

ปฏิกิริยาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลกติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาใน 2 รูปแบบ คือปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) กับหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) และปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR ซึ่งกราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาใช้เป็นสารเชื่อมประสานในการเตรียมชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ กับยางธรรมชาติพอลิออล (ONR)

เทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ) ยืนยันการเกิดผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์ เมื่อทำการวัดเวลาที่นิวเคลียสไฮโดรเจน ณ ตำแหน่งสัญญาณที่ 5.1 ppm ของ LMW.PDLLA, OLNR และ LMW.PDLLA-g-OLNR ซึ่งพบว่าค่า  $T_1$ s เท่ากับ 1.927 s, 1.322 s และ 1.037 s ตามลำดับ โดยพบว่าค่า  $T_1$  ของกราฟโคพอลิเมอร์มีค่าลดลง ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดของกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อศึกษาผลของการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง LMW.PDLLA และ OLNR โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR อุณหภูมิ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าเปอร์เซ็นต์การดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ดีที่สุดมีค่าประมาณ 34% และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ LMW.PDLLA/OLNR เท่ากับ 0.5:1 โดยมี 0.25 wt% สแตนนัส ออกทาทาโนเอท ( $\text{Sn(II)Oct}$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR สามารถเตรียมได้ภายใต้สภาวะที่มี 0.005 mol%  $\text{Sn(II)Oct}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 30 นาที จาก  $^1\text{H}$  NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของ Methyl protons และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PDLLA ที่กราฟลงบนโครงสร้างของ OLNR

ศึกษาการประยุกต์ใช้กราฟโคพอลิเมอร์เป็นสารเชื่อมประสานระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ และ ONR พบว่าการเติม LMW.PDLLA-g-OLNR ในอัตราส่วน 2 wt% ช่วยเพิ่มคุณสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และค่าความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมให้เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติม DL-lactide-g-OLNR พบว่าไม่มีส่วนช่วยให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง และค่าความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น

The synthesis of novel graft copolymers based on poly(lactic acid) (PLA) and modified natural rubber can be prepared in two different routes. The first one is the esterification of low molecular weight poly(DL-lactic acid) (LMW.PDLLA) and oxidised liquid natural rubber (OLNR). The second is ring-opening polymerization of DL-lactide. Moreover, such graft copolymer can act as compatibilizer in polymer blends of PLLA and ONR.

$^1\text{H}$  NMR spin-lattice relaxation time was used to confirm the grafting reaction. The spin lattice-relaxation time ( $T_1$ s) at 5.1 ppm of LMW.PDLLA, OLNR and LMW.PDLLA-g-OLNR found 1.927s, 1.322s and 1.037s, respectively. As a result,  $T_1$  value of graft copolymer decreased which is related to the larger molecular size. In addition, the mole ratio of hydroxyl, temperature and reaction time of graft-copolymerization were investigated. The maximum grafting conversion about 34% was obtained under the optimum condition as LMW.PDLLA-to-OLNR ratio = 0.5:1 using 0.25 wt% stannous octoate ( $\text{Sn(II)Oct}$ ) at  $70^\circ\text{C}$  for 3 h.

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

In addition, the application of graft copolymers was further investigated as compatibilizer of poly(L-lactic acid) (PLLA) and Oxidised natural rubber (ONR). The tensile strength and elongation at break of the PLLA/ONR blend blending with 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR were much better than that of the starting PLLA/ONR blend. In contrast, adding DL-lactide-g-OLNR can not improve mechanical properties of polymer blend.