 - V_1)N}{2w} \times 98 \times 100\% \quad (1)$$

เมื่อ  $N$  = ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มัล)

$V_0$  = ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต MAH ในโทลูอีนที่มีปริมาณเดียวกันกับที่ใช้ในการกราฟต์กับ NR ในการสังเคราะห์ NR-MAH (ลิตร)

$V_1$  = ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต NR-MAH (ลิตร)

$W$  = น้ำหนักของตัวอย่าง NR-MAH (กรัม)

## 2.2.2 การสังเคราะห์ NR-PLA และการวิเคราะห์ปริมาณ PLA ที่กราฟต์บน NR-MAH

นำสารละลาย NR-MAH ที่เตรียมจากการใช้ปริมาณ MAH 15 phr (จาก 2.2.1) มากราฟต์กับ PLA ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR-MAH/PLA = 1/2 ผ่านปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้ DMAP 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 16 ชั่วโมง โดยทำการเปลี่ยนแปลงตัวแปรดังต่อไปนี้

- ปริมาณ MAH ที่กราฟต์บนยางธรรมชาติใน NR-MAH (wt%): 1.63 2.26 2.66 และ 3.68%
- ปริมาณ DMAP (โมลาร์): 0 0.05 0.10 0.20 0.40 และ 0.80
- อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR-MAH/PLA: 1.0/0.5 1.0/1.0 1.0/2.0 1.0/3.0 1.0/4.0 และ 1.0/5.0
- อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส): 120 130 140 และ 150
- เวลา (ชั่วโมง): 8 12 16 20 และ 24

โดยสารละลาย NR-PLA ในโทลูอีนที่ได้ถูกนำมาระเหยตัวทำละลายในตู้ดูดควันจนแห้ง แล้วนำมาหาระดับการกราฟต์ PLA (grafted PLA) ด้วยเทคนิคการสกัดร้อน (Soxhlet extraction) โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล (โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.625 มิลลิโมลาร์) สมการที่ 2 แสดงการคำนวณระดับการกราฟต์ PLA ใน NR-PLA

$$\text{Grafted PLA (wt\%)} = \frac{W_{\text{after}}}{W_{\text{before}}} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ  $W_{\text{before}}, W_{\text{after}}$  = น้ำหนักของ NR-PLA ก่อนและหลังการสกัดร้อนตามลำดับ

## 2.2.3 การหาปริมาณเจล

นำสารละลาย NR-MAH ที่ได้จากข้อ 2.2.1 มาตกตะกอนในเอทานอลแล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส การหาปริมาณเจลใน NR-MAH ทำตามมาตรฐาน ASTM D-3616 โดยใช้ NR-MAH ปริมาณ 0.4 กรัม แช่ในอุปกรณ์วัดเจลโดยใช้โทลูอีน 100 มิลลิลิตรเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำไปไว้ในที่มีดินนา 20 ชั่วโมง จากนั้นดูดสารละลายปริมาตร 25 มิลลิลิตร ใส่ถ้วยอะลูมิเนียมจำนวน 3 ใบ แล้วนำไประเหยตัวทำละลายจนแห้งในตู้ดูดควันจนน้ำหนักคงที่ จากนั้นนำผลที่ได้มาคำนวณปริมาณเจลดังแสดงในสมการที่ 3 และ 4

$$A \times 4 = B \quad (3)$$

$$\text{Gel content (wt\%)} = \frac{C - B}{C} \times 100 \quad (4)$$

|       |   |   |                                                       |
|-------|---|---|-------------------------------------------------------|
| เมื่อ | A | = | น้ำหนักแห้งของโซล (sol) ที่ระเหยตัวทำละลายแล้ว (กรัม) |
|       | B | = | น้ำหนักทั้งหมดของโซลที่แห้ง (กรัม)                    |
|       | C | = | น้ำหนักของตัวอย่างที่นำมาทดลอง (กรัม)                 |

## 2.2.4 การพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีของ NR-MAH และ NR-PLA

### 2.2.4.1 แอทเทนูเอตีดโฟทรีเฟล็กชัน-ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Attenuated total reflection – Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)

ซึ่งตัวอย่างปริมาณ 10 มิลลิกรัม ทำการทดสอบโดยเครื่อง ATR-FTIR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One ในช่วงความยาวคลื่น 515 – 4,000 เซนติเมตร<sup>-1</sup> จำนวนการสแกน 64 สแกน รีโซลูชัน (resolution) ที่ 4 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิห้อง

### 2.2.4.2 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรสโกปี (<sup>1</sup>H-Nuclear magnetic spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR)

ซึ่งตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ปริมาณ 10 มิลลิกรัม นำมาละลายในสารละลายในคลอโรฟอร์มดี (Chloroform-d, CDCl<sub>3</sub>) ประมาณ 20 ชั่วโมง ก่อนมาทดสอบด้วยเครื่อง <sup>1</sup>H-NMR ยี่ห้อ Varian รุ่น INOVA จำนวนการสแกน 32 สแกน รีโซลูชันที่ 4 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิห้อง

## 2.2.5 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ผสม

### 2.2.5.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

ใช้เครื่องบดผสมภายใน (internal mixer) รุ่น HAAKE Polydrive โดย NR และ NR-MAH ที่จะนำมาผสมจะผ่านการบด (mastication) ด้วยอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นาน 3 นาที ก่อนนำมาผสมกับเม็ด PLA และ NR-PLA ตามสูตรที่กำหนดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 80 รอบ/นาที นาน 8 นาที พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จะผ่านการบดให้เป็นเม็ดอีกครั้งก่อนนำมาขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัด (compression mold) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส นาน 20 นาที

### 2.2.5.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล

#### ■ ความทนทานต่อแรงดึงสูงสุดและระยะยืด ณ จุดขาด

ตัดแผ่นพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องตัดเลเซอร์ตามมาตรฐาน ASTM D635 type 1 ความยาวเกจ 50 มิลลิเมตร นำมาทดสอบความทนทานต่อแรงดึงด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (UTM) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น DSS-10T ที่ความเร็ว 10 มิลลิเมตร/นาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยทดสอบ 5 ตัวอย่างต่อ 1 สูตรเพื่อหาค่าเฉลี่ย

- ความทนทานต่อแรงกระแทก

ตัดแผ่นพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องตัดเลเซอร์ตามมาตรฐาน ASTM D256 type Izodทดสอบด้วยเครื่อง Impact Ceastresilimpactor ด้วยค้อนขนาด 1 จูลที่ความเร็ว 3.46 เมตร/วินาที มุม 105 องศา อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยทดสอบ 5 ตัวอย่างต่อ 1 สูตรเพื่อหาค่าเฉลี่ย

- ความแข็ง

ตัดเลเซอร์แผ่นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ ตัดเป็นชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D2240 ทดสอบด้วยเครื่อง Shore hardness tester Instron ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ทดสอบแรงกด 5 จุดต่อชิ้นงาน 1 สูตรเพื่อหาค่าเฉลี่ย

### 2.2.5.3 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

- อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ )

เตรียมตัวอย่างพอลิเมอร์ผสม 10 มิลลิกรัม ลงในอะลูมิเนียมแผ่นแล้วทำการปิดให้เรียบร้อย แล้วนำมาทดสอบด้วยเครื่อง differential scanning calorimeter (DSC) ยี่ห้อ Netzsch รุ่น 204 F1 Phoenix ช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 300 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

- อุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature)

เตรียมตัวอย่างพอลิเมอร์ผสม 10 มิลลิกรัมลงในแพลตินัมแพน ทำการทดสอบด้วยเครื่อง Thermogravimetricmeter ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris diamond TG/DTA ตั้งแต่อุณหภูมิ 40 – 1,000 องศาเซลเซียส อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

### 2.2.5.4 สัณฐานวิทยาของรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก

นำชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบการทนทานต่อแรงกระแทกมาอังด้วยไอออสม์เยียนนาน 24 ชั่วโมง แล้วนำมาติดกับแป้นทองเหลือง แล้วฉาบผิวด้วยทองผ่านเครื่อง sputter coater รุ่น Blazer SCD040 ก่อนนำมาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของรอยแตกของตัวอย่างโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM-EDS) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400 และ Link ISIS Series 300 ที่ความยาวคลื่น 10 ไมโครเมตร ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ และทำการบันทึกภาพที่ได้

### 2.2.5.5 การทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม

- การสลายตัวด้วยเอนไซม์โปรติเอสเค

เตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมขนาด 2.0×0.5×0.1 เซนติเมตร นำมาแช่ในหลอดทดลองที่มีสารละลายทริสไฮโดรคลอไรด์บัฟเฟอร์ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร ที่มีค่า pH = 8.6 ที่ทำการผสมเอนไซม์โปรติเอสเค และโซเดียมเอไซด์อย่างละ 0.5 มิลลิกรัม นำหลอดทดลองแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 34 องศาเซลเซียส ทำการเปลี่ยนสารละลายเอนไซม์ทุก 24 ชั่วโมง เพื่อคงประสิทธิภาพการทำงานของเอนไซม์ ตัวอย่างที่เก็บจะนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส น้ำหนักการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 5

$$\text{Weight loss (\%)} = \left( \frac{W_b - W_a}{W_b} \right) \times 100 \quad (5)$$

เมื่อ  $W_a, W_b$  = น้ำหนักของพอลิเมอร์ผสมก่อนและหลังทำการทดลองตามลำดับ (กรัม)

#### ■ การสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

เตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมขนาด  $2.0 \times 0.5 \times 0.1$  เซนติเมตร นำมาแช่ในหลอดทดลองที่มีน้ำกลั่น ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร นำหลอดทดลองมาแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 58 องศาเซลเซียสตัวอย่างที่เก็บ ถูกนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสน้ำหนักการสลายตัวของ พอลิเมอร์ผสมสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 5

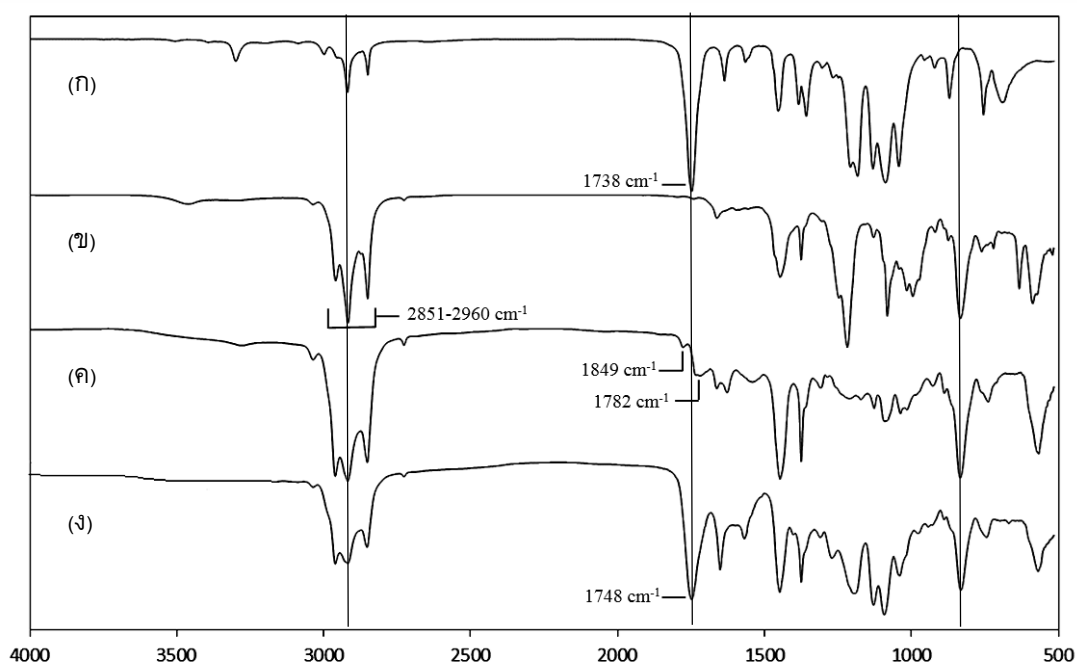
### บทที่ 3

#### ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

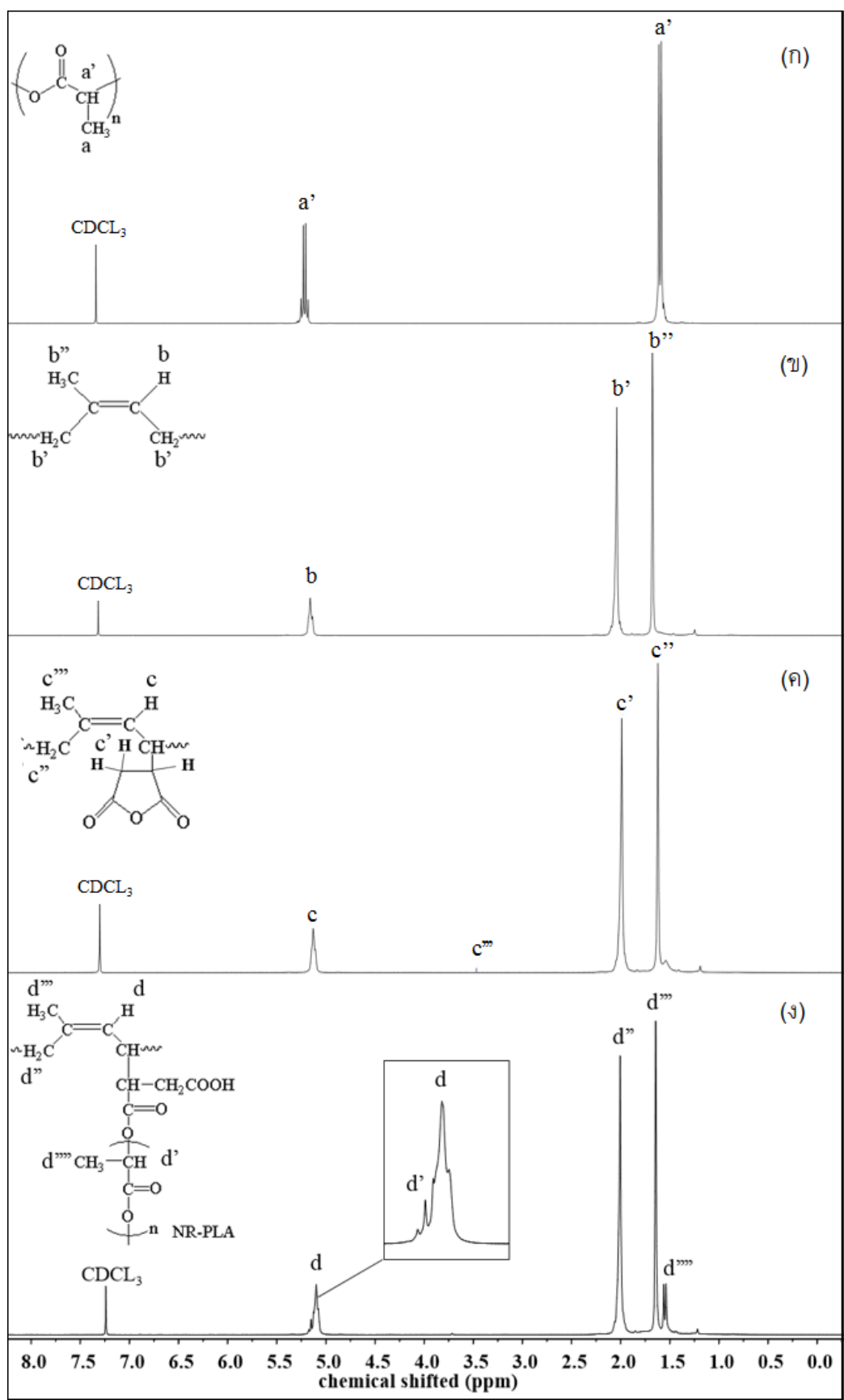
#### 3.1 การพิสูจน์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์และพอลิแลคติกแอซิด

การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (NR) กราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MAH) (NR-MAH) และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิด (PLA) (NR-PLA) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Attenuated total reflection – Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) แสดงในรูป 3.1 พิจารณาสเปกตรัมของ NR (รูปที่ 3.1ข) พบว่ามีสัญญาณที่ตำแหน่ง 2,851-2,960  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดตัวของหมู่ C=C ในโครงสร้าง NR ซึ่งเมื่อเทียบกับ NR-MAH (รูปที่ 3.1ค) แล้วมีความคล้ายคลึงของหมู่ C=C ที่ตำแหน่งเดียวกันนั้นเช่นกัน แต่ในส่วนของ NR-MAH นั้นมีสัญญาณที่เกิดจากการสั่นแบบยืดตัวของหมู่ คาร์บอนิล (C=O stretching) ที่ตำแหน่ง 1,782 และ 1,849  $\text{cm}^{-1}$  เพิ่มเข้ามาซึ่งแสดงถึงการกราฟต์ของหมู่ MAH บน NR จริงเช่นเดียวกับสเปกตรัมของ NR-PLA พบว่าสัญญาณที่ตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิลที่ 1,748  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเหมือนกันกับสเปกตรัมของ PLA ที่พบในตำแหน่ง 1,738  $\text{cm}^{-1}$  (รูป 3.1ก) จากการกราฟต์ PLA บนโครงสร้าง NR-MAH และยังพบสัญญาณในช่วงความยาวคลื่นที่ 1,000 – 1,500  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งมีลักษณะที่ความคล้ายคลึงกับสเปกตรัมของ PLA [10-11]

ยืนยันผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จาก ATR-IR ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโทรสโกปี ( $^1\text{H}$ -Nuclear magnetic spectroscopy,  $^1\text{H}$ -NMR) ดังรูป 3.2 สเปกตรัมของ PLA (รูป 3.2 ก) ปรากฏพีคของที่ 1.56 (a) และ 5.14 (a') ppm ของเมทิลและเมทเทนมโปรตอนของ methyl and methyne protons ตามลำดับ [18] รูป 3.2ข แสดงพีคที่ 5.12 (b), 2.09 (b') และ 1.68 (b'') ppm ของโอเลฟินโปรตอน เมทิลีนโปรตอน และเมทิลโปรตอนของยางธรรมชาติ ตามลำดับ [19] เมื่อทำการกราฟต์ MAH ที่ช่วยเพิ่มความ มีขั้วให้กับธรรมชาติเป็น NR-MAH ดังภาพ 3.2ค



รูปที่ 3.1 การเปรียบเทียบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของ(ก) PLA (ข) NR (ค) NR-MAH และ(ง)NR-PLA



รูปที่ 3.2 การเปรียบเทียบโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกตรัมของ (ก) PLA (ข) NR (ค) NR-MAH และ (ง) NR-PLA

3.2ค จะพบพีคของ  $-CH$  ของเมทิลีนโปรตรอนที่ 3.49 ppm (c') ซึ่งมาจากวงแหวนไฮโดรด์ของ MAH [20] และเมื่อทำการกราฟต์ NR-MAH ด้วย PLA ผ่านขบวนการเอสเตอริฟิเคชันได้เป็น NR-PLA (รูป 3.2ง) ปรากฏพีคที่ 5.17 (d') และ 1.59 (d'') ppm จากเมทเทนโปรตรอน และเมทิลโปรตรอนจากการกราฟต์ PLA พีคของเมทเทนโปรตรอนใน NR-PLA จะมีการเคลื่อนจาก PLA เล็กน้อยจาก 5.14 เป็น 5.17 เนื่องมาจากโมเลกุลของยางธรรมชาติที่เป็นสายโซ่หลักในโครงสร้าง

### 3.2 การสังเคราะห์ NR-MAHและการเกิดเจล

การศึกษาปริมาณ MAH ที่ทำการกราฟต์บน NR จะทำการทดลองโดยเพิ่มปริมาณ MAH ที่ใช้ในการกราฟต์บน NR ที่ 5 10 15 และ 20 phr โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide, BPO) ปริมาณ 0.3 phr เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ผลของปริมาณ MAH ต่อระดับการกราฟต์ MAH (grafted MAH) และปริมาณเจลใน NR-MAH แสดงในตารางที่ 3.1 พบว่าการเพิ่มปริมาณ MAH ทำให้ระดับการกราฟต์ MAH บน NR-MAH เพิ่มขึ้นจาก 1.63 - 3.68% โดยน้ำหนัก เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ MAH ในการทำปฏิกิริยากับโมเลกุล NR อีกทั้งผลการทดลองยังพบว่าการเพิ่มปริมาณ MAH บนโครงสร้างของ NR ก่อให้เกิดเจลอย่างมากใน NR-MAH เมื่อเทียบกับ NR ที่ใช้ตอนเริ่มต้น แสดงว่าระบบที่มีการใช้ MAH และ BPO ก่อให้เกิดการเชื่อมขวางในโครงสร้างมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่มีเจลเพียง 11.7% แต่การเพิ่มปริมาณ MAH ในระบบมีผลต่อปริมาณเจลที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย โดย NR-MAH ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ MAH ปริมาณต่างๆ กันให้ค่าปริมาณเจลใน NR-MAH ในช่วง 72 - 75% การเพิ่มของปริมาณเจลนี้มาจากการเพิ่มปริมาณ MAH ในปฏิกิริยา ที่ก่อให้เกิด free radicals ทำให้เกิดขบวนการกราฟต์อย่างรวดเร็วนำมาซึ่งการเกิดเจลที่มากขึ้นด้วย [11,17]

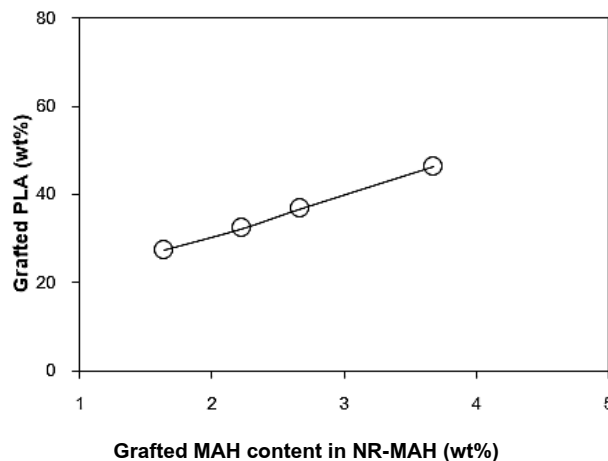
ตารางที่ 3.1 ผลของปริมาณ MAH ในการเตรียม NR-MAH ต่อปริมาณ graftedMAH และการเกิดเจลใน NR-MAH

| Sample  | MAH content (phr) | Grafted MAH content (wt%) | Gel (%)         |
|---------|-------------------|---------------------------|-----------------|
| NR      | -                 | -                         | 11.7 $\pm$ 1.39 |
| NR-MAH* | 5                 | 1.63                      | 72.3 $\pm$ 1.31 |
|         | 10                | 2.26                      | 75.1 $\pm$ 0.25 |
|         | 15                | 2.66                      | 74.1 $\pm$ 0.66 |
|         | 20                | 3.68                      | 71.9 $\pm$ 1.08 |

\*ภาวะที่ใช้: BPO = 0.3phr, T=80 องศาเซลเซียส, t = 2 ชั่วโมง

### 3.3 การสังเคราะห์ NR-PLA

การศึกษابัจจัยที่ส่งผลต่อการกราฟต์ PLA บน NR-MAH จะทำการทดลองโดยมีภาวะกลาง (central condition) ที่ปริมาณ MAH 15 phr ซึ่งให้ระดับ graftedMAH ใน NR-MAH เท่ากับ 2.66 wt% โดยน้ำหนัก ปริมาณ 4-(ไดเมทิลอะมิโน)ไพริดีน (4-(Dimethylamino)pyridine, DMAP) เข้มข้น 0.2 โมลาร์อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR-MAH/PLA เท่ากับ 1/2 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 14 ชั่วโมง



รูปที่ 3.3 ปริมาณการกราฟต์ MAH ใน NR-MAH ที่มีผลต่อการกราฟต์ NR-PLA

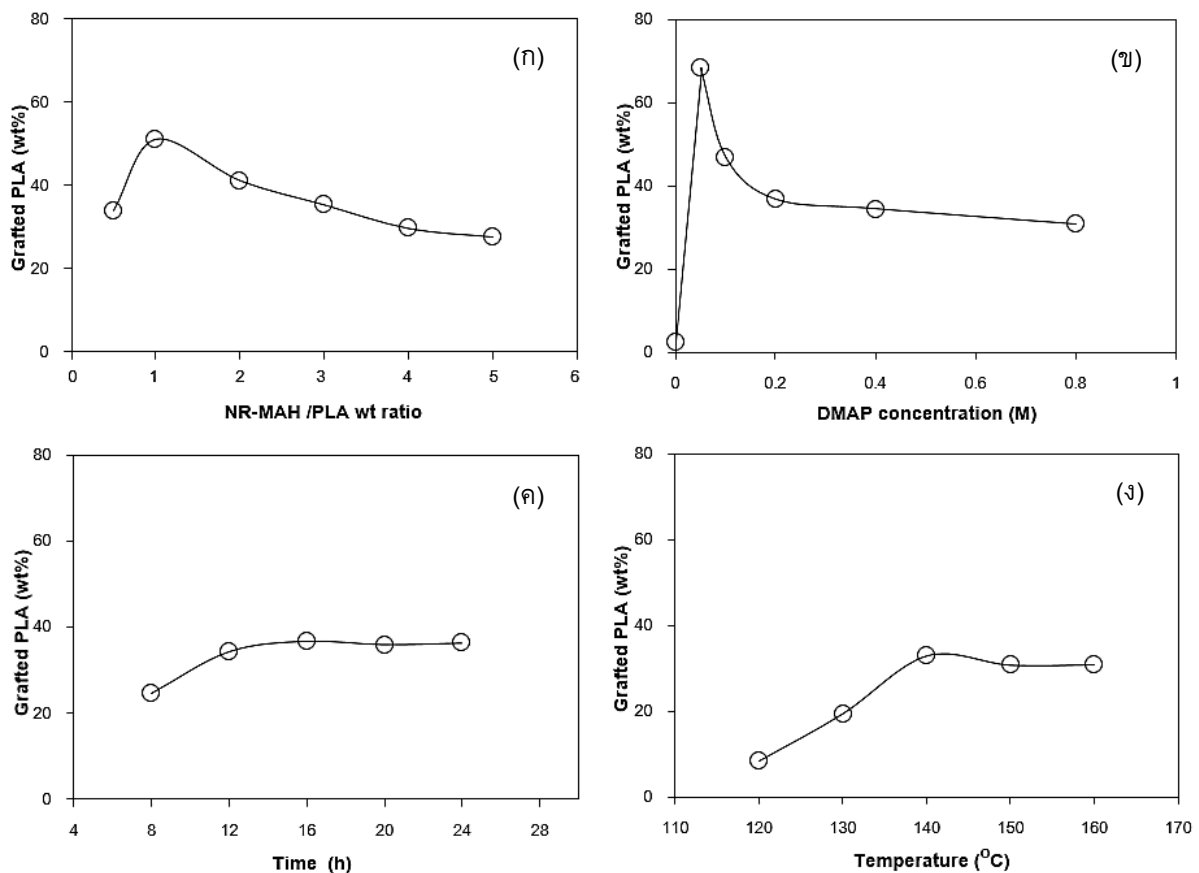
เมื่อพิจารณาการเพิ่มปริมาณระดับ grafted MAH บนโครงสร้าง NR-MAH ต่อระดับการกราฟต์ PLA (grafted PLA) ในรูปที่ 3.3 พบว่าการเพิ่มปริมาณ MAH ในโครงสร้างของ NR-MAH เป็นการเพิ่มตำแหน่งในการทำปฏิกิริยา เอสเตอร์ิฟิเคชันกับ PLA มากขึ้น จึงทำให้มีระดับ grafted PLA เพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มปริมาณ grafted MAH ใน NR-MAH จาก 1.63 - 3.68% โดยน้ำหนัก ทำให้มีระดับ grafted PLA เพิ่มขึ้นจาก 27.5 - 46.4% โดยน้ำหนัก

สำหรับปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อระดับ grafted PLA ใน NR-PLA แสดงในรูปที่ 3.4 โดยรูปที่ 3.4กแสดงผลของการเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA/NR-MAH ต่อระดับ grafted PLA ใน NR-PLA พบว่าการเพิ่มปริมาณ PLA/NR-MAH ตั้งแต่ 0.5/1 ถึง 5.0/1 โดยน้ำหนัก ได้ระดับ grafted PLA ในช่วง 51.1 – 29.7% โดยอัตราส่วน NR-MAH/PLA ที่ 1/1 โดยน้ำหนัก ทำให้ได้ระดับ grafted PLA สูงสุดที่ 51.1% เนื่องจากการเพิ่ม PLA ในการทำปฏิกิริยากับหมู่ MAH ใน NR-MAH แต่ในช่วง 1.0/1.0 – 1.0/5.0 พบว่าการเพิ่มปริมาณ PLA ลดระดับ grafted PLA เพราะหมู่ MAH ใน NR มีปริมาณจำกัดในการทำปฏิกิริยาจึงทำให้ระดับ grafted PLA ลดลงจนถึงที่ต่ำที่สุด

การศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP ที่ความเข้มข้น 0-0.8 โมลาร์ต่อระดับ grafted PLA ในโครงสร้าง NR-PLA พบว่าการใช้ DMAP ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.05 โมลาร์ให้ระดับ grafted PLA สูงสุดที่ 68.3% ก่อนจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ DMAP ไปที่ 0.2 – 0.8 โมลาร์ เนื่องจาก DMAP สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของ โครงสร้างโมเลกุล PLA ที่อุณหภูมิสูง การใช้ PLA ในปริมาณที่มากจึงทำให้ระดับ grafted PLA ที่ได้มีค่าลดลง [20] แต่ปฏิกิริยาเอสเตอร์ิฟิเคชันระหว่าง PLA กับ NR-MAH ก็ไม่สามารถเกิดได้เช่นกันหากไม่ใช้ DMAP เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 3.4ข

เมื่อพิจารณาปัจจัยด้านระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดังแต่ 6-24 ชั่วโมงต่อระดับ grafted PLA ใน NR-PLA ดังแสดงในรูป 3.4ค พบว่าการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วงแรกที่ 8-16 ชั่วโมง ทำให้ระดับการกราฟต์ PLA กับ NR-MAH เพิ่มขึ้นจาก 24.5% เป็น 36.7% ก่อนจะเริ่มคงที่ในช่วง 12 – 24 แสดงว่าระยะเวลาที่ใช้ในการกราฟต์จะส่งผลต่อระดับ grafted PLA ในช่วงแรกเท่านั้น

รูปที่ 3.4ง แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเตอร์ิฟิเคชันในช่วง 120-160 องศาเซลเซียสต่อระดับ grafted PLA ใน NR-PLA พบว่าอุณหภูมิมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อระดับ grafted PLA ในโครงสร้าง NR-PLA โดยการเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 120 องศาเซลเซียสไปเป็น 140 องศาเซลเซียส ทำให้ NR-PLA มีระดับ grafted PLA เพิ่มขึ้นจาก 8.33% เป็น 33.0% ก่อนจะคงตัวในช่วงอุณหภูมิ 150 – 160 องศาเซลเซียส เนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงจะช่วยลด steric effect) ระหว่าง PLA และ NR-MAH และเพิ่มการเคลื่อนไหวของสายโซ่ทำให้ระดับ grafted PLA เพิ่มขึ้น [21]

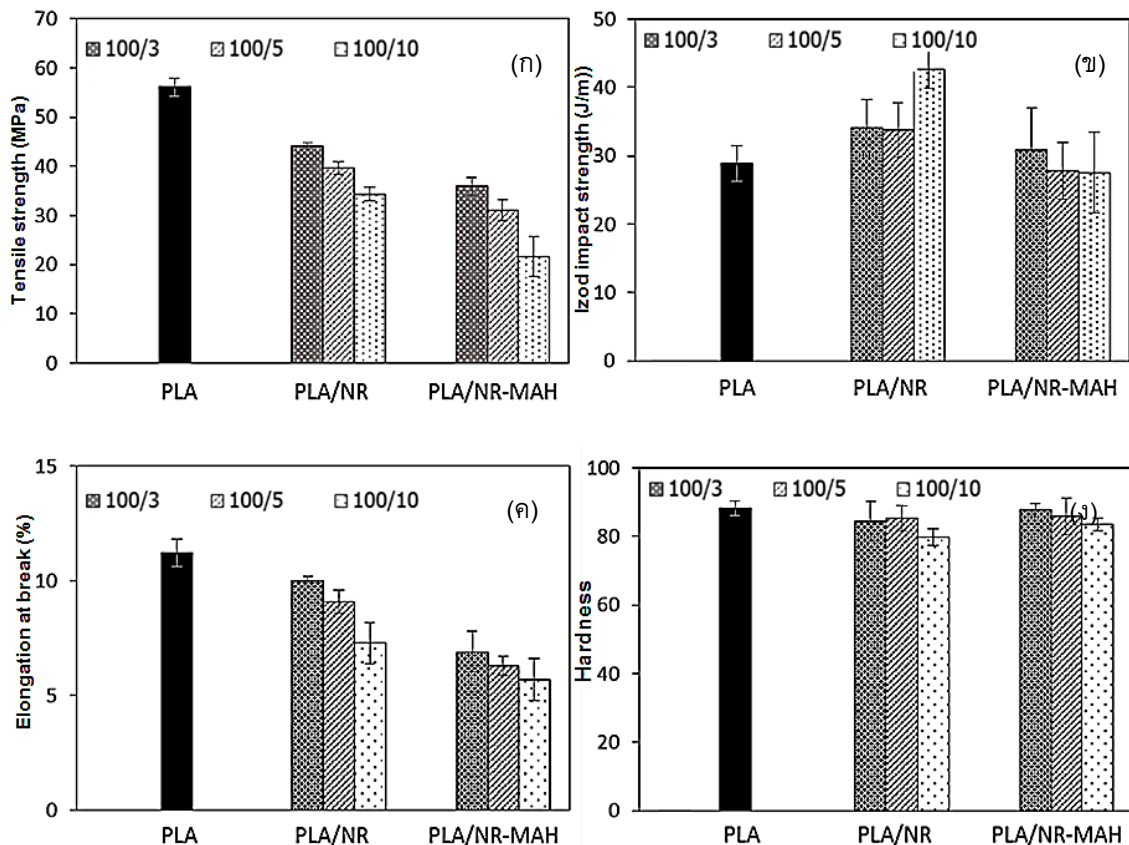


รูปที่ 3.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ผลต่อระดับ grafted PLA ใน NR-PLA: (ก) อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR/PLA (ข) ปริมาณ DMAP (ค) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และ (ง) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

### 3.4 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

#### 3.4.1 ผลของ NR และ NR-MAH ต่อสมบัติเชิงกลของ PLA

ศึกษาผลของ NR และ NR-MAH (ระดับ grafted MAH = 2.66% โดยน้ำหนัก) ต่อสมบัติเชิงกลของ PLA โดยไม่เติมสารเสริมความเข้ากันได้ NR-PLA พบว่าเมื่อ PLA มีปริมาณคงที่ การเพิ่มปริมาณ NR ที่ 3 5 7 และ 10% โดยน้ำหนักของ PLA ทำให้ความทนทานต่อแรงดึงสูงสุดของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีแนวโน้มลดลง (รูปที่ 3.5ก) เนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างทางโมเลกุลระหว่าง PLA ที่มีหมู่คาร์บอกซิลซึ่งมีขั้ว และ NR ซึ่งเป็นแอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (aliphatic hydrocarbon) ที่ไม่มีขั้ว การเพิ่มปริมาณ NR จึงเป็นการเพิ่มความไม่เข้ากันทำให้เกิดการแยกตัวของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมากขึ้น ทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงสุดมีค่าน้อยลง แต่ในกรณีที่ใส่ NR จำนวน 10% โดยน้ำหนักของ PLA พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น ในส่วนของความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่าพดตามปริมาณ NR นั้น เนื่องจากความเป็นอิลาสโตเมอร์ของ NR ที่มีความยืดหยุ่นจึงช่วยกระจายแรงที่กระทำต่อชิ้นงานได้ดี [7] (รูปที่ 3.5ข)

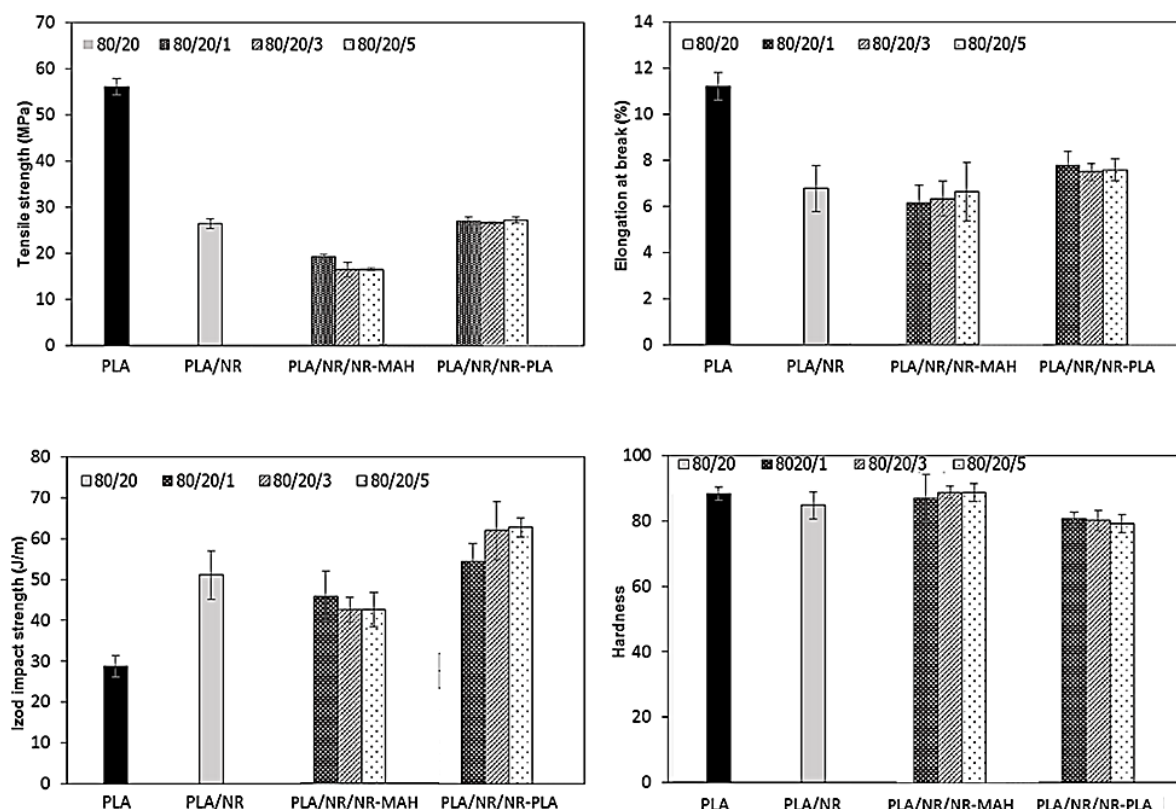


รูปที่ 3.5 ผลของ NR และ NR-MAH ต่อสมบัติเชิงกลของ PLA: (ก) การทนทานต่อแรงดึงสูงสุด (ข) ความทนทานต่อแรงกระแทก (ค) ระยะยืด ณ จุดขาด และ (ง) ความแข็ง

เมื่อเปรียบเทียบผลของการผสม NR-MAH กับ PLA ที่ปริมาณเท่ากับกับ NR (ที่ 3 5 7 และ 10% โดยน้ำหนัก) พบว่าการเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการผสม NR กับ PLA แต่มีค่าการทนทานต่อแรงดึงสูงสุด และค่าระยะยืด ณ จุดขาดที่ลดลงมากกว่า NR เนื่องจากความหนืดของ NR-MAH ที่มากกว่า NR ทำให้การกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA ได้ไม่ดีเป็นสาเหตุของสมบัติเชิงกลที่ด้อยลง ปรากฏการณ์นี้ได้อธิบายโดยงานวิจัยของ Nakason, Saiwaree et al., 2006 ดังนั้น การเพิ่มของปริมาณ MAH ใน NR-MAH จะเป็นการเพิ่มค่า shear viscosity และ Moony viscosity ของ NR-MAH เนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยา และการเชื่อมขวางระหว่างโครงสร้างที่มีขั้วของโมเลกุล NR-MAH มีค่าเพิ่มขึ้น [17] ส่วนค่าความแข็งของพอลิเมอร์ผสม พบว่าการเติม NR และ NR-MAH ที่มากขึ้นช่วยลดความแข็งของ PLA เพียงเล็กน้อย กล่าวโดยรวมแล้วคือ การเติม NR และ NR-PLA ผสมกับ PLA โดยตรงทำให้สมบัติเชิงกลของ PLA ด้อยลง และไม่ช่วยลดความเปราะของ PLA

### 3.4.2 ผลของ NR-PLA และ NR-MAH ในการเป็นสารเสริมความเข้ากันได้ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

รูปที่ 3.6 แสดงผลของปริมาณ NR-PLA (ระดับ grafted PLA = 36.7% โดยน้ำหนัก) และ NR-MAH (ระดับ grafted MAH = 2.66% โดยน้ำหนัก) ที่ใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



รูปที่ 3.6 ผลของ NR- PLA และ NR- MAH ที่ใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (80/20 โดยน้ำหนัก): (ก) การทนต่อแรงดึงสูงสุด (ข) ระยะยืด ณ จุดขาด (ค) ความทนทานต่อแรงกระแทก และ (ง) ความแข็ง

(80/20โดยน้ำหนัก) โดยใช้ปริมาณ NR-PLA หรือ NR-MAH ในปริมาณเท่ากัน คือ 0.5 1.0 3.0 และ 5.0% โดยน้ำหนัก พบว่าการเพิ่มปริมาณ NR-PLA ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าการทนต่อแรงยึดสูงสุด ระยะยืด ณ จุดขาด และค่าความแข็งเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม NR-PLA ส่วนค่าความทนทานต่อแรงกระแทกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ NR-PLA และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนที่ปริมาณ NR-PLA เท่ากับ 3% โดยน้ำหนักโดยพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกเท่ากับ 61.9 จูล/เมตร ซึ่งมีค่ามากกว่า PLA (29.9 จูล/เมตร) เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเติม NR-MAH พบว่าสมบัติการทนต่อแรงยึดสูงสุด ระยะยืด ณ จุดขาด ค่าความทนทานต่อแรงกระแทก และความแข็ง มีค่าใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เมื่อพิจารณาผลของระดับ grafted PLA ใน NR-PLA ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในตารางที่ 3.2 พบว่าระดับ grafted PLA ใน NR-PLA เพิ่มขึ้นได้โดยการเพิ่มปริมาณ MAH จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ MAH 5– 20 phr ทำให้มีระดับ grafted PLA อยู่ในช่วง 27.5 – 46.4% เมื่อนำ NR-PLA ที่มีระดับ grafted PLA ที่แตกต่างกันมาใส่ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (80/20 โดยน้ำหนัก) จำนวน 1% โดยน้ำหนัก พบว่าการเพิ่มระดับ grafted PLA มีผลต่อสมบัติเชิงกลเพียงเล็กน้อย

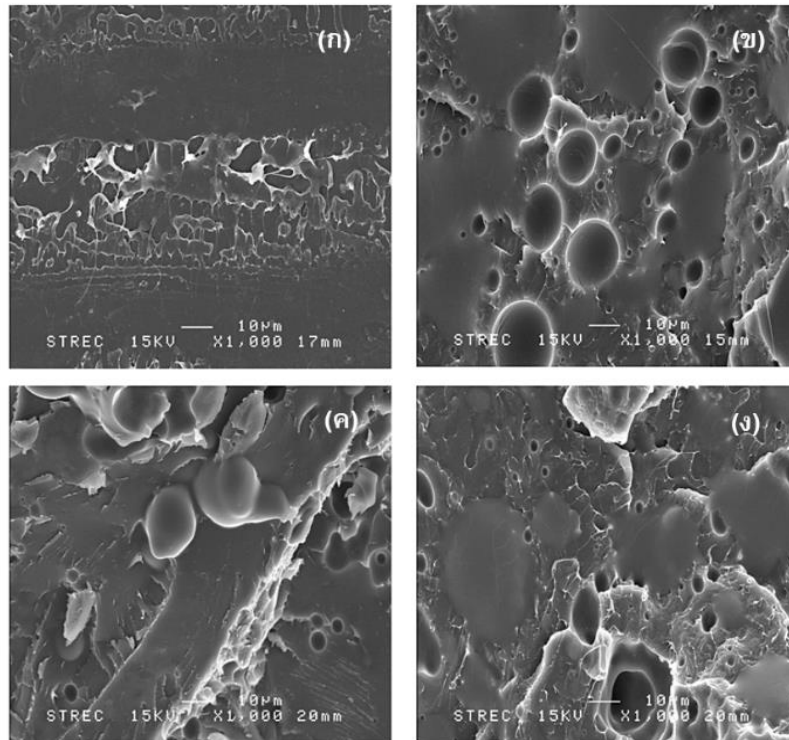
ตารางที่ 3.2 ผลของระดับ grafted PLA ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA(80/20/1โดยน้ำหนัก)

| Sample         | Grafted PLA<br>(wt%) | Tensile strength<br>(MPa) | Elongation<br>at break (%) | Izod impact<br>strength (J/m) | Hardness<br>(shore B) |
|----------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| PLA/NR/NR-PLA* | 27.5                 | 23.3                      | 5.7                        | 56.5                          | 76.8                  |
|                | 32.3                 | 22.9                      | 5.1                        | 55.9                          | 82.4                  |
|                | 36.7                 | 26.8                      | 7.5                        | 54.3                          | 80.6                  |
|                | 46.4                 | 22.8                      | 6.5                        | 56.0                          | 81.2                  |

\*ภาวะที่ใช้: MAH = ปริมาณ MAH 5-20phr ตามลำดับ, NR-MAH/PLA = 1/2 โดยน้ำหนัก, DMAP=0.2 โมลาร์, T=140 องศาเซลเซียส, t =16 ชั่วโมง

### 3.5 สันฐานวิทยาของรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก

รูปที่ 3.7 แสดงสันฐานวิทยาของรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกของ PLA และ พอลิเมอร์ผสม NR/PLA (อัตราส่วน 80/20 โดยน้ำหนัก) ที่ไม่เติมและเติม NR-PLA (grafted PLA =36.7% ปริมาณ 1 และ 5% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม) ซึ่งได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พิจารณารูป 3.7ก ซึ่งเป็นรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์จะเห็นลักษณะรอยแตกเรียบ และไม่มีขอบของเส้นรูละ ซึ่งเป็นลักษณะของพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงเปราะ ส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่เติม NR-PLA (รูป 3.7ข) จะพบวิฎภาคสีเทาดำของ PLA เป็นวิฎภาคหลัก ส่วน NR มีลักษณะเป็นเม็ดกลมทรงกลมสีดำที่สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนบนพื้น PLA เนื่องจากความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ทั้งสอง และลักษณะการขาดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะไม่มีเส้นรูละเช่นเดียวกับ PLA ในส่วนของรูป 3.7ค และ 3.7ง แสดงสันฐานวิทยาของรอยแตกที่ได้จากการทดสอบแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA ซึ่งพบการรวมตัวระหว่างวิฎภาคของ PLA และ NR-PLA ที่เป็นเนื้อเดียวกันและไม่เป็นทรงกลมชัดเจนเหมือน NR บนพื้น PLA (รูปที่ 3.7ข) และมีลักษณะการกระจายตัวที่ดีขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ NR-PLA จาก 1% เป็น 5% โดยน้ำหนักรวมทั้งลักษณะการขาดของพอลิเมอร์ผสม NR-PLA ก็แสดงถึงความเหนียวที่มากขึ้นและมีความขรุขระมากขึ้นเช่นกัน



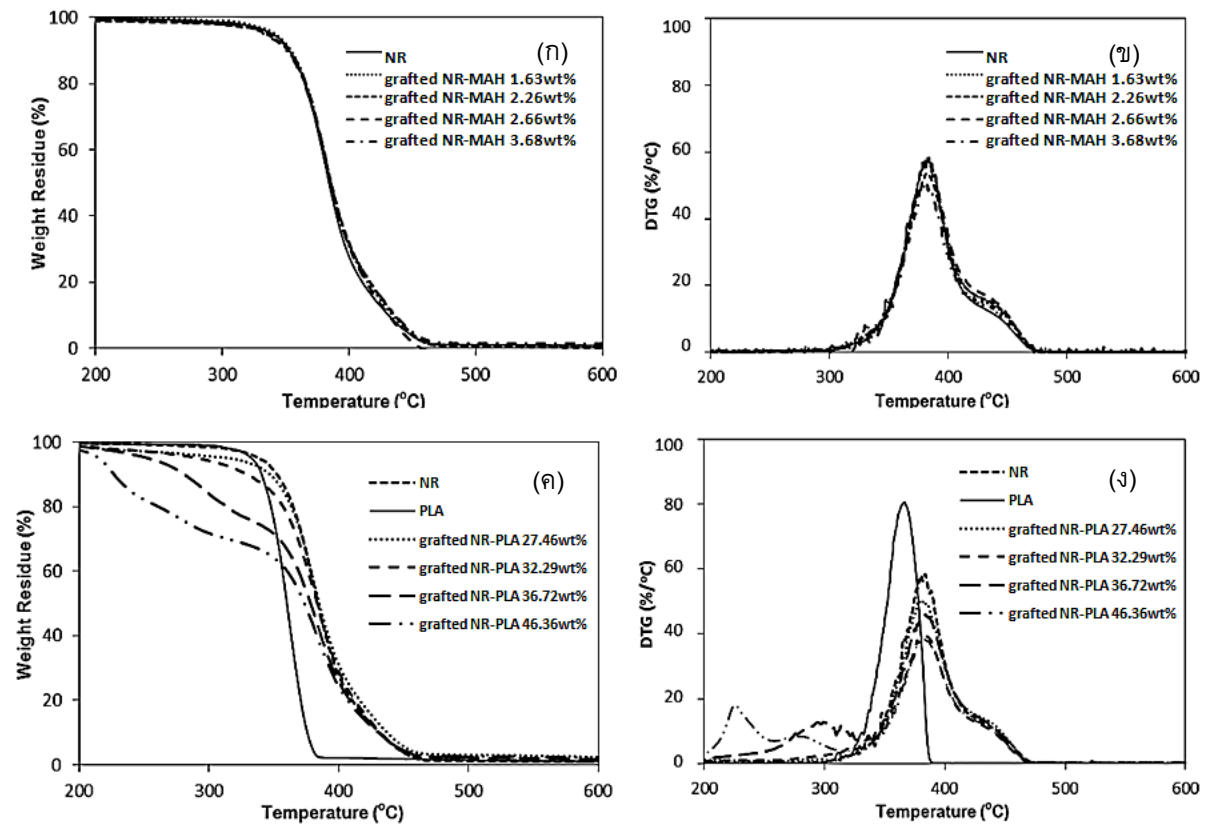
รูปที่ 3.7 สัณฐานวิทยาของรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงกระทำของใช้งานโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (ก) PLA (ข) PLA/NR (80/20โดยน้ำหนัก) (ค)PLA/NR/NR-PLA(80/20/1)และ (ง) PLA/NR/NR-PLA (80/20/5)

### 3.6 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

#### 3.6.1 อุณหภูมิการสลายตัวของ NR-MAH, NR-PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA

รูปที่ 3.8 และตารางที่ 3.3แสดงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ NR PLA NR-MAH (ระดับgrafted MAH = 1.63 2.26 2.66 และ 3.68% โดยน้ำหนัก)และ NR-PLA (ระดับgrafted PLA = 27.5, 32.3, 36.7 และ 46.4% โดยน้ำหนัก) จากรูปที่ 3.8ค และ 3.8ง พบว่า NR มีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่ม(initial decomposition temperature,  $T_{id}$ ) และอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด(maximum decomposition temperature,  $T_p$ ) ที่ 358 และ387 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในขณะที่ PLA มี  $T_{id}$  และ  $T_p$  ที่ 340 และ365 องศาเซลเซียส และสังเกตได้ว่า PLA มีอัตราการสลายตัวทางความร้อนมากกว่า NR (รูปที่ 3.8ง) แสดงว่า PLA สลายตัวด้วยความร้อนง่ายกว่ายางธรรมชาติ

เมื่อพิจารณาการอุณหภูมิการสลายตัวของ NR-MAH ที่มีระดับ grafted MAH ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 3.8ก และ 3.8ข พบว่า NR-MAH ที่ได้มีค่า  $T_{id}$  อยู่ระหว่าง 349 – 352 องศาเซลเซียส และ  $T_p$  อยู่ระหว่าง 380 – 383 องศาเซลเซียส ลดลงจาก  $T_{id}$  และ  $T_p$  ของ NR เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการกราฟต์ MAH ลงบน NR โดยปฏิกิริยาแบบ free radical นั้นก่อให้เกิดการขาดสายโซ่ NR บางส่วนทำให้ค่าอุณหภูมิการสลายตัวมีค่าต่ำลงเล็กน้อย [21]



รูปที่ 3.8 เทอร์โมแกรมอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ NR-MAH : (ก) TG ของ NR-MAH (ข) DTG ของ NR-MAH (ค) TG ของ NR-PLA และ (ง) DTG ของ NR-PLA

ตารางที่ 3.3 เปรียบเทียบอุณหภูมิทางความร้อน และอุณหภูมิการสลายตัวของ NR-MAH และ NR-PLA

| Sample code | grafted MAH<br>(wt%) | $T_{id}^1$<br>(°C) | $T_p^2$<br>(°C) | DTG<br>(%/min) |
|-------------|----------------------|--------------------|-----------------|----------------|
| NR          | -                    | 358                | 387             | 58             |
| PLA         | -                    | 340                | 365             | 80             |
| NR-MAH*     | 1.63                 | 352                | 383             | 81             |
|             | 2.26                 | 350                | 380             | 57             |
|             | 2.66                 | 350                | 380             | 51             |
|             | 3.68                 | 349                | 380             | 51             |
| Sample code | grafted PLA<br>(wt%) | $T_{id}^1$<br>(°C) | $T_p^2$<br>(°C) | DTG<br>(%/min) |
| NR-PLA**    | 27.46                | 350                | 388             | 49             |
|             | 32.29                | 332                | 389             | 38             |
|             | 36.72                | 258                | 388             | 45             |
|             | 46.36                | 219                | 383             | 37             |

<sup>1</sup>Initial decomposition temperature

<sup>2</sup>maximum decomposition temperature

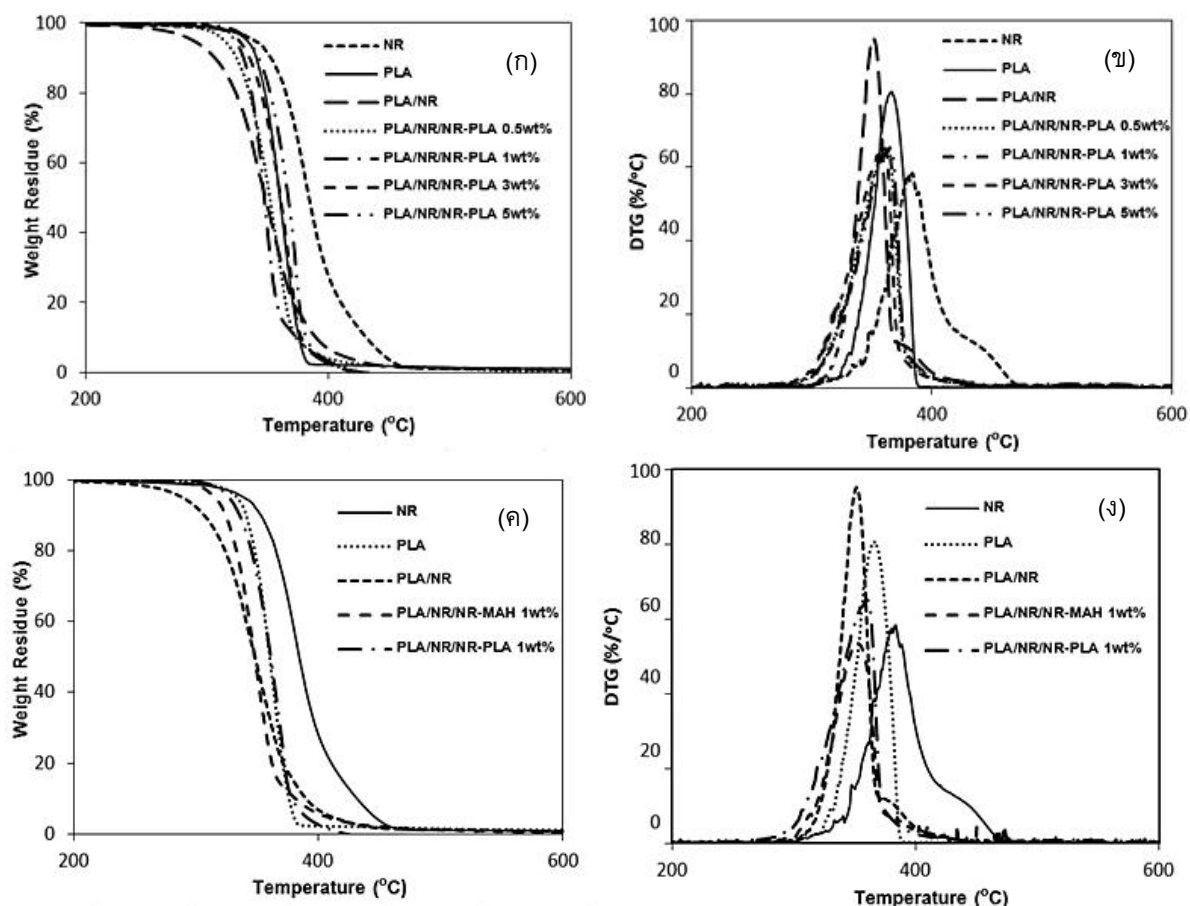
\* ภาวะที่ใช้: MAH = 5 10 15 และ 20 phr BPO = 0.3 phr, T = 80 องศาเซลเซียส, t = 2 ชั่วโมง

\*\* ภาวะที่ใช้: MAH = 5 10 15 และ 20 phr, NR-MAH/PLA = 1/2 โดยน้ำหนัก, DMAP = 0.2 โมลาร์, T = 140 องศาเซลเซียส, t = 16 ชั่วโมง,

เมื่อศึกษาผลของระดับ grafted PLA ต่ออุณหภูมิการสลายตัวของ NR-PLA รูป 3.8ค และ 3.8ง พบว่าการเพิ่มปริมาณ MAH จาก 5 - 20phr ในการสังเคราะห์ NA-MAH ทำให้ NR-PLA มีระดับ grafted PLA อยู่ในช่วง 27.66 – 46.36% (ภาวะที่ใช้สังเคราะห์ : อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR-MAH/PLA = 1/2 ปริมาณ DMAP= 0.2 โมลาร์ที่ 140 องศาเซลเซียส นาน 16 ชั่วโมง) มีค่า  $T_{id}$  อยู่ระหว่าง 219 – 350 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการสลายตัวที่ลดลงเมื่อทำการกราฟต์ PLA ในปริมาณที่มาก เนื่องมาจากระดับการกราฟต์ที่สูงขึ้น และ  $T_p$  อยู่ระหว่าง 383 – 389 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสูงกว่า PLA (365 องศาเซลเซียส) และมีอัตราการสลายตัวด้วยความร้อนมากกว่า PLA แสดงว่า NR-PLA ที่สังเคราะห์ได้มีความต้านทานต่อการสลายตัวทางความร้อนสูงกว่า PLA

รูปที่ 3.9 และตารางที่ 3.4 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 80/20 ที่ไม่เติมและเติม NR-PLA (ระดับ grafted PLA = 36.7% โดยน้ำหนัก) ปริมาณ 0.5 1.0 3.0 และ 5.0% โดยน้ำหนัก พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม NR-PLA มีอุณหภูมิการสลายตัวลดลงจาก NR และ PLA บริสุทธิ์โดย  $T_{id}$  เท่ากับ 320 องศาเซลเซียส ( $T_{id, PLA} = 340$  องศาเซลเซียสและ  $T_{id, NR} = 358$  องศาเซลเซียส) และ  $T_p$  เท่ากับ 349 องศาเซลเซียส ( $T_{p, PLA} = 365$  องศาเซลเซียสและ  $T_{p, NR} = 387$  องศาเซลเซียส) และมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนที่สูงกว่าด้วย

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่เติม NR-PLA พบว่าการเพิ่มปริมาณ NR-PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA จาก 0.5 1.0 3.0 และ 5.0% โดยน้ำหนัก ช่วยเพิ่มอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้นโดย  $T_{id}$  มีค่าอยู่ระหว่าง 320 – 342 องศาเซลเซียส และ  $T_p$  อยู่ระหว่าง 349 – 367 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของ PLA และน้อยกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ NR (รูป 3.9ก และ 3.9ข และตารางที่ 3.5) ซึ่งการเติม NR-PLA ช่วยเพิ่มค่าอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมมากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม NR-PLA ประมาณ 20 องศาเซลเซียส จึงพิสูจน์ได้ว่าสารเชื่อมประสาน NR-PLA สามารถช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ PLA และ NR สอดคล้องกับผลการทดสอบเชิงกล และทางสัณฐานวิทยา [22] เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA (ระดับการกราฟต์ 36.7% โดยน้ำหนัก) กับ PLA/NR/NR-MAH (ระดับการกราฟต์ 2.66% โดยน้ำหนัก) ที่ปริมาณ 1.0% เท่ากันแล้ว (รูปที่ 3.9ค และ 3.9ง) พบว่าค่า  $T_{id}$  และ  $T_p$  ของพอลิเมอร์ผสม NR-MAH เท่ากับ 324 และ 350 องศาเซลเซียสตามลำดับซึ่งต่ำกว่าของกับของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA เล็กน้อย



รูปที่ 3.9 เปรียบเทียบเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA : (ก) TG ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA, (ข) DTG ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA, (ค) TG ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-MAH และ PLA/NR/NR-PLA และ (ง) DTG ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-MAH และ PLA/NR/NR-PLA (PLA/NR : 80/20 , NR-MAH (wt%) : %MAH grafted on NR-MAH = 2.66% , NR-PLA : grafting PLA = 36.72%)

ตารางที่ 3.4 เปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA ที่เติมสารเชื่อมประสาน NR-PLA ในปริมาณต่างๆ

| Sample code     | Blend composition | T <sub>id</sub> | T <sub>p</sub> | DTG (%/min) |
|-----------------|-------------------|-----------------|----------------|-------------|
| PLA/NR          | 80/20             | 320             | 349            | 94          |
| PLA/NR/NR-MAH*  | 80/20/1.0         | 324             | 350            | 53          |
| PLA/NR/NR-PLA** | 80/20/0.5         | 337             | 359            | 63          |
|                 | 80/20/1.0         | 339             | 359            | 63          |
|                 | 80/20/3.0         | 342             | 363            | 65          |
|                 | 80/20/5.0         | 342             | 367            | 66          |

ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 40 – 800 องศาเซลเซียส, heating rate = 10 องศาเซลเซียส/นาที, ได้บรรยากาศไนโตรเจน

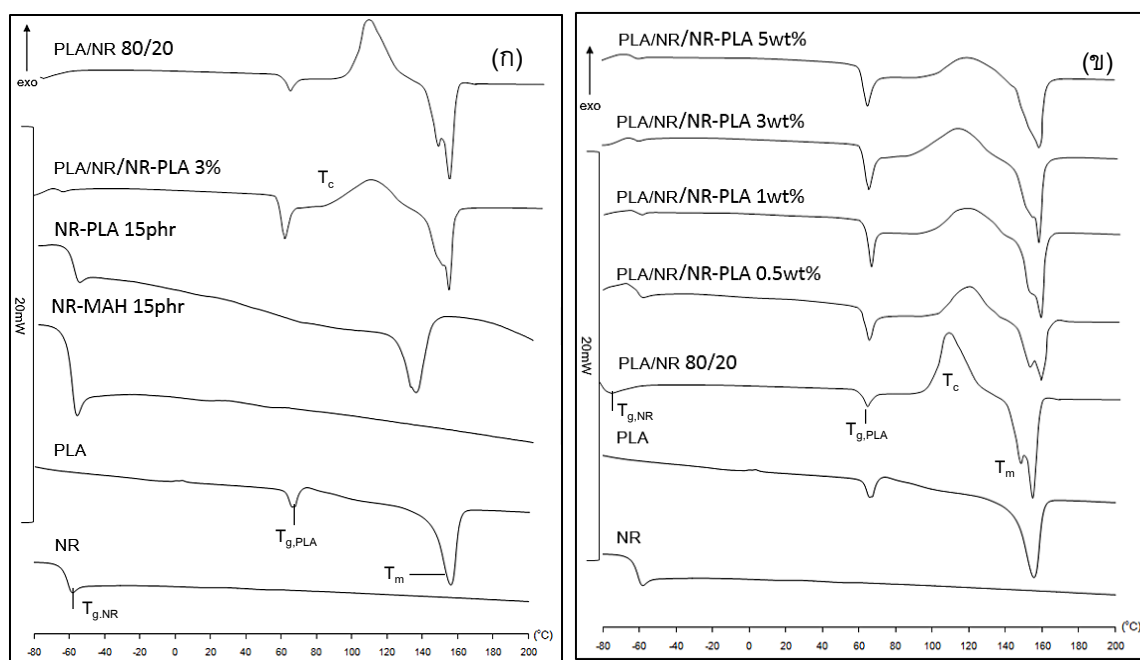
\* NR-MAH : Grafted MAH = 2.66% โดยน้ำหนัก, ภาวะที่ใช้: MAH = 15 phr, BPO = 0.3 phr, T= 80 องศาเซลเซียส, t = 2 ชั่วโมง

\*\* NR-PLA : Grafted PLA = 36.72% โดยน้ำหนัก, ภาวะที่ใช้: MAH = 15 phr, NR-MAH/PLA = ½ โดยน้ำหนัก, DMAP = 0.2 โมลาร์, T= 140 องศาเซลเซียส, t = 16 ชั่วโมง

### 3.6.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว NR-MAH NR-PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA

รูปที่ 3.9ก และตารางที่ 3.3 แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) อุณหภูมิการหลอมเหลว ( $T_m$ ) และอุณหภูมิการเกิดผลึก ( $T_c$ ) โดย  $T_g$  ของ NR เท่ากับ  $-62.3$  องศาเซลเซียส ส่วน  $T_g$  ของ PLA บริสุทธิ์เท่ากับ  $65.9$  องศาเซลเซียส  $T_m$  เท่ากับ  $155.7$  องศาเซลเซียส ตามลำดับส่วนยางธรรมชาติดัดแปร NR-MAH, NR-PLA มีค่า  $T_g$  และ  $T_m$  ไม่แตกต่างกับ NR และ PLA มากนักเว้นแต่ค่า  $T_m$  ของ NR-PLA ที่ลดลงจาก PLA

พิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA อัตราส่วน 80/20 ที่ไม่เติมและเติมสารเชื่อมผสาน NR-PLA (ระดับการกราฟต์ 36.7% โดยน้ำหนัก) ปริมาณ 0.5 1.0 3.0 และ 5.0% โดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 3.5 และรูปที่ 3.10 พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารเชื่อมผสาน NR-PLA ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง  $T_g$  ของ NR และ PLA โดยการเพิ่มปริมาณ NR-PLA นั้นจะทำให้ค่า  $T_g$  ของ NR มีค่าเพิ่มขึ้นจาก  $-61.6$  เป็น  $-59.8$  องศาเซลเซียส และทำให้ค่า  $T_g$  ของ PLA มีค่าลดลงจาก  $63.7$  เป็น  $61.5$  องศาเซลเซียส การที่ค่า  $T_g$  ของ NR และ PLA มีแนวโน้มที่เคลื่อนเข้าหากัน นั้นแสดงถึงความเข้ากันระหว่างวัสดุ PLA และ NR ที่มากขึ้น (chemical compatibility) เมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารเชื่อมผสาน NR-PLA เช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงค่า  $T_c$  ซึ่งเกิดจากการที่ NR ประพฤติตัวเป็นนิวเคลียส (nucleus) ใน PLA matix ทำให้ PLA เกิดเป็นผลึกในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR การเติม NR-PLA เป็นการเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างวัสดุ NR และ PLA ทำให้ NR มีการกระจายตัวได้ดีขึ้นทำให้พิกัด  $T_c$  มีการลดลง ส่วนค่า  $T_m$  นั้นมีการเปลี่ยนแปลงค่าเพียงเล็กน้อย เมื่อเพิ่มปริมาณ NR-PLA แต่ลักษณะปลายพีกที่เคยเป็นสองแฉกจากการเป็นผลึกมีการรวมตัวเข้าด้วยกัน เนื่องมาจากความเป็นผลึกมีการลดลงซึ่งได้กล่าวไปข้างต้นแล้ว [18,25-26]



รูปที่ 3.10 เทอร์โมแกรมทางความร้อน (DSC): (ก) เปรียบเทียบ NR PLA NR-MAH NR-PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA 3.0% โดยน้ำหนัก (ข) เปรียบเทียบ NR PLA PLA/NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA ที่ 0.5-5.0% โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 3.5 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA ที่เติมสารเชื่อมประสาน NR-PLA ในปริมาณต่างๆ

| Sample code             | Blend composition | T <sub>g</sub> (°C)<br>NR | T <sub>g</sub> (°C)<br>PLA | T <sub>c</sub> <sup>2</sup> (°C) | T <sub>m</sub> <sup>3</sup> (°C) |
|-------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| NR                      | -                 | -62.3                     | -                          | -                                | -                                |
| PLA                     | -                 | -                         | 65.9                       | -                                | 155.7                            |
| NR-MAH (grafted 2.66%)  | -                 | -59.9                     | -                          | -                                | -                                |
| NR-PLA (grafted 36.72%) | -                 | -59.7                     | -                          | -                                | 133.9                            |
| PLA/NR                  | 80/20             | -67.9                     | 66.6                       | 112.7                            | 157.5                            |
| PLA/NR/NR-PLA**         | 80/20/0.5         | -61.6                     | 63.7                       | 122.3                            | 159.3                            |
|                         | 80/20/1.0         | -61.7                     | 62.3                       | 113.5                            | 157.5                            |
|                         | 80/20/3.0         | -61.0                     | 63.4                       | 114.5                            | 157.5                            |
|                         | 80/20/5.0         | -59.8                     | 61.5                       | 118.7                            | 157.7                            |

<sup>1</sup>Glass transition temperature

<sup>2</sup>Crystallization temperature <sup>3</sup>Melting temperature

ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 40 – 800 องศาเซลเซียส, heating rate = 10 องศาเซลเซียส/นาที, ได้บรรยากาศไนโตรเจน

\* ภาวะที่ใช้: Grafted PLA = 36.7% โดยน้ำหนัก, MAH = 15phr, NR-MAH/PLA = ½ โดยน้ำหนัก, DMAP = 0.2 โมลาร์, T = 140 องศาเซลเซียส, t = 16 ชั่วโมง

### 3.7 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม

ผู้วิจัยศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิดในแบบต่างๆ ทั้งการสลายตัวด้วยเอนไซม์ โปรติเอส เค และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เพื่อจำลองและเปรียบเทียบอัตราเร็วในการย่อยสลายของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/NR-PLA ที่ไม่เติมและเติมสารเชื่อมประสาน NR-PLA (ระดับการกราฟต์ 36.7% โดยน้ำหนัก) ปริมาณ 0.5 1.0 3.0 และ 5.0% โดยน้ำหนัก โดยตารางที่ 3.6 แสดงอัตราการสลายตัว (%weight loss/day) ของชิ้นงานตัวอย่างที่ทำการทดลอง

#### 3.7.1 การสลายตัวด้วยเอนไซม์โปรติเอส เค

การศึกษาการสลายตัวด้วยเอนไซม์โปรติเอส เค เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำการทดลองโดยใช้ เอนไซม์โปรติเอส เค ความเข้มข้น 0.2 กรัม/ลิตร ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH = 8.6 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ในตารางที่ 3.6 แสดงอัตราการสลายตัวของ PLA และ PLA/NR/NR-PLA ที่ไม่เติมและเติมสารเชื่อมประสาน NR-PLA พบว่า PLA มีอัตราการสลายตัวด้วยเอนไซม์โปรติเอส เค มากที่สุด 0.36%/วัน ส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่เติมสารเชื่อมประสานมีอัตราการสลายตัวที่ 0.34%/วัน และที่เติมสารเชื่อมประสานปริมาณ 1.0 – 5.0% โดยน้ำหนัก มีอัตราการสลายตัวที่ใกล้เคียงกันอยู่ระหว่าง 0.32 – 0.35%/วัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผสม NR ไม่เป็นการขัดขวางอัตราการสลายตัวของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม ในส่วนของเติมสารเชื่อมประสาน NR-PLA พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารเชื่อมประสานอัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงเนื่องมาจากการดัดแปลงโครงสร้างของ PLA โดยการนำมากราฟต์กับ NR ที่ทำให้โครงสร้างมีความซับซ้อนขึ้นทำให้ยากต่อการย่อยสลายของเอนไซม์ที่มีความเลือกจำเพาะสูง

### 3.7.2 การสลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

ในการทดลองนี้จะแช่ชิ้นงานตัวอย่างในน้ำกลั่นที่ใช้อุณหภูมิสูง (58 องศาเซลเซียส) เพื่อเร่งอัตราในการเกิดปฏิกิริยาโดยจะใช้น้ำกลั่นในการทำปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว จากผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.6 พบว่า PLA มีอัตราการสลายตัวสูงสุดเช่นเดียวกับการสลายตัวด้วยเอนไซม์โปรติเอส เค โดยมีอัตราการสลายตัวที่ 1.07%/วัน ส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/NR มีอัตราการสลายตัวน้อยที่สุดที่ 0.83%/วัน และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่เติมสารเชื่อมผสาน NR-PLA มีอัตราการสลายตัวอยู่ระหว่าง 0.93-0.87%/วัน การเพิ่มสารเชื่อมผสาน NR-PLA เป็นการเพิ่มอัตราการสลายตัวของ PLA เนื่องจาก NR-PLA จะช่วยให้ NR มีการกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA ได้ดีขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นด้วย

ตารางที่ 3.6 เปรียบเทียบอัตราการสลายตัวของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/NR/NR-PLA

| Sample                     | Blend composition<br>(w/w) | dw/dt (%weight loss/day)       |                                 |
|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                            |                            | Enzymatic process <sup>1</sup> | Hydrolysis process <sup>2</sup> |
| PLA                        | -                          | 0.36 (0.14) <sup>4</sup>       | 1.07 (0.61)                     |
| PLA/NR                     | 80/20                      | 0.34 (0.05)                    | 0.83 (0.80)                     |
| PLA/NR/NR-PLA <sup>3</sup> | 80/20/0.5                  | 0.35 (0.11)                    | 0.90 (1.18)                     |
|                            | 80/20/1                    | 0.35 (0.11)                    | 0.87 (1.49)                     |
|                            | 80/20/3                    | 0.34 (0.10)                    | 0.91 (0.97)                     |
|                            | 80/20/5                    | 0.32 (0.18)                    | 0.93 (1.24)                     |

<sup>1</sup> สภาวะที่ใช้: ตัวอย่างขนาด 10×5×1 มิลลิเมตร<sup>3</sup> ในสารละลาย Proteinase K 0.5 มิลลิกรัม และ sodium azide 0.5 มิลลิกรัม ใน Tris-HCl buffer 2.5 มิลลิลิตร ที่ pH = 8.6 และอุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส

<sup>2</sup> สภาวะที่ใช้: ตัวอย่างขนาด 10×5×1 มิลลิเมตร<sup>3</sup> ในน้ำกลั่น ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส

<sup>3</sup> %Grafted PLA ใน NR-PLA = 36.7 wt%, สภาวะที่ใช้: [MAH] = 15 phr, [BPO] = 0.3 phr, อัตราส่วน PLA/NR-MAH = 2/1 wt%, [DMAP] = 0.2 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 16 ชั่วโมง

<sup>4</sup> standard deviation

## บทที่ 4

### สรุปผลการทดลอง

ศึกษาการปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดโดยใช้ยางธรรมชาติและสารเสริมความเข้ากันได้ที่สังเคราะห์จากยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิแลคติกแอซิด (NR-PLA) โดยการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อการสังเคราะห์ NR-PLA ที่ 5-20 phr ทำให้มีระดับการกราฟต์เพิ่มขึ้นจาก 27.5 - 46.4% ภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มระดับการกราฟต์มีดังนี้ อัตราส่วนของ PLA/NR-MAH ที่ 1/1 ตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP ที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 140 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 16 ชั่วโมง ผลของการเพิ่มปริมาณ NR-PLA ต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (80/20 โดยน้ำหนัก) พบว่าการใส่ NR-PLA จำนวน 3% โดยน้ำหนัก ช่วยเพิ่มค่าความทนแรงกระแทกอย่างมากกับพอลิเมอร์ผสมทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเท่ากับ 61.9 จูล/เมตร ซึ่งมากกว่า PLA ที่มีค่าความทนต่อแรงกระแทกเพียง 28.9 จูล/เมตร แต่ผลของเติม NR-PLA ลงในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และระดับการกราฟต์ PLA มีผลเล็กน้อยต่อค่าการทนต่อแรงยืด ค่าระยะยืด ณ จุดขาด และค่าความแข็งแรงของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ NR-PLA จะช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลในด้านการทนต่อแรงกระแทกแล้ว NR-PLA ยังสามารถเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างวัฏภาคของ NR และ PLA ในพอลิเมอร์ผสมอีกด้วย ซึ่งสามารถยืนยันได้โดยผลทางสัณฐานวิทยาจากการทดลองสมบัติทางความร้อนพบว่า NR-PLA ช่วยเพิ่มอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม การสลายตัวทางชีวภาพของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (80/20 โดยน้ำหนัก) ทั้งไม่เติมและเติม NR-PLA (grafted PLA = 36.7%) ที่ปริมาณ 0.5-5% โดยน้ำหนักด้วยการใช้เอนไซม์โปรติเอสเคปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พบว่า PLA มีอัตราการสลายตัวสูงสุดทั้งสองการทดลอง ส่วนในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสการเติมสารเชื่อมประสาน NR-PLA จะเป็นการลดอัตราการสลายตัวเนื่องจากโครงสร้างของ NR-PLA มีความซับซ้อนทำให้เอนไซม์โปรติเอส เคที่มีความเลือกจำเพาะสูงยากต่อการย่อยสลาย ส่วนการเพิ่มปริมาณ NR-PLA จะเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเนื่องจากทำให้ NR มีการกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA ได้ดีขึ้น

#### ข้อเสนอแนะ

1. พอลิแลคติกแอซิดมีปัญหาในด้านการขึ้นรูปโดยจะเกิดฟองอากาศเนื่องจากความชื้น ดังนั้นจึงควรอบไล่ความชื้นจากเม็ดพลาสติกก่อนทำการผสมขึ้นรูปทุกครั้ง
2. การขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมควรมีระยะให้ความร้อน (pre-heat) ที่เหมาะสมเพื่อให้พอลิเมอร์เริ่มมีการหลอมอย่างทั่วถึงกัน และควรทำการกดอัดหลาย ๆ ครั้งเพื่อไล่ฟองที่เกิดในชิ้นงาน
3. การบดพอลิเมอร์ผสมก่อนการขึ้นรูปเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากขนาดพอลิเมอร์ที่เล็ก และมีขนาดใกล้เคียงกันจะง่ายต่อการหลอม ใช้ระยะเวลาในการหลอมสั้น ทำให้สะดวกต่อการขึ้นรูป

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Ohkita, T.; Lee, S.-H., Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100(4), 3009-3017.
- [2] ดร. อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล "พอลิแลกติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้" วิศวกรรมสาร มก.ฉบับที่ 77 ปีที่ 24 กรกฎาคม - กันยายน 2554
- [3] Dorgan, J.R.; Lehermeier, H.; Mang, M., Thermal and rheological properties of commercial-grade poly (lactic acid)s, *Journal of Polymers and the Environment* 2000, 8, 1-9.
- [4] Schmidt, S.C.; Hillmyer, M.A., Synthesis and characterization of model polyisoprene-poly(lactide) block copolymers, *Macromolecules* 1999, 32, 4794-4801.
- [5] Hiljanen, V.M.; Karjalainen, T.; Seppälä, J., Biodegradable lactone copolymers. I. Characterization and mechanical behavior of  $\epsilon$ -caprolactone and lactide copolymers, *Journal of Applied Polymer Science* 1996, 59(8), 1281-1288.
- [6] Gramlich, W.M.; Robertson M.L.; Hillmyer M.A., Reactive compatibilization of poly(l-lactide) and conjugated soybean oil, *Macromolecules* 2010, 43(5), 2313–2321
- [7] Bitinis, N.; Verdejo, R.; Cassagnau, P.; Lopez-Manchado, M.A., Structure and properties of polylactide/natural rubber blends, *Materials Chemistry and Physics* 2011, 129, 823– 831.
- [8] Ma, P.; Hristova-Bogaerds, D.G.; Goossens, J.G.P.; Spoelstra A.B.; Zhang, Y.; Lemstra, P.J., Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents, *European Polymer Journal* 2012, 48, 146-154.
- [9] Oyama, H.T., Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer, *Polymer* 2009, 50, 747-751
- [10] Ho, C.; Wang, C.; Lin, C.; Lee, Y., Synthesis and characterization of TPO–PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends, *Polymer* 2008, 49, 3909-3910.
- [11] Nakason, C.; Kaesaman, A.; Supassanthitkul, P., The grafting of maleic anhydride onto natural rubber, *Polymer Testing* 2004, 23, 35-41.
- [12] Oommen, Z.; Groeninckx, G.; Thoma, S., Dynamic mechanical and thermal properties of physically compatibilized natural rubber/poly(methyl methacrylate) blends by the addition of natural rubber-graft-poly(methyl methacrylate), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2000, 38, 525–536.
- [13] Arayaprane, W.; Prasassarakich, P.; Rempel, G.L., Blends of poly(vinyl chloride) (PVC)/natural rubber-g-(styrene-co-methyl methacrylate) for improved impact resistance of PVC, *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 93, 1666–1672.
- [14] Thiraphattaraphun, L.; Kiatkamjornwong, S.; Prasassarakich, P.; Damronglerd, S., Natural rubber-g-methyl methacrylate/poly(methyl methacrylate) blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 81, 428–439.
- [15] Chuayjulit, S.; Moolsin, S.; Potiyaraj, P., Use of natural rubber-g-polystyrene as a compatibilizer in casting natural rubber/polystyrene blend films, *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 95, 826–831.

- [16] Abacha, N.; Fellahi, S., Synthesis of polypropylene-graft-maleic anhydride compatibilizer and evaluation of nylon 6/polypropylene blend properties, *Polymer International* 2005, 54, 909–916.
- [17] Nakason, C.; Saiwaree, S.; Tatun, S.; Kaesaman, A., Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate), *Polymer Testing* 2006, 25, 656–667.
- [18] Kumar, M.; Mohanty, S.; Nayak, S.K.; Parvaiz, M.R., Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites, *Bioresource Technology* 2010, 101, 8406–8415.
- [19] Choi, K.-m., Choi, M.-C., Hana, D.-H., Park, T.-S. and Ha, C.-S. (2013). "Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending." *European Polymer Journal* 2013, 49, 2356 - 2364.
- [20] Oliveira, P.C.D.; Oliveira, A.M.D.; Barboza, A.G.J.; Zavaglia, C.K.D.; Santos, A.M.D., Modification of natural rubber: A study by  $^1\text{H}$  NMR to assess the degree of graftization of polyDMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator, *European Polymer Journal* 2005, 41, 1883–1892.
- [20] Miyauchi, K.; Saito, K., " $^1\text{H}$  NMR assignment of oligomeric grafts of maleic anhydride-grafted polyolefin." *Magnetic Resonance in Chemistry* 2012, 50, 580 - 583.
- [21] Pongtanayuta, K.; Thongpina, C.; Santawitee, O., The Effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends, *Energy Procedia* 2013, 34, 888-897.
- [22] Back, R.A.; Parsons, J.M., The thermal and photochemical decomposition of maleic anhydride in the gas phase, *Canadian Journal of chemistry* 1981, 59(9), 1342-1346.
- [23] Zhang, M.; Duhamel, J., Interaction of Microstructure and Interfacial Adhesion on Impact performance of polylactide (PLA) ternary Blends, *Macromolecule* 2004, 37, 1877-1790.
- [24] Huang, Y.; Zhang, C.; Pan, Y.; Zhou, Y.; Jiang, L.; Dan, Y., Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA, *Polymer Degradation and Stability* 2013, 98, 943-950.
- [25] Yu, L.; Liu, H.; Dean, K.; Chen, L., "Cold crystallization and postmelting crystallization of PLA plasticized by compressed carbon dioxide.", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2008, 46(23), 2630 - 2636.
- [26] García, N. L.; Lamannac, M.; D'Accorso, N.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Goyanes, S., "Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals.", *Polymer Degradation and Stability* 2012, 97, 2021-2026.

## ภาคผนวก ก

- ตัวอย่างการคำนวณปริมาณ MAH จากการไทเทรต

$$\begin{aligned}
 \text{Grafted MAH (wt\%)} &= \frac{(V_0 - V_1)N}{2w} \times 98 \times 100\% \\
 (1) \qquad \qquad \qquad &= \frac{(0.01075 - 0.00465)0.028}{2 \times 0.5182} \times 98 \times 100\% \\
 &= 1.627 \text{ wt\%}
 \end{aligned}$$

- ตัวอย่างการคำนวณระดับการกราฟต์ NR-PLA

$$\begin{aligned}
 \text{Grafted PLA (wt\%)} &= \frac{W_{\text{after}}}{W_{\text{before}}} \times 100 \\
 (2) \qquad \qquad \qquad &= \frac{1.2284}{4.4742} \times 100 \\
 &= 27.46 \%
 \end{aligned}$$

- ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณเจลใน NR-MAH

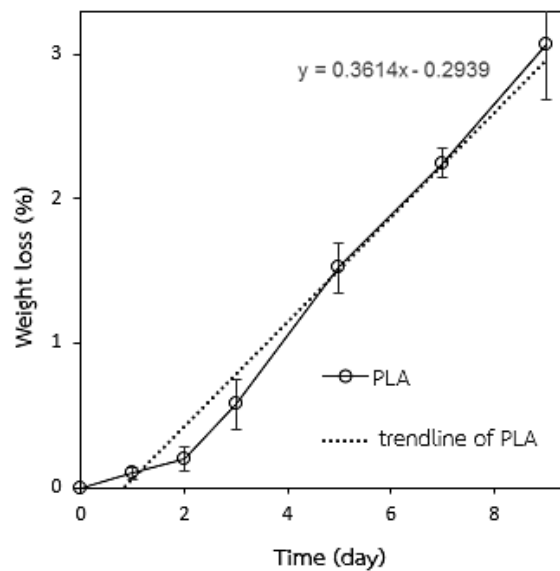
$$\begin{aligned}
 A \times 4 &= B \\
 (3) \qquad \qquad \qquad & \\
 \text{Gel content (wt\%)} &= \frac{C - B}{C} \times 100 \\
 (4) \qquad \qquad \qquad & \\
 (1.3208 - 1.2921) \times 4 &= 0.1148 \\
 &= \frac{0.3995 - 0.1148}{0.3995} \times 100 \\
 &= 71.26 \%
 \end{aligned}$$

- ตัวอย่างการคำนวณการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม

$$\begin{aligned}
 \text{Weight loss (\%)} &= \left( \frac{W_b - W_a}{W_b} \right) \times 100 \\
 (5) \qquad \qquad \qquad & \\
 &= \left( \frac{0.1501 - 0.1489}{0.1501} \right) \times 100 \\
 &= 0.80 \%
 \end{aligned}$$

- ตัวอย่างการคำนวณการอัตราการสลายตัว

อัตราการสลายตัวของ NR-PLA โดยใช้เอนไซม์โปรติเอส เค และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟ



อัตราการสลายตัวของ NR-PLA สามารถคำนวณได้จากค่า slope of trend line

slope = 0.36

weight loss rate = 0.36%/day

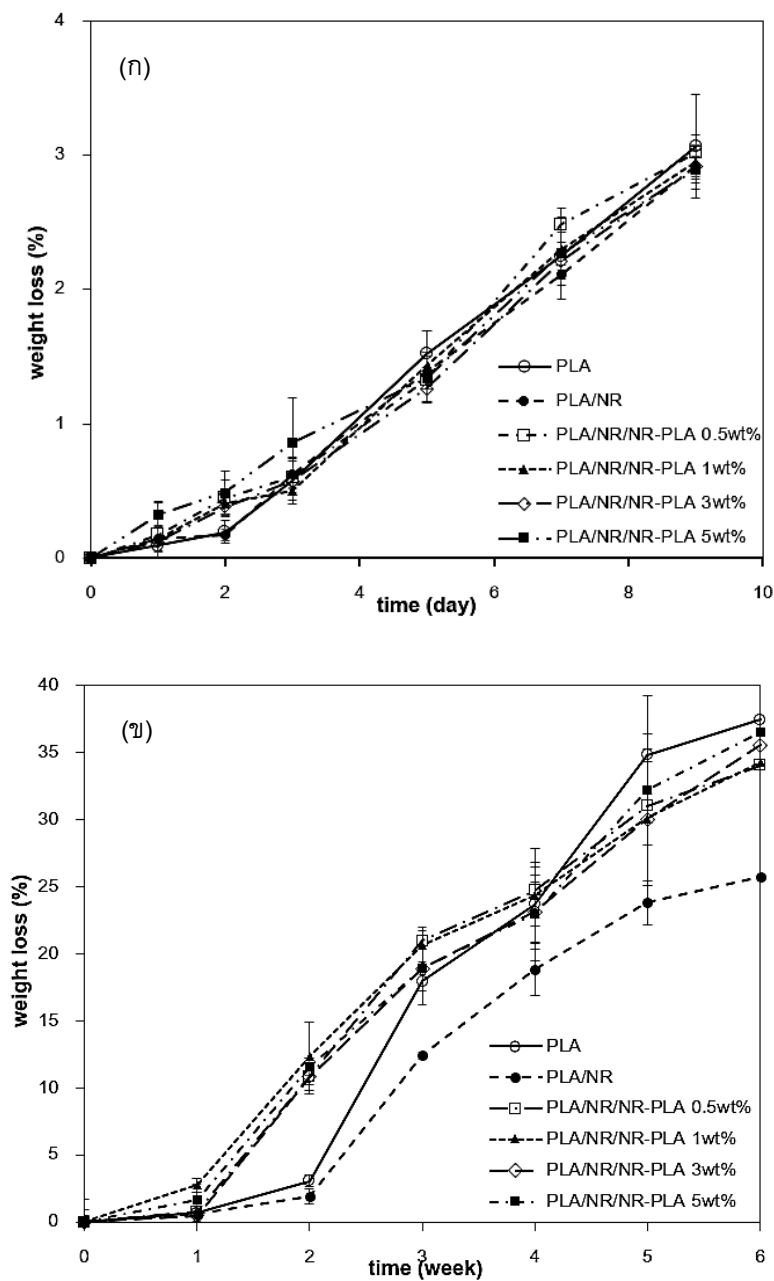
•ตารางสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

| Entry | Sample          | Blend composition | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) | Izod impact strength (J/m) | Hardness (shore B) |
|-------|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------|
| 1     | PLA             | 100               | 56.1                   | 11.2                    | 28.85                      | 88.1               |
| 2     | PLA/NR          | 100/3             | 44.1                   | 10                      | 34.16                      | 84.3               |
| 3     |                 | 100/5             | 39.7                   | 9.1                     | 33.77                      | 85.3               |
| 4     |                 | 100/7             | 38.1                   | 9.6                     | 33.93                      | 82.4               |
| 5     |                 | 100/10            | 34.3                   | 7.3                     | 42.7                       | 79.8               |
| 6     |                 | 100/15            | 31.1                   | 7.3                     | 45.76                      | 83.8               |
| 7     | PLA/NR-MAH*     | 100/3             | 35.9                   | 6.9                     | 30.88                      | 87.7               |
| 8     |                 | 100/5             | 31                     | 6.3                     | 27.78                      | 85.8               |
| 9     |                 | 100/7             | 21.3                   | 5.6                     | 27.55                      | 87.8               |
| 10    |                 | 100/10            | 21.7                   | 5.7                     | 27.58                      | 83.5               |
| 11    | PLA/NR/NR-MAH*  | 80/20/0           | 26.4                   | 6.8                     | 51.27                      | 84.6               |
| 12    |                 | 80/20/0.5         | 18.5                   | 6.7                     | 43.06                      | 86.5               |
| 13    |                 | 80/20/1.0         | 19.1                   | 6.1                     | 45.07                      | 86.9               |
| 14    |                 | 80/20/3.0         | 16.2                   | 6.3                     | 42.56                      | 88.8               |
| 15    |                 | 80/20/5.0         | 16.3                   | 6.6                     | 42.58                      | 88.7               |
| 16    | PLA/NR/NR-PLA** | 80/20/0           | 26.4                   | 6.8                     | 51.27                      | 84.6               |
| 17    |                 | 80/20/0.5         | 25.8                   | 7.4                     | 40.64                      | 84.1               |
| 18    |                 | 80/20/1.0         | 26.8                   | 7.8                     | 54.29                      | 80.6               |
| 19    |                 | 80/20/3.0         | 26.4                   | 7.5                     | 61.86                      | 80.1               |

\* NR-MAH : Grafted MAH = 2.66% โดยน้ำหนัก ภาวะที่ใช้: MAH = 15 phr, BPO = 0.3 phr, T= 80 องศาเซลเซียส, t = 2 ชั่วโมง

\*\* NR-PLA : Grafted PLA = 36.72% โดยน้ำหนัก, ภาวะที่ใช้: MAH = 15 phr, NR-MAH/PLA = ½ โดยน้ำหนัก, DMAP = 0.2 โมลาร์, T= 140 องศาเซลเซียส, t = 16 ชั่วโมง

- เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของ PLA และ PLA/NR/NR-PLA ที่ไม่เติมและเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ NR-PLA



รูปที่ 3.11 (ก) การสลายตัวโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และ (ข) การสลายตัวโดยการฝังดิน (PLA/NR = 80/20, NR-PLA สังเคราะห์จาก MAH 15 phr, NR-MAH/PLA = 1/2 โดยน้ำหนัก, DMAP = 0.2 โมลาร์, T = 140 องศาเซลเซียส, t = 16 ชั่วโมง โดย NR-PLA ใช้ในปริมาณ 0.5 - 5 wt%)

## Preparation of natural rubber-*graft*-poly(lactic acid) used as a compatibilizer for poly(lactic acid)/NR blends

Phijittra Sookprasert<sup>1</sup>, Napida Hinchiranan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Program in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok 10330, Thailand

<sup>2</sup> Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Patumwan, Bangkok, 10330, Thailand

E-Mail: Napida.H@chula.ac.th, Phijittra.S@student.chula.ac.th,

Tel. +66 89927 4242, +66 81933 0799, Fax. +66 2255 5831

**Summary:** Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable plastic with good properties in terms of high tensile strength and high tensile modulus, but the brittleness and low impact strength behavior limit its applications. To enhance the impact strength of PLA, natural rubber (NR) with excellent elastic property should be applied to PLA. However, the polarity difference of these constituents leads the incompatibility resulting in poor mechanical properties of PLA/NR blends. Thus, the chemical modification of NR to increase its polarity is required. This research aimed to synthesize NR-*graft*-PLA (NR-PLA) as a compatibilizer for PLA/NR blends. There were 2 steps to prepare NR-PLA compatibilizer. Firstly, NR was functionalized by various maleic anhydride (MAH) contents (5-20 phr) to produce NR-MAH having higher polarity than NR. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst. The structural characterization of the NR-MAH and NR-PLA was conducted by FT-IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. This was observed that the increase in the MAH contents increased the amount of grafted MAH in the NR-MAH structure. The higher grafted MAH content induced the greater efficiency for grafting PLA in preparation of NR-PLA. The effects of DMAP, NR/PLA wt ratio and temperature in the esterification step on the grafted PLA were investigated.

**Keywords:** poly(lactic acid); natural rubber; compatibilizer; biodegradable plastic; graft copolymers

## Introduction

The problems of the higher petroleum cost and the huge volume of the petroleum-based polymer wastes which are difficult to be degraded, have been concerned in recently years. To solve these problems, poly(lactic acid) (PLA), produced from renewable sources such as corn,

sugar cane and cassava, has been well known as a biodegradable plastic with excellent properties in terms of high tensile strength and high tensile modulus.<sup>[1-2]</sup> However, its brittleness and low impact strength limit its application due to the chain stiffness at room temperature.<sup>[3-4]</sup>

Some previous works suggested that the brittleness of PLA could be improved by blending with some elastomers such as polyisoprene-*co*-polylactide (PI-PLA) in PI/PLA blends<sup>[6]</sup>, organoclay<sup>[7]</sup>, ethylene-*co*-vinyl acetate (EVA) in PLA/EVA blends<sup>[8]</sup> and thermoplastic polyolefin elastomer-*graft*-polylactide (TPO-PLA) in PLA/TPO blends<sup>[3]</sup>. This was expected that the elastomer particles dispersed in the PLA phase act as a stress energy absorber for PLA. Nevertheless, the immiscibility of polymeric constituents in the blends resulting from the polarity difference could lead the finishing product having poor mechanical properties.<sup>[1,5]</sup> Hence, the compatibilizer made from graft copolymer was required to improve the phase morphology in these blends such as natural rubber-*g*-glycidyl methacrylate (NR-*g*-GMA)<sup>[9]</sup>, natural rubber-*g*-poly(methyl methacrylate) (NR-*g*-PMMA)<sup>[10]</sup> and PLA-NR-PLA triblock copolymer.<sup>[11]</sup>

Therefore, the aim of this work was to synthesize the NR-*graft*-PLA (NR-PLA) used as a compatibilizer for PLA/NR blends. The first step was to functionalize NR by various maleic anhydride (MAH) contents (5-20 phr) to produce NR-MAH having higher polarity than NR. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst. The structural characterization of the NR-MAH and NR-PLA was conducted by using FT-IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The quantities of the grafted MAH in the NR-MAH structure was determined by titration of the acidic group derived from the anhydride functions.<sup>[12,13]</sup> The effects of DMAP content, NR/PLA wt ratio and temperature in the esterification step on the grafted PLA were investigated. The central condition applied in this research was MAH content for NR-MAH preparation = 15 phr, NR-MAH/PLA = 1/2 (w/w), [DMAP] = 0.2 M at 140°C for 16 h.

## Materials and Methods

### Materials

PLA in a grade of 4043D was provided by NatureWorks®. The solid NR (STR-5L) was manufactured by PAN Innovation Industry Co., Ltd. (Thailand). MAH was obtained from Sigma-Aldrich. Toluene, acetone, methanol, benzylalcohol, potassium hydroxide (KOH) and

sodium hydroxide (NaOH) were obtained from Quality Reagent Chemical Co.,Ltd (Thailand). Benzoyl peroxide (BPO) used as an initiator was purchased from Merk Schuchardt. The 4-dimethyaminopyridine (DMAP) used as a catalyst in the esterification step was obtained from Sigma-Aldrich.

### **Functionalization of NR by grafting with MAH**

The reaction of grafting NR was carried out in a solution state under nitrogen atmosphere. NR was dissolved in toluene (0.9 M). The NR solution was then added into a two-necked round-bottom flask immersed in an oil bath. The various MAH contents (5-20 phr) dissolved in toluene containing 0.3 phr BPO were transferred into the NR solution at 60°C. The mixture was stirred at 80°C for 2 h. The grafting product (NR-MAH) solution was precipitated in acetone and dried at 40°C in a vacuum oven.

### **Determination of the grafted MAH content in NR-MAH**

The amount of MAH grafted on NR-MAH structure was determined by titration method. NR-MAH (1 g) dissolved in 100 mL toluene was hydrolyzed by using 0.2 mL distilled water under reflux at 110°C for 2 h. The amount of carboxylic group obtained from hydrolysis of NR-MAH was determined by titration with 0.025 N KOH in methanol/benzyl alcohol (1/9 (v/v)) and the 1% of phenolphthalein in methanol was used as the indicator. The MAH content in the NR-MAH was calculated by using Eq. 1<sup>[12]</sup>:

$$\text{Grafted MAH (\%wt)} = \frac{(V_0 - V_1)N}{2w} \times 98 \times 100\% \quad (1)$$

where  $V_0$  and  $V_1$  are the volumes of KOH in a blank and a sample.  $N$  is the KOH concentration (M) and  $w$  is the sample weight (g).

### **Esterification of NR-MAH with PLA**

PLA pellets were added into the NR-MAH dissolve in toluene (0.9 M) containing DMAP acting as a catalyst for esterification. The reaction was carried out in the stainless steel reactor consisting of a magnetic bar and placed on an electrical hot-plate stirrer. Nitrogen gas was purged into the reactor for 15 min to ensure that air was removed. The esterification of NR-MAH was then proceeded under vigorous stirring at the desired reaction time and temperature. The obtained NR-PLA solution was poured into an aluminium tray and placed in a hood to evaporate toluene. The level of grafting for NR-PLA was evaluated from the mass loss obtained from soxhlet extraction by using the solution of NaOH dissolved in methanol (0.38M) for 24

h. Then, the extracted NR-PLA was dried at 40°C in the vacuum oven for 24 h. The grafted PLA in the NR-PLA was calculated by using Eq. 2:

$$\text{Grafted PLA (\%wt)} = \frac{W_{\text{after}}}{W_{\text{before}}} \times 100 \quad (2)$$

where  $W_{\text{before}}$  and  $W_{\text{after}}$  are the weights of NR-PLA before and after Soxhlet extraction.

## Characterization

The ATR-FTIR spectra of PLA, NR and the modified NR were recorded using Perkins-Elmer spectrometer over the wavelength number in the range of 4000 to 515  $\text{cm}^{-1}$  with 64 scans at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum was acquired at 25°C using Varian Inova 500 MHz Spectrometers with 32 scans at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . The sample was dissolved in deuterated chloroform used as the internal standard.

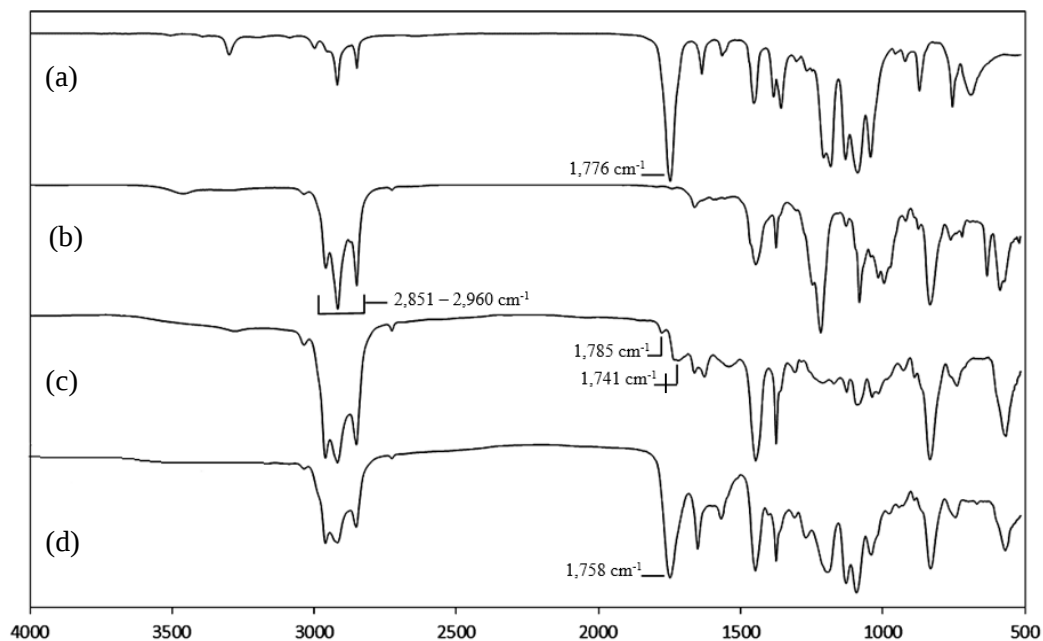
## Results and Discussion

### Structural characterization of NR-MAH and NR-PLA

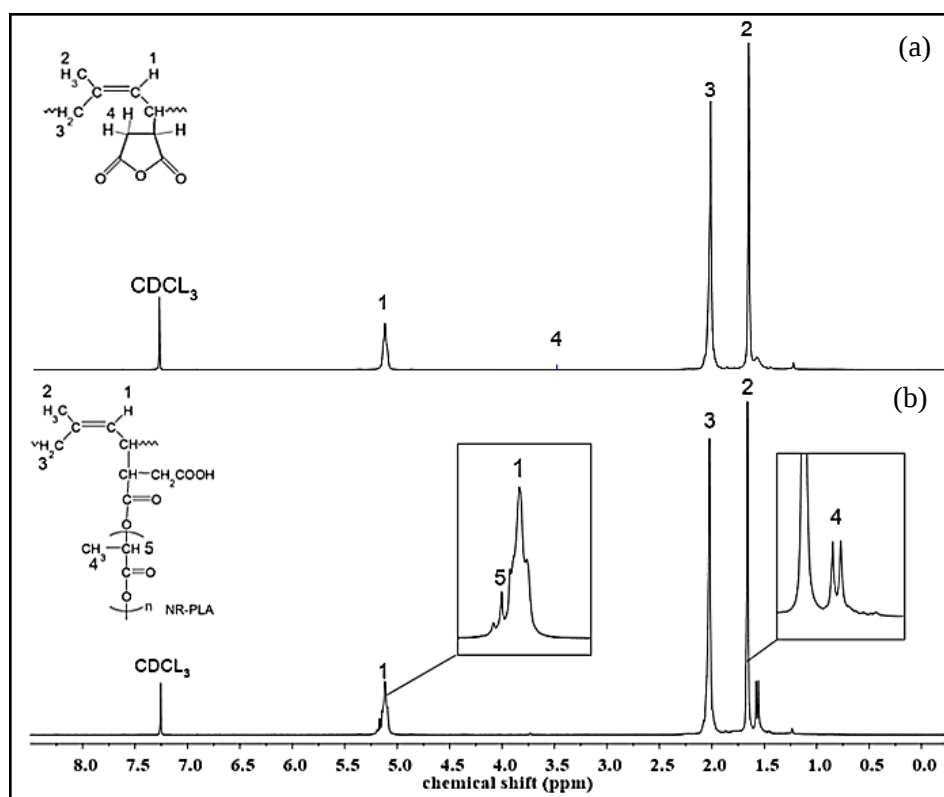
The chemical structures of NR before and after functionalization with MAH and esterification with PLA catalyzed by using DMAP were comparatively shown in For PLA (Fig.1a), it was found the intense absorption band of carbonyl groups at 1776  $\text{cm}^{-1}$ . The NR (Fig.1b) shows the asymmetric and symmetric C-H stretching peaks between 2851 - 2960  $\text{cm}^{-1}$ . For the NR-MAH structure (Fig.1c), it was found that the peak intensity at 1785 and 1741  $\text{cm}^{-1}$  attributed to C=O stretching vibration of succinic anhydride ring slightly increased when 15 phr MAH was applied to be grafted on the NR structure (%grafted MAH = 2.7 wt%). After esterification to produce NR-PLA, Fig.1d shows that the peak intensity at 1758  $\text{cm}^{-1}$  in the modified NR increased when the NR-MAH was esterified with PLA (NR-MAH/PLA = 1/2 (w/w)). This position was the carbonyl group in the PLA structure. Thus, this result confirmed that the grafting of PLA on the NR structure was success.

The  $^1\text{H}$  NMR was reconfirmed the NR-MAH and NR-PLA structure. For the spectra of modified NR is shown in Fig.2a. The methyne proton ( $=\text{CH}$ ,  $H_1$ ) at 5.12 ppm. The both methylene protons ( $-\text{CH}_2$ ,  $H_2$ ) at 2.09 ppm and the methyl proton ( $-\text{CH}_3$ ,  $H_3$ ) appears at 1.68 ppm. The NR-MAH (Fig.3c) was confirmed by spectra of methylene protons at 3.49 ppm ( $-\text{CH}_2$ ,  $H_4$ ) from anhydride group. Fig.2b shows the main characteristic peaks of NR were noticeable at 5.12 ppm ( $=\text{CH}$ ,  $H_1$ ), 2.04 ppm ( $-\text{CH}_2$ ,  $H_3$ ), 1.67 ppm ( $-\text{CH}_3$ ,  $H_2$ ) and the grafted

PLA characteristic peaks were appeared at 5.17 ppm ( $-\text{CH}_3$ ,  $H_5$ ), 1.59 ppm ( $-\text{CH}_3$ ,  $H_4$ ).<sup>[11,14-15]</sup>



**Fig. 1** ATR FT-IR spectra of (a) PLA, (b) NR, (c) NR-MAH (grafted MAH = 2.7 wt%) and (d) NR-PLA (grafted PLA = 37%).



**Fig. 2**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) NR-MAH (grafted MAH = 2.7 wt%) and (b) NR-PLA (grafted PLA = 37 wt%).

### Esterification of NR-MAH to produce NR-PLA

Table1 presents the effect of MAH content on the degree of grafted MAH in the NR-MAH. The results obtained from the titration indicated that the amount of grafted MAH in NR-MAH increased from 1.6 wt% to 3.7 wt% when the MAH content increased from 5 to 20 phr because the higher loading of MAH increased the possibility for MAH radicals to react with NR molecules.<sup>[3, 12-13]</sup> The effect of the grafted MAH content in the NR-MAH structure on the grafted PLA for NR-PLA preparation was investigated. It could be observed that the higher content of grafted MAH in the NR-MAH enhanced the level of PLA grafting in the NR-PLA. It was found that the maximum grafted MAH content in NR-MAH at 3.7 wt% induced the highest level of grafted PLA via esterification as 46.4%.

**Table.1** Effect of MAH content

| Maleic anhygride<br>content (phr) | Grafted MAH<br>(wt%) | Grafted PLA<br>(wt%) |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| 5                                 | 1.63                 | 27.5                 |
| 10                                | 2.26                 | 3.29                 |
| 15                                | 2.66                 | 36.7                 |
| 20                                | 3.68                 | 46.4                 |

Functionalization of NR with MAH: BPO = 0.3 phr at 80°C for 2 h; Esterification of NR-MAH: NR-MAH/PLA = 1/2 (w/w), [DMAP] = 0.2 M at 140°C for 16 h

The effect of NR-MAH/PLA wt ratio on the level of PLA grafting was shown in Table2 The result indicated that the increase in the amount of PLA in the mixture (NR-MAH/PLA = 2/1 to 1/1 (w/w)) increase the grafted PLA content on the NR-MAH structure to 51%. However, the increase in the PLA content above this point (NR-MAH/PLA = 1/1 to 1/2 (w/w)) decreased the level of grafting due to the limitation of the anhygride group presented in the structure of NR-MAH.

For the effect of DMAP concentration on the degree of PLA grafting, Table2 showed that the increase in the DMAP content led the reduction of grafted PLA in the NR-PLA. This could be explained that the high loading of DMAP promoted the depolymerization of PLA in high reaction temperature. However, the esterification could not be occurred without the addition of DMAP as the catalyst.<sup>[3, 16]</sup>

To consider the effect of reaction temperature on the grafted PLA, Table2 showed that the increase in the reaction temperature from 120 to 140°C increased the level of PLA grafting

from 8.3 to 36.7%. However, the level of PLA grafting at the higher reaction temperature (140-160°C) tended to be levelled off due to the stearic effect generated from the previous PLA segment grafted on the NR-MAH.<sup>[17]</sup>

**Table.2** Effect of reaction parameters on the level of PLA grafting in NR-PLA

| Reaction parameters    |      | Grafted PLA (wt%) |
|------------------------|------|-------------------|
| NR-MAH/PLA (w/w)       | 2/1  | 34.0              |
|                        | 1/1  | 51.1              |
|                        | 1/2  | 36.7              |
| DMAP concentration (M) | 0    | 1.45              |
|                        | 0.05 | 65.3              |
|                        | 0.2  | 36.7              |
|                        | 0.8  | 30.7              |
| temperature (°C)       | 120  | 8.33              |
|                        | 140  | 36.7              |
|                        | 160  | 30.9              |

Center condition: MAH content for NR-MAH preparation = 15 phr, NR-MAH/PLA = 1/2 (w/w), [DMAP] = 0.2 M at 140°C for 16 h).

## Conclusions

NR-PLA compatibilizer was synthesized by two steps. Firstly, NR was functionalized by various MAH contents initiated by BPO initiator to produce NR-MAH. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using DMAP as a catalyst. The structural characterization of the NR-MAH and NR-PLA was confirmed by ATRFT-IR spectroscopy and titration technique, which indicated that the increase in the MAH contents led the higher level of grafted MAH in the NR-MAH and also induced higher grafted PLA in the NR-PLA. The NR-MAH/PLA wt ratio at 1/1 provided the highest grafted PLA at 51%. The overdose of DMAP also promoted the depolymerization of PLA at high temperature.

## Acknowledgements

This research work was financial supported by Thailand Research Fund (TRF): Grant no.:RDG5650118.

[1] N. Bitinis, R. Verdrjo, P. Cassagnau, M.A. Lopez-Manchado, Materials Chemistry and Physics. **2011**, 129, p.823-831.

[2] J.R. Dorgan, H. Lehermeier, M. Mang, Journal of Polymers and the Environment. **2000**, 8, p.1-9.

[3] C. Ho, C. Wang, C. Lin, Y. Lee, Polymer. **2008**, 49, p.3902-3910.

- [4] F. Hassouna, J. Raquez, F. Addiego, P. Dubois, V. Toniazzo, D. Ruch, *European Polymer Journal*. **2011**, 47, p.2134-2144.
- [5] N. Bitinis, R. Verdrjo, E.M. Maya, E. Espuche, P. Cassagnau, M.A. Lopez-Manchado, *Composites Science and Technology*. **2012**, 72, p.305-313.
- [6] S.C. Schmidt, M.A. Hillmyer, *Macromolecules*. **1999**, 32, p.4794-4801.
- [7] N.L. Garcia, M. Lamanna, N. D'Accorso, A. Dufresne, M. Aranguren, S. Goyanes, *Polymer Degradation and Stability*. **2012**, 97, p.2021-2026.
- [8] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, J.G.P. Goossens, A.B. Spoelstra, Y. Zhang, P.J. Lemstra, *European Polymer Journal*. **2012**, 48, p.146-154.
- [9] P. Juntuek, C. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong, Y. Ruksakulpiwat, *Proceeding of Clean Technology Conference*. **2010**, p.302
- [10] R. Jaratrotkamjorn, C. Khaokong, V. Tanrattanakul, *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**, 124, p.5027-5036.
- [11] W. Chumeka, P. Pasetto, J. Pilard, V. Tanrattanakul, *Polymer*. **2014**, 55, p.4478-4487.
- [12] C. Nakason, A. Kaesaman, P. Supassanthitikul, *Polymer Testing*. **2004**, 23, p.35-41.
- [13] C. Nakason, S. Saiwaree, S. Tatun, A. Kaesaman, *Polymer Testing*. **2006**, 25, p.656-667.
- [14] P. Oliveira, A. Oliveria, A. Garcia, J. Barboza, C. Zavaglia, A. Santos, *European Polymer Journal*. **2005**, 41, p.1883-1892.
- [15] C. Wu, H. Liao, *Polymer*. **2005**, 46, p.10017-10026
- [16] F. Nederberg, EF. Connor, T. Hedrick JL., *Chemmmical Communication*. **2001**, 20, p.2066-2067.
- [17] M. Zhang, J. Duhamel, *Macromolecule*. **2004**, 37, p.1877-1790.



# Preparation of natural rubber-graft-poly(lactic acid) used as a compatibilizer for poly(lactic acid)/NR blends

Phijitra Sookprasert<sup>1</sup>, Napida Hinchiranan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Program in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University

<sup>2</sup> Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University

## Abstracts

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable plastic with good properties in terms of high tensile strength and high tensile modulus, but the brittleness and low impact strength behavior limit its applications. To enhance the impact strength of PLA, natural rubber (NR) with excellent elastic property should be applied to PLA. However, the polarity difference of these constituents leads the incompatibility resulting in poor mechanical properties of PLA/NR blends. Thus, the chemical modification of NR to increase its polarity is required. This research aimed to synthesize NR-graft-PLA (NR-PLA) as a compatibilizer for PLA/NR blends. There were 2 steps to prepare NR-PLA compatibilizer.

Firstly, NR was functionalized by various maleic anhydride (MAH) contents (5-20 phr) to produce NR-MAH having higher polarity than NR. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst. The structural characterization of the NR-MAH and NR-PLA was conducted by FT-IR spectroscopy. This was observed that the increase in the MAH contents increased the amount of grafted MAH in the NR-MAH structure. The higher grafted MAH content induced the greater efficiency for grafting PLA in preparation of NR-PLA. The effects of DMAP, NR/PLA wt ratio, reaction time and temperature in the esterification step on the %grafting were investigated.

## Introduction

The problems of the higher petroleum cost and the huge volume of the petroleum-based polymer wastes which are difficult to be degraded have been concerned in recently years. To solve these problems, poly(lactic acid) (PLA), produced from renewable sources such as corn, sugar cane and cassava, has been well known as a biodegradable plastic with excellent properties in terms of high tensile strength and high tensile modulus. However, its brittleness and low impact strength limits its application due to the chain stiffness at room temperature.

Some previous works suggested that the brittleness of PLA could be improved by blending with elastomers. This was expected that the elastomer particles dispersed in the PLA phase act as a stress energy absorber for PLA. Nevertheless, the immiscibility of polymeric constituents in the blends resulting from the polarity difference could lead the finishing product having poor mechanical properties. Hence, the compatibilizer was required to improve the phase morphology in these blends.

Therefore, the aim of this work was to synthesize the NR-graft-PLA (NR-PLA) used as a compatibilizer for PLA/NR blends. The first step was functionalized NR by various maleic anhydride (MAH) contents (5-20 phr) to produce NR-MAH having higher polarity than NR. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst.

## Objective

To Study the synthesis of natural rubber-graft-poly(lactic acid) compatibilizer for poly(lactic acid)/natural rubber blends

## Results

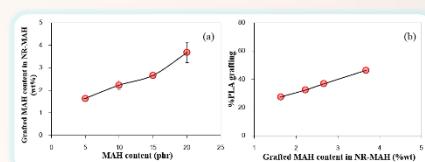


Fig. 2 Effect of MAH content on (a) the amount of grafted MAH in NR-MAH and (b) %PLA grafting (Functionalization of NR with MAH: BPO = 0.3 phr at 80°C for 2 h; Esterification of NR-MAH: NR-MAH/PLA = 1/2 (w/w), [DMAP] = 0.2 M at 140°C for 16 h).

The increase in MAH contents led the higher level of grafted MAH in NR-MAH from 1.6 to 3.7 wt% and also induced higher %PLA grafting in the NR-PLA.

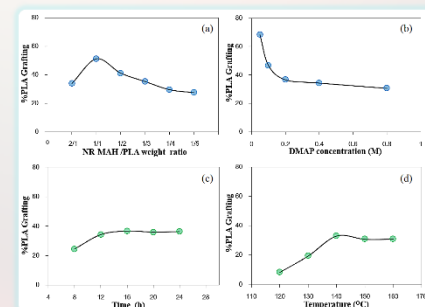


Fig. 3 Effect of reaction parameters on the level of PLA grafting in NR-PLA: (a) NR-MAH/PLA wt ratio, (b) DMAP concentration, (c) reaction time and (d) reaction temperature (Center condition: MAH content for NR-MAH preparation = 15 phr, NR-MAH/PLA = 1/2 (w/w), [DMAP] = 0.2 M at 140°C for 16 h).

- The increase of PLA in the mixture (NR-MAH/PLA = 2/1 to 1/1 (w/w)) increase the %grafting of PLA on the NR-MAH structure to 51%.
- The overdose of DMAP also promoted the depolymerization of PLA at high temperature
- The increase in the reaction time and reaction temperature could increase the quantity of %PLA grafting.

## Conclusions

- NR-PLA compatibilizer was synthesized by two steps. Firstly, NR was functionalized by various MAH contents initiated by BPO initiator to produce NR-MAH. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using DMAP as a catalyst.
- The characterization of the NR-MAH and NR-PLA confirmed by ATR FT-IR spectroscopy and titration technique indicated that the increase in MAH contents led the higher level of grafted MAH in NR-MAH and also induced higher %PLA grafting in the NR-PLA.
- The NR-MAH/PLA wt ratio at 1/1 provided the highest %PLA grafting at 51%. The overdose of DMAP also promoted the depolymerization of PLA at high temperature. The increase in the reaction time and reaction temperature could increase the quantity of %PLA grafting.

## Experiment and Characterization

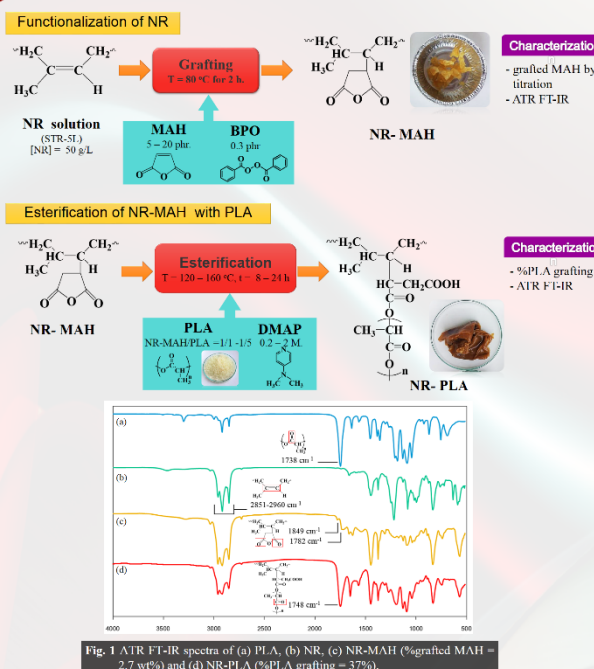


Fig. 1 ATR FT-IR spectra of (a) PLA, (b) NR, (c) NR-MAH (%grafted MAH = 2.7 wt%) and (d) NR-PLA (%PLA grafting = 37%).

## Acknowledments

This research work was financial supported by Thailand Research Fund (TRF): Grant no.:RDG5650118.

## ภาคผนวก ค

นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ “ The 2014 IUPAC world polymer congress (MACRO 2014)” ระหว่างวันที่ 6 - 14 กรกฎาคม 2557 ณ ศูนย์ประชุมและแสดงสินค้านานาชาติเฉลิมพระเกียรติ 7 รอบ เชียงใหม่

Poster Presentaion



PROCOM

PROCOM-47

### Preparation of natural rubber-graft-poly(lactic acid) using as a compatibilizer for poly(lactic acid)/NR blends

Phijitra Sookprasert<sup>1\*</sup>, Napida Hinchiranan<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>Program in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Phone: +66-89927-4242, Fax: +66-2255-5831, \*E-mail: Phijitra.S@student.chula.ac.th, \*\*E-mail: Napida.H@chula.ac.th

#### Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) has good properties in terms of high tensile strength and high tensile modulus but the brittleness and low impact strength behavior limit its applications. To enhance the impact strength of PLA, natural rubber (NR) with excellent elastic property should be applied to PLA. However, the polarity difference of these constituents lead the incompatibility resulting in poor mechanical properties of PLA/NR blends. Thus, the chemical modification of NR to increase its polarity is required. This research aimed to synthesize NR-graft-PLA (NR-g-PLA) to be used as a compatibilizer for PLA/NR blends. There were 2 steps to prepare NR-g-PLA compatibilizer. Firstly, NR was functionalized by various maleic anhydride (MAH) contents (5-20 phr) to produce NR-MAH having higher polarity than NR. Then, NR-MAH was grafted with PLA via esterification using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst. The structural characterization of the NR-MAH and NR-g-PLA was conducted by FT-IR spectroscopy. This was observed that the quantities of MAH grafted on NR in NR-MAH increased with increasing MAH contents. The increase in the amount of MAH grafted on NR backbone 15-20 phr induced the grafting efficiency of PLA on NR-MAH (37-46%). The effect of DMAP, NR/PLA ratio, reaction time and temperature in esterification step were investigated.

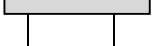
**Keywords:** poly(lactic acid); natural rubber; compatibilizer; biodegradable

379

Polymer Processing and Composites

## ภาคผนวก ง

### ตารางแสดงกิจกรรมที่เสนอในข้อโครงการและกิจกรรมที่ทำจริง

| แผนกิจกรรม                                                                                                                             | เดือนที่                                                                          |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       | ผลที่คาดว่าจะได้รับ                                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                        | 1-4                                                                               | 5-8                                                                                 | 9-12                                                                                 | 13-14                                                                                 |                                                                                                                           |
| 1. จัดเตรียมเครื่องมือและสั่งซื้อสารเคมีในการทดลอง                                                                                     |  |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       | สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย                                                                                         |
| 2. ทดลองกราฟต์ PLA กับ NR โดยศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อระดับการกราฟต์                                                            |  |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       | NR-PLA                                                                                                                    |
| 3. วิเคราะห์ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้ ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี และทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของ NR-MAH และ NR-PLA ที่ได้                       |                                                                                   |    |                                                                                      |                                                                                       | ทราบโครงสร้างและสมบัติเชิงความร้อนของ NR-MAH และ NR-PLA                                                                   |
| 4. ศึกษาผลของปริมาณ NR-PLA ในการเป็นสารเสริมความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสมของ NR และ PLA ทดสอบสมบัติเชิงกลและความร้อนของพอลิเมอร์ผสม |                                                                                   |    |    |                                                                                       | ทราบสัดส่วนที่เหมาะสมในการใช้ NR-PLA เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA กับ NR และสมบัติเชิงกลและความร้อนของพอลิเมอร์ผสม |
| 5. ทดสอบระยะเวลาที่ใช้ในการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมของ NR และ PLA โดยใช้เอนไซม์โปรตีเอสเค (Proteinase K) โดยทำการย่อยสลายที่ 37°C        |                                                                                   |  |                                                                                      |  | ได้ระยะเวลาที่ใช้ในการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม                                                                              |
| 6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนรายงาน                                                                                       |                                                                                   |                                                                                     |  |  | ได้รายงานวิจัย                                                                                                            |

-  กิจกรรมที่เสนอในโครงการ  
 กิจกรรมที่ทำจริง

## Ingeo™ Biopolymer 4043D



## Biaxially Oriented Films – General Purpose

Film Characteristics/  
Applications

Ingeo 4043D – a product from NatureWorks LLC – can be converted into a biaxially oriented film with use temperatures up to 285°F (130°C). This film has excellent optics, good machinability and excellent twist and deadfold. These properties make 4043D film an ideal candidate for candy twist wrap and other packaging applications. Additional properties include advantageous barrier to flavor and grease and superior oil resistance.

## Polymer Characteristics

4043D polymer is available in pellet form. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

## Machine Configuration

Ingeo polymers will process on conventional extruders using general purpose screws with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended. Ingeo resins will process on conventional cast tenter equipment that has been designed for OPS or OPET with minimal modifications. Optimization to your specific equipment may require NatureWorks LLC technical support.

## Process Details

## Startup and Shutdown

Ingeo 4043D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or high MFR polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo polymer into the

| Typical Material & Application Properties <sup>1,2,3</sup> |                |                                        |             |
|------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|-------------|
| Film Properties                                            |                | Ingeo 4043D                            | ASTM Method |
| Density                                                    |                | 1.24 g/cc                              | D1505       |
| Tensile Strength                                           | MD             | 18 kpsi                                | D882        |
|                                                            | TD             | 21 kpsi                                | D882        |
| Tensile Modulus                                            | MD             | 480 kpsi                               | D882        |
|                                                            | TD             | 560 kpsi                               | D882        |
| Elongation at Break                                        | MD             | 160%                                   | D882        |
|                                                            | TD             | 100%                                   | D882        |
| Elmendorf Tear                                             | MD             | 15 g/mil                               | D1922       |
|                                                            | TD             | 13 g/mil                               | D1922       |
| Spencer Impact                                             |                | 2.5 joules                             |             |
| Transmission Rates                                         | Oxygen         | 675 cc-mil/ m <sup>2</sup> -24hr-atm   | D1434       |
|                                                            | Carbon Dioxide | 2,850 cc-mil/ m <sup>2</sup> -24hr-atm | Internal    |
|                                                            | Water Vapor    | 375 g-mil/ m <sup>2</sup> -24hr        | F1249       |
| Optical Characteristics                                    | Haze           | 2.1%                                   | D1003       |
|                                                            | Gloss, 20°     | 90                                     | D1003       |
| Thermal Characteristics                                    | Melting Point  | 145-160°C                              | D3418       |

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) All properties measured on 1.0 mil film.

(3) Typical values for a film oriented 3.5x in MD and 5x in TD.

extruder at the operating conditions used in Step 1.

4. Once Ingeo polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

## Drying

In-line drying is required. A moisture content of less than 0.025% (250ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions are 4 hours at 175°F (80°C) or to a dew point of -30°F (-35°C), with an airflow rate greater than 0.5 cfm/lb of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

| Processing Temperature Profile |            |           |
|--------------------------------|------------|-----------|
| Melt Temp.                     | 410±15°F   | 210±8 °C  |
| Feed Throat                    | 113°F      | 45°C      |
| Feed Temp.                     | 355°F      | 180°C     |
| Compression Section            | 375°F      | 190°C     |
| Metering Section               | 390°F      | 200°C     |
| Adapter                        | 390°F      | 200°C     |
| Die                            | 390°F      | 200°C     |
| Screw Speed                    | 20-100 rpm |           |
| MD Draw Temp.                  | 140-160°F  | 60-70°C   |
| TD Draw Temp.                  | 160-175°F  | 70-80°C   |
| Heat Set Oven                  | 205-285°F  | 120-140°C |



บริษัท พี เอ รีบเบอร์ต จำกัด

เลขที่ 11 หมู่ 10 ตำบลเขาชะเมา อ.ปะทิว จ.ชุมพร 86210 โทร. 081-3967636 แฟกซ์ 077-651270

ใบรับรองผลการทดสอบ

Ref.: 083.../...2556....

P-10-10-11

ฉบับที่ 1.0

วันที่ออกใบ

21 พฤษภาคม 2556

เลขที่ Order

ISO 022 Plan NO: PJ-SSL-PD041

จำนวน : 450 ก้อน ( 15,000 kg. )

LOT NO. / รับผล

|       |       |            |         |             |
|-------|-------|------------|---------|-------------|
| A0069 | P2    | 17/01/2556 | ก้อนที่ | ( 451-480 ) |
| A0076 | P1    | 19/01/2556 | ก้อนที่ | ( 481-510 ) |
| A0106 | P1    | 26/01/2556 | ก้อนที่ | ( 511-540 ) |
| A0135 | P1    | 02/02/2556 | ก้อนที่ | ( 541-570 ) |
| A0139 | P4    | 02/02/2556 | ก้อนที่ | ( 571-600 ) |
| A0143 | P3    | 03/02/2556 | ก้อนที่ | ( 601-630 ) |
| A0148 | P1    | 05/02/2556 | ก้อนที่ | ( 631-660 ) |
| A0166 | P2    | 09/02/2556 | ก้อนที่ | ( 661-690 ) |
| A0167 | P3    | 09/02/2556 | ก้อนที่ | ( 691-720 ) |
| A0171 | P1    | 10/02/2556 | ก้อนที่ | ( 721-750 ) |
| A0183 | P3    | 17/02/2556 | ก้อนที่ | ( 751-810 ) |
| A0187 | P3,P4 | 17/02/2556 | ก้อนที่ | ( 811-840 ) |
| A0188 | P3    | 21/02/2556 | ก้อนที่ | ( 841-870 ) |
| A0205 | P2    | 28/02/2556 | ก้อนที่ | ( 871-900 ) |

เลขที่

บริษัท พี เอ รีบเบอร์ต จำกัด

| Property                          | STR 51,<br>Limit | Test results of Lot No.: |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                   |                  | A0069                    | A0076 | A0106 | A0135 | A0139 | A0143 | A0148 | A0166 | A0167 | A0171 | A0183 | A0187 | A0188 | A0205 |
| Loss                              | 0.04 max         | 0.005                    | 0.006 | 0.005 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.008 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.006 |
| Loss                              | 0.40 max         | 0.21                     | 0.27  | 0.21  | 0.27  | 0.19  | 0.17  | 0.20  | 0.15  | 0.16  | 0.19  | 0.20  | 0.18  | 0.30  | 0.19  |
| Water content                     | 0.80 max         | 0.18                     | 0.25  | 0.14  | 0.38  | 0.37  | 0.30  | 0.30  | 0.17  | 0.31  | 0.20  | 0.27  | 0.20  | 0.19  | 0.22  |
| Nitrogen                          | 0.60 max         | 0.36                     | 0.43  | 0.34  | 0.33  | 0.31  | 0.36  | 0.36  | 0.33  | 0.37  | 0.36  | 0.30  | 0.32  | 0.34  | 0.35  |
| Calorific                         | 6.0 max          | 3.5                      | 3.5   | 3.0   | 3.5   | 4.0   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.0   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.0   |
| Initial Wallace Plasticity (Pe)   | 35.0 min         | 38.4                     | 39.7  | 37.2  | 39.0  | 36.7  | 36.0  | 38.7  | 37.7  | 37.1  | 35.7  | 38.3  | 38.0  | 38.0  | 35.0  |
| range                             |                  | 37-41                    | 39-41 | 36-38 | 38-40 | 35-39 | 35-38 | 37-42 | 35-39 | 36-39 | 35-37 | 37-39 | 36-40 | 35-39 | 35-36 |
| Plasticity Retention Index (PRI)  | 60.0 min         | 92.5                     | 85.2  | 70.2  | 93.2  | 70.4  | 70.2  | 85.8  | 70.6  | 95.8  | 70.7  | 77.4  | 80.1  | 77.1  | 70.3  |
| Moisture density ML (1 + 4) 100 C | -                | 61.8                     | 64.0  | 62.0  | 62.0  | 63.6  | 62.6  | 61.0  | 64.4  | 63.3  | 63.0  | 63.7  | 63.5  | 62.7  | 61.6  |

21/05/2011

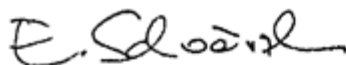
ลงชื่อ.....  
(นางสาวอุไรรัตน์ เสงี่ยม)

## Certificate of Analysis

Product Name: 4-(DIMETHYLAMINO)PYRIDINE  
                  purum  
Product Number: 39405  
Product Brand: Fluka  
Molecular Formula:  $C_7H_{10}N_2$   
Molecular Mass: 122.17  
CAS Number: 1122-58-3

| TEST                                  | SPECIFICATION                      | LOT BCBB7449V RESULTS    |
|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| APPEARANCE (COLOR)                    | WHITE TO FAINTLY BEIGE             | FAINTLY BEIGE            |
| APPEARANCE (FORM)                     | POWDER TO FINE CRYSTALS WITH LUMPS | FINE CRYSTALS WITH LUMPS |
| TITRATION (NT) HClO <sub>4</sub> 0.1M | 98.0 - 102.0 %                     | 99.7 %                   |
| PURITY (TLC AREA %)                   | ≥ 98.0 %                           | 99.6 %                   |
| MELTING POINT                         | 111 - 114 °C                       | 112 °C                   |
| SOLUBILITY (COLOR)                    | COLORLESS                          | COLORLESS                |
| SOLUBILITY (TURBIDITY)                | CLEAR (<3.5 NTU)                   | CLEAR (<3.5 NTU)         |
| SOLUBILITY (METHOD)                   | 1G IN 10 ML MeOH                   | 1G IN 10 ML MeOH         |
| PROTON NMR SPECTRUM                   | CONFORMS TO STRUCTURE              | CONFORMS                 |

QC RELEASE DATE 02/FEB/10



Edeltraud Schwarzler, Manager  
Quality Control  
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich guarantees the "Guaranteed Specification" values only; additional lot specific tests may be included for further information. The current "Sales Specifications" sheet is available on request. For further inquiries, please contact our Technical Service. Sigma-Aldrich warrants, that its products conform to the information contained in this and other Sigma-Aldrich publications. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice for additional terms and conditions of sale. The values given on the "Certificate of Analysis" are the results determined at the time of analysis.

**QRc**

Quality Reagent Chemical

**COA** Certificate  
Of Analysis

Product Name : Toluene, Grade AR

Product Code : T5031-1-4001

CAS Number : 108-88-3

Formula :  $C_7H_8$ 

M. wt : 92.14 g/mol

Batch Number : 130631-0216

Expiry : 02/2016

Test Date : 07 February 2013

Packing : 4 Liter

| Parameter               | Specification     | Guarantee      |
|-------------------------|-------------------|----------------|
| Assay (G.C.)            | min. 99.5 %       | 99.6 %         |
| Colour (Hazen)          | max. 10 Hazen     | < 10 Hazen     |
| Acidity                 | max. 0.0003 meq/g | < 0.0003 meq/g |
| Alkalinity              | max. 0.0006 meq/g | < 0.0006 meq/g |
| Benzene (GC)            | max. 0.005 %      | < 0.005 %      |
| Thiophene               | max. 0.0001 %     | < 0.0001 %     |
| Sulfur compounds (as S) | max. 0.003 %      | < 0.003 %      |
| Evaporation residue     | max. 0.001 %      | < 0.001 %      |
| Water                   | max. 0.03 %       | < 0.03 %       |
| Aluminium (Al)          | max. 0.00005 %    | < 0.00005 %    |
| Barium (Ba)             | max. 0.00001 %    | < 0.00001 %    |
| Boron (B)               | max. 0.000002 %   | < 0.000002 %   |
| Cadmium (Cd)            | max. 0.000005 %   | < 0.000005 %   |
| Calcium (Ca)            | max. 0.00005 %    | < 0.00005 %    |
| Cobalt (Co)             | max. 0.000002 %   | < 0.000002 %   |
| Copper (Cu)             | max. 0.000002 %   | < 0.000002 %   |
| Chromium (Cr)           | max. 0.000002 %   | < 0.000002 %   |
| Iron (Fe)               | max. 0.00001 %    | < 0.00001 %    |
| Tin (Sn)                | max. 0.00001 %    | < 0.00001 %    |
| Magnesium (Mg)          | max. 0.00001 %    | < 0.00001 %    |
| Manganese (Mn)          | max. 0.000002 %   | < 0.000002 %   |
| Nickel (Ni)             | max. 0.000002 %   | < 0.000002 %   |
| Lead (Pb)               | max. 0.00001 %    | < 0.00001 %    |
| Zinc (Zn)               | max. 0.00001 %    | < 0.00001 %    |

This certificate is an electronic copy and does not require signature

Control by QRc New Zealand  
100 0001 N- 100000

## Product Information

Proteinase K  
from *Engyodontium album*  
(formerly *Tritrachium album*)

Catalog Number P6556  
Storage Temperature -20 °C

CAS RN 39450-01-6  
E.C. 3.4.21.64  
Synonym: Endoproteinase K

## Product Description

Proteinase K is a stable serine protease with broad substrate specificity. It degrades many proteins in the native state even in the presence of detergents. Proteinase K was isolated from a fungus able to grow on keratin and the enzyme can digest native keratin (hair), hence, the name "Proteinase K".<sup>1</sup> Evidence from crystal and molecular structure studies indicates the enzyme belongs to the subtilisin family with an active-site catalytic triad (Asp<sup>39</sup>-His<sup>69</sup>-Ser<sup>224</sup>). The predominant site of cleavage is the peptide bond adjacent to the carboxyl group of aliphatic and aromatic amino acids with blocked alpha amino groups. It is commonly used for its broad specificity.<sup>2-4</sup> The mode and specificity of action has been studied.<sup>4</sup>

Proteinase K is frequently used in molecular biology applications to digest unwanted proteins, such as nucleases from DNA or RNA preparations from microorganisms, cultured cells, and plants.<sup>5-11</sup> The enzyme is typically used at 50–200 µg/ml in nucleic acid preparations at pH 7.5–8.0 and 37 °C. Incubation times vary from 30 minutes to 18 hours. Proteinase K is usually denatured by subsequent phenol extractions, although it can autolyse during long incubations.<sup>3</sup> Catalog Numbers P2308 and P4850 (a solution in 40% (v/v) glycerol and Tris buffer) are tested for suitability in molecular biology applications.

Proteinase K has been used to remove endotoxins bound to cationic proteins such as lysozyme and ribonuclease A.<sup>12</sup> It has been used for determination of enzyme localization on membranes,<sup>13</sup> treatment of paraffin embedded tissue sections to expose antigen binding sites for antibody labeling,<sup>14</sup> and remove nucleases for *in situ* hybridization.<sup>15</sup> Research on prions in Transmissible Spongiform Encephalopathies (TSE) and proposed diagnostic tests utilize Proteinase K digestion of proteins from brain tissue samples.<sup>16,17</sup> Protease footprinting by Proteinase K digestion can reveal protein-protein surface interactions.<sup>18</sup>

Proteinase K is active in 1% TRITON<sup>®</sup> X-100 and fully active in 0.5% (w/v) SDS. SDS and urea will denature protein substrates resulting in increased digestion rates. Proteinase K itself is denatured much more slowly by these agents.<sup>3,19,20</sup>

Molecular mass: 28,930 Da (amino acid sequence)<sup>21</sup>  
28,500 Da (SDS-PAGE)<sup>22</sup>

pH range:<sup>2,3</sup> 7.5–12.0 (urea-denatured hemoglobin as substrate), but most often used in pH range 7.5–9.0.

Temperature profile:<sup>3</sup> maximum activity at 37 °C  
(In the temperature range of 20–60 °C, a minimum of 80% of the activity observed at 37 °C is expected)

pI:<sup>2</sup> 8.9

Extinction coefficient:<sup>2</sup> E<sup>1%</sup><sub>1cm</sub> = 14.2 (280 nm,  
10 mM NaCl and 5 mM CaCl<sub>2</sub>, pH 8.0)

Activators: 1–5 mM Ca<sup>2+</sup> is required for activation. When calcium is removed from the enzyme (addition of EDTA) 25% of the catalytic activity is lost. However, if the EDTA-Ca<sup>2+</sup> complex is removed from the enzyme solution by gel filtration, a total of 80% of the enzyme activity is lost and only a small activation will occur upon addition of excess Ca<sup>2+</sup> to the Ca<sup>2+</sup>-free enzyme.<sup>23</sup>

Inhibitors: Proteinase K is inhibited by DIFP or PMSF (the latter used at final concentration 5 mM).<sup>3</sup> It is partly inactivated, but not inhibited, by EDTA (see Activators). Proteinase K is not inhibited by iodoacetic acid, the trypsin-specific inhibitor TLCK, the chymotrypsin-specific inhibitor TPCK, and *p*-chloromercuribenzoate.

This product is supplied as a lyophilized powder.

Specific activity: ≥30 units/mg of protein

Unit Definition: One unit will hydrolyze urea-denatured hemoglobin to produce color equivalent to 1.0 µmole (181 µg) of tyrosine per minute at pH 7.5 at 37 °C.

**ความคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิในการประเมินจากร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ ปี 2556**  
**โครงการวิจัย การเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติด้วยยางธรรมชาติกราฟด้วยพอลิแลคติกแอซิด**  
**หัวหน้าโครงการวิจัย ผศ.ดร.นพิตา หิญาธิระนันท์**

ตารางสรุปความเห็นของ ผู้ทรงคุณวุฒิ นักวิจัย และผู้ประสานงาน (เฉพาะประเด็นสำคัญ)

1. โดยรวมแล้วผลงานที่ได้นี้เป็นงานที่น่าทำท้ายเพียงไร มีความยาก-ง่ายระดับใด และผลที่ได้แสดงให้เห็นว่านักวิจัยได้ใช้ความอุตสาหพยายามเพียงไร

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | คำชี้แจงของนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | การจัดการของผู้ประสานงาน                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. งานวิจัยนี้มีความท้าทายในตัวเอง แต่ที่ผ่านๆ มามากได้ผลออกมาเป็นงานดีพิมพ์มากกว่าที่จะนำมาใช้งานจริงได้ และก็เป็นเช่นเดียวกับงานนี้มีส่วนดีเพียงทำให้สมบัติด้านกันกระแทกเพิ่มขึ้น แต่สมบัติอื่นไม่ดีขึ้นขณะที่ใส่ยางธรรมชาติที่ไม่มีการดัดแปรสมบัติที่ไม่ต่างมากนักมีค่ากันกระแทกที่ต่ำกว่าเล็กน้อยแต่ก็สามารถเพิ่มได้เช่นกัน นอกจากนี้นักวิจัยได้ใช้ความอุตสาหพยายามในการทำวิจัยน้อยอย่างมากที่จะสังเคราะห์ NR-PLA มาเป็นตัวเพิ่มความเข้ากันของการผสมยาง NR/ PLA | 1. ผู้วิจัยได้พยายามทำตามวัตถุประสงค์ของการทำวิจัยตามที่ได้เขียนรายงานอย่างเต็มความสามารถ แม้ว่าผลของการใช้ NR-PLA ในการเพิ่มสมบัติเชิงกลจะดีขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่ผลการทดลองก็แสดงถึงความเข้ากันของระหว่างวัฏภาคของ NR และ PLA ที่มากขึ้นตามที่ได้คาดการณ์ และในส่วนของผลทางความร้อนการเติม NR-PLA จะช่วยเพิ่มค่าการทนทานต่อความร้อนให้กับตัว PLA/NR ตารางที่ 3.4 หน้า 21 นั้นความว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้สามารถใช้งานได้ที่ความร้อนสูงขึ้นมากกว่า PLA/NR เพียงอย่างเดียว | <input type="checkbox"/> ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของนักวิจัย<br><input type="checkbox"/> ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว<br><input type="checkbox"/> นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ |

2. เมื่อเทียบกับวัตถุประสงค์และ output (โปรดดูเอกสารแนบ 1 ท้ายสัญญา) ท่านพบว่าโครงการวิจัยได้

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ | คำชี้แจงของนักวิจัย | การจัดการของผู้ประสานงาน |
|-----------------------|---------------------|--------------------------|
| -                     |                     |                          |

3. ท่านมีความเห็นต่อคุณภาพของร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ในประเด็นต่าง ๆ ดังนี้

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | คำชี้แจงของนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | การจัดการของผู้ประสานงาน                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1. รูปแบบการรายงาน ถูกต้อง แต่อยากให้การนำเสนอข้อมูลรูปมีความสม่ำเสมอของข้อมูลที่น่าเสนอ (หน้า 10, 11, 19, 21)</p> <p>2. บางส่วนยังสรุปผลผิดพลาด/ เขียนไม่เข้าใจ (หน้า 18, 22)</p> <p>3. หน้า 19 ค่า Tg ที่ได้ในตารางที่ 3.3 ได้มาอย่างไรจากรูป 3.8 อ้างเป็นค่า Tg ในรูป ก&amp;ค ไม่น่าถูก</p> <p>4. ใน Abstract ภาษาไทยไม่ตรงกับภาษาอังกฤษในประโยคแรกไม่มีในภาษาไทย หน้า 3 ควรใส่ condition ในรูปด้วยไม่เช่นนั้นปฏิกิริยาไม่เกิด และค่า Tg ที่ใส่มาจากไหนลอยมาเองมากๆ</p> | <p>1. ทางผู้วิจัยทำการแก้ไขแล้วในหน้าที่ 10, 11, 19, 21</p> <p>2. ทางผู้วิจัยทำการแก้ไขเพิ่มคำอธิบายแล้วในหน้าที่ 18, 22</p> <p>3. ทางผู้วิจัยทำการแก้ไขแล้ว โดยทำการย้ายข้อมูลของ Tg ไปยังหน้า 23 ตารางที่ 3.5 สำหรับข้อมูล Tg นั้นอ้างมาจากรูป 3.10 ในหน้าที่ 22</p> <p>4. ทางผู้วิจัยทำการแก้ไขในหน้าของ abstract แล้ว ส่วนของการใส่ condition ทางผู้วิจัยคิดว่าในส่วน of ทฤษฎีซึ่งยังไม่ได้ทำการทดลองจริงจึงยังไม่ควรใส่ condition ในปฏิกิริยา เป็นเพียงแค่แนวคิดที่ผู้วิจัยคิดว่าน่าจะเกิดเท่านั้น ยังไม่ใช้ผลการทดลองสำหรับ Tg ทางผู้วิจัยได้ทำการย้ายข้อมูลไปไว้ในหน้า 23 ตารางที่ 3.5</p> | <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของนักวิจัย</p> <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว</p> <p><input type="checkbox"/> นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ</p> |

4. ความสมบูรณ์ของรายงาน

50

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | คำชี้แจงของนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | การจัดการของผู้ประสานงาน                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1. เพิ่มข้อมูลผลการสลายตัวด้วยเอนไซม์โปรติเอส เค อีกเล็กน้อย เพราะระยะเวลาสำหรับทำข้อนี้ คือ 3 เดือน แต่ผลที่รายงานมีเพียง 9 วัน ในขณะที่การย่อยด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งไม่ได้เขียนไว้ในแผนงานกลับทำถึง 6 สัปดาห์</p> <p>2. หน้า 8 การสังเคราะห์ NR-PLA มีหลักฐานการเกิดกราฟอย่างไรและในส่วนการหา Graft PLA (wt%) ไม่น่าจะถูกไม่ใช่ % Graft เพราะเป็นการสกัดเอาส่วนที่ไม่ Graft ออก ไม่น่าเอามาใช้ในการหา % Graft โดยการเอาน้ำหนักหลังและก่อนมาหารกันเท่านั้น</p> <p>3. การหาปริมาณเจลไม่ถูกต้องไม่น่าจะเป็นปริมาณเจลที่แท้จริงเพราะเอาส่วนที่ละลายมาใช้และการละลายอาจจะยังไม่สมบูรณ์</p> <p>4. หน้า 11 รูป 3.2 รูป ค และ ง ตำแหน่ง CH ของ PLA ไม่ถูกต้อง และตำแหน่ง CH3 ก็เช่นกันการอธิบายไม่ชัดเจน</p> <p>5. หน้า 12 % เจลที่ได้ไม่น่าจะถูกผลที่ได้เมื่อเกิดกราฟมากขึ้นปริมาณเจลถึงลด</p> <p>6. หน้า 13 ควรแก้รูป 3.3 ให้แกนตรงกับผลด้วย</p> <p>7. หน้า 14 อ้างผิด รูปที่ 3.5 ค ควรเป็น ข</p> <p>8. หน้า 15 การอธิบายอ้างผลอ้างเนื่องจากความหนืดของ NR-MAH ควรมีค่าความหนืดแสดงด้วยว่าสูงกว่าที่ไม่ใช้อย่างไร และมีขั้วแล้วควรเข้ากันได้มากขึ้น</p> <p>9. หน้า 19 ค่า Tg หามาได้อย่างไรเช่นเดียวกับรูปที่ 3.9 หน้า 21 รูปดูยากมาก หน้า 22 อ้างรูปที่ 3.9 ก หาค่า Tg NR ได้ -62.3 หาได้อย่างไร</p> | <p>1. เนื่องจากเอนไซม์โปรติเอส เค มีราคาสูง และขั้นตอนในการทดลองมีการใช้เอนไซม์เป็นจำนวนมาก (ต้องมีการเปลี่ยนเอนไซม์ทุกวันเพื่อคงประสิทธิภาพ) อีกทั้งยังต้องใช้เวลาในการเตรียมการสังเคราะห์นาน จึงทำให้ในการทดลองทำได้ในระยะว่าสั้นเพียง 10 วัน ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทางผู้วิจัยได้ศึกษาถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องแล้วสามารถทำการสลาย PLA ได้เช่นกันและสามารถทำการทดลองได้ทันที เพื่อป้องกันการสับสนของข้อมูลผู้วิจัยจึงทำการปรับข้อมูลจากรูปที่ 3.11 เป็นตารางแสดงอัตราการสลายตัวแทน ดังตารางที่ 3.6 หน้า 24</p> <p>2. หลักฐานการกราฟต์ NR-PLA พิสูจน์โดยเทคนิค ATR-IR และ NMR ส่วนปริมาณการกราฟต์ผู้วิจัยหาโดยวิธี soxhlet extraction มาหาปริมาณการกราฟ และการคำนวณปริมาณการกราฟต์ก็มาจากการวิจัยที่ผ่านมา (V.H. Orozco, W. Brostow, W. Chonkaew, B.T. Lopez, <i>Macromolecule</i> <b>2009</b>, 277, p.69-80) วิธีการทดลองจะแบ่งตัวอย่างมาทำการสกัดร้อน เพื่อเอา PLA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับ NR-MAH ออก ดังนั้นเปอร์เซ็นต์กราฟต์จึงไม่ใช่เปอ</p> | <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของนักวิจัย</p> <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว</p> <p><input type="checkbox"/> นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ</p> |

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                 | คำชี้แจงของนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | การจัดการของผู้ประสานงาน |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| <p>10. ตารางที่ 3.5 ค่า Tg PLA มาจากไหนควรมีที่มาที่ไปมากกว่านี้</p> <p>11. ดู Abstract และบทคัดย่อให้สอดคล้องกัน รมั้ดะวังเรื่องการใช้ภาษาอังกฤษ</p> | <p>เช่น grafting efficiency ตามที่ผู้ทรงคุณวุฒิเข้าใจ เพราะ grafting efficiency คือ เปอเซ็นต์พอลิเมอร์ที่เกิดจากการกราฟต์:พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งมักใช้กับระบบที่ใช้โมโนเมอร์มากราฟต์กับโครงสร้างหลัก แต่งานวิจัยนี้ใช้พอลิเมอร์มากราฟต์โดยตรงกับโครงสร้างหลักของ NR เลย ดังนั้นผู้วิจัยจึงไม่ใช้คำว่า grafting efficiency อย่างที่ผู้ทรงคุณวุฒิเข้าใจ</p> <p>3. เนื่องจากไม่มีมาตรฐานในการหาเจลของ NR ทางผู้วิจัยทำการทดลองตาม ASTM D-3616 ซึ่งเป็นของยาง SBR มีการใช้อุปกรณ์ตามมาตรฐานที่เชื่อถือได้ แม้ว่าไม่อาจละลาย NR ได้สมบูรณ์ แต่ก็สามารถใช้เป็นแนวทางได้</p> <p>4. ทางผู้วิจัยทำการแก้ไขแล้วในหน้าที่ 11 รูป 3.2</p> <p>5. สำหรับข้อมูลในหน้า 12 เนื่องจากข้อมูลมีความคลาดเคลื่อนในการทำซ้ำ ผู้วิจัยจึงได้ทำการเพิ่มในส่วน of standard deviation</p> <p>6. ข้อมูลในแกน x คือ ปริมาณเปอเซ็นต์การกราฟต์ NR-MAH ส่วนปริมาณ NR-MAH ในปฏิกิริยาได้ใส่ในปริมาณที่เท่ากัน หน้าที่ 13 รูป 3.3</p> |                          |

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ | คำชี้แจงของนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | การจัดการของผู้ประสานงาน |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
|                       | <p>7. ทางผู้วิจัยทำการแก้ไขแล้วในหน้าที่ 14 รูป 3.5ข</p> <p>8. ทางผู้วิจัยไม่ได้ทำการทดลอง แต่ได้อ้างถึงข้อมูลการวิจัยตามเอกสารอ้างอิงเกี่ยวกับสมบัติความหนืดของ NR-MAH พร้อมคำอธิบายลงในรายงานแล้วในหน้าที่ 15</p> <p>9. ทางผู้วิจัยได้ทำการจัดเรียงข้อมูลใหม่โดยแยกข้อมูล Tg ไปไว้ในหน้าที่ 19 หัวข้อ 3.6.2</p> <p>10. ผู้วิจัยได้จัดทำการเพิ่มเติมตำแหน่งข้อมูล Tg ใหม่ พร้อมเขียนคำอธิบายไว้ในหน้า รูป 3.10</p> <p>11. ทางผู้วิจัยทำการแก้ไขตามที่บอกแล้ว</p> |                          |

5. ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม (เช่น ประเด็นที่ควรทำเพิ่ม, การขยายผลด้านผู้ใช้ ฯลฯ)

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | คำชี้แจงของนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | การจัดการของผู้ประสานงาน                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1. ควรจะลองทำสเกลใหญ่ขึ้นกว่าที่ทำอยู่ที่เตรียมยางใช้ยางเริ่มต้น (NR) เพียง 5 gm แล้วไปทำต่ออีกหลายขั้นตอนแล้วเอามาใช้ สงสัยว่าถ้าทำ batch ใหม่จะได้ผลเหมือนเดิมหรือไม่</p> <p>2. การหาปริมาณเจลน่าจะใช้วิธีอื่น เช่น ISO เพราะ ASTM ที่อ้างไม่น่าจะถูกต้องและแน่ใจได้อย่างไรว่าแช่ค้างคืนละลายได้หมดทำให้หาปริมาณเจลได้ไม่ถูกต้อง</p> <p>3. ควรระบุผลิตภัณฑ์ที่จะนำผลงานไปใช้</p> | <p>1. เนื่องจากในห้องวิจัยจึงทำได้ในปริมาณเล็กน้อย แต่จัดทำการวิจัยซ้ำหลายครั้งในภาวะเดียวกัน และได้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกัน จนน่าจะสามารถทำการทดลองได้ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ขึ้น</p> <p>2. เนื่องจากไม่มีมาตรฐานในการหาเจลของ NR ทางผู้วิจัยทำการทดลองตาม ASTM D-3616 ซึ่งเป็นของยาง SBR มีการใช้อุปกรณ์ตามมาตรฐานที่เชื่อถือได้ แม้ว่าไม่อาจจะละลาย NR ได้สมบูรณ์ แต่ก็สามารถใช้เป็นแนวทางได้</p> <p>3. ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีที่เข้ม (สีชา) และมีความสามารถในการรับแรงกระแทกได้ดี ผู้วิจัยจึงคาดการณ์ว่าจะนำไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติการยืดหยุ่นและสามารถป้องกันการสัมผัสกับแสงได้</p> | <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของนักวิจัย</p> <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้และส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว</p> <p><input type="checkbox"/> นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ</p> |

6. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

| ความเห็นผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                                                                            | คำชี้แจงของนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | การจัดการของผู้ประสานงาน                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>ไม่สามารถนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ได้ เนื่องจาก</p> <p>1. ยังเป็นเพียงสเกลห้องปฏิบัติการและคาดว่าจะยังไม่ได้ทำผลจนเชื่อถือได้ผลการทดลองยังมีที่ผิดพลาดมากมายที่</p> <p>2. ยังขาดประเด็นความรู้ที่หลากหลาย</p> | <p>1. ผู้วิจัยได้จัดทำการศึกษาทดลองซ้ำหลายครั้งจนน่าจะเชื่อถือได้ว่าการทดลองในสเกลใหญ่ได้ แต่ไม่ทราบว่าข้อผิดพลาดหลายที่ที่ได้กล่าวมานั้นเป็นตรงประเด็นไหนบ้าง จึงไม่สามารถแก้ไขได้ถูกต้อง</p> <p>2. ทางผู้วิจัยไม่ทราบถึงประเด็นความรู้ที่ต้องการให้ชี้แจง ทำให้ไม่ทราบว่าจะให้ทำการแก้ไขอย่างไร แต่งานวิจัยนี้ได้ทำตามข้อเสนอโครงการวิจัยอย่างสมบูรณ์ และพยายามอธิบายผลการทดลองโดยมีการอ้างอิงเอกสารการวิจัยอย่างครบถ้วน</p> | <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงได้กระจ่างและเห็นชอบตามคำชี้แจงของนักวิจัย</p> <p><input type="checkbox"/> ชี้แจงไม่กระจ่าง ให้ความเห็นไม่ได้แล้ว ส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาใหม่แล้ว ซึ่งผู้ทรงคุณวุฒิเห็นชอบด้วยแล้ว</p> <p><input type="checkbox"/> นักวิจัยแก้ไขตามคำแนะนำของผู้ทรงคุณวุฒิ</p> |