

บทที่ 3



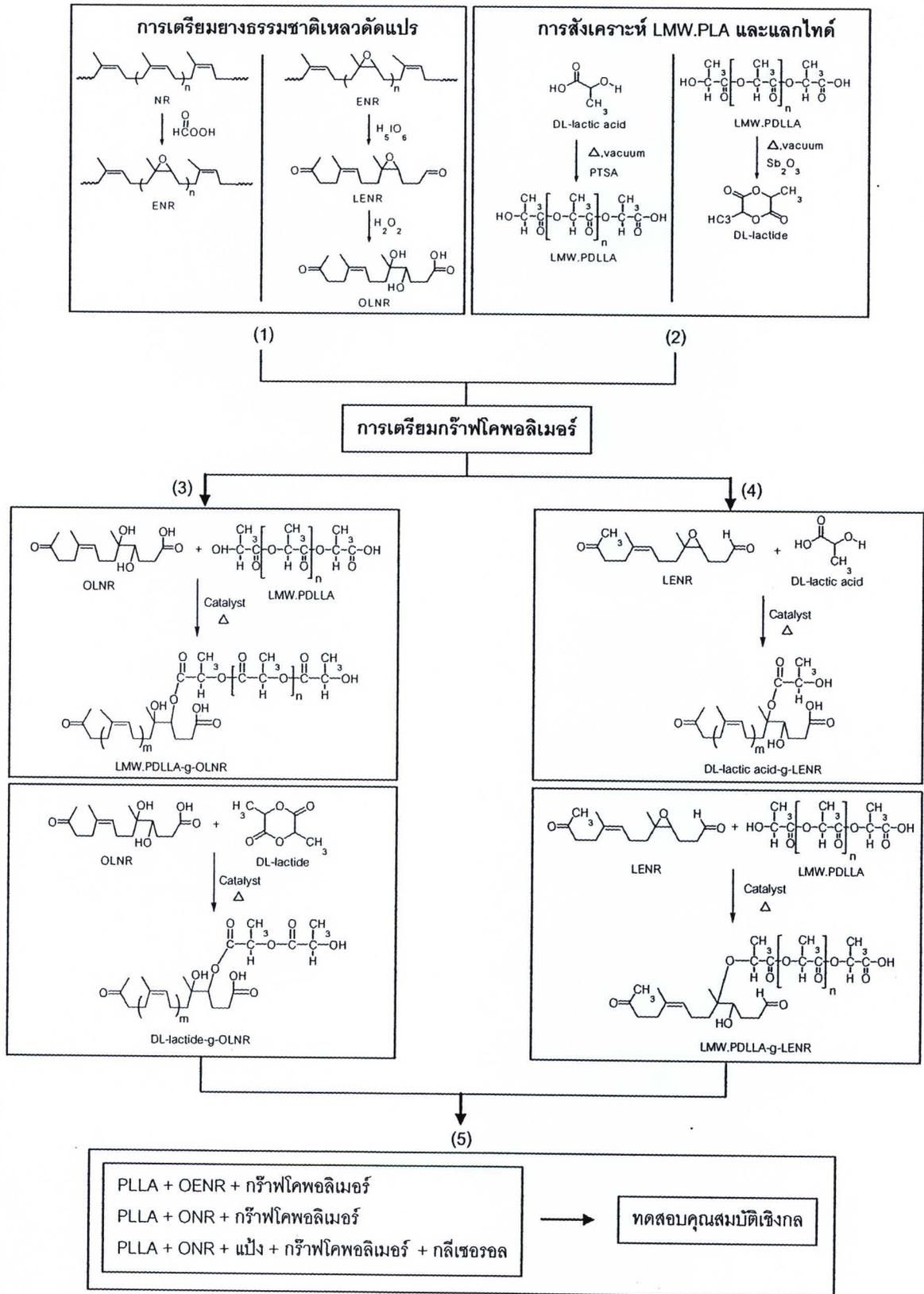
การดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาศึกษาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวตัดแปรกับพอลิแลกติก แอซิด (PDLLA) โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 5 ขั้นตอน ดังนี้

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

ซึ่งขั้นตอนที่กล่าวมาข้างต้นดังแสดงในรูป 3.1

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่..... 12 ต.ค. 2555
เลขทะเบียน..... 245552
เลขเรียกหนังสือ.....



รูป 3.1 ภาพรวมของงานวิจัย

3.1 สารเคมี

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

3.2 วัสดุอุปกรณ์

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

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

3.3 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอิพอกซีไดซ์ (LENR)

เจือจางน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC) ให้มีความเข้มข้น 30% DRC เพิ่มความเสถียรภาพให้กับน้ำยางโดยเทอริก (4% โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง) บั่นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้อง ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50°C และบั่นกวนอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิคงที่ให้หยดกรดฟอร์มิก (10-25% ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไป หลังจากนั้น 20 นาที จึงทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) (10-30% ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไปอย่างช้าๆ ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C บั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา เรียกว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ (ENR) จับตัว ENR บางส่วนในเมทานอล (MeOH) จากนั้นนำ ENR ไปละลายด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (CH₂Cl₂) จับตัวซ้ำในเมทานอล นำยางที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C

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

ตาราง 3.1 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล

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

3.4 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR)

เจือจางน้ำยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) ที่เตรียมได้จากข้างต้นให้มีความเข้มข้น 10% DRC ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 65°C พร้อมทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H₂O₂) (2 โมลต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไปช้าๆ ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 15 ชั่วโมง (ตาราง 3.2) น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยา เรียกว่า ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) นำน้ำยางมาตกตะกอนในสารละลายผสมระหว่าง CH₂Cl₂/MeOH จะได้ยางเหลวตกตะกอนอยู่ที่ก้นภาชนะ ละลายยางเหลวด้วยเมทิลีนคลอไรด์ ตกตะกอนซ้ำในเมทานอล นำยางเหลวที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40°C

ตาราง 3.2 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

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

3.5 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR)

เจือจางน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC) ให้มีความเข้มข้น 30% DRC เพิ่มความเสถียรภาพให้กับน้ำยางโดยเทอริริก (4% โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง) บั่นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้อง ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50°C และปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิคงที่ให้หยดกรดฟอร์มิก (10-25% ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไป หลังจากนั้น 20 นาที จึงทำการเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H₂O₂) (10-30% ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไปอย่างช้าๆ ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C บั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้น้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) เจือจาง ENR ให้มีความเข้มข้น 10% DRC ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 65°C พร้อมทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H₂O₂) (2 โมลต่อโมลของเนื้อยางแห้ง) ลงไปช้าๆ ทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์เป็นเวลาต่างๆ กันตาม

กำหนด โดยเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง พบว่ายางดัดแปรที่ได้ปรากฏหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด อีพอกไซด์ และหมู่ไฮดรอกซิล จึงเรียกยางที่ได้รับว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์โพลียอล (OENR) ในขณะที่เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง พบการปรากฏเฉพาะหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลจึงเรียกยางที่ได้รับว่ายางธรรมชาติพอลียอล (ONR) ตามลำดับ

3.6 ปฏิบัติการเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

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

3.7 ปฏิบัติการเตรียม DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

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

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

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

ตาราง 3.3 สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม LMW.PDLLA-g-OLNR

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

3.9 ปฏิกริยากราฟโคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

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

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

นำ LENR และ LMW.PDLLA อัตราส่วนโดยโมลของหมู่อีพอกไซด์ของ LENR ต่อ โมลของหมู่ไฮดรอกซิลของ LMW.PDLLA เท่ากับ 1:1 มาละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน ปั่นกวนจนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริก (0.042% โดยโมลของหมู่ อีพอกไซด์) ลงไป ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 10 นาที ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 70°C ปฏิกริยาเกิดภายใต้สภาวะไนโตรเจน

ทำการสุ่มตัวอย่างในช่วงเวลาที่สนใจ นำสารละลายที่ทำการสุ่มตัวอย่างมาตกตะกอนในสารละลายผสมระหว่าง H₂O/MeOH (3/7) เพื่อแยก LMW.PDLLA ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก นำตะกอนที่ได้มาละลายในเมทิลีนคลอไรด์ ตกตะกอนซ้ำในสารละลายผสมระหว่าง H₂O/MeOH ละลายตะกอนและตกตะกอนซ้ำอย่างน้อย 6 ครั้ง อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิ 40°C

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

3.11 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด

3.11.1. การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี

โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเหลวตัดแปรรูปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี โดยเครื่อง Spectrum GX Series ของบริษัท Perkin Elmer โดยละลายสารตัวอย่างในเมทิลีนคลอไรด์ จากนั้นนำไปป้ายลงบน KBr cell ทำการวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 4000-600 cm⁻¹

3.11.2. การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค NMR สเปกโทรสโกปี

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

3.11.3. การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้เทคนิค ¹H NMR สเปกโทรสโกปี

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

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

เมื่อ A_{5.1} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับ C=C ของหน่วยไอโซพรีน

A_{2.7} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่ไฮดรอกซิล

3.11.4. การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้เทคนิค ¹H NMR สเปกโทรสโกปี

ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับวงอิพอกไซด์ สัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับ C=C ของพอลิไอโซพรีนยูนิต สัญญาณที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของ 1°, 2° และ 3° alcohol ตามลำดับ ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล สามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

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

เมื่อ $A_{2.7}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่อิพอกไซด์

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

$A_{3.4}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 1° alcohol

$A_{3.8}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 2° alcohol

$A_{4.0}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 3° alcohol

3.11.5. การวิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์

ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับวงอิพอกไซด์ สัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับ C=C ของพอลิไอโซพรีนยูนิต สัญญาณที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของ 1°, 2° และ 3° alcohol ตามลำดับ และสัญญาณที่ตำแหน่ง 4.2 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ Methine protons (-CH) ที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (-CHCH₂OH) ของ LMW.PDLLA ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยา (%Conversion) สามารถคำนวณได้จากสมการ (3) และ (4) ตามลำดับ

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

เมื่อ $A_{2.7}$ คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่อิพอกไซด์

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

A_{3.4} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 1° alcohol

A_{3.8} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 2° alcohol

A_{4.0} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 3° alcohol

A_{4.2} คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของหมู่ -CH ที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (-CHCH₃OH) ของ LMW.PDLLA

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

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

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

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

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

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

3.12 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องบดผสมภายใน

พอลิเมอร์ผสมในงานวิจัยนี้เป็นการผสมร่วมกันระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติตัดแปร โดยมีกราฟโคพอลิเมอร์เป็นสารเชื่อมประสาน มีจุดมุ่งหมายเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับ PLLA บริสุทธิ์ และลดปริมาณการใช้ PLLA ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ โดยยางธรรมชาติตัดแปรที่สนใจมี 2 ชนิดคือ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดร์พอลิออล (OENR) ซึ่งเป็นยางที่มีทั้งหมู่เอพอกไซด์ และหมู่ไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลพอลิไอโซพรีน และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR) ซึ่งจะมีเฉพาะหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุล และกราฟโคพอลิเมอร์ที่สนใจศึกษาได้แก่กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิแลกติก แอซิด

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

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

ตาราง 3.4 สูตรการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยเครื่องบดผสมภายใน

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

หมายเหตุ: ¹ = ยางตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 10%, ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ 50%

² = ยางตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 70%

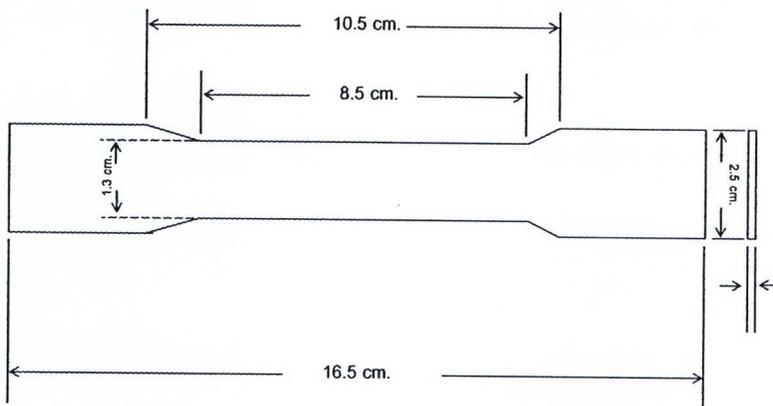
3.13 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเทคนิคการอัดขึ้นรูป

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

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

3.14 การทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึง (Tensile Properties)

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



รูป 3.2 ชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D638 [36]

3.15 การทดสอบความทนแรงกระแทก (Impact strength)

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

3.16 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

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

3.17 การตรวจสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

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