

รหัสโครงการ SUT7-710-56-24-12



รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์ การตรวจสอบสมบัติและการใช้ประโยชน์บล็อกโคพอลิ-
เมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ

[Synthesis, Characterization and Application of Polylactic acid-
natural rubber block copolymer]

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์ การตรวจสอบสมบัติและการใช้ประโยชน์บล็อกโคพอลิ-
เมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ

[Synthesis, Characterization and Application of Polylactic acid-
natural rubber block copolymer]

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณีย์ ชุมลำโรง

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2556-2557

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กรกฎาคม 2560

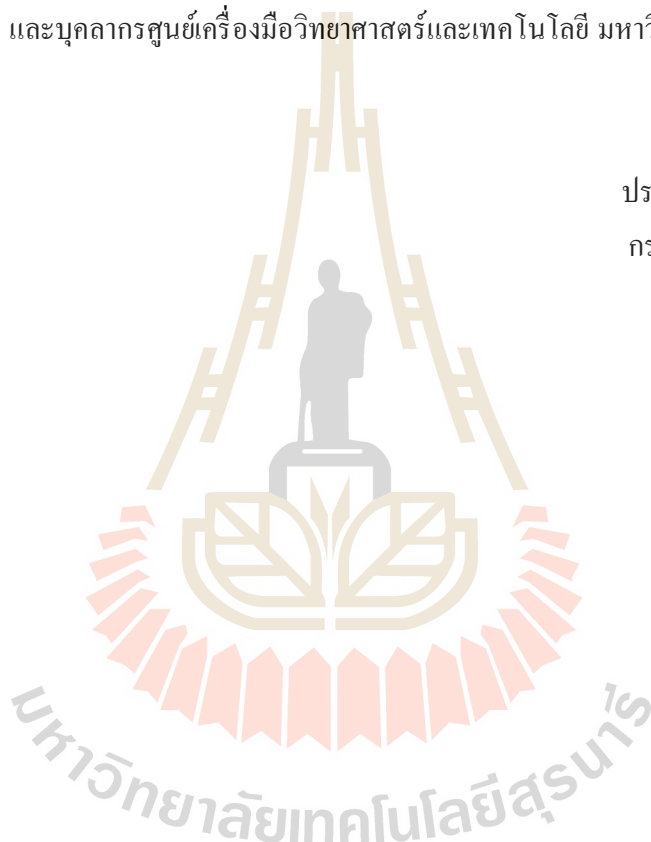
กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์ การตรวจสอบสมบัติและการใช้ประโยชน์บล็อกโคพอลิเมอร์ ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ [Synthesis, Characterization and Application of Polylactic acid-natural rubber block copolymer] นี้ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2556-2557

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้โดยความร่วมมือและสนับสนุนจากผู้ช่วยวิจัย คือ นางสาวสาวิตรี ศรีสุวรรณ นักศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และบุคลากรศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปราณี ชุมสำโรง

กรกฎาคม 2560



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ศึกษาถึงการสังเคราะห์โพลีบล็อกโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิดหรือพีแอลเอ (PLA-block-NR-block PLA) ด้วยปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl terminated liquid natural rubber หรือ HTNR) กับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งเรียกว่า พอลิแลคติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ (polylactic acid prepolymer หรือ pre-PLA) และเปรียบเทียบผลการทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียว (toughening agent) สำหรับพอลิแลคติกแอซิดของ HTNR กับ PLA-block-NR-block PLA

HTNR ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้กระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation) ทำให้เกิดการตัดสายโซ่และเติมหมู่ไฮดรอกซิล (depolymerization and hydroxylation) เข้าสู่ด้านปลายสายโซ่ของยางธรรมชาติ pre-PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน 2 ขนาด ซึ่งเรียกว่า PLA1 และ PLA2 ถูกเตรียมขึ้นโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลคติก การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของ HTNR และ pre-PLA ด้วยเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (^1H and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR) และฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) ยืนยันการปรากฏของ HTNR และ pre-PLA ผลการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography, GPC) ซึ่งให้เห็นว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ของ HTNR PLA1 และ PLA2 เท่ากับ 28,000 3,091 และ 9,696 กรัมต่อโมล ตามลำดับ จากการตรวจสอบหมู่ไฮดรอกซิลโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุล (hydroxyl functionality) ของ HTNR ตามมาตรฐาน ASTM D4274-11 พบว่ามีค่าประมาณ 1.77 ± 0.21

PLA-block-NR-block PLA จำนวน 2 ชนิด ถูกเตรียมขึ้นโดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย ณ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้โทลูอีน และสแตนเนียสออกโทเอท (stannous octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดแรกเตรียมจาก HTNR และ PLA1 บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดที่ 2 เตรียมจาก HTNR และ PLA2 อัตราส่วนโดยโมลของ HTNR:PLA1 และ HTNR:PLA2 เท่ากับ 1:2 เรียกโคพอลิเมอร์ที่ได้ว่า PLA1-block-NR-block-PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 ตามลำดับ จากผลการสังเคราะห์ พบว่า ผลได้ (yield) ของ PLA1-block-NR-block-PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีค่าเท่ากับ 34.87 ± 0.84 และ 29.85 ± 1.87 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR ^{13}C -NMR และ FTIR ยืนยันการเกิดขึ้นของบล็อกโคพอลิเมอร์ และจากการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC

พบว่า \bar{M}_n ของ PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีค่าเป็น 34,681 และ 48,487 กรัมต่อโมล ตามลำดับ

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับ HTNR (PLA/HTNR) เตรียมขึ้นโดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน ปริมาณของ HTNR ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 3, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และขึ้นรูปขึ้นทดสอบด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบกดอัด (compression molding) ตรวจสอบสมบัติการดึงและความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาณ HTNR เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์ [PLA/HTNR(90/10)] มีค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) สูงสุดเท่ากับ 67.78 ± 12.10 กิโลจูลต่อตารางเมตร ซึ่งสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด ประมาณ 3.7 เท่า เปอร์เซ็นต์การดึงยืด (% Elongation) เพิ่มขึ้นจาก 12.91 ± 1.00 เปอร์เซ็นต์ (ของพอลิแลคติกแอซิด) เป็น 127.23 ± 6.00 เปอร์เซ็นต์ [ของ PLA/HTNR(90/10)] ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) และมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่าของพอลิแลคติกแอซิด จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม พบว่า ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของ PLA/HTNR แสดงการกระจายของอนุภาคยาง HTNR ในพอลิแลคติกแอซิดที่เป็นเมทริกซ์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาค HTNR ใน PLA/HTNR(90/10) มีค่าเป็น 0.92 ± 0.71 ไมโครเมตร

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับบล็อกโคพอลิเมอร์เตรียมขึ้นโดยใช้ปริมาณบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (สัดส่วนที่พอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด) ผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน และขึ้นรูปขึ้นทดสอบโดยกระบวนการขึ้นรูปแบบกดอัด (compression molding) จากการตรวจสอบความทนต่อแรงกระแทกแสดงให้เห็นว่า โคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดสามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ โดยความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA/PLA2-block-NR-block PLA2 มีค่าเป็น 41.91 ± 6.68 และ 46.42 ± 8.45 กิโลจูลต่อตารางเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) แต่ยังคงสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดประมาณ 2.3 ถึง 2.5 เท่า ในขณะที่ค่ามอดูลัสและค่าความต้านแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับบล็อกโคพอลิเมอร์มีแนวโน้มสูงกว่าของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์ผสมมีขนาดเล็กกว่าอนุภาค HTNR ที่กระจายตัวอยู่ใน PLA/HTNR(90/10) โดยขนาดอนุภาคของ PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA2-block-NR-block PLA2 มีค่าเท่ากับ 0.34 ± 0.09 และ 0.22 ± 0.05 ไมโครเมตร ตามลำดับ

Abstract

The current research studied on the synthesis of triblock copolymer of natural rubber (NR) and polylactic acid (PLA) (PLA-block-NR-block-PLA) via condensation reaction of hydroxyl terminated liquid natural rubber (HTNR), and low molecular weight PLA called polylactic acid prepolymer or pre-PLA. The effect of HTNR and PLA-block-NR-block-PLA as a toughening agent for PLA was compared.

HTNR was prepared using photochemical degradation process. This process led to chain scission and the addition of hydroxyl group onto the chain ends of NR. Two different molecular weight pre-PLA named PLA1 and PLA2 were produced using condensation polymerization of lactic acid. The characterization of HTNR and pre-PLA chemical structure using ^1H and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H -NMR and ^{13}C -NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the occurrence of HTNR and pre-PLA. The results from gel permeation chromatography (GPC) indicated the number average molecular weight (\bar{M}_n) of HTNR, PLA1 and PLA2 as 28,000, 3,091 and 9,696 g/mol respectively. Hydroxyl functionality of HTNR was determined according to ASTM D4274-11 and found the value of 1.77 ± 0.21 .

Two kinds of PLA-block-NR-block-PLA were prepared using a solution polymerization at 130°C for 24 h. Toluene and stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) were used as a solvent and a catalyst respectively. The first block copolymer was prepared from HTNR and PLA1, whereas the second block copolymer was produced from HTNR and PLA2. A mole ratio of HTNR: PLA1 and HTNR: PLA2 was 1:2. The obtained copolymers were denoted as PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 respectively. The synthetic results showed that yields of block copolymer PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 were 34.87 ± 0.84 and 29.85 ± 1.87 percent by weight (%wt) respectively. The chemical structure analysis result of block copolymers using ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and FTIR confirmed the appearance of block copolymers. From molecular weight characterization using GPC technique, it was found that \bar{M}_n of PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 was 34,681 and 48,487 g/mol respectively.

Polymer blends of PLA and HTNR (PLA/HTNR) were prepared using internal mixer. The amounts of HTNR in the blend were 3, 5, 10 and 15 %wt. Test specimens were molded using compression molding. Tensile properties and impact strength of the blends were characterized.

The results illustrated that at the amount of HTNR was 10 % wt [PLA/HTNR(90/10)] the blend showed the highest impact strength of $67.78 \pm 12.10 \text{ kJ/m}^2$ which was higher than the impact strength of neat PLA about 3.7 times. % Elongation increased from 12.91 ± 1.00 for neat PLA to 127.23 ± 6.00 for PLA/HTNR(90/10), whereas the tensile strength and modulus of the blend were lower than neat PLA. From the morphological characterization of the blend, the SEM image of impact fractured surface of PLA/HTNR blends showed HTNR particle dispersed in PLA matrix. The average particle diameter of HTNR particles in PLA/HTNR(90/10) was $0.92 \pm 0.71 \text{ }\mu\text{m}$.

Polymer blends of PLA and block copolymer were prepared using 10 wt% of block copolymer (the ratio that PLA/HTNR blends showed the highest impact strength). Internal mixer and compression molding were applied for blending and specimens preparation respectively. The impact testing results showed that both block copolymers could act as toughening agent for PLA. Impact strength of PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2 were respectively 41.91 ± 6.68 and $46.42 \pm 8.45 \text{ kJ/m}^2$ which lower than that of PLA/HTNR(90/10) but the values were still higher than the impact strength of neat PLA about 2.3-2.5 times. Tensile strength and modulus of PLA/block copolymer blends were tended to be higher than PLA/HTNR(90/10). From morphological characterization, the average diameter of block copolymer particles dispersed in the blends was smaller than that of HTNR particles dispersed in PLA/HTNR(90/10) blend. The average particle diameter of PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 in the blends were 0.34 ± 0.09 and $0.22 \pm 0.05 \text{ }\mu\text{m}$ respectively.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	ต
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการทำวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์	3
บทที่ 2 ความเป็นมาและภูมิหลัง.....	4
2.1 พอลิแลคติกแอซิดหรือพีแอลเอ (Polylactic acid or PLA)	6
2.1.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด	8
2.1.1.1 ปฏิกิริยาควบนแน่นของกรดแลคติกและตามด้วยปฏิกิริยาคู่ควบ (Condensation polymerization and coupling reaction)	8
2.1.1.2 ปฏิกิริยาควบนแน่นกำจัดน้ำด้วยตัวทำละลายอะซีโอโทพ (azeotropic dehydrative condensation).....	10
2.1.1.3 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization, ROP)	10
2.1.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิแลคติกแอซิด (Physical Properties of PLA)	11
2.1.3 ข้อดีและข้อจำกัดของพอลิแลคติกแอซิด (The advantages and limitations of PLA)	13
2.1.3.1 ข้อดีของพอลิแลคติกแอซิด (The advantages of PLA).....	13
2.1.3.2 ข้อจำกัดของพอลิแลคติกแอซิด (The limitation of PLA).....	14

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2 การปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดผ่านการทำพอลิเมอร์ผสม (Toughness improvement of PLA through Polymer Blending)	14
2.2.1 พอลิเมอร์ผสม (Polymer Blends).....	15
2.2.2 พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิเมอร์เหนียวชนิดต่างๆ.....	16
2.2.3 พอลิเมอร์ผสมของพีแอลเอกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร (Polymer Blends of PLA and Natural Rubber/ Modified Natural Rubber)	18
2.2.3.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber).....	18
2.2.3.2 ยางธรรมชาติดัดแปร (Modified Natural rubber)	19
2.2.3.3 ตัวอย่างพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร	21
2.3 บล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอ	23
2.3.1 การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอ	23
2.3.2 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์	26
2.3.3 ตัวอย่างการใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอสำหรับเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ.....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	28
3.1 การเตรียมและตรวจสอบสมบัติของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated liquid natural rubber, HTNR)	28
3.1.1 การเตรียม HTNR	28
3.1.2 การตรวจสอบสมบัติของ HTNR.....	29
3.2 การสังเคราะห์และการตรวจสอบสมบัติของพีแอลเอน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (pre-PLA)	30
3.2.1 การสังเคราะห์ pre-PLA.....	30
3.2.2 การตรวจสอบสมบัติของ pre-PLA.....	31
3.3 การสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอและยางธรรมชาติ (PLA-block-NR-block-PLA).....	32

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า	
3.3.1	วิธีการสังเคราะห์	32
3.3.2	การตรวจสอบสมบัติของ PLA-block-NR-block-PLA	32
3.4	การเตรียมและการตรวจสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR และ PLA/ PLA-block-NR-block-PLA	33
3.4.1	การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR และ PLA/ PLA-block-NR- block-PLA.....	33
3.4.2	การตรวจสอบสมบัติทางกล และทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม..	34
3.4.2.1	การทดสอบสมบัติทางกล.....	34
3.4.2.2	การตรวจสอบสัณฐานวิทยา (morphology) ของพอลิเมอร์ ผสม	36
บทที่ 4	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	37
4.1	สมบัติของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated liquid natural rubber, HTNR)	37
4.1.1	น้ำหนักโมเลกุลของยาง HTNR.....	37
4.1.2	โครงสร้างเคมีของยาง HTNR	38
4.1.3	จำนวนหมู่ไฮดรอกซิลโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุลของ HTNR (Hydroxyl Functionality of HTNR).....	42
4.2	สมบัติของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Polylactic acid prepolymer, pre-PLA)	42
4.2.1	น้ำหนักโมเลกุลของ pre-PLA	42
4.2.2	โครงสร้างเคมีของ pre-PLA	43
4.3	สมบัติของบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอและยาง HTNR.....	46
4.3.1	น้ำหนักโมเลกุลของ PLA-block-NR-block-PLA.....	46
4.3.2	โครงสร้างเคมีของบล็อกโคพอลิเมอร์	47
4.4	สมบัติทางกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและ HTNR	53
4.4.1	สมบัติการดึง (tensile properties) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR	53
4.4.2	ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR.....	55



สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4.3 สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR.....	56
4.5 สมบัติทางกลและสันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและบล็อกโคพอลิเมอร์	60
4.5.1 สมบัติการดึง (tensile properties) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA.....	60
4.5.2 ความทนต่อแรงกระทำของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA.....	62
4.5.3 สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA.....	63
บทที่ 5 บทสรุป	66
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	66
5.2 ข้อเสนอแนะ	68
บรรณานุกรม	69
ประวัติผู้วิจัย	76
เอกสารการตีพิมพ์ผลงานวิจัย	79

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ผลของสเตรียโอเคมีและปริมาณผลึกที่มีต่อสมบัติทางกลของพอลิแลคติกแอซิด (Garlotta, 2001).....	11
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิแลคติกแอซิด (Xiao <i>et al.</i> , 2012).	12
ตารางที่ 2.3 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิดเทียบกับพอลิเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไป (Kfoury <i>et al.</i> , 2013).	12
ตารางที่ 3.1 ปริมาณกรดแลคติก (LA) ปริมาณและขั้นตอนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการดำเนิน ไปของปฏิกิริยาควมแน่น (reaction time) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ pre-PLA	31
ตารางที่ 3.2 ชนิดของพอลิเมอร์และอัตราส่วนที่ใช้สำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/HTNR.....	33
ตารางที่ 3.3 ขนาดของชิ้นทดสอบสมบัติการดึงตามมาตรฐาน ASTM D638 (Type V) ..	35
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) ของยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้ نرم (masticated NR) และ HTNR	38
ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุล (MW) และดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของ pre-PLA ที่เตรียมขึ้นภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน 2 สภาวะ	42
ตารางที่ 4.3 อัตราส่วนโดยโมล (mole ratio) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ น้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) ของบล็อกโคพอลิเมอร์	47
ตารางที่ 4.4 สมบัติทางกลของ Neat PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR	54
ตารางที่ 4.5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคยาง HTNR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR.....	59
ตารางที่ 4.6 สมบัติทางกลของพีแอลเอ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับ HTNR ซึ่งแสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับบล็อกโคพอลิเมอร์	61
ตารางที่ 4.7 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ในพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA เทียบกับขนาดอนุภาค HTNR ใน PLA/HTNR (90/10)	64

สารบัญญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ปริมาณพลังงานจากฟอสซิลที่ใช้สำหรับผลิตพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดมาจากปิโตรเคมีและสำหรับผลิตพีแอลเอ  แทนวัตถุดิบตั้งต้นที่มาจากฟอสซิลสำหรับผลิตพอลิเมอร์  แทนพลังงานจากฟอสซิลที่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ (Vink et al., 2003)	7
รูปที่ 2.2 ไอโซเมอร์ทั้ง 2 ชนิดของกรดแลคติก (Xiao et al., 2012).....	7
รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (Garlotta, 2001).....	8
รูปที่ 2.4 แผนภาพตัวอย่างปฏิกิริยาควบในการผลิตพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (Auras et al., 2010).....	9
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่ปลายของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นหมู่ไฮดรอกซิลทั้งหมด (Bonsignore, 1995).....	9
รูปที่ 2.6 ไอโซเมอร์ของแลคไทด์แบบต่างๆ (Kaplan, 1998).....	10
รูปที่ 2.7 อุนหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ชีวภาพ (biopolymers) ชนิดต่างๆ เทียบกับพอลิเมอร์ดั้งเดิม (conventional polymers) (Endres and Siebert-Raths, 2011).....	13
รูปที่ 2.8 เปรอ์เซ็นต์การหดตัวเทียบกับอุนหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ชีวภาพและพอลิเมอร์ดั้งเดิมชนิดต่างๆ (Endres and Siebert-Raths, 2011)...	14
รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลง ΔG_{mix} เทียบกับสัดส่วนของพอลิเมอร์ชนิดที่ 2 (ϕ_2) เส้น A คือ พอลิเมอร์ผสมชนิดที่ไม่เข้ากัน B คือ พอลิเมอร์ผสมชนิดที่เข้ากัน และ C คือ พอลิเมอร์ผสมชนิดที่เข้ากันได้บางส่วน (Braihi, 2016).....	15
รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงการเกิดผิวหน้าสัมผัส (interface) ในพอลิเมอร์ผสมชนิดที่ไม่เข้ากัน ส่งผลให้การพันเกี่ยว (entanglement) ระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งสองเกิดน้อย สมบัติของพอลิ-เมอร์ผสมที่ได้จึงไม่ดี (Eastwood et al., 2005).....	16
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene).....	18
รูปที่ 2.12 กลไกของการทำพอกซิเคชันด้วยเปอร์แอซิด (Parker, 2008).....	19

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.13 แผนภาพแสดงโมเลกุลของยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยพอลิไวนิลอะซิเตด (Chumaka, 2014)	20
รูปที่ 2.14 แผนภาพแสดงกลไกการตัดสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติและการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโซ่ (Ravindran et al., 1988)	21
รูปที่ 2.15 แผนภาพแสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ MPEG-PLA-OH	24
รูปที่ 3.1 ภาพแสดงการติดตั้งอุปกรณ์สำหรับเตรียม HTNR	28
รูปที่ 3.2 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ	31
รูปที่ 3.3 รูปร่างของชิ้นทดสอบสมบัติการดึงตามมาตรฐาน ASTM D638 (Type V).	34
รูปที่ 3.4 รูปร่างและขนาดของชิ้นทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม	35
รูปที่ 4.1 ลักษณะและสีของยาง HTNR ที่ได้จากกระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation).....	37
รูปที่ 4.2 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ (a) ยาง HTNR (b) ยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้หยาบ และ (c) ยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L	39
รูปที่ 4.3 ¹³ C-NMR สเปกตรัมของ (a) ยาง HTNR (b) ยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้หยาบ และ (c) ยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L	40
รูปที่ 4.4 FTIR สเปกตรัมของ (a) ยาง HTNR (b) ยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้หยาบ (masticated NR และ (c) ยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L (NR)	41
รูปที่ 4.5 โครงสร้างโมเลกุลของยาง HTNR ที่ประเมินตามผลการตรวจสอบโครงสร้างเคมีด้วยเทคนิค NMR และ FTIR ร่วมกับการตรวจสอบ functionality	42
รูปที่ 4.6 ลักษณะของ pre-PLA ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น	43
รูปที่ 4.7 ¹ H-NMR สเปกตรัมของพอลิแลคติกแอซิด	44
รูปที่ 4.8 ¹³ C-NMR สเปกตรัมของ pre-PLA (a) PLA1 และ (b) PLA2	45
รูปที่ 4.9 FTIR สเปกตรัมของของ pre-PLA (a) PLA1 และ (b) PLA2	46

สารบัญรูปลูกภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.10 ¹ H-NMR สเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์เทียบกับ HTNR และ pre-PLA	48
รูปที่ 4.11 ¹³ C-NMR สเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์เทียบกับ HTNR และ pre-PLA	49
รูปที่ 4.12 FTIR สเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์เทียบกับสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ HTNR และ pre-PLA.....	50
รูปที่ 4.13 ¹ H-NMR สเปกตรัมของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (a) PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (b) PLA2-block-NR-block-PLA2	51
รูปที่ 4.14 ¹³ C-NMR สเปกตรัมของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (a) PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (b) PLA2-block-NR-block-PLA2	52
รูปที่ 4.15 FTIR สเปกตรัมของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (a) PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (b) PLA2-block-NR-block-PLA2.....	53
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและ HTNR ที่ปริมาณ HTNR ต่างๆ กัน.....	55
รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบความทนต่อแรงกระทำของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/HTNR.....	56
รูปที่ 4.18 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระทำของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสม (กำลังขยาย 500 เท่า).....	57
รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวที่แตกหักจากการหักในในโตรเจนเหลวของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR (กำลังขยาย 1000 เท่า).....	58
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ พีแอลเอ PLA/HTNR(90/10) และพอลิ-เมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ปริมาณ 10 %wt.....	60
รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบความทนต่อแรงกระทำของ (a) Neat PLA (b) PLA/HTNR(90/10) (c) PLA/ PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (d) PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2	63
รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระทำของ (a) PLA/HTNR(90/10) (b) PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (c) PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1	64

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวที่แตกหักจากการหักในไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 ที่กำลังขยาย (a-1) 1000 เท่า (a-2) 3000 เท่า และ PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2 ที่กำลังขยาย (b-1) 1000 เท่า (b-2) 3000 เท่า	65



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

%wt	=	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
%wt/wt	=	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก
NR	=	ยางธรรมชาติ (natural rubber)
HTNR	=	ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl terminated liquid natural rubber)
PLA	=	พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid)
pre-PLA	=	พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งสังเคราะห์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น
FTIR	=	ฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)
GPC	=	เจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography)
¹H-NMR	=	โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโตรสโกปี (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy)
¹³C-NMR	=	คาร์บอน-13-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโตรสโกปี (carbon-13-nuclear magnetic resonance spectroscopy)
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)
\bar{M}_w	=	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight average molecular weight)
\bar{M}_n	=	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight)
$\bar{M}_{n, cal}$	=	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่ได้จากการคำนวณ (calculated number average molecular weight) โดยนำ \bar{M}_n ของสารตั้งต้นที่ใช้รวมเข้าด้วยกัน
PDI	=	ดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index)
phr	=	ส่วนในร้อยส่วนของเรซิน (Parts per hundred resin)
PLA1	=	ตัวอย่างการตั้งชื่อ pre-PLA ตามวิธีการสังเคราะห์ โดยเลข '1' แทนการสังเคราะห์แบบเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 1 ขั้นตอน และกรณีเป็นเลข '2' จะหมายถึงการสังเคราะห์แบบเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (ต่อ)

- PLA/HTNR(97/3)** = ตัวอย่างการตั้งชื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยาง HTNR เลขในวงเล็บมีความหมายดังนี้ เลข '97' แสดงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพีแอลเอ เลข '3' แสดงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง HTNR
- PLA1-block-NR-block-PLA1** = ตัวอย่างการตั้งชื่อบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเริ่มต้นจากยาง HTNR และ pre-PLA เมื่อเป็น PLA1 หมายถึง pre-PLA ที่มาจากการสังเคราะห์ที่เดิม ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 ขั้นตอน
- PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1** = ตัวอย่างการตั้งชื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับบล็อกโคพอลิเมอร์แต่ละชนิด โดยคงอัตราส่วนการผสมไว้ที่อัตราส่วนเดียว คือ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพีแอลเอเท่ากับ 90 และเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 10

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการทำวิจัย

พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) หรือพีแอลเอ เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากกรดแลคติกซึ่งได้มาจากการหมักน้ำตาล โดยน้ำตาลนั้นเป็นผลิตภัณฑ์จากผลิตผลทางการเกษตร อันได้แก่ อ้อย ข้าวโพด หรือมันสำปะหลัง นอกจากนี้ พีแอลเอเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymer) พีแอลเอมีสมบัติทางกลค่อนข้างดีจึงสามารถใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ อาทิเช่น บรรจุภัณฑ์ เส้นใย ฟิล์ม และชิ้นส่วนที่ใช้ในทางการแพทย์ (Drumright *et al.*, 2000) การใช้พีแอลเอทำให้ลดการพึ่งพาพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดจากปิโตรเลียมและลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากขยะพลาสติกย่อยสลายยาก อย่างไรก็ตาม พีแอลเอมีข้อด้อยในเรื่องของความเปราะที่สามารถจำกัดการใช้งานของมันเอง จึงมีการศึกษาถึงการลดข้อด้อยนี้ โดยการนำพอลิเมอร์ผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ตัวอย่างเช่น ผสมกับยางสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ (Ishida *et al.*, 2009) ผสมกับยางธรรมชาติ (Zhang *et al.*, 2011; Bitinis *et al.*, 2011) และผสมกับพอลิเอทิลีน ไกลคอล (Hu *et al.*, 2003) การลดความเปราะของพอลิแลคติกแอซิดด้วยการผสมกับยางธรรมชาติเป็นเรื่องที่น่าสนใจ เนื่องจาก ยางธรรมชาติมีแหล่งที่มาจากพืช ซึ่งสามารถลดการพึ่งพาผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมเช่นเดียวกับการใช้พีแอลเอ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังย่อยสลายได้ทางชีวภาพอีกด้วย Zhang และคณะ (Zhang *et al.*, 2011) พบว่า การผสมยางธรรมชาติเข้ากับพีแอลเอ โดยไม่มีการเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilization) ระหว่างเฟสของยางธรรมชาติและพีแอลเอ ประสิทธิภาพการเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกจะด้อยกว่ากรณีที่มีการเสริมสภาพเข้ากันได้ ซึ่งคณะผู้วิจัยเสริมสภาพเข้ากันได้ของพีแอลเอและยางธรรมชาติโดยการกราฟท์ยางธรรมชาติด้วยบิวทิลอะคริเลต ซึ่งเมื่อประสิทธิภาพการเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น ปริมาณยางธรรมชาติที่ใช้ก็ลดลงมีผลให้มอดุลัสและความต้านแรงดึง (tensile strength) ของพีแอลเอไม่ถูกกระทบมากนักจากการมีส่วนผสมของยาง การเสริมสภาพเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับพีแอลเอที่เป็นไปได้วิธีหนึ่งคือ การใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymer) ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ ซึ่งบล็อกโคพอลิเมอร์นี้อาจใช้ในลักษณะเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ หรือใช้ผสมเข้ากับพีแอลเอเพื่อทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียว (toughening agent)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปร
2. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติดัดแปร กับยางธรรมชาติดัดแปรในการทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวสำหรับพอลิแลคติกแอซิด

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. นำยางธรรมชาติมาดัดแปรเป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl-terminated liquid natural rubber, HTNR) โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสง ตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมเลกุลโดยเฉลี่ย
2. สังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (pre-PLA) ด้วยปฏิกิริยาแบบควบแน่นควบคุมความยาวของ pre-PLA ด้วยการปรับอัตราส่วนระหว่างกรดแลคติกกับตัวเร่งปฏิกิริยาและระยะเวลาในการสังเคราะห์ ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของ pre-PLA ที่ได้
3. สังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์จาก pre-PLA และ HTNR ด้วยปฏิกิริยาควบแน่น ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์
4. ทดลองใช้บล็อกโคพอลิเมอร์และ HTNR ที่ได้เป็นสารเสริมความเหนียวสำหรับพอลิแลคติกแอซิด โดยทำเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิแลคติกแอซิดกับ HTNR และพอลิแลคติกแอซิดกับบล็อกโคพอลิเมอร์ ทดสอบสมบัติทางกล ได้แก่ สมบัติการดึง (tensile properties) และสมบัติความทนต่อแรงกระแทก (impact properties) รวมทั้งทดสอบสมบัติทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เมื่องานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงคาดว่าจะได้รับประโยชน์ดังต่อไปนี้

1. ได้องค์ความรู้และแนวทางการส่งเสริมสมบัติของผลิตภัณฑ์จากพลาสติกย่อยสลายได้ภายในประเทศ สามารถนำความรู้ที่ได้ไปพัฒนาต่อยอด
2. เป็นแนวทางในเพิ่มความหลากหลายของการใช้งานให้กับยางธรรมชาติ

3. เพิ่มแนวทางการใช้พลาสติกที่มีต้นกำเนิดจากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนได้และลดปัญหาขยะย่อยสลายยาก
4. เป็นการพัฒนาความสามารถทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุของประเทศอย่างต่อเนื่อง

1.5 หน่วยงานที่น่าผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

ผลงานวิจัยที่ได้จะเป็นความรู้เบื้องต้นที่สามารถนำไปวิจัยและพัฒนาต่อในระดับที่สูงขึ้น ดังนั้น หน่วยงานแรกที่สามารถนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ โดยใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับโครงการวิจัยในระดับบัณฑิตศึกษา หน่วยงานลำดับต่อมา คือ กลุ่มผู้ผลิตผลิตภัณฑ์จากพีแอลเอและยางธรรมชาติ

บทที่ 2

ความเป็นมาและภูมิหลัง

พลาสติกที่มีปริมาณการใช้งานสูง โดยเฉพาะบรรจุภัณฑ์พลาสติกที่มีอายุการใช้งานสั้นนั้น ส่วนใหญ่มีต้นกำเนิดมาจากปิโตรเคมีและไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา อาทิเช่น เมื่อนำไปฝังกลบจะทำให้เกิดการรั่วไหลของสารเคมีที่เป็นอันตราย อีกทั้งเศษพลาสติกที่หลงเหลือในธรรมชาติ เช่น ในป่าหรือในทะเล ทำให้เกิดอันตรายต่อสัตว์ป่าและสิ่งมีชีวิตในทะเลหากมันกลืนกินเข้าไป ดังนั้น จึงจำเป็นต้องหาแนวทางแก้ปัญหาดังกล่าว แนวทางการแก้ปัญหาแนวทางหนึ่งที่มีนักวิจัยให้ความสนใจศึกษากันอย่างกว้างขวาง คือ การพัฒนาสมบัติของพอลิเมอร์ชีวภาพ (bioplastic materials) เพื่อนำมาใช้ทดแทนพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ ปริมาณการใช้งานและการผลิตพลาสติกชีวภาพจึงเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยมีการประมาณการไว้ว่า ปริมาณการผลิตพลาสติกชีวภาพจะมีค่าเป็น 3.45 ล้านตัน ในปี 2020 (Shen *et al.*, 2009) พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid) หรือที่เรียกสั้นๆ ว่า พีแอลเอ (PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความสนใจมากชนิดหนึ่ง เนื่องจากพีแอลเอผลิตจากกรดแลคติกที่ได้จากการหมักแป้งและน้ำตาลจากพืชต่างๆ เช่น อ้อย ข้าวโพดและมันสำปะหลัง ที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้ รวมทั้งสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์ (Kulkarni *et al.*, 1971) นอกจากนี้ พีแอลเอยังมีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่าง เช่น มีค่ามอดูลัสสูง มีความแข็งแรงสูงและเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต (biocompatibility) การใช้งานพีแอลเอมักใช้สำหรับผลิตผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์และสำหรับผลิตบรรจุภัณฑ์ต่างๆ (Datta *et al.*, 1995) อย่างไรก็ตาม ข้อด้อยด้านความเปราะ (ความทนต่อแรงกระแทก มีค่าเป็น 13 จูลล์ต่อเมตร (Kfoury *et al.*, 2013)) ความต้านทานต่อความร้อน และความต้านการซึมผ่านของแก๊สของพีแอลเอเป็นสิ่งที่จำกัดการขยายการใช้งานทางการค้าด้านอื่นๆ ของมันเอง (Singh *et al.*, 2003).

วิธีลดความเปราะหรือเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอที่มีการวิจัยศึกษากันในปัจจุบัน ได้แก่ การเตรียมโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอกับพอลิคาโปแลคโตน (polycaprolactone) (Chavalitpanya, and Phattanarudee, 2013) โคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylenesuccinate) (Berthé *et al.*, 2010) และโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอกับพอลิบิวทิลีนโคเทอเรพทาเลต (poly(butylene adipated-co-terephthalate)) (Jiao *et al.*, 2012) นอกจากการเตรียมโคพอลิเมอร์แล้ว การผสมพีแอลเอกับพลาสติกไฮเซออร์ (Shi *et al.*, 2014) รวมทั้งการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับพอลิเมอร์กลุ่มอีลาสโตเมอร์หรือยางชนิดต่างๆ ก็เป็นแนวทางการลดความเปราะของพีแอลเอเช่นกัน (Zhao *et al.*, 2013); (Yuan *et al.*, 2014)

ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) จัดเป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มยางที่น่าสนใจชนิดหนึ่ง เนื่องจากมีราคาถูกและย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Bitinis *et al.*, 2011) นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีต้นกำเนิดมาจากแหล่งทรัพยากรที่สามารถปลูกทดแทนได้และมีปริมาณการผลิตที่สูงภายในประเทศไทยของเรา (ประมาณ 500,000 ตัน ในปี ค.ศ. 2012-2014) (Rubber Research Institute Department of Agriculture, Thailand) และจากผลการวิจัยของนักวิจัยหลายกลุ่มแสดงให้เห็นว่า ความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผสมยางธรรมชาติเข้ากับพีแอลเอ (Pongtanayut *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2014). อย่างไรก็ตาม สภาพเข้ากันได้ (compatibility) ของยางธรรมชาติกับพีแอลเอต่ำ เนื่องจากความแตกต่างของสภาพขั้ว (polarity) ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด รวมทั้งน้ำหนักโมเลกุลที่สูงของยางธรรมชาติ ส่งผลให้อนุภาคของยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมมีขนาดค่อนข้างใหญ่ แร้งยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสจึงต่ำไปด้วย ดังนั้น การผสมยางธรรมชาติเข้ากับพีแอลเอโดยไม่มีการเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilization) ระหว่างเฟสของยางธรรมชาติและพีแอลเอ ประสิทธิภาพการเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกจึงไม่สูงเท่าที่ควร และยังมีผลให้ค่ามอดูลัสและความต้านแรงดึง (tensile strength) ของพีแอลเอลดลงอย่างชัดเจน เพื่อให้ประสิทธิภาพการเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น และลดผลกระทบต่อค่ามอดูลัสและความต้านแรงดึงของพีแอลเอ นักวิจัยหลายกลุ่มจึงได้ศึกษาเกี่ยวกับวิธีการเสริมสภาพเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและพีแอลเอ ตัวอย่างเช่น 1. Juntuek *et al.* (2012) ศึกษาเกี่ยวกับผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟท์ด้วยไกลซิديلเมทาคริเลต (NR-g-GMA) ที่มีต่อสภาพเข้ากันได้และสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและยางธรรมชาติ (PLA/NR blends) คณะนักวิจัยพบว่า ความทนต่อแรงกระแทกและการดัดงอ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นจากการเติม NR-g-GMA 2. Chumeka *et al.* (2013) สังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟท์ด้วยไวนิลอะซิเตต (NR-g-PVAc) เป็นสารเสริมความเหนียว (toughening agent) สำหรับพีแอลเอ และสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer) สำหรับพอลิเมอร์ผสมของพีแอลเอกับยางธรรมชาติ คณะนักวิจัยพบว่า ขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟท์ที่มีขนาดลดลง การดัดงอ จุดขาด และความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอที่เติม NR-g-PVAc มีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ NR-g-PVAc เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ 3. Zhang *et al.* (2011) ดัดแปรโมเลกุลของ NR โดยกราฟท์ด้วยบิวทิลอะคริเลต (NR-g-PBA) และใช้เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ และพบว่า NR-g-PBA เข้ากันได้ดีกับพีแอลเอมากกว่า NR และ 4. Jaratrotkamjorn *et al.* (2012) พบว่า ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมของพีแอลเอและยางธรรมชาติ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อยางธรรมชาติผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยการบดขยี้ให้ نرم (mastication) คณะนักวิจัยอธิบายว่า การเพิ่มขึ้นของความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเกิดขึ้นเนื่องจากการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติมีผลให้ขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมมีขนาดลดลงและส่งผลให้แร้งยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสดีขึ้น และ 5. Chumeka (Chumeka *et al.*, 2014) สังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอและยาง

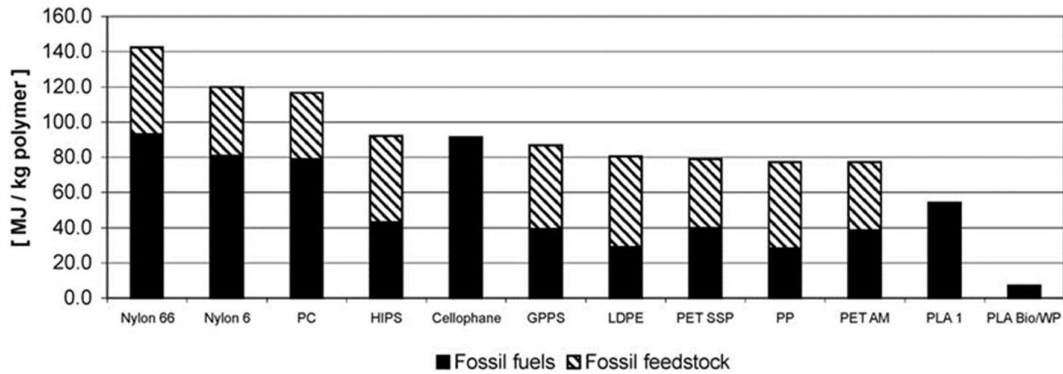
ธรรมชาติ (PLA-NR-PLA triblock copolymer) โดยเริ่มจากการเตรียม carbonyl telechelic natural rubber (CTNR) แล้วจึงไปผ่านขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลเป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้เป็น hydroxyl telechelic natural rubber (HTNR) และนำ HTNR ไปทำปฏิกิริยากับพอลิแลคติกแอซิด ได้เป็น PLA-NR-PLA triblock copolymer คณะผู้วิจัยพบว่า บล็อกโคพอลิเมอร์สามารถทำหน้าที่เป็นทั้ง สารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอและเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้สำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและยางธรรมชาติ

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงมุ่งศึกษาการเสริมสภาพเข้ากันได้ของพีแอลเอกับยางธรรมชาติ โดยเริ่มต้นจากการนำยางธรรมชาติมาตัดแปรให้เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl-terminated liquid natural rubber, HTNR) ตามวิธีของ Ravindran และคณะ (Ravindran et al., 1988) ซึ่งให้ HTNR ในเปอร์เซ็นต์ที่สูงและเตรียมได้ในปริมาณมาก จากนั้นนำ HTNR ไปสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์กับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low molecular weight PLA, pre-PLA) และศึกษาถึงการทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวสำหรับพีแอลเอของทั้ง HTNR และบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยคาดหวังว่าทั้ง HTNR และบล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอและยางธรรมชาติ จะทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวที่ดีแก่พีแอลเอ เนื่องจากสามารถเข้ากันได้ดีกับพีแอลเอมากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรใดๆ และส่งผลให้ปริมาณยางที่ใช้ในการเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกลดลง ค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึงของพีแอลเอได้รับผลกระทบจากการเติมยางน้อยลง

ความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับพีแอลเอ การเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอผ่านการทำพอลิเมอร์ผสม สภาพเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ผสม ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติตัดแปร รวมทั้งกระบวนการสังเคราะห์และการตรวจสอบบล็อกโคพอลิเมอร์จะกล่าวถึงในหัวข้อ 2.1 และหัวข้อถัดไปตามลำดับ

2.1 พอลิแลคติกแอซิดหรือพีแอลเอ (Polylactic acid or PLA)

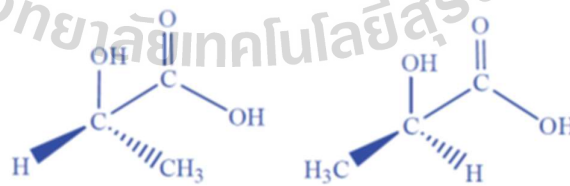
พอลิแลคติกแอซิดหรือพีแอลเอ จัดเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพที่สำคัญมากชนิดหนึ่ง เนื่องจาก มีต้นกำเนิดมาจากทรัพยากรธรรมชาติที่สามารถทดแทนได้ (renewable resource) มีแนวโน้มในการใช้ทดแทนพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดมาจากปิโตรเคมี นอกจากนี้ จากการศึกษาของ Vink *et al.* (2003) พบว่า ปริมาณพลังงานที่ใช้ในการผลิตพอลิแลคติกแอซิดมีค่าต่ำกว่าปริมาณพลังงานที่ใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ดั้งเดิมต่างๆ ไป ประมาณ 50% ดังแสดงในรูปที่ 2.1 จึงทำให้พอลิแลคติกแอซิดมีข้อได้เปรียบทางด้านการประหยัดพลังงานและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.1 ปริมาณพลังงานจากฟอสซิลที่ใช้สำหรับผลิตพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดมาจากปิโตรเคมีและสำหรับผลิตพีแอลเอ  แทนวัตถุดิบตั้งต้นที่มาจากฟอสซิลสำหรับผลิตพอลิเมอร์  แทนพลังงานจากฟอสซิลที่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ (Vink et al., 2003)

พอลิแลคติกแอซิดเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิเอสเทอร์ที่มีความเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อของร่างกาย (biocompatibility) ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradability) และสมบัติทางกลดี ดังนั้นจึงมีการใช้งานพีแอลเอในด้านต่างๆ อาทิเช่น ในระบบนำส่งยา (drug delivery systems) วิศวกรรมเนื้อเยื่อ (tissue engineering) งานเคลือบ และด้านบรรจุภัณฑ์ต่างๆ

พอลิแลคติกแอซิดถูกผลิตขึ้นจากกรดแลคติก (lactic acid หรือ 2-hydroxypropionic acid) ซึ่งมี 2 ไอโซเมอร์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ ไอโซเมอร์แบบดี (D-(-)-lactic) และ ไอโซเมอร์แบบแอล (L-(+)-lactic acid) ดังแสดงโครงสร้างไว้ในรูปที่ 2.2 กรดแลคติกได้จากกระบวนการหมักแป้งและน้ำตาลที่มีต้นกำเนิดมาจากข้าวโพดหรือมันสำปะหลัง ไอโซเมอร์ที่พบได้มากที่สุดคือ ไอโซเมอร์แบบแอล โดยส่วนใหญ่พอลิแลคติกแอซิดที่จำหน่ายในท้องตลาดจึงเป็นพอลิแลคติกแอซิด (poly(L-lactic acid), PLLA)



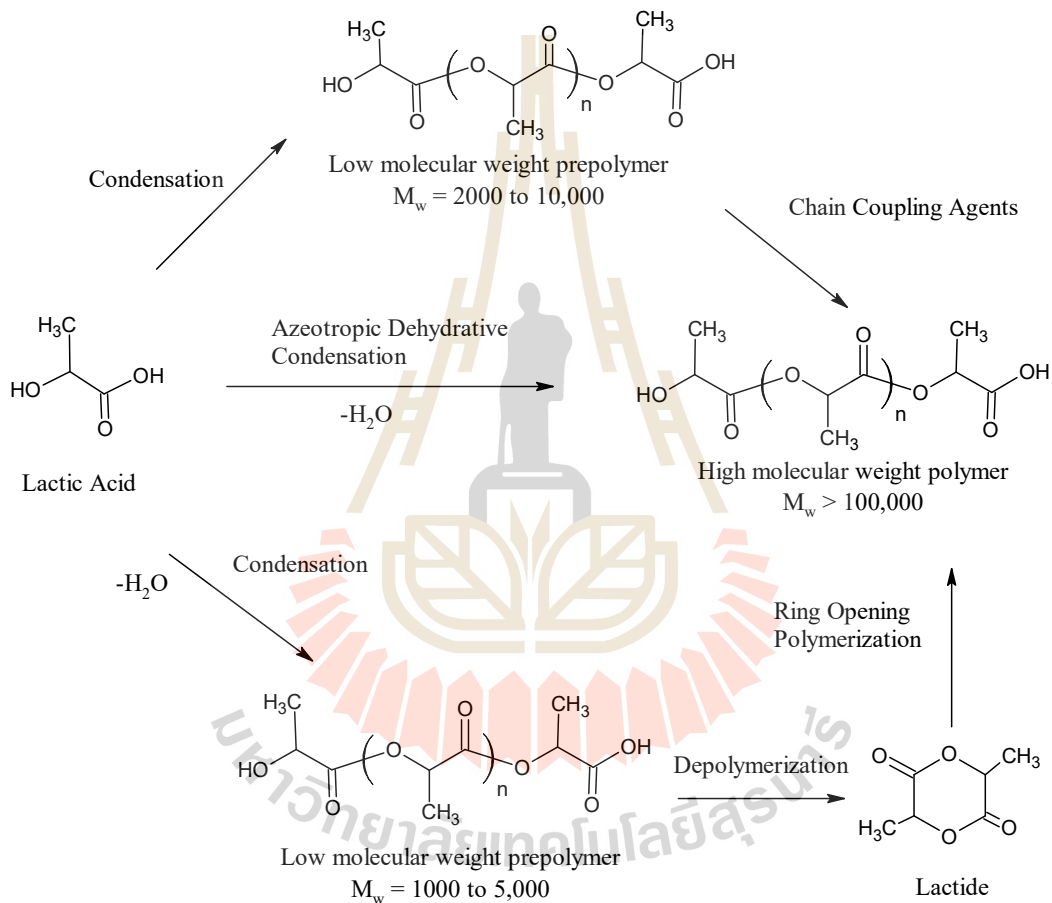
(a) L-(+)-lactic acid

(b) D-(-)-lactic acid

รูปที่ 2.2 ไอโซเมอร์ทั้ง 2 ชนิดของกรดแลคติก (Xiao et al., 2012).

2.1.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด (Synthesis methods for PLA)

การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทำได้ 3 วิธี ได้แก่ 1. ปฏิกิริยาควบแน่นของกรดแลคติกและตามด้วยปฏิกิริยาคู่ควบ (condensation and coupling reaction) 2. ปฏิกิริยาควบแน่นกำจัดน้ำด้วยตัวทำละลายอะซีโอโทพ (azeotropic dehydrative condensation) และ 3. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization (ROP)) ของแลคไทด์ (lactide) การเกิดปฏิกิริยาทั้ง 3 แบบ สรุปไว้ในรูปที่ 2.3

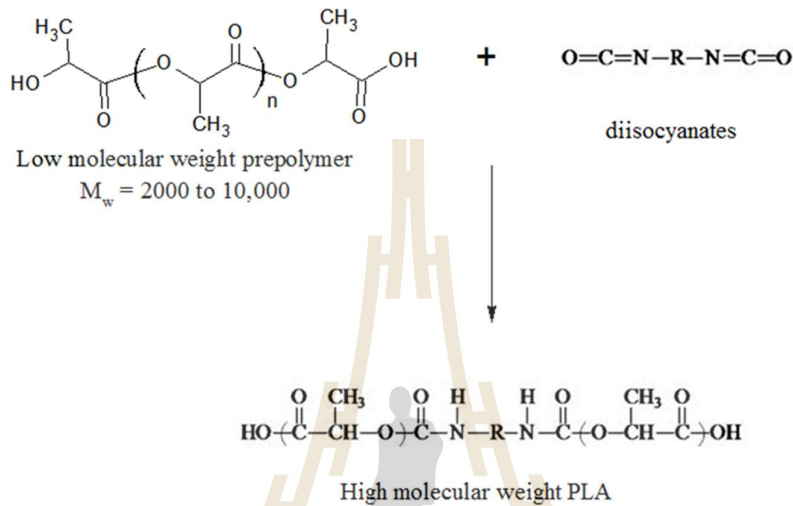


รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (Garlotta, 2001)

2.1.1.1 ปฏิกิริยาควบแน่นของกรดแลคติกและตามด้วยปฏิกิริยาคู่ควบ (Condensation polymerization and coupling reaction)

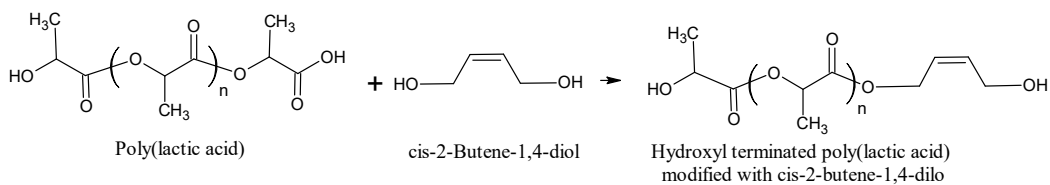
เมื่อนำกรดแลคติกแอซิดมาผ่านปฏิกิริยาควบแน่นจะเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งมีลักษณะแข็งเปราะยังไม่เหมาะกับการใช้งาน จะต้องนำไปทำปฏิกิริยาคู่ควบ

เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ตัวอย่างสารคู่ควบที่ใช้ได้แก่ สารในกลุ่มไดไอโซไซยาเนต (diisocyanates) เช่น 1,6-hexamethylene diisocyanate และ 1,4-butanediisocyanate. ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกับสารคู่ควบที่ใช้ในการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูงแสดงไว้ในรูปที่ 2.4.



รูปที่ 2.4 แผนภาพตัวอย่างปฏิกิริยาคู่ควบในการผลิตพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (Auras *et al.*, 2010)

สารคู่ควบที่เติมลงไปจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลหรือหมู่คาร์บอกซิลที่อยู่ปลายโซ่พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่โดยส่วนใหญ่หมู่ไฮดรอกซิลจะว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า ดังนั้น ก่อนทำปฏิกิริยาคู่ควบมักมีการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันปลายโซ่พอลิแลคติกแอซิดให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลทั้งหมดโดยการเติมสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ด้านปลาย เช่น cis-2-butene-1, 4-diol ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.5. อย่างไรก็ตาม การทำปฏิกิริยาคู่ควบมีผลให้ขั้นตอนการเตรียมมีความซับซ้อนและราคาสูงขึ้น



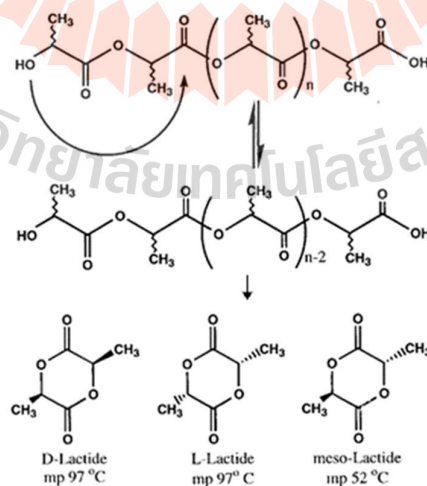
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่ปลายของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นหมู่ไฮดรอกซิลทั้งหมด (Bonsignore, 1995)

2.1.1.2 ปฏิริยาควบแน่นกำจัดน้ำด้วยตัวทำละลายอะซีโอโทพ (azeotropic dehydrative condensation)

ปฏิริยานี้ประกอบไปด้วยการกลั่นลดความดันของกรดแลคติกเพื่อกำจัดน้ำออกไปและเติมตัวเร่งปฏิริยา ข้อดีของการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดด้วยปฏิริยานี้ คือ การคงค่าของตัวริเริ่มปฏิริยาที่ต้องใช้ในปริมาณค่อนข้างสูงเพื่อให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง อย่างไรก็ตาม ปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขโดยการเติมกรดฟอสฟอริกหรือกรดไพโรฟอสฟอริกเพื่อกำจัดความว่องไวของตัวริเริ่มปฏิริยาที่หลงเหลือหรือกรองตัวริเริ่มปฏิริยาออกโดยการเติมกรดซัลฟุริก (Kaplan, 1998)

2.1.1.3 ปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization, ROP)

เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแลคไทด์เพื่อเตรียมพอลิแลคติกน้ำหนักโมเลกุลสูง ($M_w > 100,000$) ถูกพัฒนาขึ้นโดยบริษัท DuPont ในปี ค.ศ. 1954 แลคไทด์ที่ใช้ในปฏิริยาเตรียมขึ้นจากปฏิริยาการผันกลับของพอลิเมอไรเซชันของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำภายใต้สภาวะการลดความดัน ซึ่งจะได้แลคไทด์ที่มีไอโซเมอร์ต่างๆ กัน ได้แก่ ไอโซเมอร์แบบแอล (L-lactide) ไอโซเมอร์แบบดี (D-lactide) และไอโซเมอร์ผสมระหว่างดีกับแอลหรือเรียกว่า ไอโซเมอร์แบบเมโซ (meso-lactide หรือ D,L-lactide) ผสมอยู่ด้วยกัน โดยปริมาณไอโซเมอร์ของแลคไทด์ที่ปรากฏขึ้นอยู่กับไอโซเมอร์ของกรดแลคติกที่ใช้ อุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิริยา แผนภาพในรูปที่ 2.6 แสดงไอโซเมอร์ของแลคไทด์ชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.6 ไอโซเมอร์ของแลคไทด์แบบต่างๆ (Kaplan, 1998).

ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง โดยทั่วไปมีทั้งแบบไอออนลบและไอออนบวก

2.1.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิแลคติกแอซิด (Physical Properties of PLA)

จากที่กล่าวไปข้างต้น พอลิแลคติกแอซิดสังเคราะห์มาจากกรดแลคติกที่มี 2 ไอโซเมอร์ ได้แก่ ไอโซเมอร์แบบแอล และ ไอโซเมอร์แบบดี ดังนั้น พอลิแลคติกแอซิดอาจมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยไอโซเมอร์แบบแอลทั้งหมด หรือประกอบไปด้วยไอโซเมอร์แบบดีทั้งหมด หรือบางครั้งโครงสร้างของสายโซ่มีทั้ง ไอโซเมอร์แบบดีและแอล (Endo *et al.*, 2005) สมบัติของพอลิแลคติกแอซิด เช่น น้ำหนักโมเลกุล จุดหลอมเหลว ปริมาณผลึกและสมบัติทางกลจึงถูกควบคุมด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนและการจัดเรียงของไอโซเมอร์แบบแอลและแบบดีในสายโซ่ (Rasal *et al.*, 2010) ถ้า PLA ประกอบไปด้วยไอโซเมอร์แบบแอลหรือแบบดีทั้งหมดจะได้เป็นพอลิแลคติกแอซิดชนิดพอลิแอลแลคติกแอซิด (poly(L-lactic acid), PLLA) และพอลิดีแลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid), PDLA) ตามลำดับ ทั้ง PLLA และ PDLA จะเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature, T_m) จะอยู่ในช่วง 130°C - 180°C ปริมาณผลึกและอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิดจะลดลงเมื่อมีไอโซเมอร์ที่แตกต่างจากไอโซเมอร์หลักผสมอยู่ด้วย ถ้าเป็นพอลิดีแอลแลคติกแอซิด (poly(D,L-lactic acid), PDLLA) ที่เตรียมจากแลคไทด์ที่มีไอโซเมอร์แบบเมโซ (meso-lactides) ซึ่งสายโซ่ประกอบด้วยไอโซเมอร์แบบแอลสลับกับไอโซเมอร์แบบดี จะมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (an amorphous polymer) ผลของสเตริโอเคมี (stereochemistry) และปริมาณผลึกที่มีต่อสมบัติทางกลของพอลิแลคติกแอซิดแสดงไว้ในตารางที่ 2.1.

ตารางที่ 2.1 ผลของสเตริโอเคมีและปริมาณผลึกที่มีต่อสมบัติทางกลของพอลิแลคติกแอซิด (Garlotta, 2001)

สมบัติทางกล	พอลิแลคติกแอซิด		
	PLLA ที่ผ่านการอบอ่อน (annealed PLLA)	PLLA	PDLLA
Yield strength (MPa)	70	70	53
Tensile strength (MPa)	66	59	44
Flexural strength (MPa)	119	106	88
Notch Izod impact (J/m)	66	26	18
Vicat Penetration ($^{\circ}\text{C}$)	165	59	52

ลักษณะปรากฏของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง คือ ไม่มีสี มันวาว และแข็ง สมบัติทางกายภาพของ PLA ที่แปรผันไปตามอัตราส่วนของไอโซเมอร์แสดงไว้ในตารางที่ 2.2 นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังมีสมบัติคล้ายกับพอลิเมอร์ที่ใช้ในการผลิตบรรจุภัณฑ์ชนิดอื่นๆ เช่น พอลิเอทิลีนเทอแรพทาเลท (polyethylene terephthalate , PET) และ พอลิสไตรีน (oriented polystyrene, PS) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิแลคติกแอซิด (Xiao *et al.*, 2012).

สมบัติทางกายภาพ	PDLA	PLLA	PDLLA
Crystalline structure	Semicrystalline	Semicrystalline	Amorphous
Melting temperature (T _m)/ °C	~180	~180	-
Glass transition temperature (T _g)/ °C	55-60	55-60	Variable
Elongation at break/ (%)	20-30	20-30	Variable
Decomposition temperature/°C	~200	~200	185-200
Half-life in 37°C normal saline	8-10 months	4-6 months	2-3 months

ตารางที่ 2.3 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิดเทียบกับพอลิเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไป (Kfoury *et al.*, 2013).

สมบัติทางกายภาพ	PLA	PET	PS	HIPS	PP
T _g (°C)	55-65	75	105	~90	10
Tensile strength at break (MPa)	53	54	45	23	31
Tensile modulus (GPa)	3.4	2.8	2.9	2.1	0.9
Elongation at break (%)	6	130	7	45	12
Notched impact strength (J/m)	13	59	27	123	27 (i-PP)

i-PP = isotactic polypropylene homopolymer, PP = polypropylene HIPS = high impact polystyrene

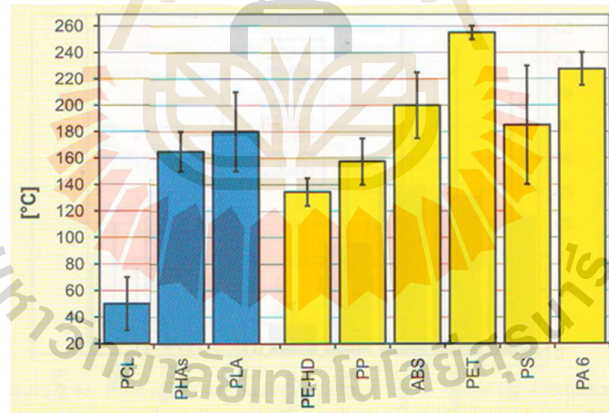
*PLA resin/pellet/granule, injection molding grade PLA; JOJO YUE Tianjin Glory Tang Technology Co., Ltd.

2.1.3 ข้อดีและข้อจำกัดของพอลิแลคติกแอซิด (The advantages and limitations of PLA)

2.1.3.1 ข้อดีของพอลิแลคติกแอซิด (The advantages of PLA)

วัสดุตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดมีต้นกำเนิดมาจากทรัพยากรที่สามารถสร้างทดแทนได้ในระยะเวลาอันสั้น อาทิเช่น ข้าวสาลี ข้าวโพดและมันสำปะหลัง นอกจากนั้นแล้วพอลิแลคติกแอซิดยังเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ สามารถกำจัดได้โดยผ่านกระบวนการหมัก (compostable polymer) (Sarasa *et al.*, 2009) ปริมาณพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดและปริมาณการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีค่าน้อยกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ ของกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไป (Gironi and Piemonte, 2011) นอกจากนี้ พอลิแลคติกแอซิดยังมีความเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อของร่างกาย (biocompatibility)

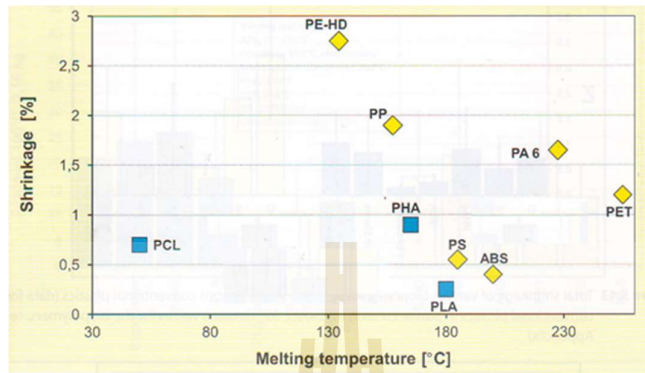
สำหรับในด้านการขึ้นรูป พอลิแลคติกแอซิดมีอุณหภูมิการหลอมเหลวเทียบเท่ากับพอลิสไตรีน พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) และ พอลิอะคริโลไนไตรล์-บิวตะไดอิน-สไตรีน (acrylonitrile butadiene styrene, ABS) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 อุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ชีวภาพ (biopolymers) ชนิดต่างๆ เทียบกับพอลิเมอร์ดั้งเดิม (conventional polymers) (Endres and Siebert-Raths, 2011)

รูปที่ 2.8 แสดงการเปอร์เซ็นต์การหดตัว (%shrinkage) เทียบกับกับอุณหภูมิการหลอมของพอลิเมอร์ชีวภาพกับพอลิเมอร์ดั้งเดิมชนิดต่างๆ ซึ่งการหดตัวเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งในกระบวนการขึ้นรูปที่ใช้ในการออกแบบชิ้นส่วนพอลิเมอร์เพื่อกำหนดขนาดสุดท้ายของชิ้นงานได้

อย่างถูกต้อง จากรูปจะเห็นได้ว่า พอลิแลคติกแอซิดมีเปอร์เซ็นต์การหดตัวต่ำ ซึ่งจัดเป็นข้อดี เนื่องจากทำให้การออกแบบขนาดของพอลิแลคติกแอซิดมีความถูกต้องแม่นยำ



รูปที่ 2.8 เปรอร์เซ็นต์การหดตัวเทียบกับอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ชีวภาพและพอลิเมอร์ดั้งเดิมชนิดต่างๆ (Endres and Siebert-Raths, 2011)

2.1.3.2 ข้อจำกัดของพอลิแลคติกแอซิด (The limitation of PLA)

พอลิแลคติกแอซิดมีข้อจำกัดเรื่องการซึมผ่านของไอน้ำที่ค่อนข้างสูง โดยพอลิแลคติกแอซิดจากบริษัท Cargill Dow LLC มีอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (A water vapor transmission rate) อยู่ที่ระดับประมาณ $340 \text{ mg/m}^2\text{d}$ (Whiteman, 2000) แต่สำหรับการใช้งานด้านฟิล์มที่ป้องกันการซึมผ่านของน้ำได้จะต้องมีอัตราการซึมผ่านของน้ำอยู่ที่ระดับต่ำกว่า $100 \text{ g/m}^2\text{d}$ (Endres and Siebert-Raths, 2011)

ข้อจำกัดอีกเรื่องหนึ่งของพอลิแลคติกแอซิด คือ ความเปราะ แม้ว่าพอลิแลคติกแอซิดจะมีค่าความต้านแรงดึงและมอดุลัสเทียบเท่ากับ PET (Endres and Siebert-Raths, 2011) แต่พอลิแลคติกแอซิดมีค่าการดึงยืดต่ำกว่า 10% elongation at break (Yu *et al.*, 2016; Yang, 2016)

2.2 การปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดผ่านการทำพอลิเมอร์ผสม (Toughness improvement of PLA through Polymer Blending)

ความเหนียว (toughness) คือ ความสามารถของวัสดุในการดูดกลืนพลังงานและเปลี่ยนแปลงรูปร่างแบบพลาสติก (plastically deform) ก่อนที่จะเกิดการแตกหัก การเพิ่มความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดโดยส่วนใหญ่จะใช้กระบวนการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิเมอร์เหนียว (tough polymers) หรือพอลิเมอร์ในกลุ่มยาง (rubbery polymers)

2.2.1 พอลิเมอร์ผสม (Polymer Blends)

พอลิเมอร์ผสมเกิดจากการนำพอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์อย่างน้อย 2 ชนิดมาผสมเข้าด้วยกัน โดยปริมาณขององค์ประกอบที่น้อยกว่าจะต้องไม่ต่ำกว่า 2 %wt (Utracki, 2002) วิธีที่ใช้สำหรับผสมพอลิเมอร์มักเป็นการหลอมผสม (melt blending) การทำพอลิเมอร์ผสมเป็นที่นิยมในทางอุตสาหกรรมเนื่องจากมีประโยชน์หลายอย่าง อาทิเช่น ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติครบถ้วนตามต้องการในราคาที่ต่ำที่สุด ขยายศักยภาพของพอลิเมอร์วิศวกรรม ปรับปรุงสมบัติเฉพาะ เช่น ความทนต่อแรงกระแทก และใช้เป็นวิธีรีไซเคิลขยะพลาสติก

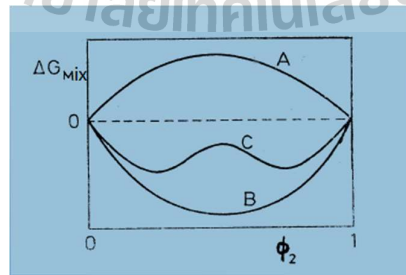
พอลิเมอร์ผสมแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ตามสภาพความเข้ากันได้ (miscibility) ดังนี้:

1. พอลิเมอร์ผสมชนิดเข้ากันได้ (miscible polymer blends) หมายถึง พอลิเมอร์ผสมที่สามารถละลายผสมเข้ากันได้ในระดับโมเลกุล เมื่อพิจารณาธรรมชาติทางเทอร์โมไดนามิก พอลิเมอร์ผสมในกลุ่มนี้จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของการผสมน้อยกว่าศูนย์ (Gibbs free energy of mixing, $\Delta G_{\text{mix}} < 0$) และอนุพันธ์อันดับสองของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์เทียบกับองค์ประกอบมีค่ามากกว่าศูนย์ ($\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^2} > 0$)

2. พอลิเมอร์ผสมชนิดเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible polymer blends) หมายถึง พอลิเมอร์ผสมที่มีบางส่วนสามารถละลายผสมเข้ากันได้ สันฐานวิทยาของเฟสที่กระจายจะมีลักษณะละเอียด (fine phase disperse)

3. พอลิเมอร์ผสมชนิดที่ไม่เข้ากันได้ (immiscible polymer blends) หมายถึง พอลิเมอร์ผสมที่ไม่สามารถละลายเข้ากันได้ในระดับโมเลกุล มีค่าพลังงานอิสระกิบส์ของการผสมมากกว่าศูนย์, $\Delta G_{\text{mix}} > 0$, สันฐานวิทยาของเฟสที่กระจายจะมีลักษณะหยาบ

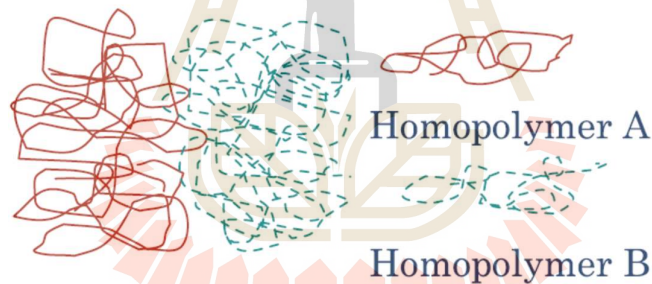
ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของการผสมเทียบกับสัดส่วนการผสม (ϕ) ของพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ชนิด มีลักษณะดังภาพที่แสดงไว้ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลง ΔG_{mix} เทียบกับสัดส่วนของพอลิเมอร์ชนิดที่ 2 (ϕ_2) เส้น A คือ พอลิเมอร์ผสมชนิดที่ไม่เข้ากันได้ B คือ พอลิเมอร์ผสมชนิดที่เข้ากันได้ และ C คือ พอลิเมอร์ผสมชนิดที่เข้ากันได้บางส่วน (Braithi, 2016)

พอลิเมอร์ผสมโดยส่วนใหญ่เป็นชนิดที่ไม่เข้ากัน (immiscible polymer blends) เนื่องจาก ค่าพลังงานอิสระกิบส์เกี่ยวข้องกับผลรวมระหว่าง ค่าเอนโทรปี (entropy) และพารามิเตอร์ที่แสดงแรงกระทำระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ (interaction parameter, χ_{AB}) พอลิเมอร์มีขนาดโมเลกุลใหญ่มีผลให้ค่าเอนโทรปี (entropy) ของการผสมมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก (ค่าคิดลบน้อย) และพอลิเมอร์โดยส่วนใหญ่มักไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันมีผลให้ค่า χ_{AB} มีค่าเป็นบวกมาก เมื่อรวมค่าเอนโทรปีและ χ_{AB} เข้าด้วยกันทำให้ $\Delta G_{\text{mix}} > 0$

การไม่ละลายผสมเข้ากันในระดับโมเลกุลของพอลิเมอร์ผสมชนิดที่ไม่เข้ากัน มีผลให้เกิดผิวหน้าสัมผัส (interface) ระหว่าง โมเลกุลพอลิเมอร์ ดังภาพในรูปที่ 2.10 ณ บริเวณผิวหน้าสัมผัสมีการพันเกี่ยว (entanglement) ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ 2 ชนิด น้อยมาก เมื่อมีการพันเกี่ยวน้อยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองจึงต่ำ การถ่ายโอนแรงระหว่างพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันนั้นเกิดได้ไม่ดี ส่งผลให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมไม่เป็นไปตามที่คาดหวัง ดังนั้น เพื่อทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น จึงต้องมีการปรับปรุงให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้นโดยการตัดแปรโมเลกุลพอลิเมอร์ที่นำมาผสมหรือการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer) ลงไปในพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงการเกิดผิวหน้าสัมผัส (interface) ในพอลิเมอร์ผสมชนิดที่ไม่เข้ากัน ส่งผลให้การพันเกี่ยว (entanglement) ระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งสองเกิดน้อย สมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จึงไม่ดี (Eastwood *et al.*, 2005)

2.2.2 พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิเมอร์เหนียวชนิดต่างๆ (PLA and Tough Polymer Blends)

พอลิเมอร์เหนียว (tough polymer) ที่มีคณะผู้วิจัยนำมาทำพอลิเมอร์ผสมกับพีแอลเอเพื่อปรับปรุงข้อด้อยด้านความเปราะของพีแอลเอมีทั้งชนิดที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพเช่นเดียวกับพีแอลเอ และชนิดที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ตัวอย่างพอลิเมอร์เหนียวที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ได้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพต (poly(butylene succinate), PBS) และพอลิบิวทิลีนอะดิเพต โค

เทอร์พทาเลต (poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) ส่วนพอลิเมอร์เหนียวชนิดที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ได้แก่ เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU) พอลิโพรพิลีน และอื่นๆ ดังตัวอย่างงานวิจัยต่อไปนี้

Jaso และคณะ (Jaso, *et al.* 2014) นำ TPU ผสมเข้ากับ PLA โดยใช้ปริมาณ TPU ที่ 0-40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%wt) การเพิ่มปริมาณ TPU มีผลให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, Tg) และอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, Tm) ของ PLA ลดลง ผู้วิจัยเสนอว่า PLA และ TPU มีความเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible) พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ TPU 40 %wt มีค่าความทนต่อแรงกระแทกเป็น 8.9 kJ/m^2 ในขณะที่ค่าความทนต่อแรงกระแทกของ PLA มีค่าเป็น 3.4 kJ/m^2

Deng และ Thomas (Deng and Thomas, 2015) ศึกษาผลการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับ PBS โดยอัตราส่วนระหว่าง PLA ต่อ PBS ถูกปรับเปลี่ยนเป็น 100/0, 90/10, 80/20, and 60/40 โดยน้ำหนัก ผู้วิจัยพบว่า เปอร์เซ็นต์การดึงยึดมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่ค่ามอดูลัสและค่าความต้านแรงดึงลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PBS

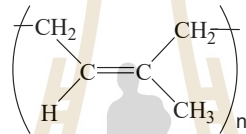
Ma และคณะ (Ma *et al.*, 2014) ศึกษาถึงผลการเติมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide, DCP) ลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับ PBAT (PLA/PBAT เท่ากับ 80/20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) คณะผู้วิจัยเสนอว่า การเติม DCP จะทำให้เกิดการเสริมสภาพเข้ากันได้ของ PLA และ PBAT ขณะทำการหลอมผสม (in-situ compatibilization) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ผลที่ได้ คือ เปอร์เซ็นต์การดึงยึดและความเหนียวของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นหลังจากเติม DCP ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ PLA-g-PBAT copolymers ขณะทำการหลอมผสม และทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้

Xu และคณะ (Xu *et al.*, 2015) เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและพอลิโพรพิลีนหรือพอลิโพรพิลีนออลาสโตเมอร์ และใช้ ethylene-glycidyl methacrylate-methyl acrylate terpolymer (PEGMMA, Lotader) เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ คณะผู้วิจัยพบว่า Lotader สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ปลายของพีแอลเอ ทำให้แรงตึงผิว ณ บริเวณพื้นผิวสัมผัส (interfacial tension) ระหว่างพีแอลเอและพอลิโพรพิลีนลดลง อีกทั้งช่วยเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวสัมผัส (interfacial adhesion) ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดดังกล่าว ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมที่เติม Lotader มีเปอร์เซ็นต์การดึงยึดและค่าความเหนียวของการดึง (tensile toughness) เพิ่มขึ้น

2.2.3 พอลิเมอร์ผสมของพีแอลเอกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร (Polymer Blends of PLA and Natural Rubber/Modified Natural Rubber)

2.2.3.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

ยางธรรมชาติประกอบด้วย ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (รูปที่ 2.11) อยู่ประมาณ 93-94% น้ำยางธรรมชาติเป็นของเหลวที่ไหลออกมาจากต้นยางพารา (*Hevea brasiliensis*) ในรูปอิมัลชัน อนุภาคยางมีขนาดตั้งแต่ 50 อังสตรอม จนถึง 30,000 อังสตรอม (3 ไมโครเมตร) ยกเว้นบางครั้งอาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 5-6 ไมโครเมตร น้ำหนักโมเลกุลปกติอยู่ในช่วง 10^4 - 10^7 กรัม/โมล ขึ้นอยู่กับอายุของต้นยาง สภาพอากาศ กระบวนการแยกน้ำยาง และปัจจัยอื่น ๆ การกระจายน้ำหนักโมเลกุลปกติอยู่ในช่วง 2.5-10 (Bhowmick and Stephens, 2001)



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene)

ประโยชน์ของยางธรรมชาติ คือ มีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อความร้อนที่เกิดขึ้นได้ดี และมีความต้านทานเชิงกลสูง นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่ปลูกทดแทนได้และย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ในขณะที่ยางธรรมชาติสังเคราะห์ส่วนใหญ่ผลิตมาจากวัสดุที่ใช้แล้วหมดไป เช่น น้ำมัน (Nakason et al., 2003) ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น

น้ำยางธรรมชาติที่กรี๊ดได้จากต้นยางพารามีความเข้มข้นเพียง 30 % โดยน้ำหนัก ไม่เหมาะกับการนำไปผลิตผลิตภัณฑ์ จึงมีการนำน้ำยางไปผ่านกรรมวิธีเพื่อทำให้อยู่ในรูปแบบที่เหมาะสมกับการใช้งานเพิ่มมากขึ้น รูปแบบของยางที่มีจำหน่ายได้แก่:

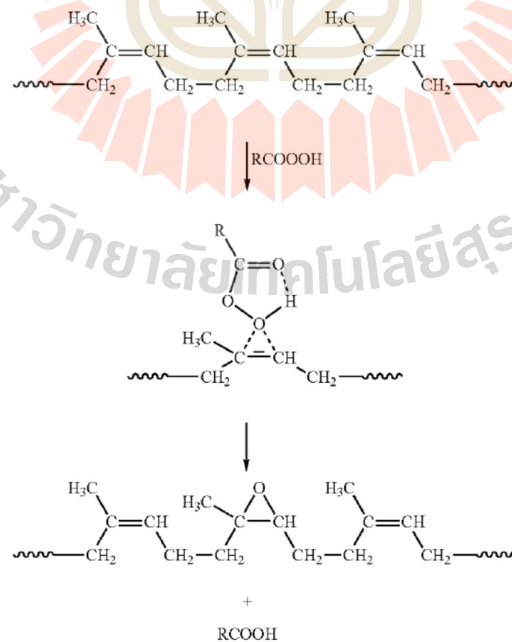
1. น้ำยางข้น (concentrated latex) ที่มีความเข้มข้นของเนื้อยางประมาณ 60% โดยน้ำหนัก มีแอมโมเนียเป็นส่วนผสมเพื่อช่วยรักษาสภาพของน้ำยางข้นให้เก็บไว้ได้นาน
2. ยางแท่งหรือยางก้อนผลิตจากน้ำยางสดหรืออาจใช้ยางที่จับตัวแล้วหรือยางแห้ง เช่น ยางแผ่นดิบ, ยางก้นถ้วย, ยี่ยาง, หรือเศษยาง มาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต โดยประเทศไทยได้กำหนดมาตรฐานการจัดชั้นยางแท่งที่มีชื่อว่า Standard Thai Rubber, (STR) ยางแท่งที่ผลิตจากน้ำยางสด มี 4 เกรด คือ STR XL, STR 5L, STR 5 และ STR 5CV เป็นยางแท่งที่มีสมบัติทางกายภาพสูง มีความสะอาด มีความยืดหยุ่นและความหนืดสูง จึงมักนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูง ยางแท่งที่ผลิตจากยางแห้งเช่น ยางแผ่นดิบ, ยางก้นถ้วย, ยางก้นถ้วย, ยางแผ่นรมควัน และเศษยางชนิด

ต่างๆ แบ่งออกเป็น 4 เกรด คือ STR 10, STR 10CV, STR 20 และ STR 20CV มีคุณสมบัติทางกายภาพไม่สม่ำเสมอ และมักแปรปรวนตามความหลากหลายของวัตถุดิบ

2.2.3.2 ยางธรรมชาติดัดแปร (Modified Natural rubber)

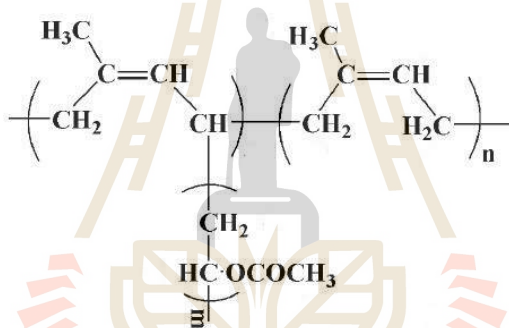
แม้ว่ายางธรรมชาติจะมีสมบัติที่ดีหลายประการ แต่ยางธรรมชาติไม่มีขั้ว และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้เมื่อนำไปผสมเข้ากับพอลิเมอร์ที่มีขั้วมากกว่า มักเป็นพอลิเมอร์ผสมชนิดไม่เข้ากัน จึงมีนักวิจัยและหน่วยงานต่างๆ ที่เกี่ยวข้องทำการวิจัยถึงการดัดแปรยางธรรมชาติ และใช้ยางดัดแปรเป็นสารเสริมความเหนียว หรือใช้เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ผสมที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบ ยางธรรมชาติดัดแปรที่มีการศึกษาได้แก่:

1. ยางอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation reaction) เติมออกซิเจนเข้าไปใน โมเลกุลของยางตรงบริเวณพันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันระหว่างเปอร์ออกไซด์ (peracid) กับโมเลกุลของยางธรรมชาติ แสดงได้ดังรูปที่ 2.12 ระดับของการเกิดอีพอกซิเดชันมีตั้งแต่ร้อยละ 10-50 ยาง ENR ที่ได้มีความเป็นขั้วสูงกว่ายางธรรมชาติทั่วไป โดยยาง ENR เกรดที่มีระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 50 มีความเป็นขั้วสูงเทียบเท่ากับยางไนไตรล์ (acrylonitrile-butadiene rubber, NBR) ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ปานกลาง การเตรียมยาง ENR นี้ สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของลาเท็กซ์และสารละลาย แต่การทำในรูปลาเท็กซ์มีประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มากกว่า



รูปที่ 2.12 กลไกของการทำอีพอกซิเดชันด้วยเปอร์ออกไซด์ (Parker, 2008)

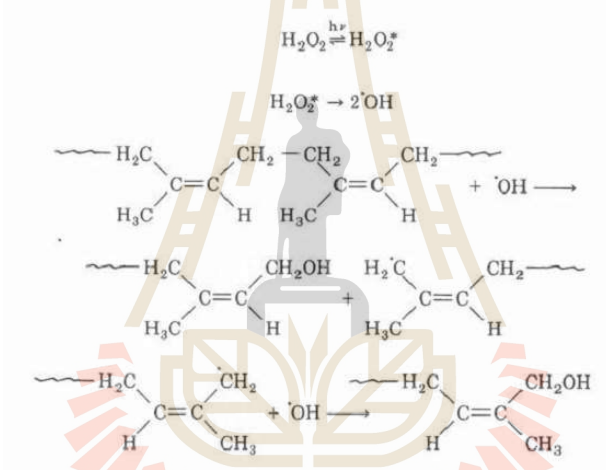
2. กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยาง (graft copolymers of NR) มักเตรียมขึ้นโดย นำมอนอเมอร์ชนิดอื่น ๆ มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดพันธะเคมีต่อเข้ากับสายโซ่ของยางธรรมชาติ สายโซ่ยางธรรมชาติหรือพอลิไอโซพรีนทำหน้าที่เป็นสายโซ่หลัก (main chain) และมอนอเมอร์ที่นำมาทำปฏิกิริยาจะเกิดเป็นพอลิเมอร์โซ่กิ่ง (grafted chain) ตัวอย่างมอนอเมอร์ที่กราฟต์บนยางธรรมชาติเพื่อใช้ในการทำพอลิเมอร์ผสม ได้แก่ บิวทิลอะคริเลต (butyl acrylate) (Zhang *et al.*, 2011) เมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate) (Jaratrokamjorn *et al.*, 2012) ไวนิลอะซิเตต (vinyl acetate) (Chumeka, 2014) ไกลซิดีลเมทาคริเลต (glycidyl methacrylate) (Juntuek *et al.*, 2012) และ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Nakason *et al.*, 2006; Kalkornsurapranee *et al.*, 2012) ตัวอย่างโมเลกุลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิไวนิลอะซิเตต (poly(vinyl acetate)) แสดงดังรูปที่ 2.13 การกราฟต์ทำได้ทั้งในรูปแบบสารละลายและในสถานะอิมัลชันหรือในรูปลาเท็กซ์ แต่การทำในรูปลาเท็กซ์เป็นวิธีที่สะดวกและคุ้มค่าทางเศรษฐกิจมากกว่า



รูปที่ 2.13 แผนภาพแสดงโมเลกุลของยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยพอลิไวนิลอะซิเตต (Chumaka, 2014)

3. ยางธรรมชาติน้ำหนักโมเลกุลต่ำหรือยางธรรมชาติเหลว (low molecular weight or liquid natural rubber, LNR) เตรียมจากปฏิกิริยาตัดสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ (depolymerization) ผ่านกระบวนการบดขย้างให้นิ่ม (mastication) หรือการแยกสลายด้วยแสง (photolysis) หรือการแยกสลายทางเคมี (chemical decomposition) ของยางธรรมชาติ ดังตัวอย่างต่อไปนี Shashidhara และ Pradeepa (Shashidhara and Pradeepa, 2014) เตรียม LNR ด้วยวิธีการบดขย้างให้นิ่มและเติมสารย่อยยาง (peptizer) ปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการบดขย้าง ผู้วิจัยพบว่า เมื่อใช้เวลาในการบดขย้าง 27 ชั่วโมงและใช้สารย่อยยางในปริมาณ 0.5 phr น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ลดลงจาก 88,322 กรัมต่อโมล เป็น 12,275 กรัมต่อโมล Dahlan และคณะ (Dahlan *et al.*, 2000) ใช้กระบวนการออกซิเดชันด้วยแสงและเคมี (photochemical oxidation) สำหรับเตรียมยาง LNR

คณะผู้วิจัยพบว่า เมื่อปรับเปลี่ยนเวลาในการฉายแสงยูวีไปยังยางธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น เช่น ถ้าใช้เวลาในการฉายแสง 16 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลจะลดลงจากประมาณหนึ่งล้านกรัมต่อโมลเป็น 76,000 กรัมต่อโมล ยางธรรมชาติเหลวอาจมีการเตรียมให้มีหมู่ฟังก์ชันด้วย อาทิเช่น การเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl-terminated liquid natural rubber, HTNR) โดย Ravindran และคณะ (Ravindran *et al.*, 1988) ซึ่งใช้วิธีการเตรียมแบบการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation) กลไกการตัดโมเลกุลยางธรรมชาติพร้อมเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโซ่แสดงได้ดังแผนภาพในรูปที่ 2.14 คณะผู้วิจัยศึกษาการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเทียบกับระยะเวลาการฉายแสง พบว่า เมื่อฉายแสงเป็นเวลา 50 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงเหลือเพียงประมาณ 6,000 กรัมต่อโมล และมีหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมเลกุลสูงสุดประมาณ 1.97



รูปที่ 2.14 แผนภาพแสดงกลไกการตัดสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติและการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโซ่ (Ravindran *et al.*, 1988)

2.2.3.3 ตัวอย่างพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติตัดแปร

Bitinis และคณะ (Bitinis *et al.*, 2011) ศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม อาทิเช่น สันฐานวิทยา อัตราการเกิดผลึกและสมบัติทางกล โดยพารามิเตอร์ซึ่งคณะผู้วิจัยปรับเปลี่ยน ได้แก่ อุณหภูมิ (160-180°C) ระยะเวลาในการผสม (10 และ 15 นาที) และความเร็วของ rotor ของเครื่องผสมแบบภายใน (30, 60, and 90 rpm) ปริมาณของยางธรรมชาติที่ศึกษาคงไว้ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คณะผู้วิจัยพบว่า ขนาดอนุภาคของ NR และการกระจายขนาด

อนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ความเร็วของ rotor และระยะเวลาในการผสม โดยผู้วิจัยเสนอว่า การเพิ่มอุณหภูมิทำให้พีแอลเอเมทริกซ์มีความเหนียวลดลง ทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น และการรวมตัวกันของอนุภาคเกิดได้ง่าย สำหรับสภาวะการผสมที่ให้ผลดีที่สุด คือ การผสมที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 10 นาที และอัตราเร็วของ rotor เท่ากับ 60 rpm ซึ่งทำให้อนุภาคยังมีขนาดใกล้เคียงกันสม่ำเสมอมากที่สุดที่ประมาณ 1.15 ± 0.40 ไมโครเมตร ที่สภาวะการผสมนี้พีแอลเอมีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดเพิ่มเป็น 200 เปอร์เซ็นต์ จากเดิม PLA ที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติมีเปอร์เซ็นต์การดึงยืดเพียง 5 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีผลให้พีแอลเอเกิดผลึกได้เร็วขึ้นและปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น

Zhang และคณะ (Zhang *et al.*, 2013) ศึกษาการใช้ยาง ENR เป็นสารเสริมความเหนียวสำหรับพีแอลเอ โดยใช้ ENR ที่มีเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเคชันต่างกัน 2 ระดับ ได้แก่ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR20) และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR50) ผลการทดลองที่คณะผู้วิจัยพบ คือ ENR มีผลให้ค่ามอดูลัสและค่าความต้านแรงดึงมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดและค่าความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้น โดย ENR20 มีผลให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอเพิ่มขึ้น 6 เท่า ในขณะที่ ENR50 มีผลให้เพิ่มขึ้น 3 เท่า คณะผู้วิจัยเสนอว่า สาเหตุที่ทำให้ความทนต่อแรงกระแทกสูงขึ้นในระดับดังกล่าว คือ แรงยึดเหนี่ยวที่ีระหว่างพีแอลเอและ ENR

Zhang และคณะ (Zhang *et al.*, 2011) เตรียมยางธรรมชาติกราฟที่ด้วยพอลิ-บิวทิลอะคริเลต (poly(butyl acrylate)), NR-g-PBA, โดยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันและใช้เป็นสารเสริมความเหนียวสำหรับพีแอลเอเทียบกับการใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรใดๆ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับ NR-g-PBA (PLA/NR-g-PBA) และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับ NR (PLA/NR) เตรียมขึ้นโดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน (an internal melt mixer) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) แสดงการกระจายของอนุภาคภายในพีแอลเอเมทริกซ์สำหรับกรณีพอลิเมอร์ผสม NR/PLA ในขณะที่ไม่สามารถมองเห็นอนุภาคภายในพีแอลเอเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ผสม NR-g-PBA/PLA ซึ่งชี้ให้เห็นว่า NR-g-PBA เข้ากับพีแอลเอดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่มีการตัดแปร ทั้งเปอร์เซ็นต์การดึงยืดและค่าความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ NR-g-PBA

Jaratrotkamjorn และคณะ (Jaratrotkamjorn *et al.*, 2012) ศึกษาผลการมีข้าวของยาง ความเหนียวและน้ำหนักโมเลกุลของยางที่มีต่อสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติที่มีปริมาณยางธรรมชาติเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลของการมีข้าวของยางศึกษาโดยใช้ยางธรรมชาติที่กราฟที่ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (NR-g-MMA) และยางอีพอกซีไคซ์ที่มีเปอร์เซ็นต์อีพอกซีไคซ์เท่ากับ 25 (ENR25) และ 50 เปอร์เซ็นต์ (ENR50) ตามลำดับ สำหรับผลของความเหนียวและน้ำหนักโมเลกุลใช้วิธีนำยางไปผ่านการบดให้ نرم (mastication) ด้วยเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ด้วยจำนวนรอบของการบดตั้งแต่ 20-100 รอบ คณะผู้วิจัยพบว่า ยาง

ธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ ได้ดีกว่ายางกราฟต์และยางอีพอกซีไคซ์ แต่การบดขยี้ให้นุ่มซึ่งมีผลให้น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของยางธรรมชาติลดลงแสดงประสิทธิภาพการเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ ได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรใดๆ ซึ่งคณะผู้วิจัยเสนอว่า การลดลงของความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจากการบดขยี้ให้นุ่มส่งผลให้ขนาดอนุภาคภายในพอลิเมอร์ผสมมีขนาดที่เหมาะสมซึ่งอาจจะเป็นปัจจัยที่สำคัญกว่าการมีขี้ของยางธรรมชาติ

Juntuek และคณะ (Juntuek *et al.*, 2012) ตรวจสอบผลของการเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ โดยยางธรรมชาติและการใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิไกลซิดิลเมทาคริเลต (NR-g-GMA) เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติ ผลการตรวจสอบที่คณะผู้วิจัยเสนอ คือ การเติมยางธรรมชาติในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในพีแอลเอทำให้เปอร์เซ็นต์การดึงยึดและค่าความทนต่อแรงกระแทกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด และการเติม NR-g-GMA ลงในพอลิเมอร์ผสมในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ทั้งเปอร์เซ็นต์การดึงยึดและความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้นอย่างชัดเจน

Yuan และคณะ (Yuan *et al.*, 2014) นำเสนอพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติที่มีค่าความเหนียวสูง (a novel super toughened PLA/NR blend) ที่เกิดจากการเติมเปอร์ออกไซด์ลงไปในพื้นที่ของยางส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslinking) ระหว่างโมเลกุลของยาง พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุดประมาณ 21 เท่า ของความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอ คณะผู้วิจัยให้เหตุผลของการเพิ่มขึ้นของความเหนียวว่า โครงสร้างในลักษณะการเชื่อมต่อกันของยางธรรมชาติที่เกิดการเชื่อมขวางทำให้การยึดเหนี่ยวกับพีแอลเอดีขึ้น นอกจากนี้ยังมีการปรากฏของยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยพีแอลเอ (NR-g-PLA) ซึ่งทำหน้าที่เสริมสภาพเข้ากันได้ระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติ

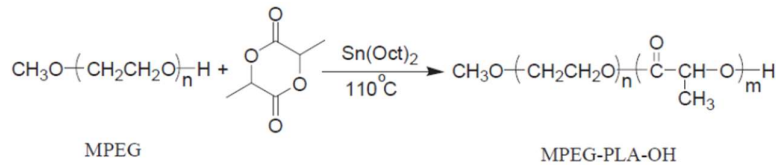
2.3 บล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอ

2.3.1 การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอ

โดยทั่วไป การสังเคราะห์พีแอลเอบล็อกโคพอลิเมอร์จะใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring opening polymerization) ดังตัวอย่างต่อไปนี้

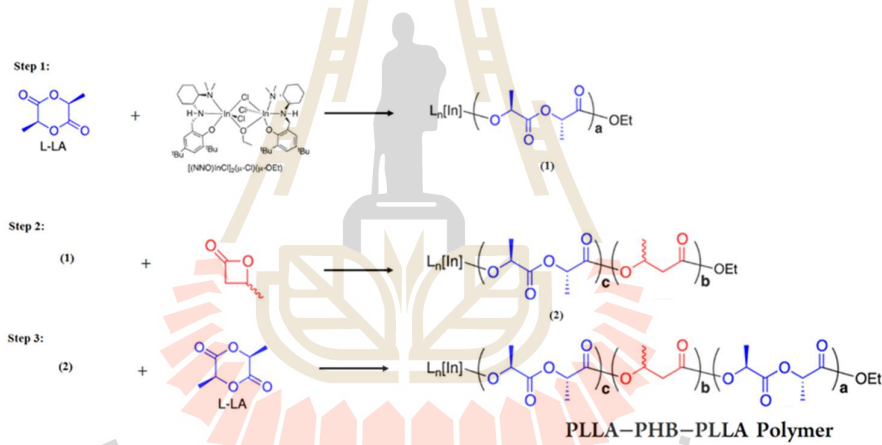
Zhang และคณะ (Zhang *et al.*, 2005) สังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอกับมอนอ-เมทอกซีพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล (hydroxyl terminated monomethoxy-poly(ethylene glycol)-b-poly(lactide), MPEG-PLA-OH) โดยปฏิกิริยาเปิดวงแหวนของกรดแลคไทด์ (L-lactide) มี MPEG ทำหน้าที่เป็น macroinitiator และใช้สแตนด์บายออกโทเทท

(stannous octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ MPEG-PLA-OH แสดงได้ดังแผนภาพในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แผนภาพแสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ MPEG-PLA-OH

Aluthge และคณะ (Aluthge *et al.*, 2013) สังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอและพอลิไฮดรอกซีบีวทีเรต (PLLA-PHB-PLLA polymer) โดยปฏิกิริยาการเปิดวงของสารตั้งต้นแลคไทด์ (LA) และเบต้าบีวทีโรแลคโตน (β -butyrolactone, BBL) และใช้ไดนิวเคลียร์อินเดียม ($(\text{NNO})\text{InCl}_2(\mu\text{-OEt})(\mu\text{-Cl})$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแผนภาพที่แสดงไว้ในรูปที่ 2.16

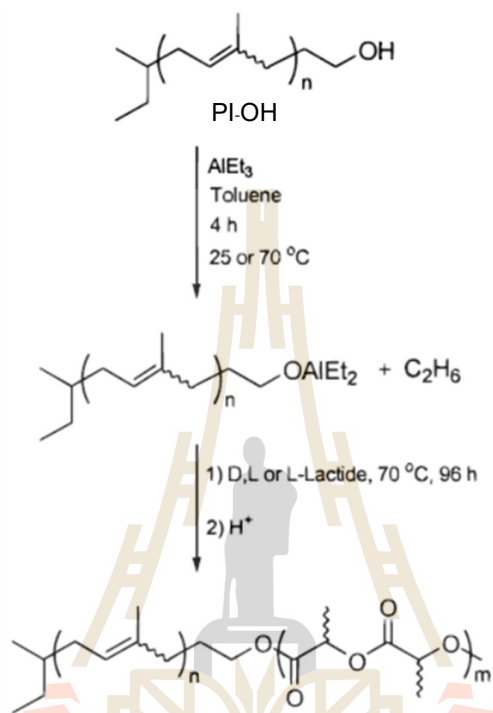


รูปที่ 2.16 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ PLLA-PHB-PLLA polymer

สำหรับการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอกับพอลิเมอร์กลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันจำเพาะ (nonspecific functional group) เช่น พอลิบิวตะไดอิน (polybutadiene) พอลิไอโซพรีน (polyisoprene) พอลิไอโซบิวทิลีน (polyisobutylene) และพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (polydimethylsiloxane) จะต้องมีการเติมหมู่ฟังก์ชันให้กับพอลิเมอร์กลุ่มไฮโดรคาร์บอนก่อนตามด้วยปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบเปิดวง ตัวอย่างเช่น

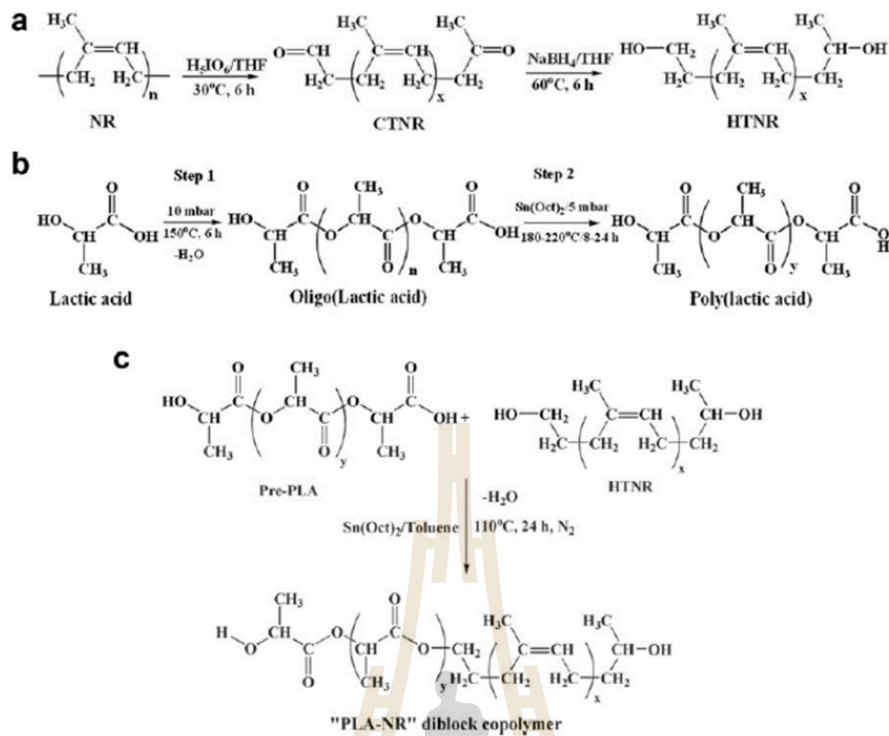
Hillmyer และ Schmidt (1999) สังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไอโซพรีนและพอลิแลคไทด์ (PI-PLA) ต้นแบบ โดยเริ่มต้นจากการสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนด้วยวิธีลิฟวิ่งแอนไอออนิกพอลิเมอไรเซชัน (living anionic polymerization) และตามด้วยการเปลี่ยนหมู่ปลายของพอลิ

ไอโซพรีนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลจากการทำปฏิกิริยาระหว่างลิฟวิ่งพอลิไอโซพรีนกับเอทิลีนออกไซด์ได้เป็น hydroxyl terminated polyisoprenes (PI-OH) ลำดับถัดมานำ PI-OH ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมเอทอกไซด์ (AlEt_3) ซึ่งทำหน้าที่เป็น macroinitiator เกิดปฏิกิริยาเปิดวงของแลคไทด์และเกิดเป็นไดบล็อกโคพอลิเมอร์ PI-PLA ดังแผนภาพการสังเคราะห์ที่แสดงไว้ในรูปที่ 2.



รูปที่ 2.17 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ไดบล็อกโคพอลิเมอร์ PI-PLA (Hillmyer and Schmidt, 1999).

นอกจากปฏิกิริยาการเปิดวงแล้ว บางครั้งบล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอก็สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization reaction) ของพีแอลเอและพอลิเมอร์กลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่ผ่านการเติมหมู่ฟังก์ชันด้านปลาย ตัวอย่างเช่น Chumeka และคณะ (Chumeka *et al.*, 2014) สังเคราะห์ไดบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติ (PLA-NR diblock copolymer) โดยเริ่มจากการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl terminated liquid rubber, HTNR) ผ่านขั้นตอนการเกิดยางธรรมชาติที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl terminated liquid natural rubber, CTNR) ดังรูปที่ 2.18(a) และเตรียมพีแอลเอจากปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกตามรูปที่ 2.18(b) หลังจากนั้นจึงนำพีแอลเอและ HTNR มาเกิดปฏิกิริยาควบแน่นกันดังเส้นทางตามรูปที่ 2.18(c) ได้เป็น PLA-NR diblock copolymer



รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียม (a) HTNR (b) PLA และ (c) PLA-NR diblock copolymer

2.3.2 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์

เทคนิคการวิเคราะห์ที่นิยมใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์ ได้แก่ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) และเจลเพอเมชันโครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography, GPC) (Mai et al., 2009; Siao et al., 2009; Rathi et al., 2012, Chumeka et al., 2014, 2015) ซึ่งเทคนิค GPC ใช้สำหรับหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number-average molecular weight, \bar{M}_n) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight-average molecular weight, \bar{M}_w) และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$) ของโคพอลิเมอร์เทียบกับพอลิเมอร์มาตรฐานที่ทราบน้ำหนักโมเลกุล ในขณะที่เทคนิค NMR ใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ รวมทั้งใช้สำหรับหา \bar{M}_n ของโคพอลิเมอร์ (You et al., 2004 and Han et al., 2016)

2.3.3 ตัวอย่างการใช้บล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอสำหรับเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ

บล็อกโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอสามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวให้แก่พีแอลเอ ดังตัวอย่างงานวิจัยต่อไปนี้

Chumeka และคณะ (Chumeka et al., 2015) สังเคราะห์ไคบอล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติ (PLA-block-NR) เพื่อใช้เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอและสารเสริมสภาพเข้ากันได้สำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติ คณะผู้วิจัย พบว่า ไคบอล็อกโคพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวที่มีประสิทธิภาพแก่พีแอลเอมากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรร และ PLA-block-NR ทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ดีสำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางธรรมชาติเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Chumeka และคณะ (Chumeka et al., 2014) สังเคราะห์ไตรบล็อกลโคพอลิเมอร์ของพีแอลเอและยางธรรมชาติ (PLA-NR-PLA) โดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่าง hydroxyl telechelic natural rubber (HTNR) กับ PLA prepolymer โดยน้ำหนักโมเลกุลของ PLA prepolymer และ HTNR ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไตรบล็อกลโคพอลิเมอร์เพื่อนำไปทดลองใช้เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอนั้นมี 2 ขนาด คือ 3500 กับ 6000 กรัมต่อโมล สำหรับ PLA prepolymer และ 12000 กับ 15000 กรัมต่อโมล สำหรับ HTNR นักวิจัยพบว่า PLA-NR-PLA ซึ่งผสมเข้ากับพีแอลเอที่ปริมาณบล็อกลโคพอลิเมอร์เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ และแสดงแนวโน้มให้เห็นว่า ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของบล็อกลโคพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาการใช้บล็อกลโคพอลิเมอร์ของพิดิแอลเอ (poly (D-lactic acid), PDLA) กับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ในการเป็นสารเสริมความเหนียวให้แก่พีแอลเอ ซึ่งบล็อกลโคพอลิเมอร์ที่มีการศึกษา อาทิเช่น ไตรบล็อกลโคพอลิเมอร์ของ PDLA กับพอลิเอทิลีนไกลคอล (poly (ethylene glycol), PEG), PLA-b-PEG-b-PLA (Rathi et al., 2011) และ ไตรบล็อกลโคพอลิเมอร์ระหว่าง PDLA กับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(butylene succinate), PBS), PDLA-b-PBS-b-PDLA (Liu et al., 2015) จักวิจัยพบว่า ไตรบล็อกลโคพอลิเมอร์ของ PDLA สามารถทำทั้งหน้าที่เสริมความเหนียวและเสริมแรงแก่พีแอลเอ

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การเตรียมและตรวจสอบสมบัติของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated liquid natural rubber, HTNR)

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์และการใช้ประโยชน์บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติ โดยเริ่มต้นจาก HTNR และพีแอลเอน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (pre-PLA) HTNR ถูกเตรียมขึ้นตามวิธีของ Ravindran และคณะ (Ravindran et al., 1988) วัสดุที่ใช้ประกอบไปด้วย ยางก้อน (เกรด STR 5L) จากบริษัท Pee Jae rubber จำกัด ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมทานอล และโทลูอีน จากบริษัท Carlo Erba ดำเนินการเตรียมและตรวจสอบสมบัติ HTNR ดังนี้

3.1.1 การเตรียม HTNR

HTNR ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้กระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation) ทำให้เกิดการตัดสายโซ่และเติมหมู่ไฮดรอกซิลเข้าสู่ด้านปลายสายโซ่ (depolymerization and hydroxylation) โดยเริ่มจากการนำยางก้อนมาตัดเป็นชิ้นขนาดประมาณ 0.5×1 เซนติเมตร และนำไปบดให้หยาบ (masticate) ด้วยเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill mixer) เป็นเวลา 30 นาที ละลายยางที่ผ่านการบดให้หยาบในตัวทำละลายโทลูอีนที่อัตราส่วนยาง 1 กรัม ต่อโทลูอีน 10 มิลลิลิตร ในขวดแก้วทำปฏิกิริยาขนาด 2.5 ลิตร และติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ภาพแสดงการติดตั้งอุปกรณ์สำหรับเตรียม HTNR

หลังจากนั้น เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปในช่วงทำปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.5 มิลลิลิตรต่ออย่าง 1 กรัม และเติมเมทานอลที่อัตราส่วน 1.5 มิลลิลิตร ต่ออย่าง 1 กรัม ติดตั้งหลอดไอปรอทความดันปานกลางขนาด 500 วัตต์ (A 500 watt medium pressure mercury lamp) ฉายแสงแก่สารผสมในช่วงทำปฏิกิริยา ปล่อยให้กระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมีดำเนินไป 54 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลา เติมไฮโดรควิโนน (hydroquinone) ลงไปในช่วงทำปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.002 กรัม ต่ออย่าง 1 กรัม ระเหยแยกตัวทำละลาย นำ HTNR ที่ได้ไปทำให้แห้งในตู้สุญญากาศ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักของสารคงที่

3.1.2 การตรวจสอบสมบัติของ HTNR

ตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลของ HTNR โดยใช้เทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography, GPC) ยี่ห้อ Agilent 200 ใช้คอลัมน์โรฟอร์มเป็นสารหะ อัตราการไหลของสารหะ คือ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที คงอุณหภูมิของคอลัมน์ไว้ที่ 40 องศาเซลเซียส ส่วนอุณหภูมิของเครื่องวิเคราะห์ผล (detector) เท่ากับ 35 องศาเซลเซียส ใช้พอลิสไตรีนมาตรฐาน (Shodek standard) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 6.59×10^4 , 2.86×10^4 , 9.68×10^3 , 2.96×10^3 และ 1.30×10^3 กรัมต่อโมล สร้างกราฟมาตรฐาน เปรียบตัวอย่าง HTNR โดยละลายในคอลัมน์โรฟอร์มที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และกรอกก่อนที่จะนำไปฉีด

ตรวจสอบจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุลของ HTNR (functionality) โดยหาจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl number) ตามมาตรฐาน ASTM D4274-11 ซึ่งนำ HTNR ไปรีฟลักซ์ (reflux) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) กับสารละลายฟาทริกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) ในไพริดีน (pyridine) ที่อุณหภูมิ 115 ± 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ไเตรตฟาทริกแอนไฮไดรด์ที่เหลือด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH solution) คำนวณหา hydroxyl number ของ HTNR ในหน่วย มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของตัวอย่าง (mg KOH/g of sample) ดังนี้

$$\text{Hydroxyl number} = [(B - A)N \times 56.1]/W$$

เมื่อ

A = ปริมาณของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไตเตรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

B = ปริมาณของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต bank (มิลลิลิตร)

N = ความเข้มข้นของ NaOH ในหน่วยนอมอลลิตี (N)

W = ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ (กรัม).

และคำนวณ functionality ของ HTNR จาก hydroxyl number โดยใช้สูตรต่อไปนี้

$$F = (\bar{M}_n \times \text{Hydroxyl number}) / 56100$$

เมื่อ

\bar{M}_n = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของ HTNR (กรัมต่อโมล)

F = จำนวนหมู่ไฮดรอกซิลโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุลของ HTNR

56100 = น้ำหนัก equivalent ของ KOH (มิลลิกรัม)

ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี (chemical structure) ของ HTNR โดยใช้เทคนิคต่อไปนี้

- $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ด้วยเครื่องยี่ห้อ Varian model Inova 300 NMR spectrometer ที่ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส 500 เมกะเฮิรซ์ ใช้ตัวเทอเรตเตดคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl_3) เป็นตัวทำละลาย และใช้เตตราเมทิลไซเลน (tetramethylsilane, TMS) เป็นสารมาตรฐาน

- เทคนิคฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดไมโครสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared microspectrometer, FTIR) โหมด Attenuated Total Reflectance (ATR) โดยเก็บข้อมูลจาก FTIR ในช่วง เลขคลื่น 4000 ถึง 400 ต่อเซนติเมตร ความละเอียดในการเก็บข้อมูล คือ 4 ต่อเซนติเมตร

3.2 การสังเคราะห์และการตรวจสอบสมบัติของพีแอลเอน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (pre-PLA)

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมพีแอลเอน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (pre-PLA) ประกอบไปด้วยกรดแลคติก (L-(+)-lactic acid, 80% ในน้ำ, LA) ตัวเร่งปฏิกิริยา Tin (II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ซึ่งจัดซื้อจาก บริษัท Sigma-Aldrich, USA โทลูอีน ไดคลอโรมีเทน และเมทานอล จากบริษัท Acros Organic, USA

3.2.1 การสังเคราะห์ pre-PLA

pre-PLA ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) กรดแลคติกในขวดแก้วทำปฏิกิริยาชนิด 3 คอ ขนาด 100 มิลลิลิตร การสังเคราะห์เริ่มจากการเติมกรดแลคติกลงในขวดแก้วทำปฏิกิริยา ติดตั้งอุปกรณ์ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

กำจัดน้ำออกจากกรดแลคติก ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากกำจัดน้ำแล้วเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 170 องศาเซลเซียส และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ปล่อยให้ปฏิกิริยาควบแน่นดำเนินไปตามเวลา (reaction time) ที่กำหนดภายใต้ความดันบรรยากาศเท่ากับ 150 มิลลิบาร์ ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ PLA prepolymer

ตารางที่ 3.1 ปริมาณกรดแลคติก (LA) ปริมาณและขั้นตอนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการดำเนินไปของปฏิกิริยาควบแน่น (reaction time) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ pre-PLA

pre-PLA	LA (ml)	1 st step		2 nd step	
		Sn(Oct) ₂ (v/v%)	Reaction time (h)	Sn(Oct) ₂ (v/v%)	Reaction time (h)
PLA1	50	0.2	24	-	-
PLA2	50	0.2	24	0.1	18

3.2.2 การตรวจสอบสมบัติของ pre-PLA

ตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลของ pre-PLA ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคเจลเพอมีเอเบิล โครมาโตกราฟี (GPC/Agilent series) เช่นเดียวกับที่กล่าวไปในหัวข้อ 3.1.2

ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของ pre-PLA prepolymer ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

¹H-NMR และ ¹³C-NMR ด้วยเครื่องยี่ห้อ Varian model Inova 300 NMR spectrometer ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส 500 เมกะเฮิรซ์ ใช้ตัวเทอเรตเตทคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl₃) เป็นตัวทำละลาย และใช้เตตราเมทิลไซเลน (tetramethylsilane, TMS) เป็นสารมาตรฐาน

- เทคนิคฟูเรียทรานฟอรมอินฟราเรดไมโครสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared microspectrometer, FTIR) (Perkin-Elmer /SPECTRUM GX] โดยเตรียมตัวอย่างอยู่ในรูปของเม็ดโปแตสเซียมโบรไมด์ (KBr pellet technique) ช่วงการบันทึกสเปกตรัมอยู่ในช่วงเลขคลื่น 4000 ถึง 400 ต่อเซนติเมตร ความละเอียดในการเก็บข้อมูลเท่ากับ 4 ต่อเซนติเมตร

3.3 การสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอและยางธรรมชาติ (PLA-block-NR-block-PLA)

PLA-block-NR-block-PLA สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง HTNR กับ pre-PLA (ซึ่งเตรียมตามวิธีที่อธิบายไปในหัวข้อ 3.1.1 และ 3.2.1 ตามลำดับ) โดยรายละเอียดการสังเคราะห์และการตรวจสอบสมบัติของบล็อกโคพอลิเมอร์ มีดังนี้

3.3.1 วิธีการสังเคราะห์ PLA-block-NR-block-PLA

ละลาย HTNR ในโทลูอีน ที่ความเข้มข้น 0.0025 โมลต่อลิตร ลงในขวดแก้ว 3 คอ ขนาด 100 มิลลิลิตร เติม pre-PLA ลงไปในขวด (อัตราส่วนระหว่าง HTNR:pre-PLA เท่ากับ 1:2) จัดตั้งอุปกรณ์การทำปฏิกิริยาในอ่างน้ำมัน (oil bath) เมื่ออุณหภูมิในอ่างน้ำมันเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส เติมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (0.5 %wt) ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ระบายตัวทำละลายโทลูอีนออกที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ในไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) และตกตะกอนด้วยเอทานอล นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ บล็อกโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะถูกเรียกชื่อตาม PLA prepolymer (ตารางที่ 3.1) ในการสังเคราะห์ คือ กรณีใช้ PLA1 จะเรียกบล็อกโคพอลิเมอร์ว่า PLA1-block-NR-block-PLA1 และกรณีใช้ PLA2 จะเรียกว่า PLA2-block-NR-block-PLA2

3.3.2 การตรวจสอบสมบัติของ PLA-block-NR-block-PLA

การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PLA-block-NR-block-PLA ที่สังเคราะห์ได้ใช้เครื่องเจลเพอมีเอเบิลโครมาโตกราฟี (GPC/Agilent series) และการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของบล็อกโคพอลิเมอร์ใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ และ FTIR เช่นเดียวกับที่กล่าวไปในหัวข้อ 3.1.2

3.4 การเตรียมและการตรวจสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR และ PLA/ PLA-block-NR-block-PLA

3.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR และ PLA/ PLA-block-NR-block-PLA

การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR เริ่มจากการเตรียม “HTNR masterbatch” ซึ่งมีอัตราส่วนผสมของพีแอลเอและ HTNR เท่ากับ 50 %wt/wt โดยละลายยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล (HTNR) ในคลอโรฟอร์ม (อัตราส่วนระหว่าง HTNR และคลอโรฟอร์ม เท่ากับ 1 กรัม ต่อ 10 มิลลิลิตร) เติมเม็ดพีแอลเอ (PLA 2002D บริษัท NatureWorks LLC, USA) ลงในสารละลาย HTNR กวนสารผสมด้วยเครื่องกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เทของผสมลงในถาดที่ความหนาประมาณ 3 เซนติเมตร ปล่อยให้สารละลายแห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ได้เป็นฟิล์ม HTNR master batch หลังจากนั้นตัดฟิล์ม HTNR master batch เป็นชิ้นเล็กๆ นำไปผสมกับพีแอลเอ (สัดส่วนการผสมแสดงไว้ในตารางที่ 3.2) โดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน (a Haake Rheomix, 3000p internal mixer) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรูผสมเท่ากับ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

ตารางที่ 3.2 ชนิดของพอลิเมอร์และอัตราส่วนที่ใช้สำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/HTNR

ชนิดของพอลิเมอร์	PLA (%wt)	HTNR (%wt)
neat PLA	100	0
PLA/HTNR(97/3)	97	3
PLA/HTNR(95/5)	95	5
PLA/HTNR(90/10)	90	10
PLA/HTNR(85/15)	85	15

การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA ทำในลักษณะเดียวกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR คือ เริ่มจากการเตรียม “PLA-block-NR-block-PLA masterbatch” โดยละลาย PLA-block-NR-block-PLA ในคลอโรฟอร์ม ที่อัตราส่วนบล็อกโคพอลิเมอร์ต่อคลอโรฟอร์ม เท่ากับ 1 กรัม ต่อ 10 มิลลิลิตร เติมเม็ดพีแอลเอ (PLA2002D NatureWorks LLC, USA) ลงไปในสารละลายเพื่อให้ได้อัตราส่วนระหว่างพีแอลเอและบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 50 %wt/wt กวนของผสมด้วยเครื่องกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เทของผสมลงในถาดที่ความหนาประมาณ 3 เซนติเมตร ปล่อยให้สารละลายแห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ได้เป็นฟิล์ม PLA-block-NR-block-

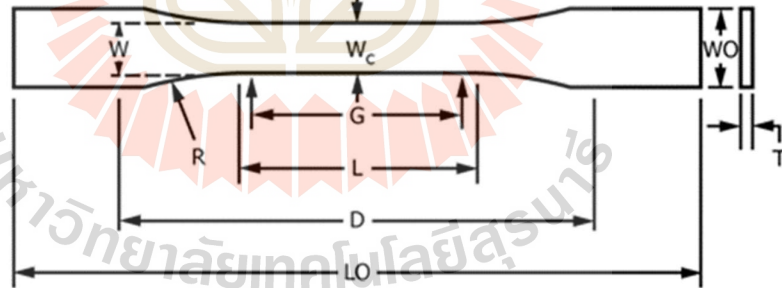
PLA masterbatch หลังจากนั้นตัดฟิล์ม master batch เป็นชิ้นเล็กๆ นำไปผสมกับพีแอลเอ (สัดส่วนการผสมใช้เท่ากับปริมาณการเติม HTNR ที่ให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด) โดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน (a Haake Rheomix, 3000p internal mixer) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรูผสมเท่ากับ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

3.4.2 การตรวจสอบสมบัติทางกล และทางสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

3.4.2.1 การทดสอบสมบัติทางกล

ชิ้นทดสอบสำหรับทดสอบสมบัติทางกลเตรียมโดยใช้เครื่องกดอัดขึ้นรูป (compression molding, LabTech, LP20-B) ที่อุณหภูมิ 170°C ความดัน 115 บาร์ เป็นเวลา 10 นาที นำชิ้นทดสอบที่ได้ไปทดสอบสมบัติการดึงและความทนต่อแรงกระแทก

สมบัติการดึง (tensile properties) ของพอลิเมอร์ผสม ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 638 โดยใช้เครื่องทดสอบการดึงยี่ห้อ INSTRON รุ่น 5565 ใช้ load cell ขนาด 5 กิโลนิวตัน อัตราเร็วการดึง (cross head speed) เท่ากับ 10 มิลลิเมตรต่อนาที และระยะเกจ (gauge length) เท่ากับ 7.62 ± 0.02 มิลลิเมตร จำนวนชิ้นทดสอบที่ใช้อย่างน้อย 5 ชิ้น รูปร่างของชิ้นทดสอบดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.3 และขนาดของชิ้นทดสอบแสดงไว้ในตารางที่ 3.3

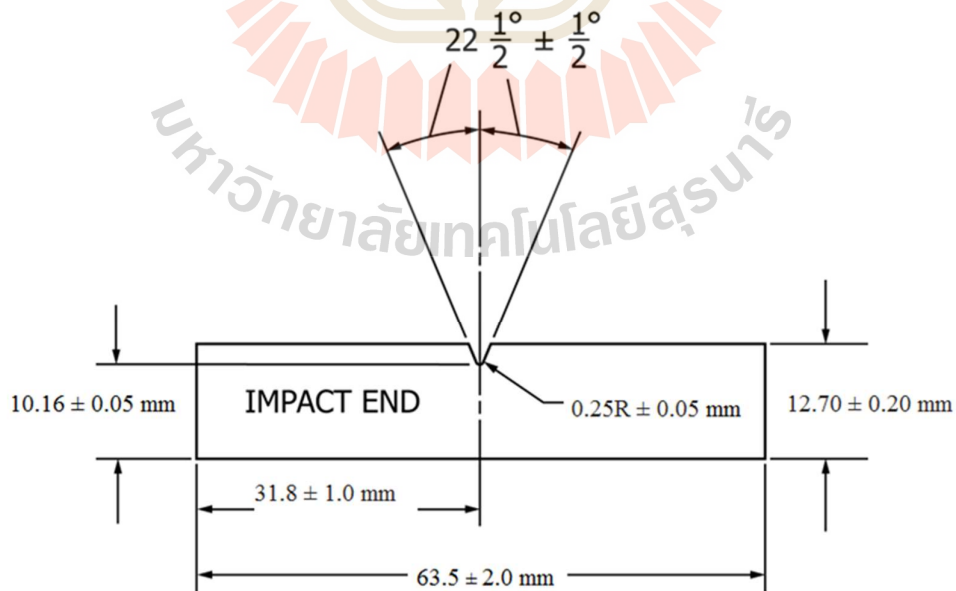


รูปที่ 3.3 รูปร่างของชิ้นทดสอบสมบัติการดึงตามมาตรฐาน ASTM D638 (Type V)

ตารางที่ 3.3 ขนาดของชิ้นทดสอบสมบัติการดึงตามมาตรฐาน ASTM D638 (Type V)

ส่วนต่างๆ ของชิ้นทดสอบตามที่ระบุไว้ในรูปที่ 3.1	ขนาด (mm)
W—ความกว้างของส่วนที่แคบของชิ้นทดสอบ	3.18 ± 0.03
L—ความยาวของส่วนที่แคบของชิ้นทดสอบ	9.53 ± 0.08
WO—ความกว้างของชิ้นทดสอบ	$9.53 + 3.18$
LO—ความยาวของชิ้นทดสอบ	63.5
G—ระยะเกจ	7.62 ± 0.02
D—ระยะห่างระหว่างหัวจับ (grips)	25.4 ± 5
R—รัศมีส่วนโค้งของชิ้นทดสอบ (Radius of fillet)	12.7 ± 0.08

การทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิเมอร์ผสม ทำตามมาตรฐาน ASTM D 256, method A โดยใช้เครื่องทดสอบ INSTRON CEAST 9050 Impact Pendulum พลังงานของหัวตีที่ใช้เท่ากับ 2.7 จูลล์ ชิ้นทดสอบที่ใช้มีความหนา 5 มิลลิเมตร ความยาว 63.5 ± 2.0 มิลลิเมตร และความกว้างเท่ากับ 12.7 ± 0.2 มิลลิเมตร ทำรอยบากลึก 4 มิลลิเมตร รูปที่ 3. แสดงถึงลักษณะของชิ้นตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ จำนวนชิ้นทดสอบที่ใช้เท่ากับ 10 ชิ้น และรายงานเป็นค่าเฉลี่ยของความทนต่อแรงกระแทกในหน่วยกิโลจูลล์ต่อตารางเมตร (kJ/m^2)



รูปที่ 3.4 รูปร่างและขนาดของชิ้นทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม

3.4.2.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา (morphology) ของพอลิเมอร์ผสม

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจากพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกและพื้นผิวชั้นทดสอบที่หักในไนโตรเจนเหลว (frozen fracture surface) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM, JEOL, model JSM6400) ที่กำลังเร่งอิเล็กตรอนเท่ากับ 10 กิโลโวลต์ เคลือบพื้นผิวด้วยฟิล์มทองบางๆ ก่อนนำไปทดสอบ



บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 สมบัติของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated liquid natural rubber, HTNR)

การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ในโครงการวิจัยนี้ เริ่มต้นจากการเตรียมยาง HTNR ตามวิธีของ Ravindran และคณะ (Ravindran et al., 1988) ซึ่งเป็นวิธีที่ทำได้ไม่ยากและได้ผลผลิต HTNR ปริมาณสูง ผลการเตรียม HTNR ได้เป็นของเหลวหนืดใสสีเหลืองเล็กน้อย (ดังรูปที่ 4.1) มีลักษณะเหนียวติดแท่งแก้ว ละลายได้ในคลอโรฟอร์ม ผลได้ (yield) ของ HTNR เท่ากับ 91.04 ± 3.92 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.1 ลักษณะและสีของยาง HTNR ที่ได้จากกระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation)

เมื่อนำยาง HTNR ไปตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างทางเคมี พบว่า ได้ผลดังต่อไปนี้

4.1.1 น้ำหนักโมเลกุลของยาง HTNR

การตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของ HTNR เทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้หืน (masticated NR) เป็นเวลา 30 นาที ด้วยเทคนิค GPC ได้ผลน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\bar{M}_w) และดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity index, PDI) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

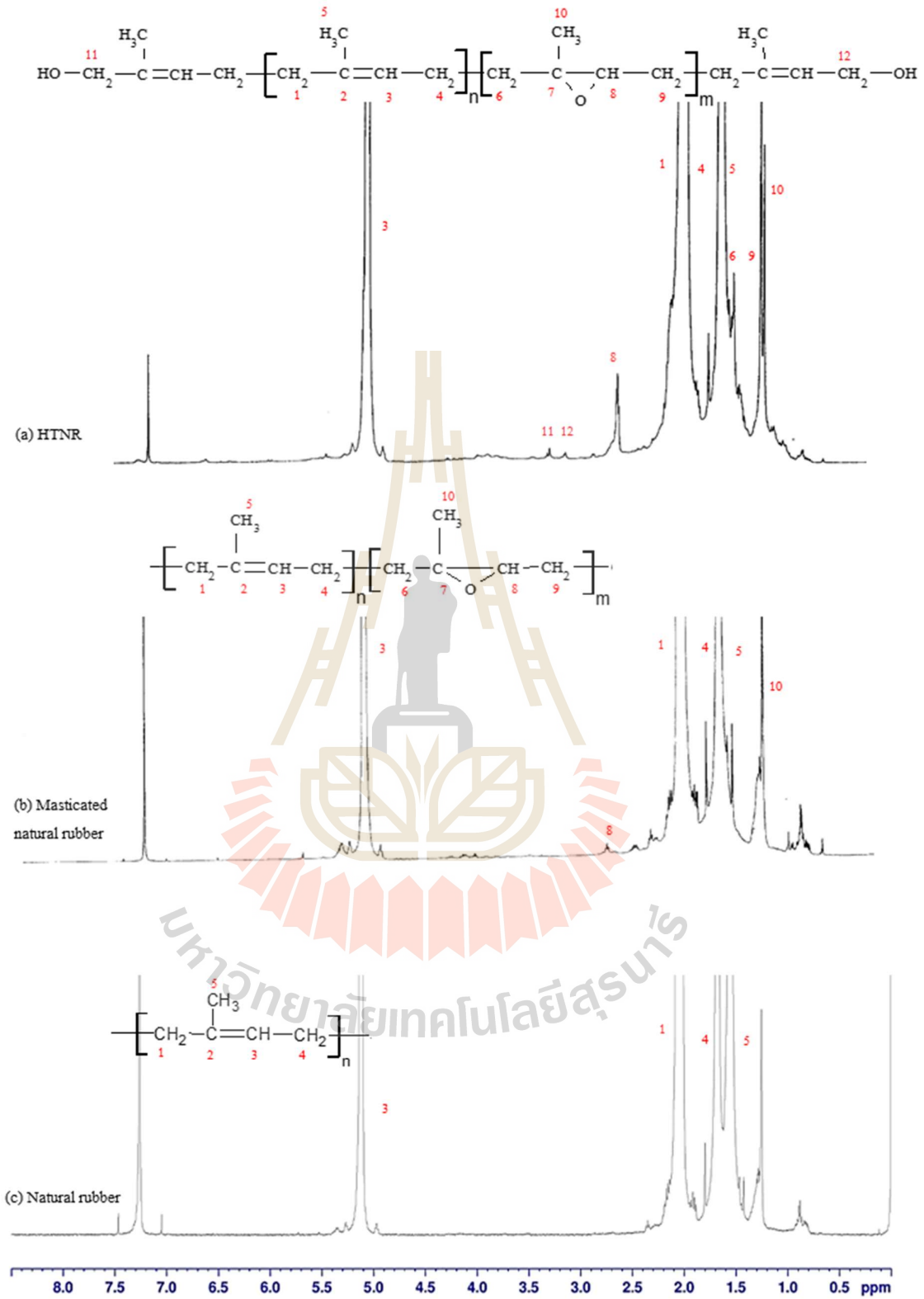
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) ของยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้ نرم (masticated NR) และ HTNR

ชนิดของยาง	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	PDI
masticated NR	202,982	477,028	2.35
HTNR	28,000	98,030	3.12

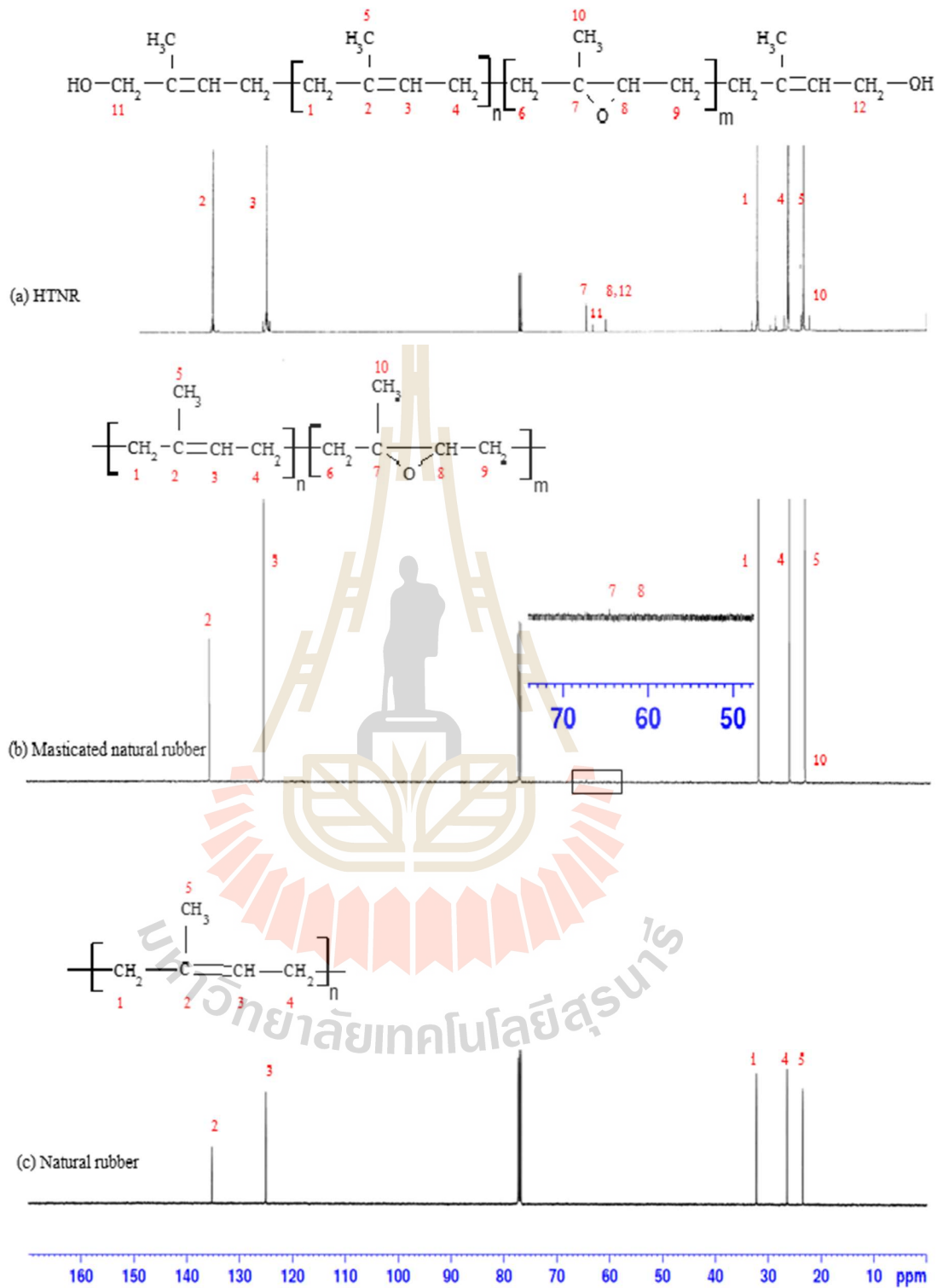
จากผลการทดลอง จะเห็นได้ว่า เมื่อนำยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้ نرم ไปเข้าสู่กระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักลดลงอย่างมาก ในขณะที่ดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น

4.1.2 โครงสร้างเคมีของยาง HTNR

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเคมีของ HTNR เทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้ نرمและยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ แสดงไว้ในรูปที่ 4.2-4.3 ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าโดยหลักๆ แล้ว HTNR มีโครงสร้างทางเคมีไม่ต่างจากยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้ نرم ตำแหน่ง chemical shift (ซึ่งระบุเป็นหมายเลข) ที่ปรากฏใน $^1\text{H-NMR}$ ได้แก่ ตำแหน่ง 5.12 ppm (H3) แสดงโปรตอนซึ่งติดอยู่กับคาร์บอนที่มีพันธะคู่ (unsaturated methine proton, =CH) ตำแหน่ง 2.04 ppm (H4) แสดงเมทิลีนโปรตอน (methylene protons, $-\text{CH}_2-$) และ ตำแหน่ง 1.68 ppm (H5) แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลโปรตอน (methyl proton, $-\text{CH}_3$) ตำแหน่งที่แสดงว่ามีหมู่ไฮดรอกซิลด้านปลายของโมเลกุลยาง HTNR คือ พีคที่ตำแหน่ง 3.2 ppm (H12) และ 3.4 ppm (H11) ซึ่งเป็นของโปรตอนของหมู่เมทิลีนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล (HO-CH_2-) นอกจากนี้ ยางที่ผ่านการบดให้ نرمและ HTNR ที่ได้ยังมีหมู่ฟีนอกไซด์ซึ่งปรากฏพีค ณ ตำแหน่งประมาณ 2.68 ppm (H8) [Rashkov et al., 1996] สำหรับผลการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของยาง HTNR เทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้ نرمด้วย $^{13}\text{C-NMR}$ (รูปที่ 4.3) พบว่า ทั้งยางที่ผ่านการบดให้ نرمและ HTNR มี chemical shift หลักๆ คล้ายกัน ได้แก่ พีค ณ ตำแหน่ง 23.6 ppm (C5) ของเมทิลคาร์บอน (methyl carbon, $-\text{CH}_3$) ตำแหน่ง 26 ppm (C4) และ 33 ppm (C1) ของเมทิลีนคาร์บอน (methylene carbon, $-\text{CH}_2-$) ตำแหน่ง 125 ppm (C3) ของมีเทนคาร์บอน (methine carbon, =CH-) และ ตำแหน่ง 135 ppm (C2) ของคาร์บอนที่มีพันธะคู่และติดกับหมู่เมทิล ($-\text{C}(\text{CH}_3)=$) นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 60 ppm (C8) และ 65 ppm (C7) ที่เป็นของคาร์บอนในหมู่ฟีนอกไซด์ พีคที่แสดงว่า HTNR มีหมู่ไฮดรอกซิลติดกับหมู่ $-\text{CH}_2-$ คือ ตำแหน่งประมาณ 60 ppm (C12) และ 62 ppm (C11) [Anuwat Saetung, 2009]

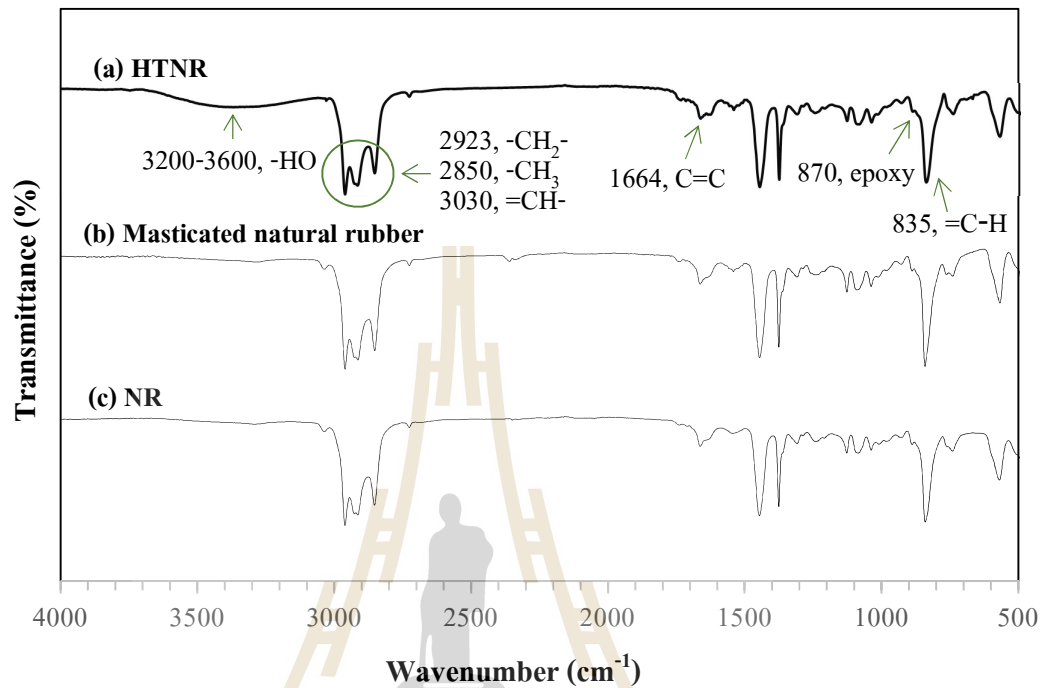


รูปที่ 4.2 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ (a) ยาง HTNR (b) ยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้ نرم และ (c) ยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L



รูปที่ 4.3 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ (a) ยาง HTNR (b) ยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้นิ่ม และ (c) ยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L

รูปที่ 4.4 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างของยาง HTNR โดยเทคนิค FTIR เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้หยาบและยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L

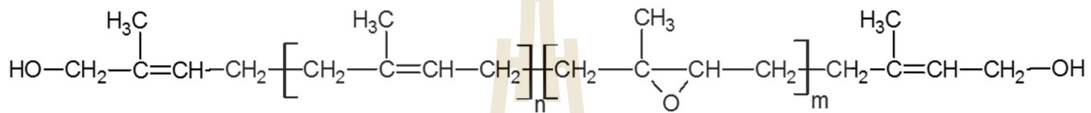


รูปที่ 4.4 FTIR สเปกตรัมของ (a) ยาง HTNR (b) ยางธรรมชาติที่ผ่านการบดให้หยาบ (masticated NR) และ (c) ยางธรรมชาติจากยางก้อน STR 5L (NR)

จากรูปที่ 4.4 จะเห็นลักษณะพิเศษเฉพาะของยางธรรมชาติปรากฏในยางทั้ง 3 ชนิด ดังนี้ พีคที่ตำแหน่ง 3030 cm^{-1} คือ asymmetric =CH stretch ตำแหน่ง 2965 cm^{-1} คือ asymmetric CH_3 stretch ตำแหน่ง 2923 cm^{-1} คือ asymmetric CH_2 stretch ตำแหน่ง 2850 cm^{-1} คือ symmetric CH_3 stretch ตำแหน่ง 1664 cm^{-1} คือ C=C stretch ตำแหน่ง 1450 และ 1378 cm^{-1} คือ deformation ของหมู่- CH_3 และ - CH_2 ตำแหน่ง 835 cm^{-1} คือ =C-H นอกจากนี้ HTNR ยังมีพีคของหมู่อีพอกไซด์ปรากฏเล็กน้อยตรงตำแหน่ง 870 cm^{-1} [Saramalee et al., 2014] สำหรับพีคที่ยืนยันการปรากฏของ HTNR คือ พีคของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่งประมาณ $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$

4.1.3 จำนวนหมู่ไฮดรอกซิลโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุลของ HTNR (Hydroxyl Functionality of HTNR)

การวิเคราะห์จำนวนหมู่ไฮดรอกซิลโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุลของ HTNR (functionality) ทำโดยการตรวจสอบจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl number) ของ HTNR ตามมาตรฐาน ASTM D4274-11 พบว่า hydroxyl number ของ HTNR มีค่าเท่ากับ 3.55 ± 0.42 เมื่อคิดเป็น functionality ของ HTNR มีค่าเป็น 1.77 ± 0.21 จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างเคมีและ functionality ของ HTNR แล้วโครงสร้างโมเลกุลของ HTNR จากการวิจัยในครั้งนี้คาดว่าเป็นไปตามรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 โครงสร้างโมเลกุลของ HTNR ที่ประเมินตามผลการตรวจสอบโครงสร้างเคมีด้วยเทคนิค NMR และ FTIR ร่วมกับการตรวจสอบ functionality

4.2 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Polylactic acid prepolymer, pre-PLA)

4.2.1 น้ำหนักโมเลกุลของ pre-PLA

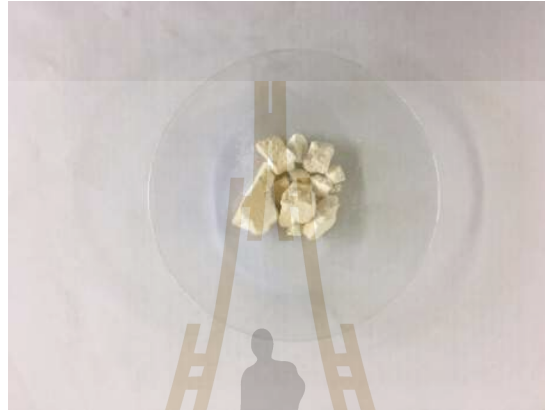
จากการใช้เทคนิค GPC วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity index, PDI) ของ pre-PLA ซึ่งเตรียมขึ้นโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น พบว่า ทั้งน้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของ pre-PLA เพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุล (MW) และดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของ pre-PLA ที่เตรียมขึ้นภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน 2 สภาวะ

pre-PLA	LA (ml)	1 st step		2 nd step		MW และ PI		
		Sn(Oct) ₂ (v/v%)	Reaction time (h)	Sn(Oct) ₂ (v/v%)	Reaction time (h)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PI
PLA1	50	0.2	24	-	-	3,090	4,388	1.42
PLA2	50	0.2	24	0.1	18	9,696	23,968	2.46

4.2.2 โครงสร้างเคมีของ pre-PLA

พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรือ pre-PLA เตรียมขึ้นโดยปฏิกิริยาควบแน่นกรดแลคติกที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ผลึกภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาว ดังรูปที่ 4.6 และผลได้ (yield) ของ pre-PLA ที่ได้จากการสังเคราะห์ เท่ากับ 62.83 ± 5.15 และ 66.78 ± 7.18 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ PLA1 และ PLA2 ตามลำดับ

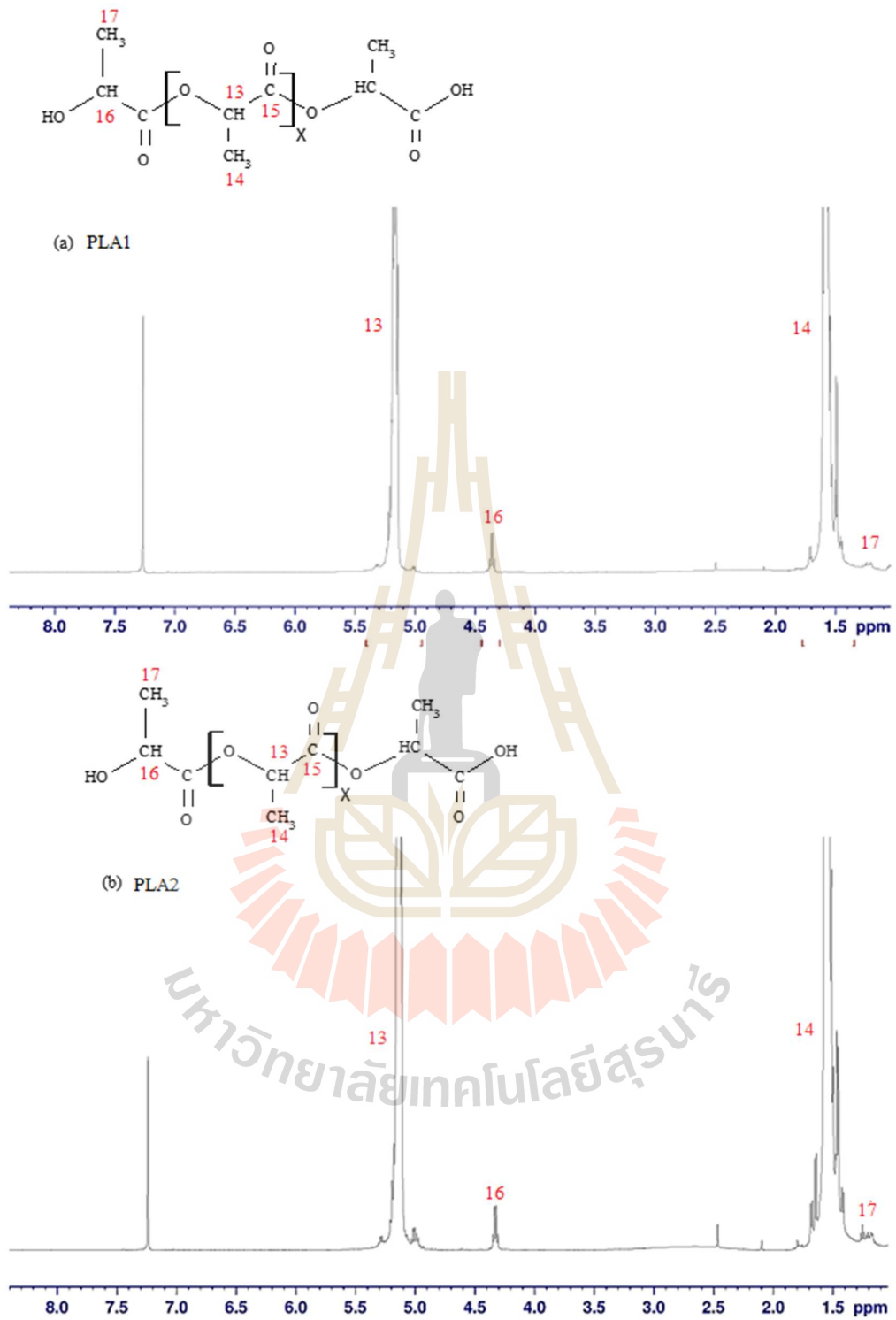


รูปที่ 4.6 ลักษณะของ pre-PLA ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น

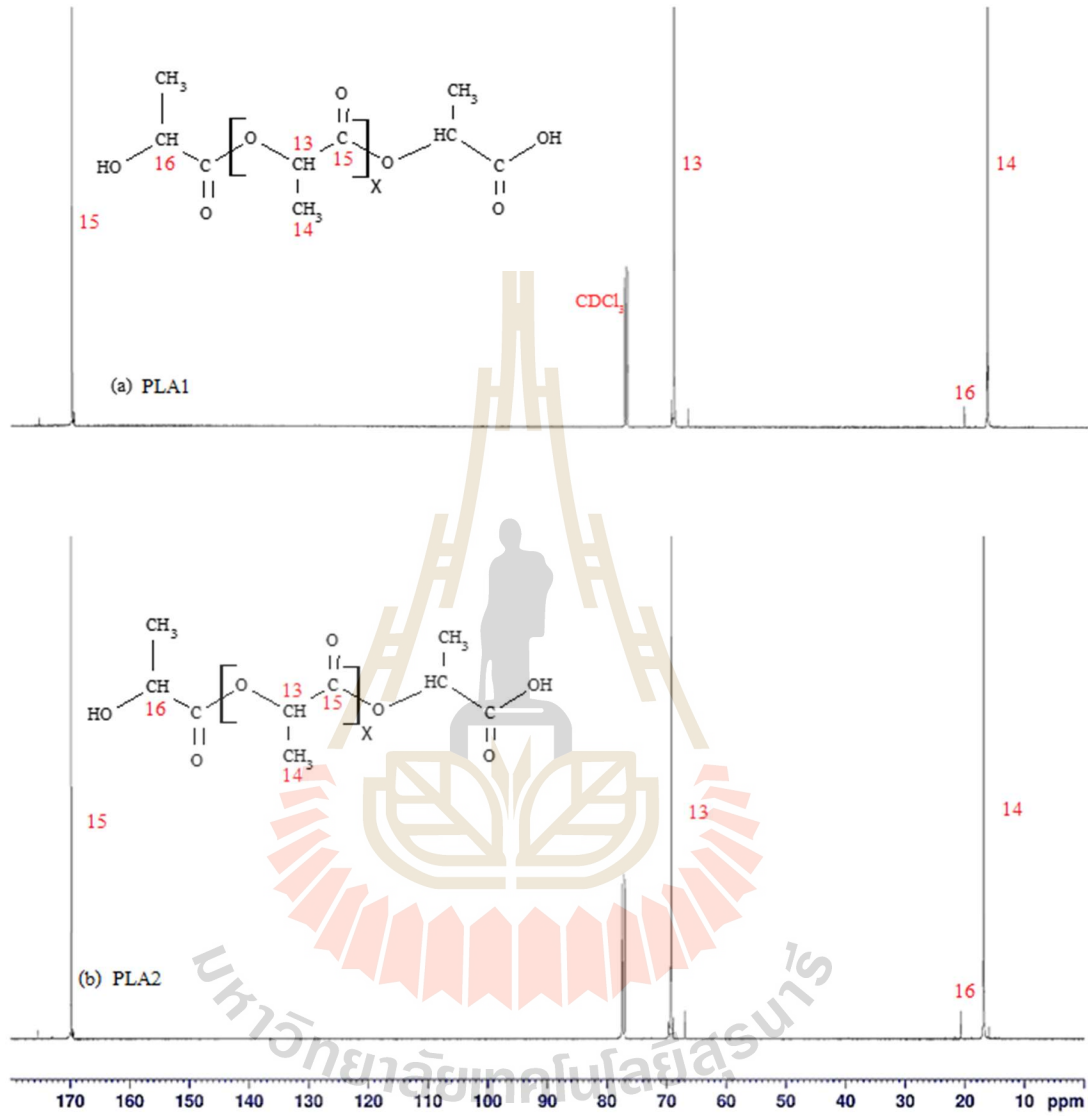
ผลการตรวจสอบโครงสร้างเคมีของ pre-PLA โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ และ FTIR แสดงดังรูปที่ 4.7-4.9

จากรูปที่ 4.7 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PLA1 และ PLA2 แสดงตำแหน่ง chemical shift หลัก ๆ ดังนี้ ตำแหน่ง 5.12 ppm (H13) แสดงโปรตอนของหมู่มีไทน์ (methine proton, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) ตำแหน่ง 1.54 ppm (H14) แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลโปรตอน (methyl proton, $-\text{CH}_3$) ตำแหน่ง 4.35 ppm (H16) คือตำแหน่งของมีไทน์โปรตอนซึ่งต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างเคมีของ pre-PLA ด้วย $^{13}\text{C-NMR}$ (รูปที่ 4.8) พบว่ามี chemical shift ปรากฏ ณ ตำแหน่ง 16.83 ppm (C14) ของเมทิลคาร์บอน (methyl carbon, $-\text{CH}_3$) ตำแหน่ง 69.20 ppm (C13) มีไทน์คาร์บอนที่ต่อกับหมู่คาร์บอนิล (methine carbon, $-\text{OCH}(\text{CO})-$) และ ตำแหน่ง 169.50 ppm (C15) ของคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล ($-\text{C}=\text{O}$) [Akashi, 2012]

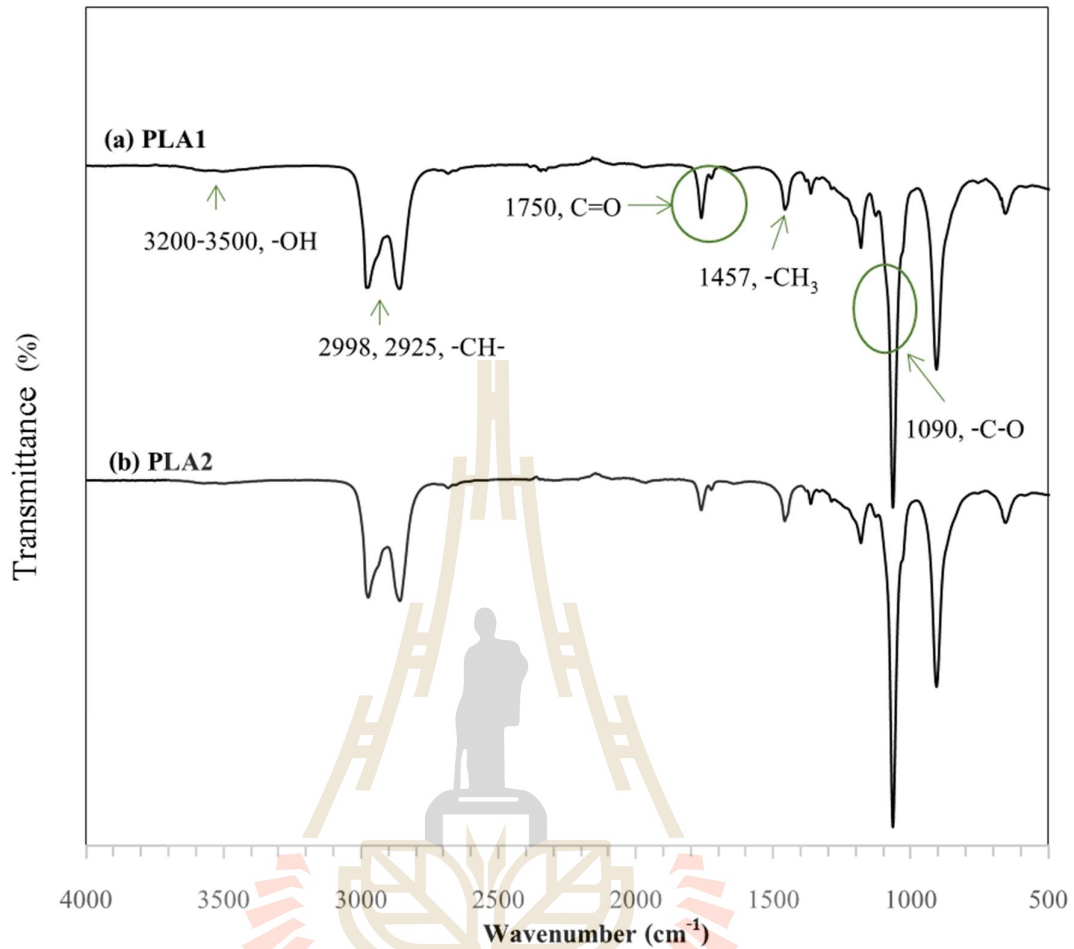
รูปที่ 4.9 แสดง FTIR สเปกตรัมของ pre-PLA ซึ่งมีรายละเอียดการปรากฏของพีค ณ เลขคลื่นต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ พีคของหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ปรากฏ ณ เลขคลื่นประมาณ $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ พีคของหมู่คาร์บอนิล ($-\text{C}=\text{O}$) ปรากฏที่ 1750 cm^{-1} พีคการ stretching ของหมู่ $-\text{CH}-$ ปรากฏ ณ 2998 cm^{-1} การ bending ของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) พบที่ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 1457 cm^{-1} และ การ stretching ของ $-\text{C}-\text{O}-$ อยู่ที่ตำแหน่ง 1090 cm^{-1}



รูปที่ 4.7 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของพอลิแลคติกแอซิด



รูปที่ 4.8 ¹³C-NMR สเปกตรัมของ pre-PLA (a) PLA1 และ (b) PLA2



รูปที่ 4.9 FTIR สเปกตรัมของของ pre-PLA (a) PLA1 และ (b) PLA2

4.3 สมบัติของบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพีแอลเอและยาง HTNR

4.3.1 น้ำหนักโมเลกุลของ PLA-block-NR-block-PLA

บล็อกโคพอลิเมอร์สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นภายใต้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) โดยเริ่มต้นจาก HTNR ($\bar{M}_n = 28,000$ กรัมต่อโมล) และ pre-PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน 2 ขนาด คือ PLA1 มี \bar{M}_n เท่ากับ 3,090 กรัมต่อโมล และ PLA2 มี \bar{M}_n เท่ากับ 9,696 กรัมต่อโมล อัตราส่วนโดยโมล (mole ratio) ของ HTNR:pre-PLA ที่ใช้เป็น 1:2 บล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะอ่อนนุ่มแต่ไม่เหนียว ละลายยาก และเมื่อนำบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 อัตราส่วนโดยโมล (mole ratio) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ น้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) ของบล็อกโคพอลิเมอร์

บล็อกโคพอลิเมอร์	อัตราส่วนโดยโมลสารตั้งต้น		\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	PDI	$\bar{M}_{n,cal}$ (g/mol)
	HTNR:PLA1	HTNR:PLA2				
PLA1-block-NR-block-PLA1	1:2	-	34,680	62,476	1.80	34,180
PLA2-block-NR-block-PLA2	-	1:2	48,487	116,097	2.40	47,392

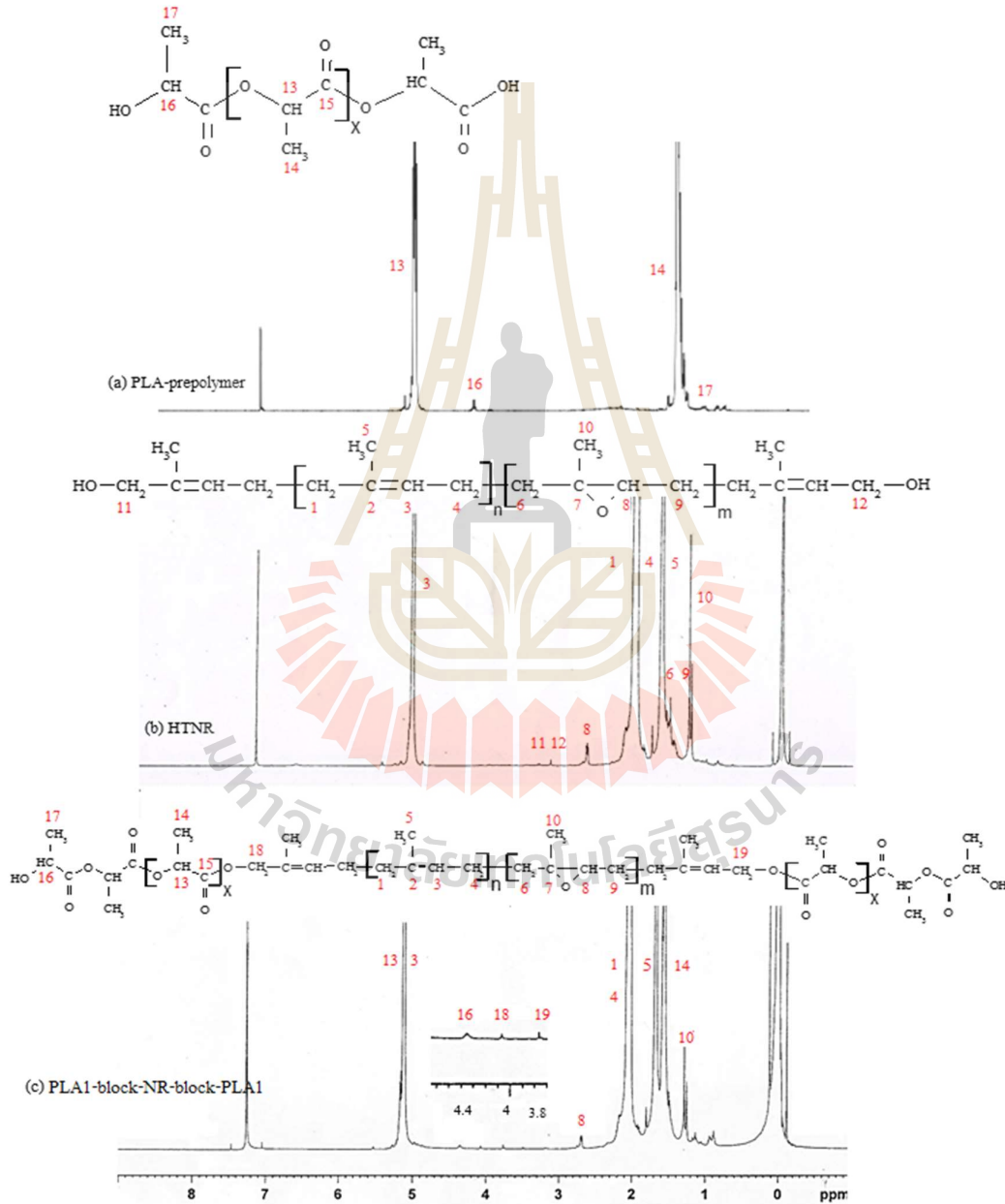
ผลการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุล แสดงให้เห็นว่า \bar{M}_n ของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสองชนิดสอดคล้องกับค่า $\bar{M}_{n,cal}$ ซึ่งได้จากการคำนวณ โดยนำ \bar{M}_n ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์รวมเข้าด้วยกันตามอัตราส่วนที่ใช้ แสดงให้เห็นว่า บล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้เป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ นอกจากนี้ ค่า PDI ยังมีค่าที่ค่อนข้างแคบ

4.3.2 โครงสร้างเคมีของบล็อกโคพอลิเมอร์

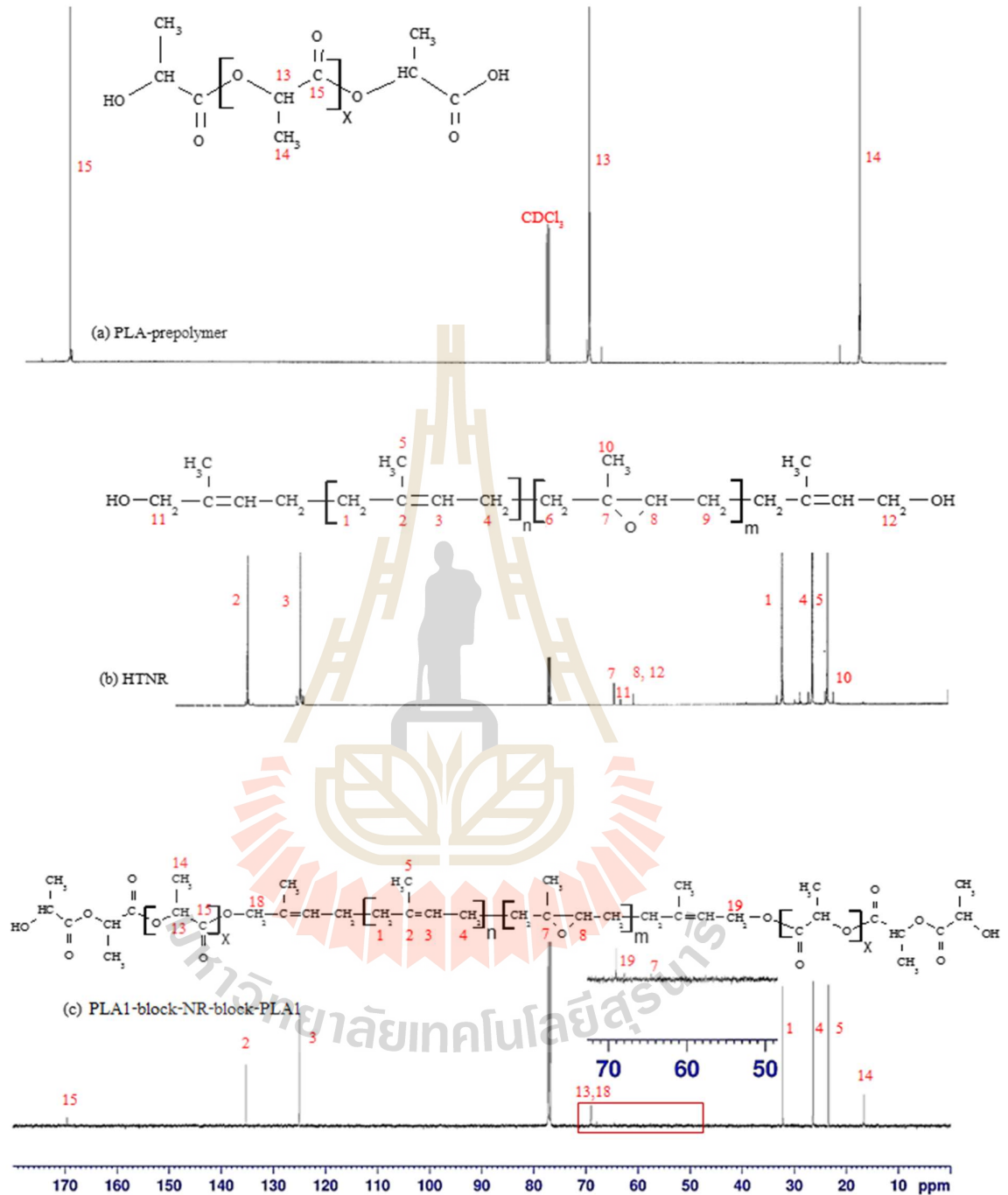
การตรวจสอบโครงสร้างเคมีของบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ และ FTIR โดยเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น HTNR และ pre-PLA ได้ผลดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.10-4.12

พีคที่ปรากฏบน $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัม ยืนยันการเกิดขึ้นของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ โดย chemical shift ที่สำคัญซึ่งปรากฏบน $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม มีดังนี้ ตำแหน่ง 2.04 ppm (H4) แสดงเมทิลีนโปรตอน (methylene protons, $-\text{CH}_2-$) และ ตำแหน่ง 1.68 ppm (H5) แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลโปรตอน (methyl proton, $-\text{CH}_3$) ของ HTNR โปรตอนของหมู่มีไทน์ (methine proton, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) ใน pre-PLA ปรากฏ ณ ตำแหน่ง 1.54 ppm (H14) แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลโปรตอน (methyl proton, $-\text{CH}_3$) ตำแหน่ง 4.35 ppm (H16) คือ ตำแหน่งของมีไทน์ โปรตอนซึ่งต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล พีคที่แสดงว่ามีหมู่ไฮดรอกซิลด้านปลายของโมเลกุลของ HTNR ณ ตำแหน่ง 3.2 และ 3.4 ppm ของโปรตอนของหมู่เมทิลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล ($\text{HO}-\text{CH}_2-$) ไม่ปรากฏ ซึ่งเป็นไปตามคาด เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลเกิดปฏิกิริยาควบแน่นกับหมู่คาร์บอกซิลิกของ pre-PLA และเกิดเป็นพันธะเอสเทอร์ในไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ ซึ่งมี chemical shift ของเมทิลีนโปรตอนที่ติดกับหมู่เอสเทอร์ปรากฏ ณ ตำแหน่งประมาณ 4.10 ppm (H18) (chumeka et al., 2015) และ 3.80 ppm (H19) ส่วนตำแหน่งของ chemical shift ที่ปรากฏบน $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัม ประกอบด้วยตำแหน่งที่แสดงถึงบล็อกของ pre-PLA ได้แก่ chemical shift ณ ตำแหน่ง 16.83 ppm (C14) ของเมทิลคาร์บอน (methyl carbon, $-\text{CH}_3$) และ ตำแหน่ง 169.50 ppm (C15) ของคาร์บอนิลคาร์บอน ($-\text{C}=\text{O}$) สำหรับ chemical shift ที่เป็นลักษณะเฉพาะของ HTNR ปรากฏ ณ ตำแหน่ง

125 ppm (C3) ของมีไพนคาร์บอน (methine carbon, =CH-) และ ตำแหน่ง 135 ppm (C2) ของคาร์บอนที่มีพันธะคู่และต่อกับหมู่เมทิล (-C(CH₃)=) ส่วน chemical shift ที่บอกถึงการเกิดพันธะเอสเทอร์ต่อระหว่าง pre-PLA และ HTNR อยู่ที่ตำแหน่ง 69.20 ppm (C18) และ 68 ppm (C19) พีคที่แสดงว่ามีหมู่ไฮดรอกซิล (C11 และ C12) ไม่ปรากฏเช่นเดียวกับ ¹H-NMR ยืนยันว่า หมู่ไฮดรอกซิลเกิดปฏิกิริยาควบแน่นกับหมู่คาร์บอกซิลิกของ pre-PLA และเกิดเป็นพันธะเอสเทอร์ในไตรบล็อกโคพอลิเมอร์



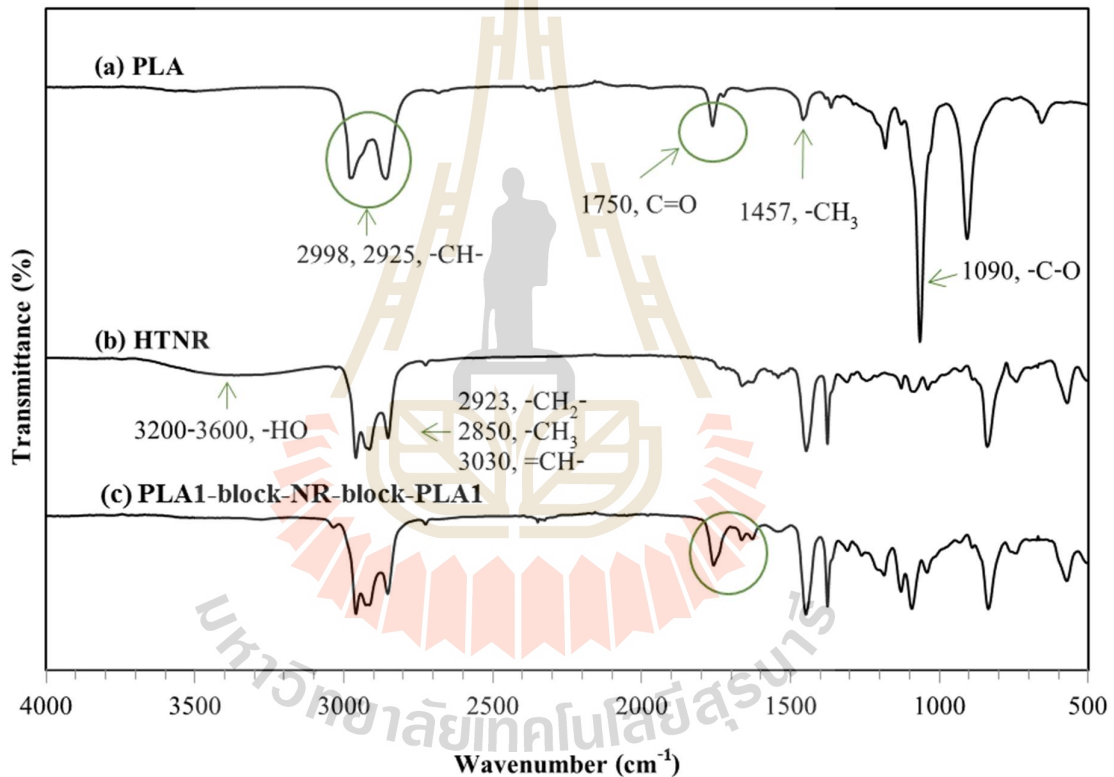
รูปที่ 4.10 ¹H-NMR สเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์เทียบกับ HTNR และ pre-PLA



รูปที่ 4.11 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์เทียบกับ HTNR และ pre-PLA

จากรูปที่ 4.12 FTIR สเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์เทียบกับสารตั้งต้น HTNR และ pre-PLA แสดงให้เห็นว่า พิกที่ปรากฏในสเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์ประกอบไปด้วยส่วนที่เป็น

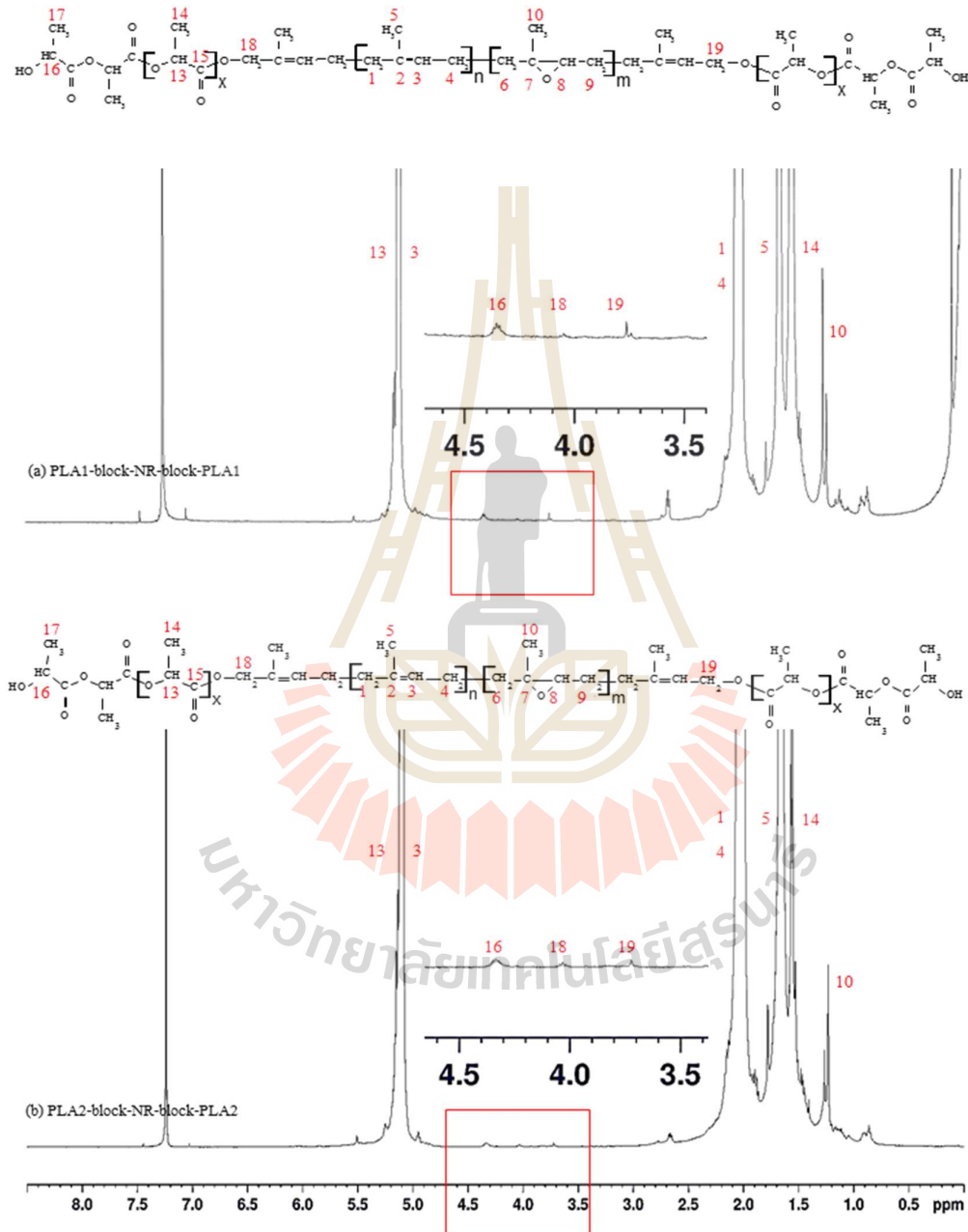
องค์ประกอบของ pre-PLA คือ พีคของหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) ปรากฏที่ 1750 cm^{-1} พีคการ stretching ของหมู่ $-\text{CH}-$ ปรากฏ ณ 2998 cm^{-1} การ bending ของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) พบที่เลขคลื่นเท่ากับ 1457 cm^{-1} และการ stretching ของ $-\text{C}-\text{O}-$ อยู่ที่ตำแหน่ง 1090 cm^{-1} และส่วนที่เป็นองค์ประกอบของ HTNR คือ ตำแหน่ง 3030 cm^{-1} คือ asymmetric $=\text{CH}$ stretch ตำแหน่ง 2965 cm^{-1} คือ asymmetric CH_3 stretch ตำแหน่ง 2923 cm^{-1} คือ asymmetric CH_2 stretch ตำแหน่ง 2850 cm^{-1} คือ symmetric CH_3 stretch ตำแหน่ง 1664 cm^{-1} คือ $\text{C}=\text{C}$ stretch พีคที่แสดงหมู่ไฮดรอกซิลของ HTNR นั้นไม่สามารถสังเกตเห็นได้ในสเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์ ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาควมแน่นกับหมู่คาร์บอกซิลิกของ pre-PLA และเกิดเป็นพันธะเอสเทอร์ในไตรบล็อกโคพอลิเมอร์



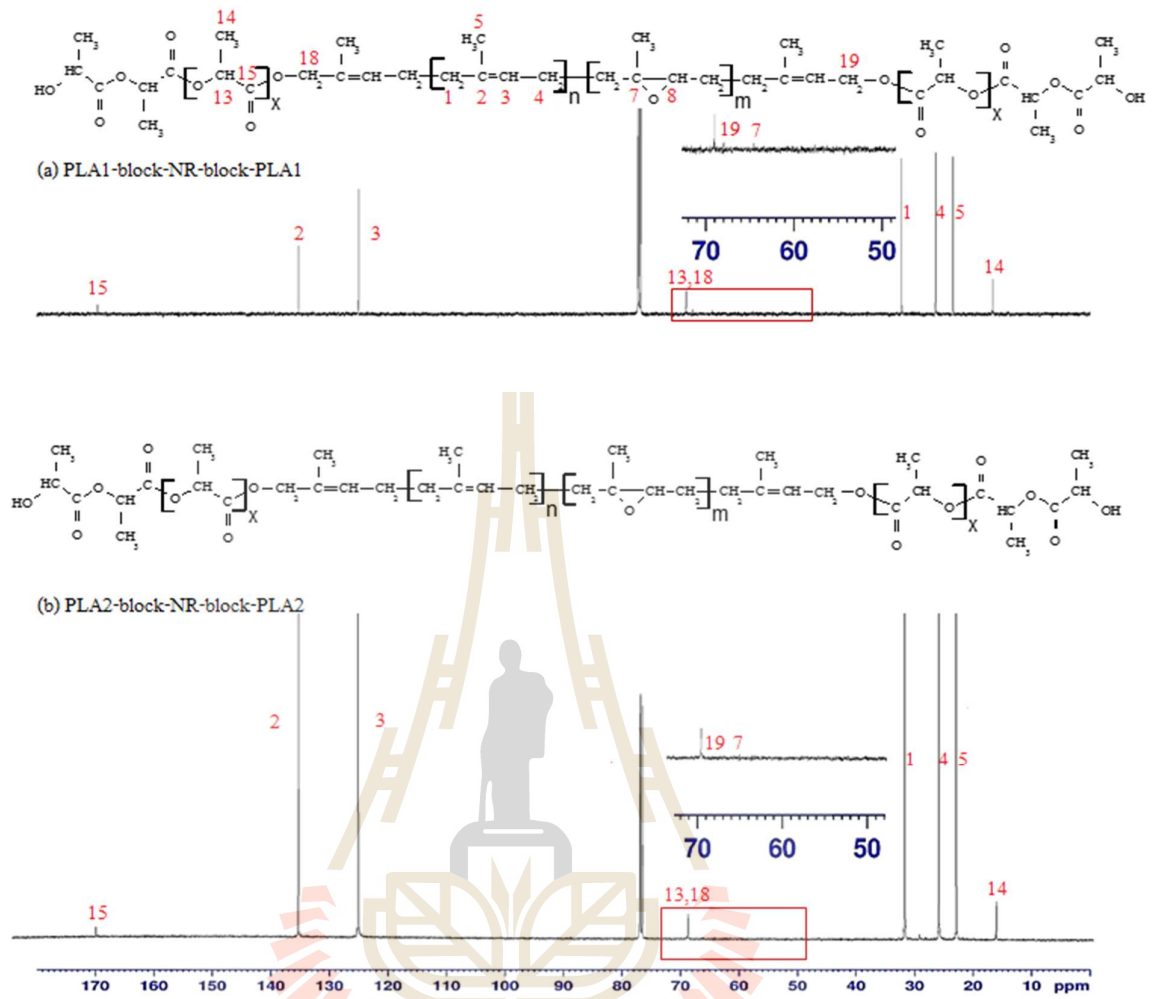
รูปที่ 4.12 FTIR สเปกตรัมของบล็อกโคพอลิเมอร์เทียบกับสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ HTNR และ pre-PLA

รูปที่ 4.13-4.14 แสดง $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมเปรียบเทียบบล็อกโคพอลิเมอร์ 2 ชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นในงานวิจัยนี้ ได้แก่ PLA1-block-NR-block-PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 จากรูปจะเห็นว่า บล็อกโคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดแสดงสัญญาณ chemical shift เหมือน ๆ กัน สิ่งนี้

แตกต่าง คือ สัญญาณที่ปรากฏของ PLA2-block-NR-block-PLA2 บางตำแหน่งใน $^{13}\text{C-NMR}$ จะไม่ชัดเจนเท่ากรณีของ PLA1-block-NR-block-PLA1 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก น้ำหนักโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีค่าสูงกว่า PLA1-block-NR-block-PLA1 (ดูตารางที่ 4.3)

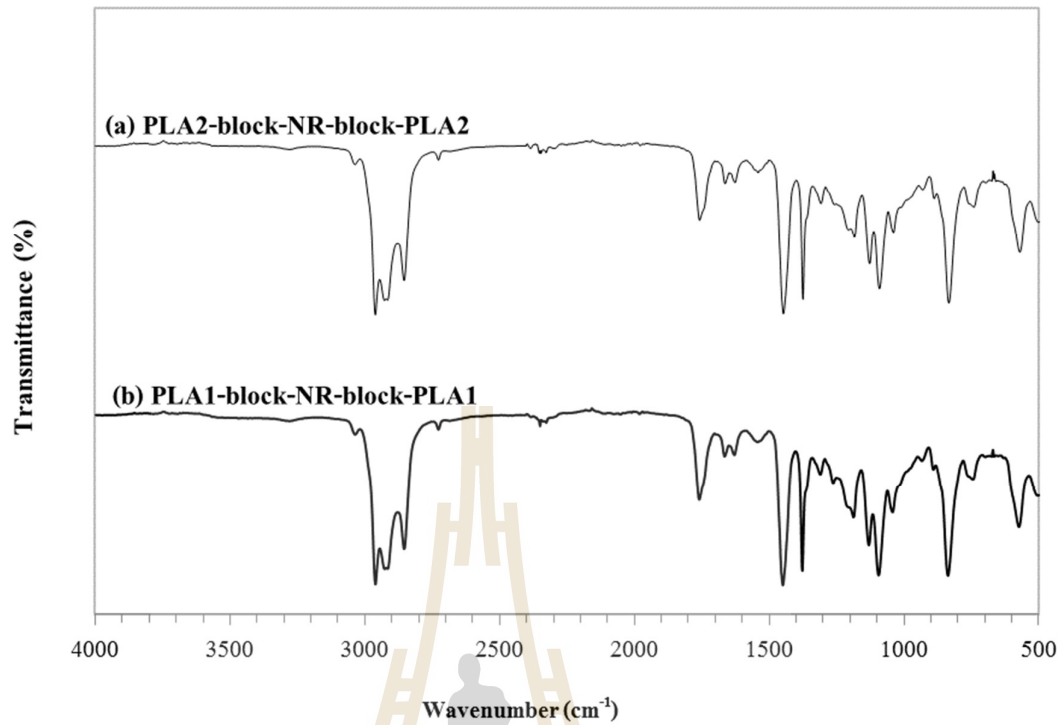


รูปที่ 4.13 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (a) PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (b) PLA2-block-NR-block-PLA2



รูปที่ 4.14 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (a) PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (b) PLA2-block-NR-block-PLA2

สเปกตรัมที่ได้จากการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นว่า ทั้ง PLA1-block-NR-block-PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีลักษณะที่คล้ายกันดังรูปที่ 4.15 โดยปรากฏส่วนที่เป็นพีคของ PLA และ HTNR ซึ่งอธิบายไปก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.15 FTIR สเปกตรัมของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (a) PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (b) PLA2-block-NR-block-PLA2

4.4 สมบัติทางกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและ HTNR

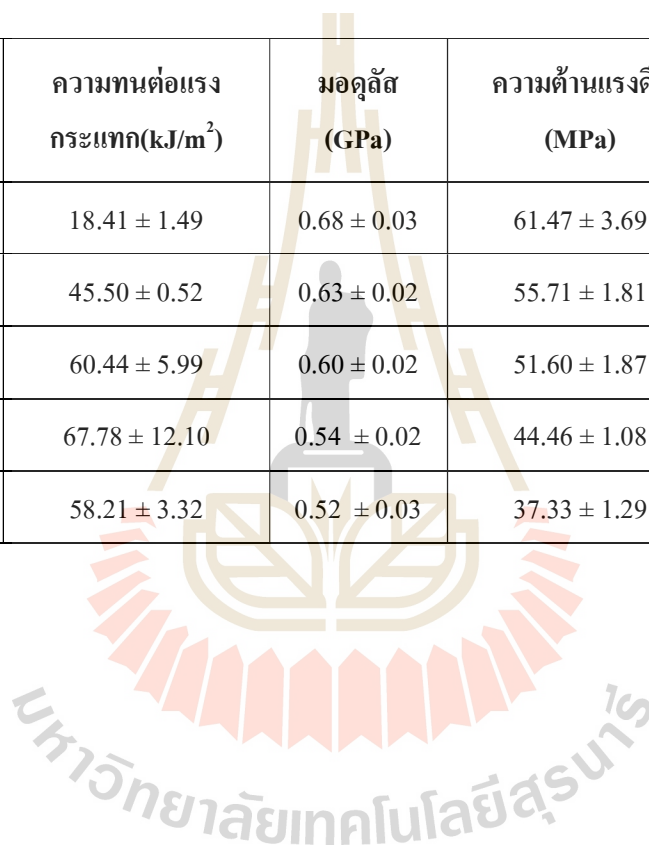
4.4.1 สมบัติการดึง (tensile properties) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและ HTNR เตรียมขึ้น โดย ผสม HTNR ที่ปริมาณ 3, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%wt) ด้วยเครื่องบดผสมภายใน และขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบโดยใช้เครื่องกดอัดขึ้นรูป (compression molding) เมื่อนำไปทดสอบสมบัติการดึงได้ผลการทดสอบดังสรุปไว้ในตารางที่

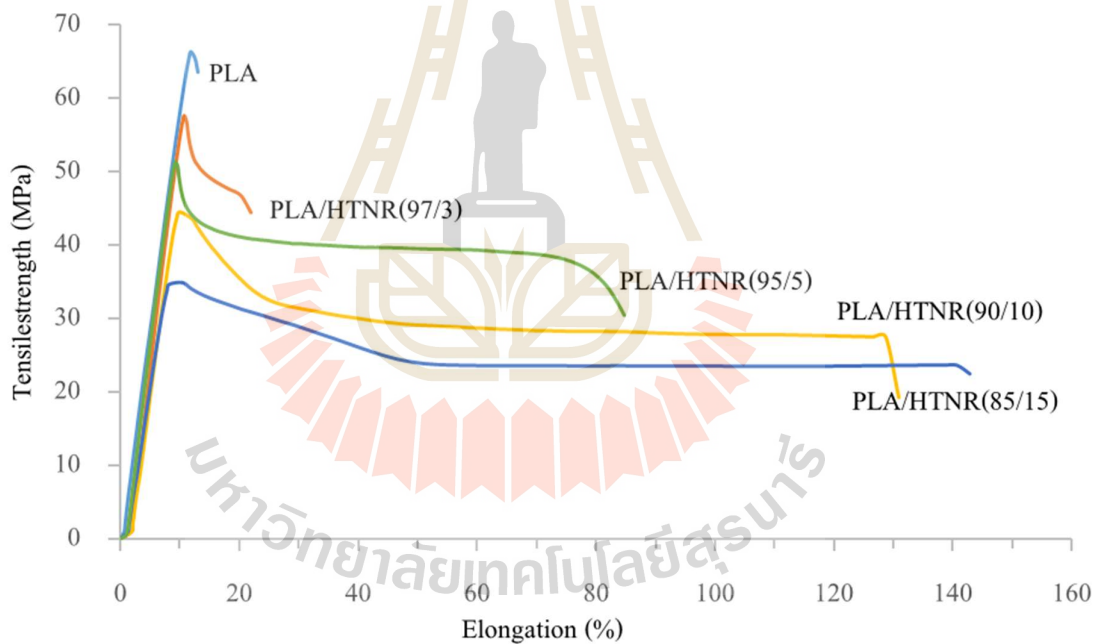
4.4

ตารางที่ 4.4 สมบัติทางกลของ Neat PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR

ชนิดของพอลิเมอร์	ปริมาณของยาง HTNR (phr)	ความทนต่อแรงกระแทก(kJ/m ²)	มอดูลัส (GPa)	ความต้านแรงดึง (MPa)	เปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาด (%)
Neat PLA	0	18.41 ± 1.49	0.68 ± 0.03	61.47 ± 3.69	12.91 ± 1.00
PLA/HTNR(97/3)	3	45.50 ± 0.52	0.63 ± 0.02	55.71 ± 1.81	19.28 ± 3.46
PLA/HTNR(95/5)	5	60.44 ± 5.99	0.60 ± 0.02	51.60 ± 1.87	84.05 ± 3.14
PLA/HTNR(90/10)	10	67.78 ± 12.10	0.54 ± 0.02	44.46 ± 1.08	127.23 ± 6.00
PLA/HTNR(85/15)	15	58.21 ± 3.32	0.52 ± 0.03	37.33 ± 1.29	140.29 ± 9.77



ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress)-ความเครียด (strain) ของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสมของพีแอลเอเป็นดังรูปที่ 4.16 ซึ่งจะเห็นได้ว่า พีแอลเอแสดงการแตกหักแบบเปราะมีเปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาด (% elongation at break) ต่ำ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและยาง HTNR มีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาดสูงขึ้นตามปริมาณของยาง HTNR ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมมีพฤติกรรมแบบเหนียว (ductile) พีแอลเอมีค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) และค่ามอดูลัสเท่ากับ 61.47 MPa และ 0.68 GPa ตามลำดับ ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาด เพียง 12.91% ค่าความต้านแรงดึงและค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ HTNR ซึ่งเป็นไปตามคาดเนื่องจากสมบัติอ่อนนุ่มของ HTNR ส่วนเปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นโดยเพิ่มเป็น 127.23% เมื่อปริมาณของ HTNR ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 10 wt% และเมื่อปริมาณ HTNR เพิ่มเป็น 15 wt% เปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นเป็น 140.29% ซึ่งเป็นการเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 11 เท่าของเปอร์เซ็นต์การดึงยืดของพีแอลเอ



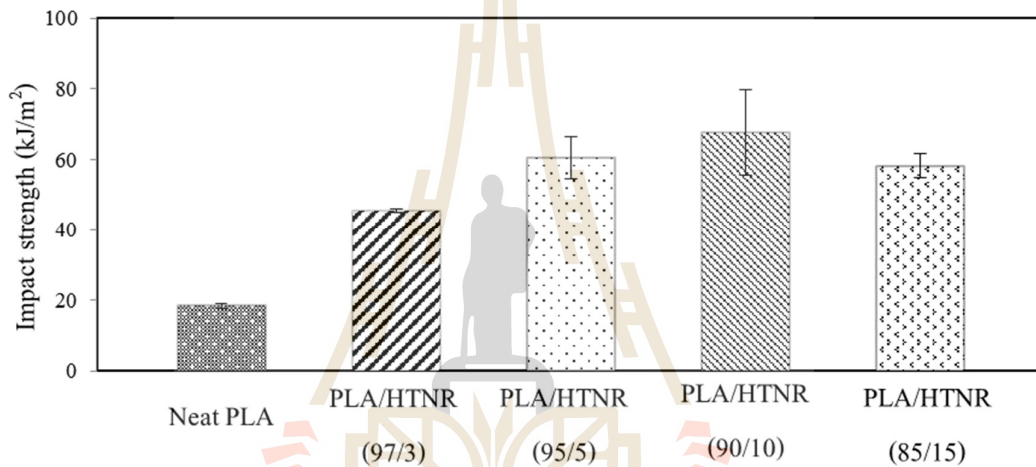
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและ HTNR ที่ปริมาณ HTNR ต่างๆ กัน

4.4.2 ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR

รูปที่ 4.17 แสดงกราฟเปรียบเทียบความทนต่อแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับ HTNR โดยปริมาณของ HTNR ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 3 ถึง 15 wt% จากกราฟจะเห็นได้ว่า ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่ทุกอัตราส่วนสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทก

ของพีแอลเอ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก HTNR เฟสที่อยู่ในพีแอลเอเมทริกซ์ช่วยในการดูดซับและกระจายพลังงาน

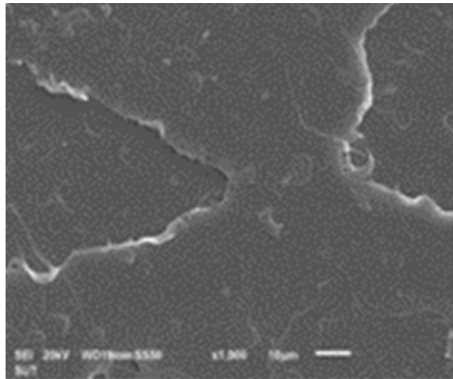
ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามปริมาณ HTNR ยกเว้นที่ปริมาณ HTNR เท่ากับ 15 wt% โดยค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุดเท่ากับ 67.78 kJ/m^2 สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ HTNR เท่ากับ 10 wt% ซึ่งสูงขึ้นเป็น 3.7 เท่า เมื่อเทียบกับค่าความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอ อย่างไรก็ตาม ที่ปริมาณ HTNR เท่ากับ 15 wt% ค่าความทนต่อแรงกระแทกลดลงต่ำกว่าที่ 10 wt% อาจเป็นผลมาจากการรวมตัว (coalescence) ของอนุภาคยาง HTNR ทำให้อนุภาคยางในพีแอลเอมีขนาดใหญ่เกินกว่าที่จะทำหน้าที่ได้ดี ผลที่ได้สอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่วัดได้และสรุปไว้ในตารางที่ 4.5



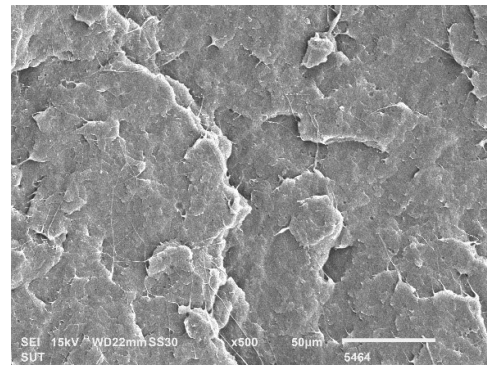
รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/HTNR

4.4.3 สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR

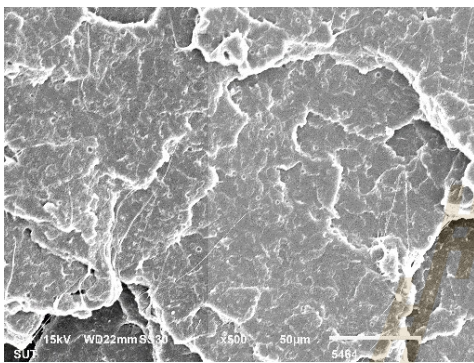
เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกลของพีแอลเอที่ถูกปรับปรุงด้วยยาง HTNR กับสันฐานวิทยา โดยเฉพาะความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของยางกับค่าความทนต่อแรงกระแทกผิวหน้าแตกหักของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสมถูกวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะทางสันฐานวิทยาของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากเทคนิค SEM ซึ่งเก็บภาพจากพื้นผิวแตกหักอันเนื่องมาจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกดังแสดงในรูปที่ 4.18 จากผลการวิเคราะห์ รูปที่ 4.18 (a) พื้นผิวที่แตกหักของพีแอลเอจะมีลักษณะราบเรียบซึ่งเป็นลักษณะของพอลิเมอร์ที่แสดงพฤติกรรมแบบเปราะ รูปที่ 4.18 (b)-(e) สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม มีการปรากฏของเฟสสองเฟส คือ เฟสของพีแอลเอและเฟสของอนุภาคยาง HTNR เมื่อพิจารณารายละเอียดของพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมจะเห็นได้ว่า มีความขรุขระและมีลักษณะของเส้นใยเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง HTNR ที่เพิ่มขึ้น



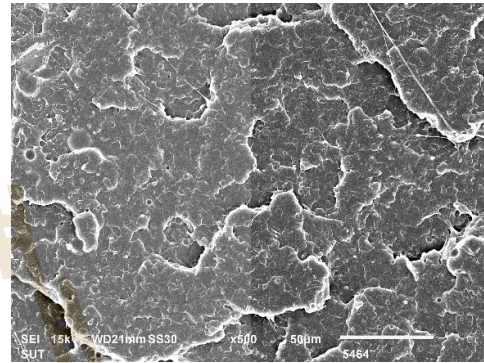
(a) Neat PLA



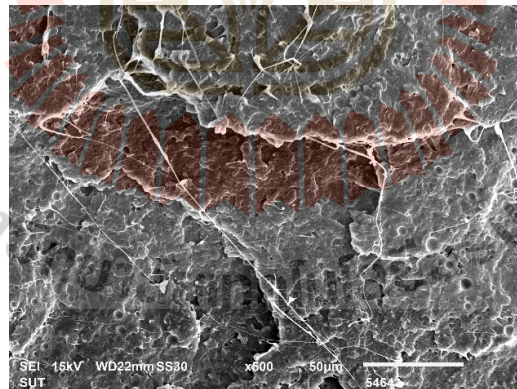
(b) PLA/HTNR(97/3)



(c) PLA/HTNR (95/5)



(d) PLA/HTNR (90/10)

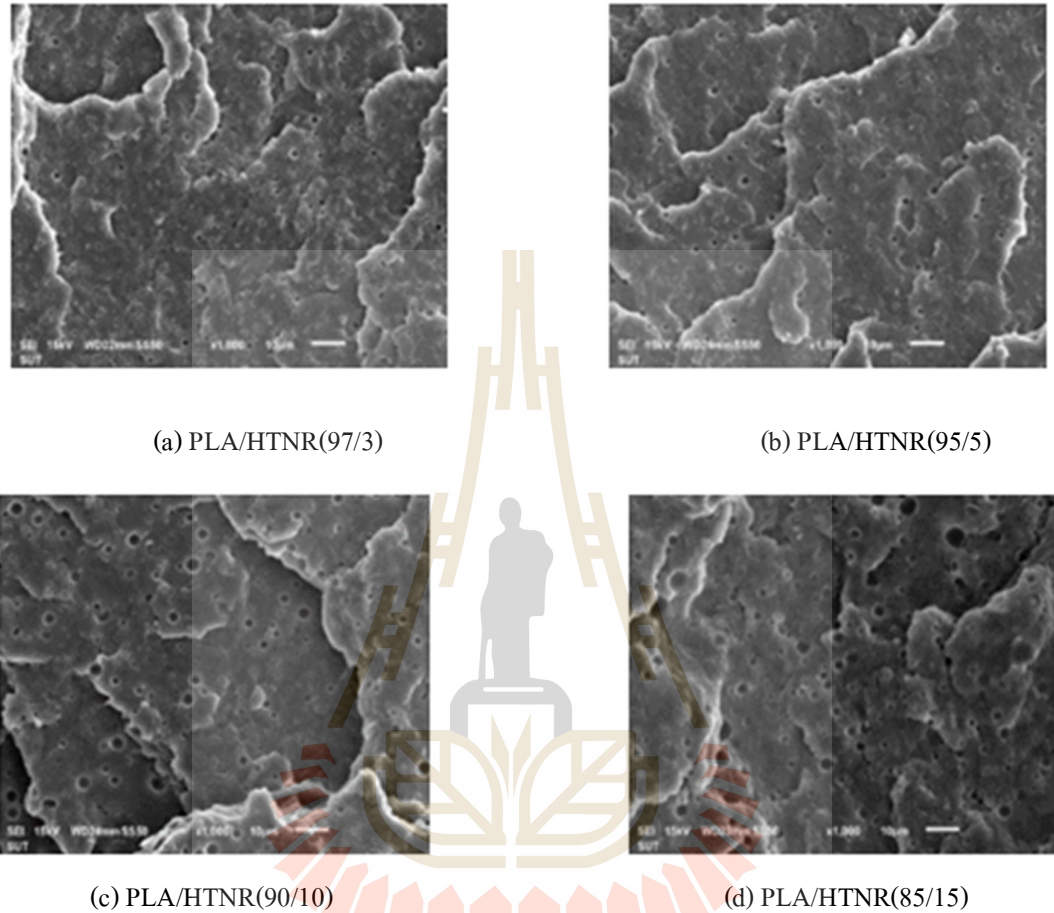


(e) PLA/HTNR (85/15)

รูปที่ 4.18 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสม (กำลังขยาย 500 เท่า)

เพื่อศึกษาผลของขนาดอนุภาคยางที่มีต่อค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม พื้นผิวแตกหักที่ได้จากการหักในไนโตรเจนเหลว (freeze-fractured surfaces) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง

พีแอลเอและยาง HTNR ถูกนำไปศึกษาและตรวจสอบขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค SEM ตัวแทนภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิค SEM ที่ใช้สำหรับการวัดขนาดอนุภาคแสดงไว้ในรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวที่แตกหักจากการหักในไนโตรเจนเหลวของพีแอลเอและพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR (กำลังขยาย 1000 เท่า)

การตรวจสอบขนาดของอนุภาคยาง HTNR ในพอลิเมอร์ผสมทำโดยวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคด้วยโปรแกรมการวัดขนาดใน SEM จำนวน 200 อนุภาค และนำไปคำนวณเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยโดยจำนวน (number average partials diameter, d_n) [Wu et al., 2010] และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, SD) ตามสมการ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ โดย d_i คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค และ n_i คือ จำนวนอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางนั้น ๆ เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย เส้นผ่านศูนย์กลางสูงสุดและต่ำสุดที่วัดได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.5

$$d_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (4.1)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_i n_i (d_i - d_n)^2}{N}} \quad (4.2)$$

ภาพถ่าย SEM แสดงให้เห็นว่า อนุภาคยาง HTNR ในพีแอลเอเมทริกซ์มีการกระจายตัวที่ดี และจากการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค พบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณยาง HTNR โดยเพิ่มจาก 0.82 ไมโครเมตรเป็น 1.33 ไมโครเมตร เมื่อปริมาณ HTNR เพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 15 %wt นอกจากนี้ยังพบว่า ที่ทุกอัตราส่วนการผสม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยาง HTNR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR มีขนาดเล็กกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยาง NR ที่ไม่ผ่านการตัดแปรใด ๆ ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR ซึ่งรายงานโดย Somdee [Somdee, 2010]. ผลที่ได้นี้อาจเนื่องมาจาก HTNR มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่ายาง NR ที่ไม่ผ่านการตัดแปรใด ๆ น้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลงส่งผลให้ความหนืดลดลงและขนาดอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมลดตามไปด้วย ซึ่งผลเช่นเดียวกันนี้พบโดย Jaratrotkamjorn และคณะ [Jaratrotkamjorn et al., 2010] นอกจากนี้การปรากฏของหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลยาง HTNR อาจมีผลให้สภาพเข้ากันได้ระหว่างพีแอลเอกับ HTNR ดีกว่าสภาพเข้ากันได้ระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรใด ๆ

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยาง HTNR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) ซึ่งแสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด มีค่าเป็น 0.92 ไมโครเมตร อนุภาคยางขนาดดังกล่าวนี้อาจเป็นขนาดที่มีความสมดุลระหว่างการยึดติดกับเมทริกซ์และการเปลี่ยนแปลงรูปร่างขณะรับแรงจึงทำให้สามารถรับแรงกระแทกได้ดีที่สุด

ตารางที่ 4.5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคยาง HTNR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR

Samples	Average particle diameter, d_n (μm)	Minimum particle diameter (μm)	Maximum particle diameter (μm)
PLA/HTNR(97/3)	0.82 ± 0.33	0.2	1.58
PLA/HTNR(95/5)	0.87 ± 0.48	0.3	2.80
PLA/HTNR(90/10)	0.92 ± 0.71	0.2	3.40
PLA/HTNR(85/15)	1.33 ± 0.65	0.3	3.40

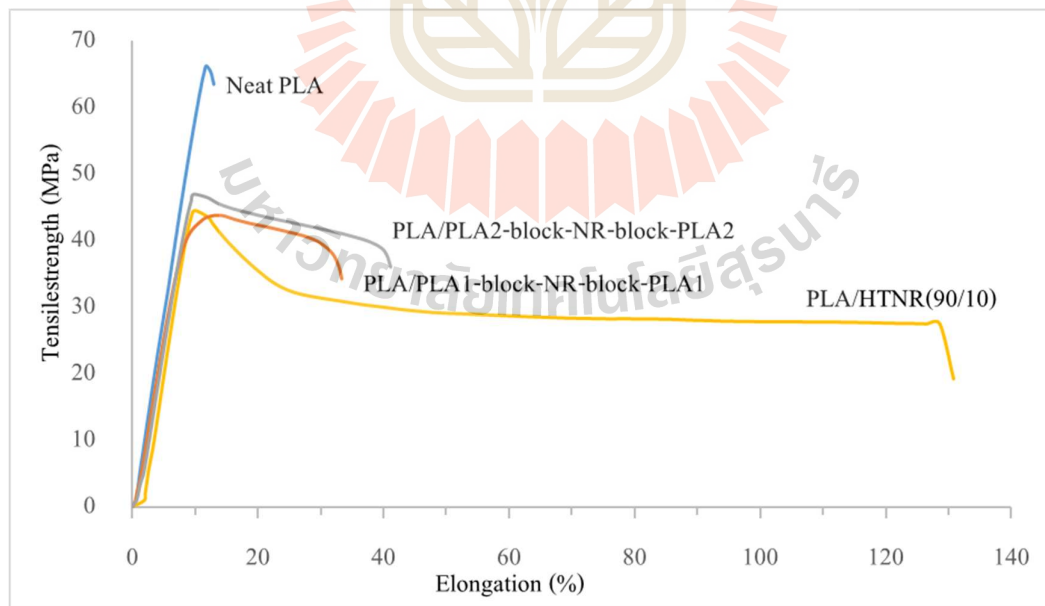
4.5 สมบัติทางกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและบล็อกโคพอลิเมอร์

จากการศึกษาผลของปริมาณยาง HTNR มีต่อความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับยาง HTNR ซึ่งมี \bar{M}_n เท่ากับ 28,000 กรัมต่อโมล และมีค่า hydroxyl functionality เท่ากับ 1.77 ± 0.21 ที่อัตราส่วนการผสม PLA:HTNR จำนวน 4 อัตราส่วน ได้แก่ 97:3 95:5 90:10 และ 85:15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อน้ำหนัก (%wt/wt) พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนการผสมเป็น 90:10 %wt/wt [PLA/HTNR(90/10)] แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงที่สุดเท่ากับ 67.78 ± 12.10 กิโลจูลต่อตารางเมตร ดังนั้นจึงเลือกศึกษาผลของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ต่อสมบัติทางกลและสมบัติทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับบล็อกโคพอลิเมอร์โดยใช้ปริมาณของบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 10 %wt ผลการศึกษาที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อย่อยต่อไปนี้

4.5.1 สมบัติการดึง (tensile properties) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA

สมบัติการดึงและความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับบล็อกโคพอลิเมอร์สรุปเปรียบเทียบกับพีแอลเอ (neat PLA) และ PLA/HTNR(90/10) ไว้ในตารางที่ 4.6

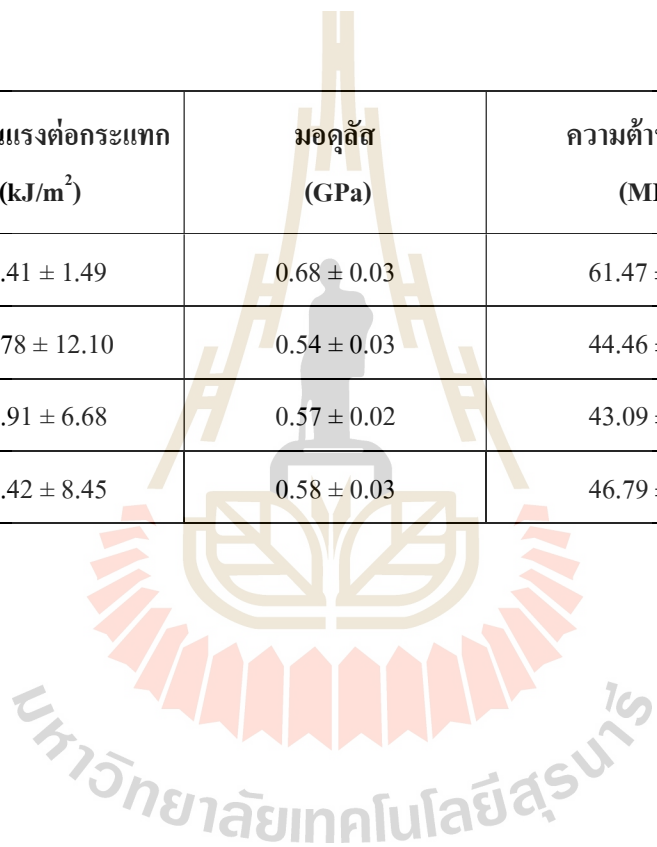
ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของพีแอลเอ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/HTNR(90/10) และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PLA-block-NR-block-PLA เปรียบเทียบไว้ในรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ พีแอลเอ PLA/HTNR(90/10) และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ปริมาณ 10 %wt

ตารางที่ 4.6 สมบัติทางกลของพีแอลเอ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับ HTNR ซึ่งแสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับ บล็อกโคพอลิเมอร์

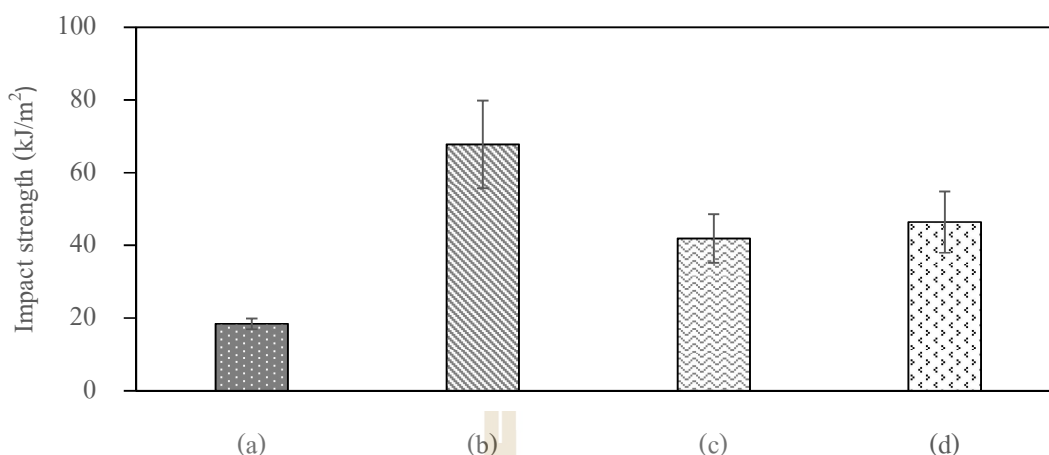
ชนิดของพอลิเมอร์	ความทนแรงต่อกระแทก (kJ/m ²)	มอดุลัส (GPa)	ความต้านแรงดึง (MPa)	ความเครียด ณ จุดขาด (%)
Neat PLA	18.41 ± 1.49	0.68 ± 0.03	61.47 ± 3.69	12.91 ± 1.00
PLA/HTNR(90/10)	67.78 ± 12.10	0.54 ± 0.03	44.46 ± 1.08	127.23 ± 6.00
PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1	41.91 ± 6.68	0.57 ± 0.02	43.09 ± 1.29	36.53 ± 5.90
PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2	46.42 ± 8.45	0.58 ± 0.03	46.79 ± 1.14	41.89 ± 18.59



จากรูปที่ 4.20 แสดงให้เห็นว่า บล็อกโคพอลิเมอร์สามารถทำหน้าที่เพิ่มการดึงยึดของพีแอลเอแต่น้อยกว่ากรณีของ HTNR ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณยางที่แท้จริงของบล็อกโคพอลิเมอร์นั้นต่ำกว่ายาง HTNR เมื่อใช้ในปริมาณ %wt ที่เท่ากัน จากปริมาณยางที่น้อยของบล็อกโคพอลิเมอร์ส่งผลให้ความต้านแรงดึงและค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับบล็อกโคพอลิเมอร์ลดลงจากของพีแอลเอน้อยกว่า PLA/HTNR(90/10) อย่างไรก็ตาม ผลที่น่าสนใจอย่างหนึ่งคือ ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึด ณ จุดขาด ของ PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2 สูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 ทั้ง ๆ ที่ปริมาณยางโดยรวมใน PLA2-block-NR-block-PLA2 น้อยกว่า PLA1-block-NR-block-PLA1 สาเหตุที่ได้ผลเช่นนี้อาจเนื่องมาจาก แรงยึดเหนี่ยวระหว่างพีแอลเอกับ PLA2-block-NR-block-PLA2 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าและมีความยาวของส่วนที่เป็นพีแอลเอมากกว่ากรณี PLA1-block-NR-block-PLA1 (PLA1 มี \bar{M}_n เท่ากับ 3,090 กรัมต่อโมล และ PLA2 มี \bar{M}_n เท่ากับ 9,696 กรัมต่อโมล)

4.5.2 ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA

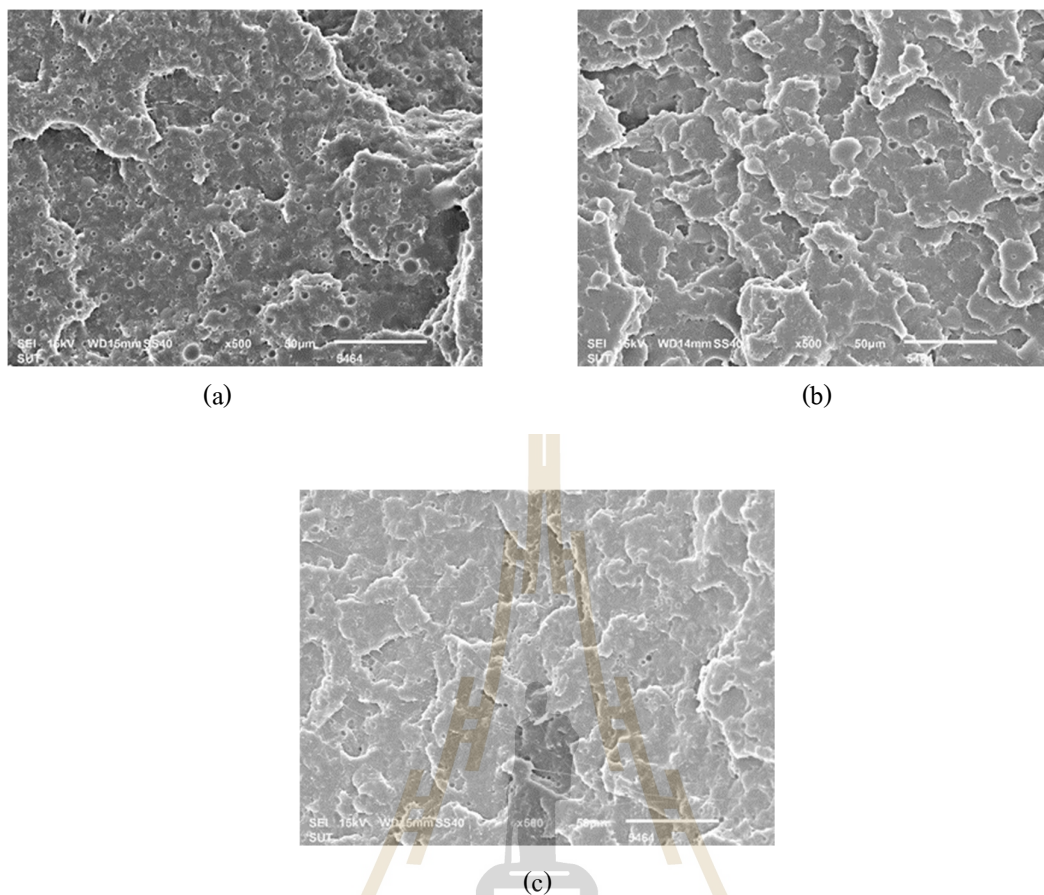
รูปที่ 4.21 แสดงกราฟเปรียบเทียบความทนต่อแรงกระแทกของ PLA พอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอกับบล็อกโคพอลิเมอร์ จากกราฟจะเห็นได้ว่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่ทุกอัตราส่วนสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทกของพีแอลเอ ทั้ง HTNR และบล็อกโคพอลิเมอร์ซึ่งกระจายตัวอยู่ในพีแอลเอเมทริกซ์ช่วยในการดูดซับและกระจายพลังงาน อย่างไรก็ตาม HTNR สามารถช่วยเพิ่มความทนต่อแรงกระแทกให้แก่พีแอลเอได้ดีกว่าบล็อกโคพอลิเมอร์ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณยางที่แท้จริงในพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA นั้นต่ำกว่า PLA/HTNR(90/10) ซึ่งปริมาณยางในพอลิเมอร์ผสมเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อค่าความทนต่อแรงกระแทก (Walker and Collyer, 1994) นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเปรียบเทียบผลการเพิ่มความเหนียวให้กับพีแอลเอโดยบล็อกโคพอลิเมอร์ พบว่า PLA2-block-NR-block-PLA2 ซึ่งมีปริมาณยางต่ำกว่า PLA1-block-NR-block-PLA1 สามารถเพิ่มความเหนียวให้แก่พีแอลเอได้ดีกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก PLA2-block-NR-block-PLA2 มีน้ำหนักโมเลกุลรวมสูงกว่า โดยบล็อกพีแอลเอที่เป็นบล็อกด้านปลายโซ่ (PLA2) มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลของบล็อกด้านปลายโซ่ (PLA1) ของ PLA1-block-NR-block-PLA1 โดย PLA2 มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 9,696 กรัมต่อโมล ในขณะที่ PLA1 มีน้ำหนักโมเลกุลเพียง 3,090 กรัมต่อโมล น้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่าอาจมีการพันเกี่ยว (entanglement) กับพีแอลเอเมทริกซ์ได้ดีกว่าทำให้การถ่ายโอนแรงเกิดขึ้นได้ดี ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับที่พบในสถานการณ์ทดสอบสมบัติการดึง



รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบความทนต่อแรงกระแทกของ (a) Neat PLA (b) PLA/HTNR(90/10) (c) PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (d) PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2

4.5.3 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA

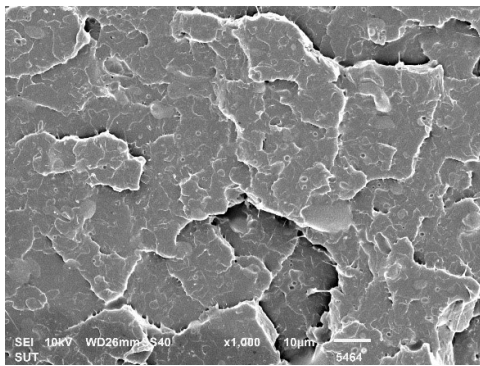
ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาจากผิวหน้าที่แตกหักอันเนื่องมาจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-block-NR-block-PLA โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เทียบกับ PLA/HTNR(90/10) ได้ผลดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.22 จากผลการวิเคราะห์รูปที่ 4.22 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม มีการปรากฏของเฟสสองเฟส คือ เฟสของพีแอลเอและเฟสของอนุภาคยาง โดยอนุภาคของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ปรากฏในพีแอลเอเมทริกซ์มีขนาดโดยเฉลี่ยเล็กกว่าอนุภาค HTNR แม้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของบล็อกโคพอลิเมอร์จะสูงกว่า HTNR ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากปริมาณยางที่น้อยกว่าและความเข้ากันระหว่างพีแอลเอกับบล็อกโคพอลิเมอร์มีมากขึ้น ซึ่งผลที่ได้ยืนยันด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยาง HTNR เทียบกับอนุภาคของบล็อกโคพอลิเมอร์ในพีแอลเอ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.7 ซึ่งวัดจากพื้นผิวแตกหักที่ได้จากการหักในไนโตรเจนเหลว (freeze-fractured surfaces) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพีแอลเอและบล็อกโคพอลิเมอร์ดังรูปที่ 4.23 และคำนวณตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 นอกจากนี้ อนุภาคของบล็อกโคพอลิเมอร์ PLA2-block-NR-block-PLA2 ยังมีขนาดเล็กกว่าขนาดอนุภาคของบล็อกโคพอลิเมอร์ PLA1-block-NR-block-PLA1 ทั้ง ๆ ที่น้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากความเข้ากันระหว่างบล็อกโคพอลิเมอร์และพีแอลเอเมทริกซ์เพิ่มมากขึ้นเมื่อบล็อกของพีแอลเอมีความยาวเพิ่มขึ้น



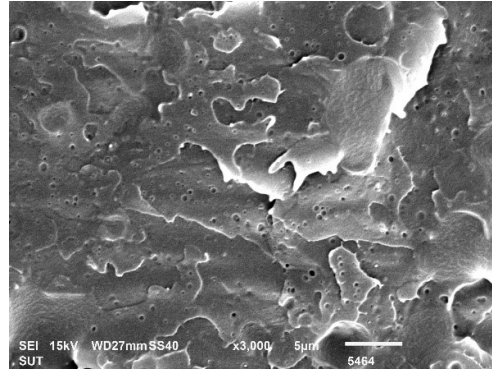
รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของ (a) PLA/HTNR(90/10) (b) PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 และ (c) PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1

ตารางที่ 4.7 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ในพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 เทียบกับขนาดอนุภาค HTNR ใน PLA/HTNR (90/10)

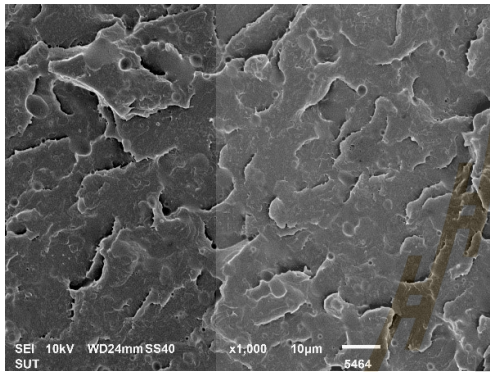
Samples	Average particle diameter (μm)	Minimum particle diameter (μm)	Maximum particle diameter (μm)
PLA/HTNR(90/10)	0.92 ± 0.71	0.30	3.40
PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1	0.34 ± 0.09	0.13	0.70
PLA/ PLA1-block-NR-block-PLA1	0.22 ± 0.05	0.11	0.29



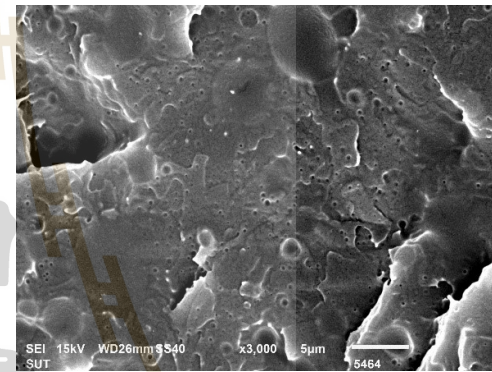
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวที่แตกหักจากการหักในใน โตรเจนเหลวของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 ที่กำลังขยาย (a-1) 1000 เท่า (a-2) 3000 เท่า และ PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2 ที่กำลังขยาย (b-1) 1000 เท่า (b-2) 3000 เท่า

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิดหรือพีแอลเอ (PLA-block-NR-block PLA) เริ่มต้นจากการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl terminated liquid natural rubber หรือ HTNR) และพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งเรียกว่า พอลิแลคติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ (polylactic acid prepolymer หรือ pre-PLA) แล้วจึงนำ HTNR และ pre-PLA มาทำปฏิกิริยาควบนั่นกัน

HTNR ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้กระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation) ผลผลิตที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีเหลือง ผลการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography, GPC) พบว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ของ HTNR มีค่าเท่ากับ 28,000 กรัมต่อโมล ดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (PDI) เท่ากับ 3.12 และ จากการตรวจสอบหมู่ไฮดรอกซิลโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุล (hydroxyl functionality) ของ HTNR ตามมาตรฐาน ASTM D4274-11 พบว่า มีค่าประมาณ 1.77 ± 0.21 การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของ HTNR ด้วยเทคนิค โปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (^1H and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR) และฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) พบว่า HTNR มีหมู่ไฮดรอกซิลด้านปลายสายโซ่

pre-PLA 2 ชนิด คือ PLA1 และ PLA2 ถูกเตรียมขึ้นโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบนั่นของกรดแลคติก ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของ pre-PLA ด้วยเทคนิค ^1H -NMR ^{13}C -NMR และ FTIR ยืนยันการปรากฏของ pre-PLA การตรวจสอบ \bar{M}_n ด้วยเทคนิค GPC พบว่า \bar{M}_n PLA1 และ PLA2 เท่ากับ 3,091 และ 9,696 กรัมต่อโมล ตามลำดับ

นำ pre-PLA และ HTNR ไปสังเคราะห์ PLA-block-NR-block PLA 2 ชนิด โดยใช้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย ณ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้โทลูอินและสแตนเนียสออกไซด์ (stannous octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดแรกถูกเรียกว่า PLA1-block-NR-block-PLA1 เตรียมจาก HTNR และ PLA1 บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดที่ 2, PLA2-block-NR-block-PLA2, เตรียมจาก HTNR และ PLA2 ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ HTNR:PLA1 และ HTNR:PLA2 เท่ากับ 1:2 จากผลการสังเคราะห์ พบว่าผลได้ (yield) ของ PLA1-block-NR-block-PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีค่าเท่ากับ

34.87 \pm 0.84 และ 29.85 \pm 1.87 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ และ FTIR ยืนยันการเกิดขึ้นของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ และจากการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า \bar{M}_n ของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีค่าเป็น 34,681 และ 48,487 กรัมต่อโมล ตามลำดับ

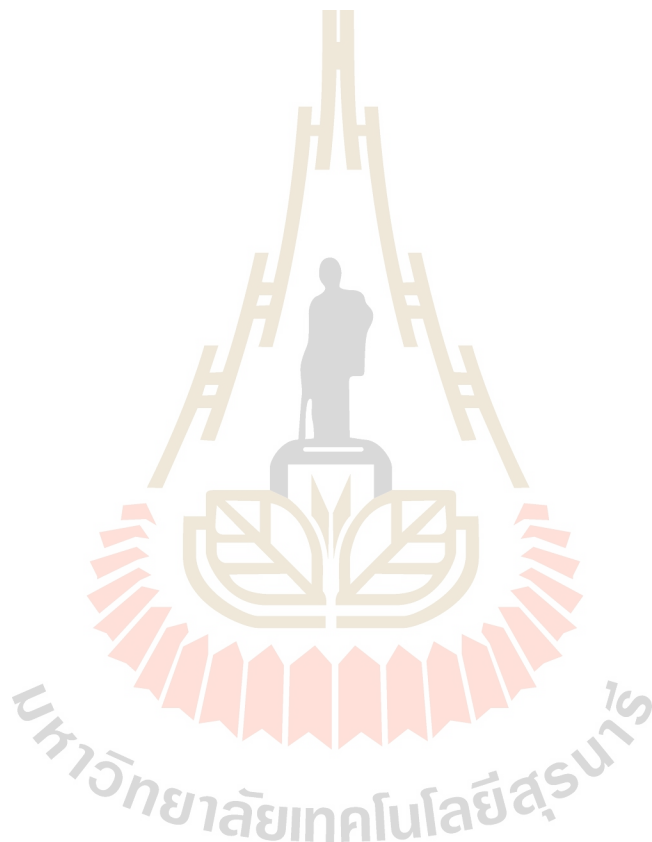
พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับ HTNR (PLA/HTNR) เตรียมขึ้นโดยใช้ปริมาณของ HTNR ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 3, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยเตรียมเป็น master batch ก่อน แล้วนำไปผสมต่อกับพีแอลเอในเครื่องผสมแบบภายใน ผลการตรวจสอบสมบัติการดึงและความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม แสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาณ HTNR เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์ [PLA/HTNR(90/10)] มีค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) สูงสุดเท่ากับ 67.78 \pm 12.10 กิโลจูลต่อตารางเมตร ซึ่งสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด ประมาณ 3.7 เท่า เปอร์เซ็นต์การดึงยืด (% Elongation) เพิ่มขึ้นจาก 12.91 \pm 1.00 เปอร์เซ็นต์ (ของพอลิแลคติกแอซิด) เป็น 127.23 \pm 6.00 เปอร์เซ็นต์ [ของ PLA/HTNR(90/10)] ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) และมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่าของพอลิแลคติกแอซิด จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมพบว่า ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก แสดงการปรากฏของอนุภาคยาง HTNR กระจายอยู่ในพีแอลเอเมทริกซ์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาค HTNR ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าเป็น 0.92 \pm 0.71 ไมโครเมตร

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับบล็อกโคพอลิเมอร์เตรียมขึ้นโดยใช้ปริมาณบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (สัดส่วนที่พอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด) เริ่มจากการเตรียม master batch ด้วยเทคนิค solvent casting และนำไปเจือจางด้วยพีแอลเอในเครื่องผสมแบบภายใน และขึ้นรูปขึ้นทดสอบโดยกระบวนการขึ้นรูปแบบกดอัด (compression molding) จากการตรวจสอบความทนต่อแรงกระแทกแสดงให้เห็นว่า โคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดสามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ โดยความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA/PLA2-block-NR-block PLA2 มีค่าเป็น 41.91 \pm 6.68 และ 46.42 \pm 8.45 กิโลจูลต่อตารางเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) แต่ยังคงสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด ประมาณ 2.3 ถึง 2.5 เท่า ในขณะที่ค่ามอดูลัสและค่าความต้านแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับบล็อกโคพอลิเมอร์มีแนวโน้มสูงกว่าของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่าอนุภาค HTNR ที่กระจายตัวอยู่ใน PLA/HTNR(90/10)

โดยขนาดอนุภาคของ PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA2-block-NR-block PLA2 มีค่าเท่ากับ 0.34 ± 0.09 และ 0.22 ± 0.05 ไมโครเมตร ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ทดลองปรับเปลี่ยนปริมาณบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ใช้ผสมกับพีแอลเอ
- วิธีการผสมบล็อกโคพอลิเมอร์โดยการเตรียม master batch จากเทคนิค solvent casting พบปัญหาฟองอากาศค่อนข้างมาก อาจใช้วิธีการผสมในเครื่องบดผสมแบบภายในโดยตรง



บรรณานุกรม

Aluthge *et al.* (2013). PLA–PHB–PLA Triblock Copolymers: Synthesis by sequential addition and investigation of mechanical and rheological properties. *Macromolecules*. 46: 3965-3974.

Auras, R., Lim, L.T., Selke, S.E.M., and Tsuji, H. (2010). *Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Berthé, V., Ferry, L., Bénézet, J.C., and Bergeret, A. (2010). Ageing of different biodegradable polyesters blends mechanical and hygrothermal behavior. *Polym. Degrad. and Stabil.* 95: 262-269.

Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P., and Lopez-Manchado, M.A. (2011). Structure and properties of polylactide/ natural rubber blends. *Mater. Chem. Phys.* 129: 823- 831. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.05.016

Bhowmick, A.K. and Stephens, H.L. (2001). *Handbook of elastomers*. (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.

Bonsignore, P. V., inventors; ARCH Development Corporation, assignee. November 28, 1995. Production of high molecular weight polylactic acid. U.S. patent no. 5,470,944.

Braih, A.J. (2016). Miscibility of polymer blends. miscibility. Babylon University- College of Materials Engineering, Polymer and Petrochemical Industries Department, Babylon, Iraq. Available from: www.uobabylon.edu.iq/eprints/pubdoc_2_9987_348.docx

Chavalitpanya, K., and Phattananudee, S. (2013). Poly(Lactic Acid)/polycaprolactone blends compatibilized with block copolymer. *Energy Procedia*. 34: 542-548.

Chumeka, W., Pasetto, P., Pilard, J.F., Tanrattanakul, V. (2014) Bio-based triblock copolymers from natural rubber and poly(lactic acid): Synthesis and application in polymer blending. *Polymer*. 55: 4478-4487.

Chumeka, W., Pasetto, P., Pilard, J.F., and Tanrattanakul, V. (2015). Bio-based diblock copolymers prepared from poly(lactic acid) and natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 132: 41426-41436.

Chumeka, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F., and Pasetto. P. (2013). Effect of poly(vinyl acetate) on mechanical properties and characteristics of poly(lactic acid)/natural rubber blends. *J. Polym. Environ.* 21:450-460.

- Dahlan, H.M., Khairul Zaman, M. D., and Ibrahim, A. (2000). Liquid natural rubber (LNR) as a compatibilizer in NR/LLDPE blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 78: 1776-1782.
- Datta, R., Tsai, SP., Bonsignore, P., Moon, SH., and Frank, J. R. (1995). Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiol. Rev.* 16: 221-231.
- Deng, Y., and Thomas, N. L. (2015). Blending poly (butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects. *Eur. Polym. J.* 71: 534-546.
- Drumright, R.E., Gruber, P.R. and Henton, D.E. (2000). Polylactic Acid Technology. *Adv. Mater.*, 12:1841-1846.
- Eastwood, E., Viswanathan, S., O'Brien, C.P., Kumar, D., Dadmun, M.D. (2005). Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization. *Polymer.* 46: 3957-3970.
- Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., Date, T. (2005). Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences. *Mar. Pollut. Bull.* 50: 1103-1114.
- Endres, H.J., and Siebert-Raths, A. (2011). *Engineering Biopolymers*. Ohio: Hanser Publications.
- Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* 9: 63-84.
- Gironi, F., and Piemonte, V. (2011). Bioplastics and petroleum-based plastics: Strengths and weaknesses. *Energy sourc. A, Recovery util. environ. effects.* 33:1949-1959.
- Han *et al.* (2016). Enantiomeric blends of high-molecular-weight poly(lactic acid) / poly(ethylene glycol) triblock copolymers: Enhanced stereocomplexation and thermomechanical properties. *Polymer.* 103: 376-386.
- Hillmyer, M.A. and Schmidt, S.C. (1999). Synthesis and characterization of model polyisoprene-poly lactide diblock copolymers. *Macromolecules.* 32: 4794-4801.
- Hu, Y., Hu, Y.S., Topolkaev, V., Hiltner, A., and Baer, E. (2003) Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol), *Polymer,* 44: 5681-5689.

Ishida, S., Nagasaki, R., Chino, K., Dong, T. and Inoue, Y. (2009). Toughening of poly(L-lactide) by melt blending with rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 113: 558– 566. doi:10.1002/app.30134

Jaratrotkamjorn, R., Khaokong, C., and Tanrattanakul, V. (2012). Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 124: 5027-5036.

Jašo, V., Cvetinov, M., Rakic', S., and Petrovic, Z. S. (2014). Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends *J. Appl. Polym. Sci.* 131: 41104-41112.

Jiao, L., Huang, CL., Zeng, JB. Wang, YZ., and Wang, YL. (2012). Miscibility, crystallization and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate-b-ethylene succinate) multiblock copolymer. *Thermochim. Acta.* 539: 16-22.

Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. (2012). Effect of glycidyl methacrylate-grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 125: 745–754.

Kalkornsurapranee, E., Vennemann, N., Kummerlöwe, C., Nakason, C. (2012). Novel thermoplastic natural rubber based on thermoplastic polyurethane blends: influence of modified natural rubbers on properties of the blends. *Iranian Polymer Journal.* 21: 689-700.

Kaplan, D.L. (1998). *Biopolymers from renewable resources.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Germany. P. 374-379.

Kfoury, G., Raquez, J.M., Hassouna, F., Odent, J., Toniazzo, V., Ruch, D., and Dubois, P. (2013). Recent advances in high performance poly(lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding. *Front. Chem.* 1: 1-46.

Kulkarni, R. K., Moore, E. G., Hegyeli A. F., and Leonard, F. (1971). Biodegradable poly(lactic acid) polymers. *J. Biomed. Mater. Res.* 5: 169-181.

Liu, Y., Shao, J., Sun, J., Bian, X., Chen, Z., Li, G., Chen, X. (2015). Toughening effect of poly(d-lactide)-b-poly(butylene succinate)-b-poly(d-lactide) copolymers on poly(L-lactic acid) by solution casting method. *Mater. Lett.* 155: 94-96.

Ma *et al.* (2014). In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. *Polym. Degrad. Stab.* 102: 145-151.

Mai, S., Abbot, A., Norton, D., McKean, R., Ryan, A. J. (2009). Synthesis and Characterization of Block Copolymers of Polyoxyethylene and Polylactide with Different Architectures. *Macromol. Chem. Phys.* 210: 840-851.

Nakason, C., Kaesaman, A., and Yimwan, N. (2003). Preparation of graft copolymers from deproteinized and high ammonia concentrated natural rubber latices with methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 87:68-75.

Nakason, C., Saiwari, S., Kaesaman, A. (2006). Thermoplastic vulcanizates based on maleated natural rubber/polypropylene blends: Effect of blend ratios on rheological, mechanical, and morphological properties. *Polym. Eng. Sci.* 46: 594-600.

Parker, D. K., inventors; The Goodyear Tire & Rubber Company, assignee. Oct. 28, 2008. Epoxidation of unsaturated cationically stabilized polymer latex. U.S. patent no. 7,442,746 B2.

Pongtanayut, K., Thongpin, C., Santawitee, O. (2013). The effect of rubber on morphology, Thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends. *Energy Procedia.* 34: 888-897.

Rasal, R. M., Amol V. Janorkar, A. V., and Hirta, D. E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* 35: 338-356.

Rashkov, I., Manolova, N., Li, S. M., Espartero, J. L., Vert, M. (1996). Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with short poly(L-lactic acid) chains. *Macromolecules.* 29: 50-56.

Rathi *et al.* (2011). Toughening semicrystalline poly(lactic acid) by morphology alteration. *Polymer.* 52: 4184-4188.

Rathi *et al.* (2012). Effect of midblock on the morphology and properties of blends of ABA triblock copolymers of PDLA-mid-block-PDLA with PLLA. *Polymer.* 53: 3008-3016.

Ravindran, T., Gopinathan Nayer, M. R. and Francis, D. J. (1988). Production of Hydroxyl-Terminated Liquid Natural Rubber-Mechanism of Photochemical Depolymerization and Hydroxylation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 35: 1227-1239.

Saetung A. (2009). Preparation of Polyurethane Foams from Hydroxytelechelic Oligoisoprenes Obtained by Controlled Degradation of Natural Rubber: Study of Their Physico-mechanical, Thermal, and Acoustic Properties. Ph.D. Thesis, Prince of Songkla University, Thailand.

Saramolee, P., Lopattananon, N., Sahakaro, K. (2014). Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly(methyl methacrylate) and epoxide groups. *Eur. Polym. J.* 56:1-10.

Sarasa, J., Gracia, J.M., Javierre, C. (2009). Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste. *Bioresource Technol.* 100: 3764-3768.

Shashidhara, G.M. and Pradeepa, K.G. (2014). Preparation and characterization of polyamide 6/liquid natural rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, doi: 10.1002/app.39750

Shen, L., Haufe, J., and Patel, M. K. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009. Group Science, Technology and Society (STS), Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University.

Shi, X., Li, Q., and Zheng, A. (2014). Effects of heat treatment on the damping of EVM/PLA blends modified with polyols. *Polym. Test.* 35: 87-91.

Siao, S.-Y., Lin, L.-H., Chen, W.-W., Huang, M.-H., Chong, P. (2009). Characterization and emulsifying properties of block copolymers prepared from lactic acid and poly(ethylene glycol). *J. Appl. Polym. Sci.* 114: 509-516. doi: 10.1002/app.30497

Singh, R. P., Pandey, J. K., Rutot, D., Degée, Ph., and Dubois, Ph. (2003). Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. *Carbohyd. Res.* 338: 1759-1769.

Somdee, P. (2009). Natural rubber toughened polylactic acid. Master thesis, Suranaree University of Technology, Thailand.

Utracki, L.A. (2002). *Polymer Blends Handbook volume 1*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Vink, E.T.H., Raabago, K.R., Glassner, D.A., and Gruber, P.R. (2003). Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polym. Degrad. Stabil.* 80: 403-419.

Walker, I. and Collyer, A.A. (1994.) Rubber toughening mechanism in polymeric materials. In: Rubber Toughened Engineering Plastics. Collyer, A.A. (eds). Chapman & Hall, London, p.36-37.

Whiteman, N. (2000). "2000 Polymer, Laminations and coating conferences". Chicago. IL. 631-635.

Wu, D., Zhang, Y., Yuan, L., Zhang, M., Zhou, W. (2010). Viscoelastic interfacial properties of compatibilized poly(ϵ -caprolactone)/polylactide blend. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 48: 756-765

Xiao, L., Wang, B., Yang, G., and Gauthier, M. (2012). *Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications*. Biomedical Science, Engineering and Technology. New York: InTech publisher.

Xu, C., Yuan, D., Fu, L., and Chen, Y. (2014). Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology. *Polym. Test.* 37: 94-101.

Xu, T., Zhang, A., Zhao, Y., Han, Z., Xue, L. (2015). Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(lactic acid) with a hydrazide nucleating agent. *Polym. Test.* 45: 101-106

Yang, Y., Xiong, Z., Zhang, L., Tang, Z., Zhang, R., and Zhu, J. (2016). Isosorbide dioctoate as a "green" plasticizer for poly(lactic acid). *Mater. Design.* 91: 262-268.

You, Y., Hong, C., Wang, W., Lu, W., Pan, C. (2004). Preparation and Characterization of Thermally Responsive and Biodegradable Block Copolymer Comprised of PNIPAAm and PLA by Combination of ROP and RAFT Methods. *Macromolecules.* 37: 9761-9767.

Yu, H. Y., Yang, X. Y., Lu, F. F., Chen, G. Y., and Yao, J. M. (2016). Fabrication of multifunctional cellulose nanocrystals/poly(lactic acid) nanocomposites with silver nanoparticles by spraying method. *Carbohydr. Polym.* 140: 209-219.

Yuan, D., Xu, C., Chen, Z., and Chen, Y. (2014). Crosslinked bicontinuous biobased polylactide/natural rubber materials: Super toughness, "net-like"-structure of NR phase and excellent interfacial adhesion. *Polym. Test.* 38: 73-80.

Zhang, W., Li, Y., Chen, X., Wang, X., Xu, X., and Liang, Q. (2005). Synthesis and characterization of the paclitaxel/MPEG-PLA block copolymer conjugate. *Biomaterials.* 26: 2121-2128.

Zhang, C., Man, C., Pan, Y., Wang, W., Jiang, L., and Dan, Y. (2011). Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate). *Polym. Int.* 60: 1548-1555.

Zhang *et al.* (2013). Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber. *Mater. Design.* 45: 198-205.

Zhao, Q., Ding, Y., Yang, B., Ning, N., and Fu, Q. (2013). Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic acid) (PLA). *Polym. Test.* 32: 299-305.



ประวัติผู้วิจัย

1. หัวหน้าโครงการ

ชื่อ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณี ชุมสำโรง

ประวัติ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ปราณี ชุมสำโรง ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำสาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ปริญญาโทและเอก สาขา Polymer Science and Technology จาก University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) ประเทศสหราชอาณาจักร มีความชำนาญในสาขา Emulsion Polymerization และ Polymer blends and Composites

ผลงานทางวิชาการ

- Chumsamrong, P. and Kluengsamrong, J. (2004) Banana fibres: Extraction and Potential Use as Reinforcement for Polypropylene. The Third Thailand Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand, 391.
- Chumsamrong, P. (2004). Polymeric Materials by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Suranaree J. Sci. Technol. 11(3):166-178.
- ยูพาพร รักสกุลพิวัฒน์, กษมา จารุกำจร, จันทิมา ดีประเสริฐกุล, นิธินาถ สุขกาญจน์, ปราณี ชุมสำโรง, วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ (2547) เส้นใยธรรมชาติ...ทางเลือกใหม่สำหรับโพลีเมอร์เชิงประกอบ, วิศวกรรมสาร, 57 (683), 44.
- Sutapan, W., Kluengsamrong, J., Ruksakulpiwat, Y., Jarukamjorn, K., Supakarn, N. and Chumsamrong, P. (2004). Studies of Thermal Properties and Surface Characteristic of Pretreated Jute Fibers by Boiling and Soxhlet Extraction. 30th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand, 175.
- Chumsamrong, P., Wongkrazo, S., Monprasith, O. (2005). Poly(butyl acrylate) Grafted Natural Rubber Latex: Preparation and Film Formation, 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Nakorn Ratchasima, Thailand, 242.
- Chumsamrong, P. Sutapan, W., Kiaw-on, S. and Tonukoon, W. (2005). Influence of Alkali Treated Rossells Fibers on The Tensile Properties of Unsaturated Polyester Resin. 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Nakorn Ratchasima, Thailand, 234.
- Chumsamrong, P. and Monprasith, O. (2007). Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). Suranaree J. Sci. Technol. 14(3):269-276.
- Chumsamrong, P. and Mondobyai, J. (2008). Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). Adv. Mater. Res. 47-50:1149-1152.

- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2009). Studies of Natural Rubber-Modified Epoxy Resin. Pure and Applied Chemistry International Conference, Phitsanulok, Thailand, 254.
- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2009). Effects of type and concentration of initiator on grafting of acrylic monomers onto depolymerized natural rubber. International Conference on Advance in Materials and Processing Technologies (AMPT 2009), Kuala Lumpur, Malaysia, 70.
- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2009). Physical Properties of Modified Natural Rubber/Epoxy Resin Blends. 11th Pacific Polymer Conference 2009 (PPC11), Cairns, Australia, P388.
- Srisuwan, S. and Chumsamrong, P. (2010). Effects of Fiber orientation and fiber content on physical properties of sisal fiber/epoxy composites. Pure and Applied Chemistry International Conference, Ubon Ratchathani, Thailand, 464.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2010). The study of using glycidyl methacrylate grafted natural rubber as an impact modifier of polylactic acid. The TechConnect World Conference and Expo 2010, Anaheim, California, USA.
- Srisuwan, S. and Chumsamrong, P. (2010). Effects of Weave Type and Fiber Content on Physical Properties of Sisal Fiber/Epoxy Composites *Adv. Mater. Res.* 123-125:1139-1142.
- Songprateepkul, S. and Chumsamrong, P. (2010). Studies of Natural Rubber Grafted with Acrylic monomers. *Adv. Mater. Res.* 123-125:1263-1266.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2010). Mechanical Properties of Polylactic acid and Natural rubber blends using Vetiver grass fiber as Filler. *Adv. Mater. Res.* 123-125:1167-1170.
- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2011). Effects of type and concentration of initiator on grafting of acrylic monomers onto depolymerized natural rubber. *Adv. Mater. Res.* 264-265:565-570.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y., “Effect of vetiver grass on biodegradability of polylactic acid and natural rubber blends, the 3rd International Conference on Biodegradable and biobased polymer (BIOPOL2011), August 29- 31, 2011, Strasbourg, FRANCE. PO-159.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2011). “Mechanical properties of polylactic acid and natural rubber blend using calcium carbonate and vetiver grass fiber as filler” the 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18), August 21-26, Jeju, Korea. P.2-24.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2011). Glycidyl methacrylate grafted natural rubber: Synthesis, characterization, and mechanical property. *J. Appl. Polym. Sci.* 122(5):3152–3159.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2012), “Effect of glycidyl methacrylate grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, p. 745-754.
- Srisuwan, S., Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P. and Suppakarn, N. (2013). The Effects of Alkalized and Silanized Sisal Fibers on Mechanical Properties of Natural Rubber Modified Epoxy

Resin. 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symphosia, Phuket, Thailand, p.192-196.

- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2014). Effects of Vetiver Grass Fiber on Soil Burial Degradation of Natural rubber and Polylactic Acid Composites. Intern. Polymer Processing. 29:379-388.
- Srisuwan, S., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. (2014). Physical Properties of Poly(lactic acid)/Hydroxyl Terminated Natural Rubber Blends. In the MACRO 2014, 6-11 July 2014, International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Srisuwan, S., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. (2014). Physical Properties of Poly(lactic acid)/Hydroxyl Terminated Natural Rubber Blends. Macro. Symp. 354:118-124.
- W. Pongputtipat, Y. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong (2016). Toughness and thermal properties of poly(lactic acid)/natural rubber/poly(D-lactic acid) blends: Before and after annealing. The 2016 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2016). p.1366-1370.
- Srisuwan, S., Ruksakulpiwat, Y., Chumsamrong, P. (2016). The preparation of Poly(lactic acid)-block-Natural Rubber-block-Poly(lactic acid) from Hydroxyl Terminated Natural rubber and Poly(lactic acid) Prepolymer. Proceedings of International Polymer Conference of Thailand (PCT-6); June 30-July 1, 2016; Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand, p.1366-1370.

เอกสารการตีพิมพ์ผลงานวิจัย

- Srisuwan, S., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. (2014). Physical Properties of Poly(lactic acid)/Hydroxyl Terminated Natural Rubber Blends. Macro. Symp. 354:118-124.
- Srisuwan, S., Ruksakulpiwat, Y., Chumsamrong, P. (2016). The preparation of Poly(lactic acid)-block- Natural Rubber- block- Poly(lactic acid) from Hydroxyl Terminated Natural rubber and Poly(lactic acid) Prepolymer. Proceedings of International Polymer Conference of Thailand (PCT-6); June 30-July 1, 2016;. Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand, p.1366-1370

