



บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR)

ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาใน 3 ขั้นตอนคือ ปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน ปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล และปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเมื่อนำยางธรรมชาติ (NR latex) มาทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเพอร์ฟอร์มิกที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะเกิดการเปลี่ยนแปลงพันธะคู่บางส่วนของไอโซพรีน ยูนิท เป็นหมู่อิพอกไซด์ เรียก ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ (ENR) จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้กรดฟอร์มิก 10% และ 25% โดยโมลของเนื้อยางแห้ง และปรับเปลี่ยนปริมาณไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) เป็น 10% และ 30% โดยโมลของเนื้อยางแห้ง พบว่า ปริมาณหมู่อิพอกไซด์ของ ENR ที่เตรียมได้ มีปริมาณ 5% และ 25% ตามลำดับ จากนั้นจึงนำ ENR มาลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเพอร์ไอโอดิกที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาดังแต่ 5 ชั่วโมง จนถึง 10 ชั่วโมง ซึ่งนอกจากน้ำหนักโมเลกุลจะมีค่าลดลง ยังปรากฏหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายซึ่งเกิดจากการแตกหักของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ทั้งยังคงตรวจพบหมู่อิพอกไซด์ภายในสายโซ่โมเลกุลซึ่งมีปริมาณใกล้เคียงกับ ENR เริ่มต้น โดยผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล เรียกว่า ยางธรรมชาติเหลวอิพอกซิไดซ์ (LENR) [37] น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (\bar{M}_v) และปริมาณหมู่อิพอกไซด์ของ LENR ที่เตรียมได้ แสดงดังตาราง 4.1

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

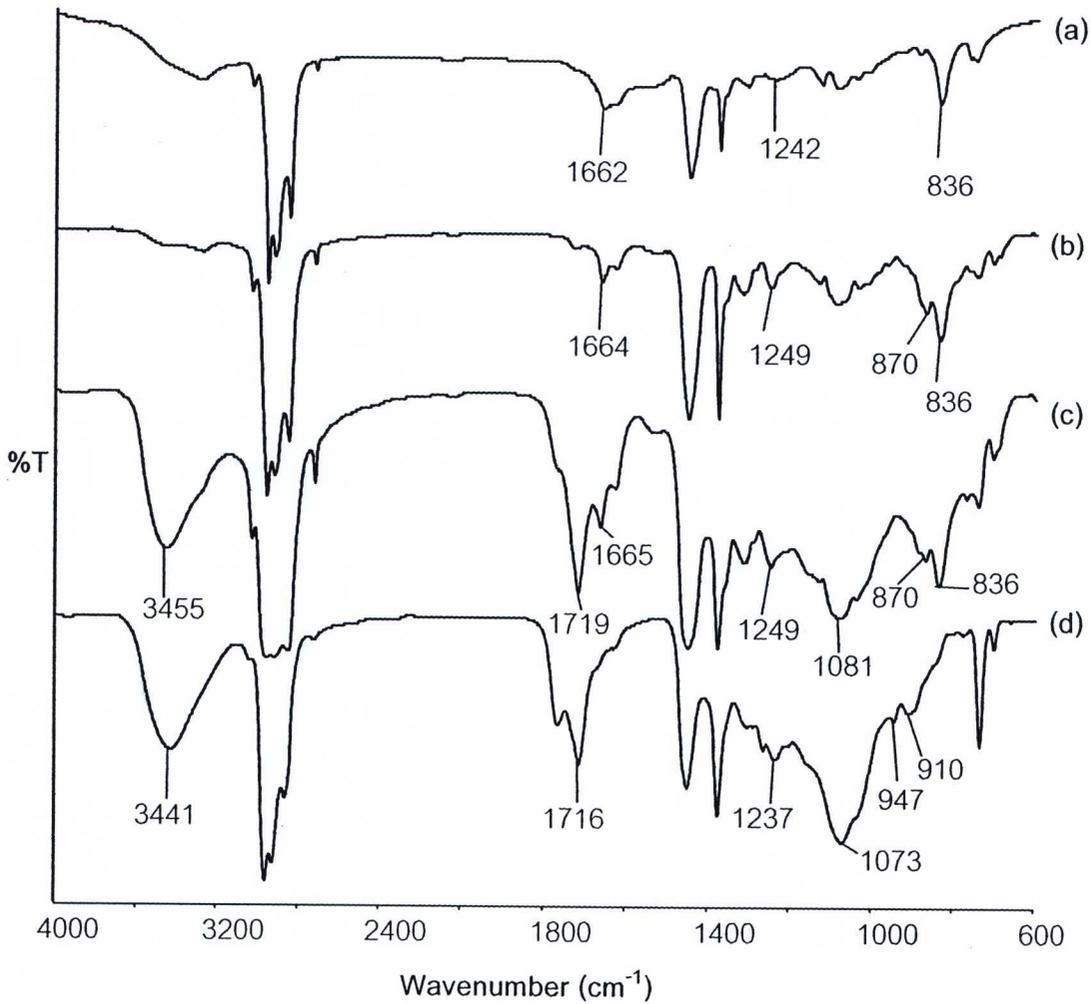
ตาราง 4.1 ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (%) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (\bar{M}_v) ของ LENR ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล

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

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

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

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



รูป 4.1 IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดร์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดร์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติเหลวพอลิโอล (OLNR)

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

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

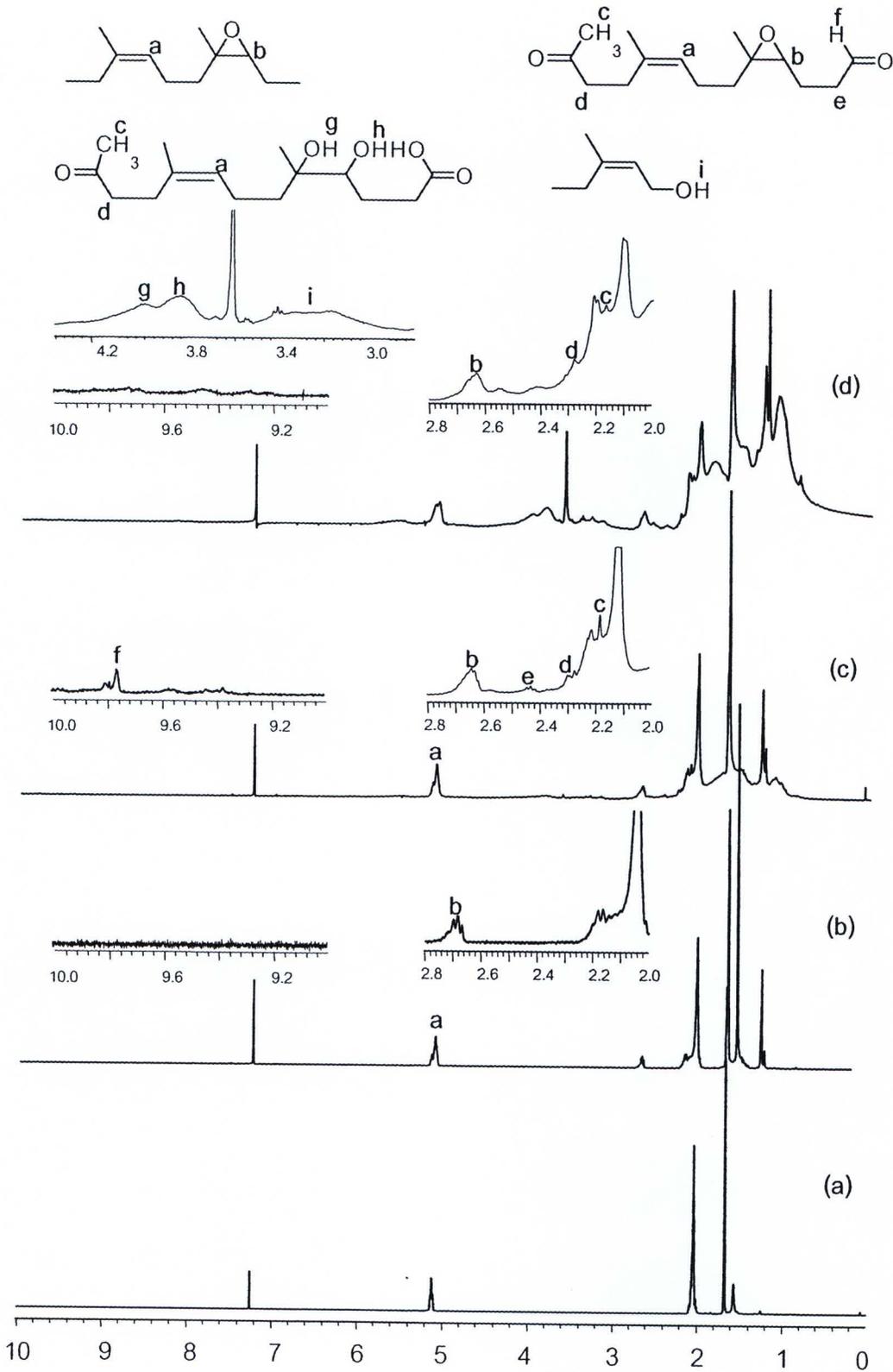
Functional groups	Wavenumber (cm ⁻¹)			
	NR	ENR	LENR	OLNR
O-H stretching	-	-	3455	3441
=C-H stretching	3035	3035	3034	3045
C-H stretching				
CH ₃	2961	2962	2963	2968
CH ₂	2929,2854	2926,2855	2929,2857	2933,2872
C=O stretching	-	-	1719	1716
C=C stretching	1665	1664	1666	1665
C-H bending				
CH ₃	1376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

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

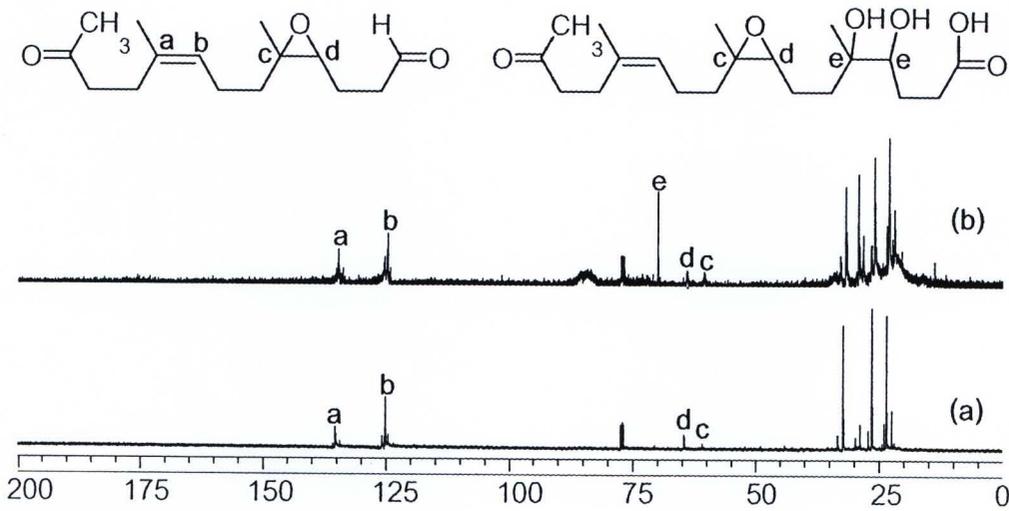
¹H NMR สเปกตรัมของ LENR และ OLN (รูป 4.2 (c) และ (d)) พบการปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.6 ppm ซึ่งเบี่ยงเบนไปจากตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของโปรตอนที่ติดกับวงอิพอกไซด์ และจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Phinyocheep, P., et al. [37] กล่าวว่าสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.6 ppm แสดงความสัมพันธ์ของ ¹³C NMR ที่ 2 ตำแหน่ง คือสัญญาณที่ตำแหน่ง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

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

รูป 4.3 (b) แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัมของ OLNK ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลประมาณ 53% ซึ่งจะสังเกตเห็นสัญญาณใหม่ของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 70.5 ppm จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Phinyocheep, P., et al. [37] ที่ได้ศึกษาชนิดของหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดบนโครงสร้างของ OLNK โดยใช้เทคนิค HMQC พบว่าสัญญาณ ^{13}C NMR ที่ตำแหน่ง 70.1 ppm สัมพันธ์กับสัญญาณ ^1H NMR ที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 1° , 2° และ 3° alcohol จึงอาจกล่าวได้ว่าสัญญาณที่ตำแหน่ง 70.5 ppm ของ OLNK ที่เตรียมได้ในการทดลองครั้งนี้เป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 1° , 2° และ 3° alcohol นอกจากนี้ ^{13}C NMR ของ OLNK ที่เตรียมได้ในการทดลองครั้งนี้ยังพบสัญญาณที่ตำแหน่ง 65.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ 3° คาร์บอนที่ติดกับวงอิพอกไซด์ ดังนั้นจาก ^1H NMR และ ^{13}C NMR อาจกล่าวได้ว่าการใช้ H_2O_2 ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับ LENR3-25 จะให้ยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 2° และ 3° alcohol บนโครงสร้าง และให้ 1° alcohol ที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ ทั้ง OLNK3-53 ที่ได้รับยังคงมีหมู่เอพอกไซด์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเหลืออยู่ในสายโซ่โมเลกุล นอกจากนี้ยังปรากฏสัญญาณเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง 3.4, 3.8 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 1° , 2° และ 3° alcohol ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์สัญญาณตำแหน่งอื่นด้วย ^1H NMR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 4.4



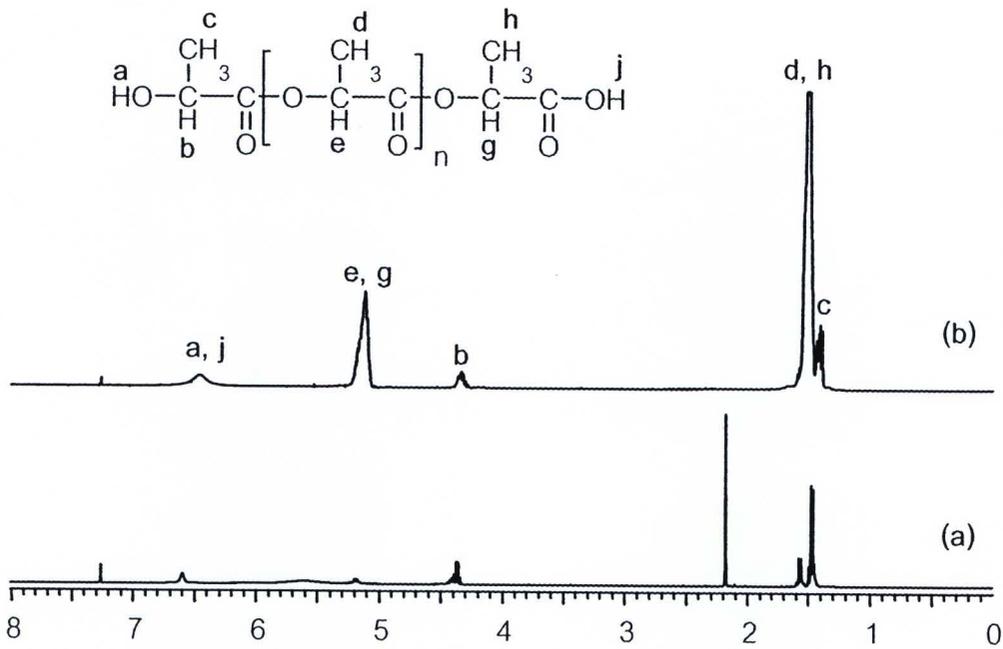
รูป 4.2 ¹H NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดร์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเฮลวอีพอกซีไดร์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติเฮลวพอลิออก (OLNR)



รูป 4.3 ¹³C NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (b) ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอทิลีน (OLNR)

ตาราง 4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹H NMR สเปกโทรสโกปีของ NR, ENR, LENR และ OLN

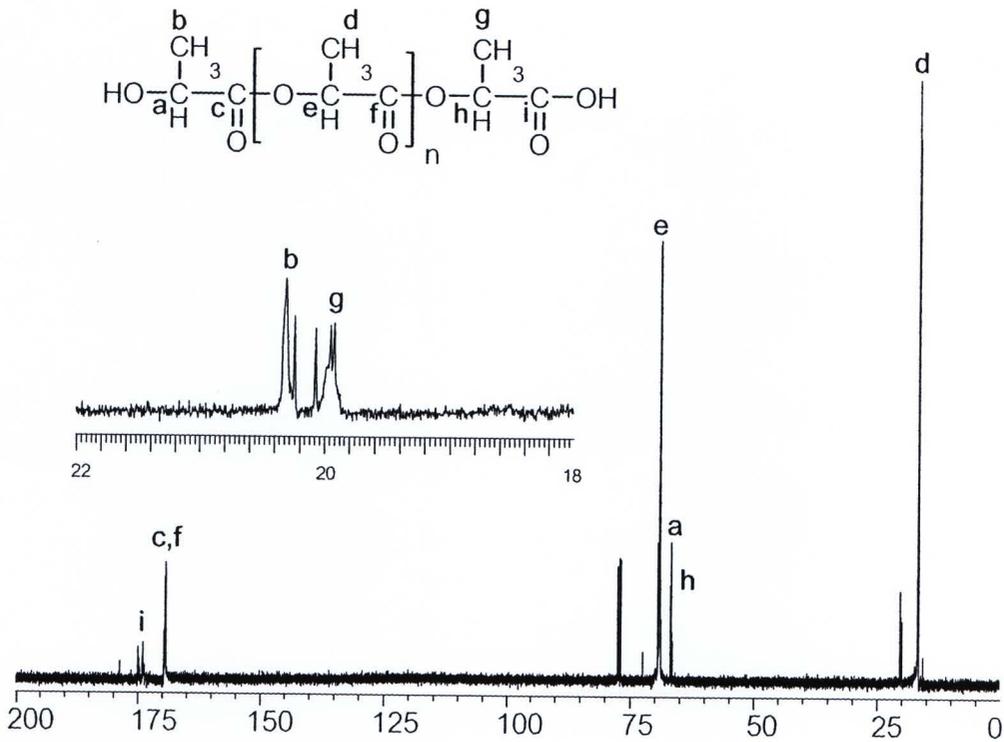
Proton resonance	Chemical shift (ppm)			
	NR	ENR	LENR	OLNR
	2.1	2.1	2.1	2.1
	1.7	1.7	1.7	1.7
	5.1	5.1	5.1	5.1
	-	2.7	2.7	2.6
	-	-	-	3.4
	-	-	-	3.8
	-	-	-	4.0



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

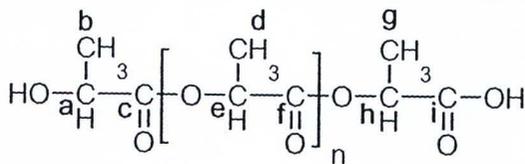
ยืนยันการเกิด LMW.PDLLA โดยเทคนิค ¹³C NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 66.8 ppm และคาร์บอนของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่ง 173.9 ppm (รูป 4.5) การวิเคราะห์สัญญาณตำแหน่งอื่นๆ ของ LMW.PDLLA โดยเทคนิค ¹³C NMR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 4.5 LMW.PDLLA ที่เตรียมได้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

เมื่อนำ LMW.PDLLA มาทำปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน โดยมีแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์เกิดขึ้น ¹H NMR สเปกตรัม (รูป 4.6) ยืนยันการเกิด DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ โดยตำแหน่ง a และ b เป็นสัญญาณของ Methine protons (-CH-) และ Methyl protons (-CH₃) ตามลำดับ

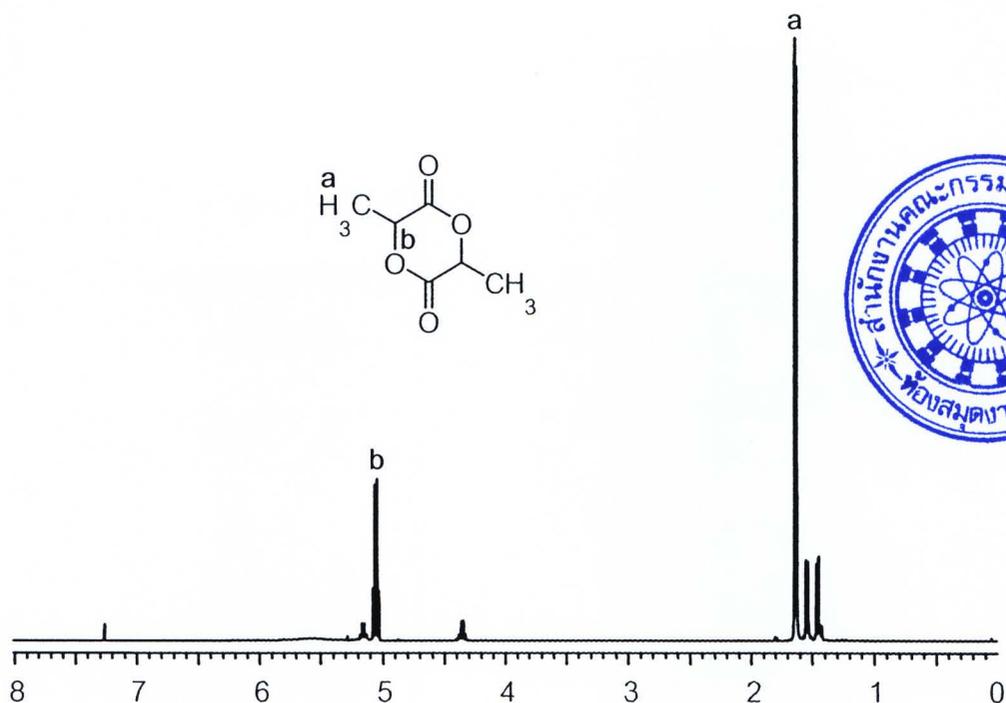


รูป 4.5 ¹³C NMR สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

ตาราง 4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹³C NMR สเปกโทรสโกปี ของ LMW.PDLLA



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

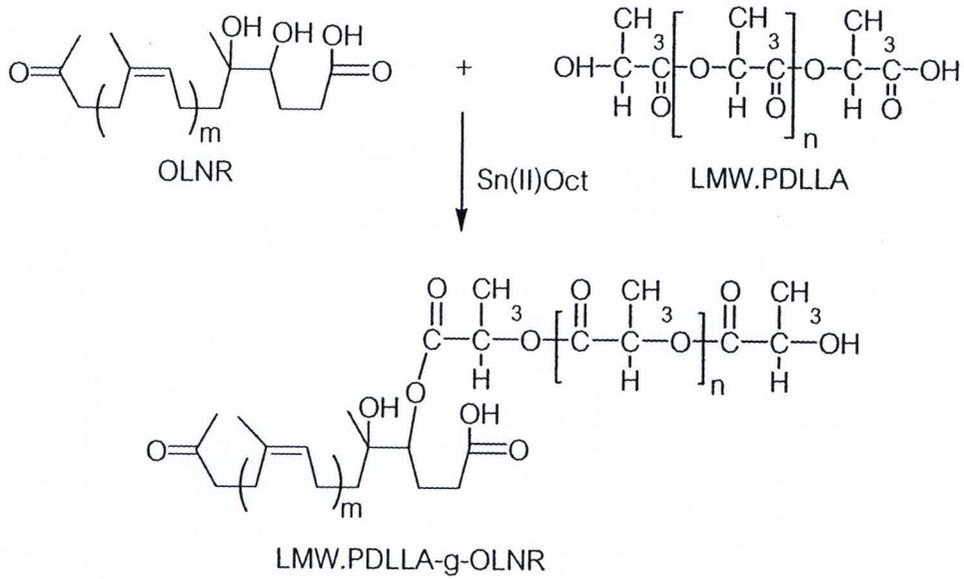


รูป 4.6 ¹H NMR สเปกตรัมของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

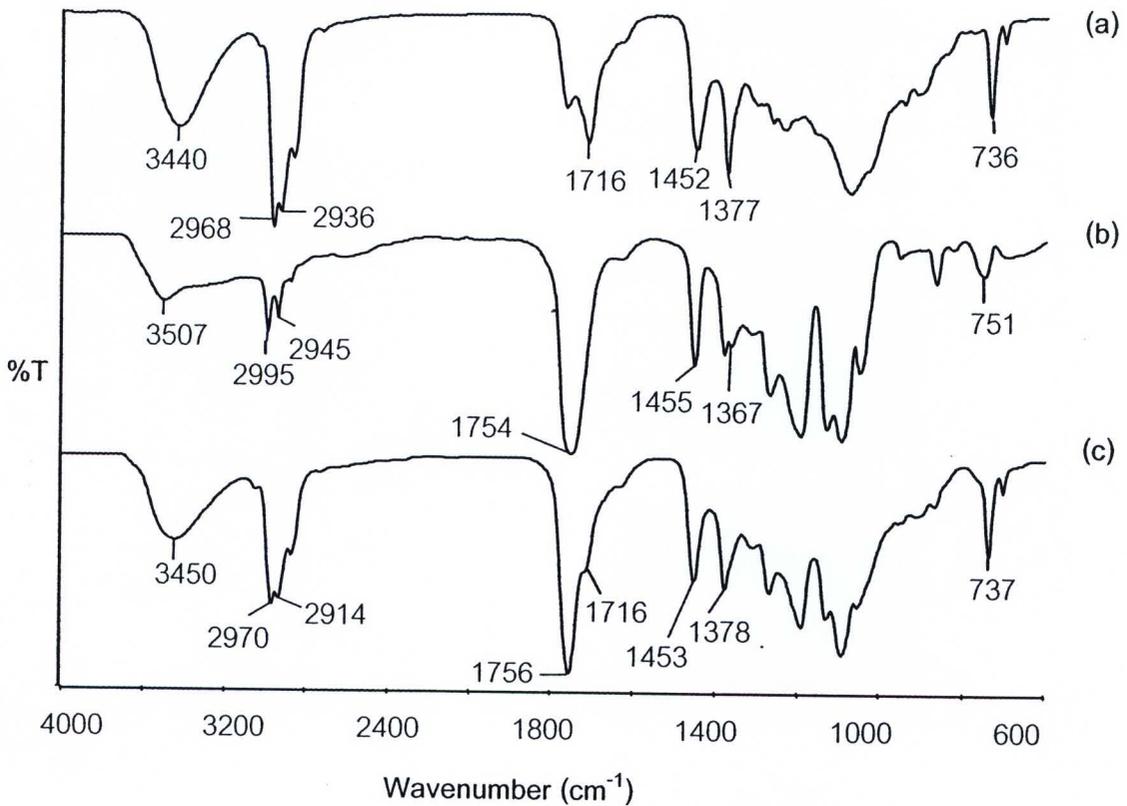
4.3 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจากการทำปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR กับหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA ตามอุณหภูมิและเวลาที่กำหนด เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการกำจัด LMW.PDLLA ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกด้วยสารละลายผสมระหว่าง H₂O/MeOH และ CH₂Cl₂ (ผลการทดสอบการละลายของ OLNR และ LMW.PDLLA ในตัวทำละลายต่างๆ ดังแสดงในภาคผนวก ข ตาราง ข-1 และ ข-2 ตามลำดับ) รูป 4.7 แสดงการคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง OLNR และ LMW.PDLLA

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



รูป 4.7 การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิเอทิลีน (OLNR) และ พอลิแลคติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

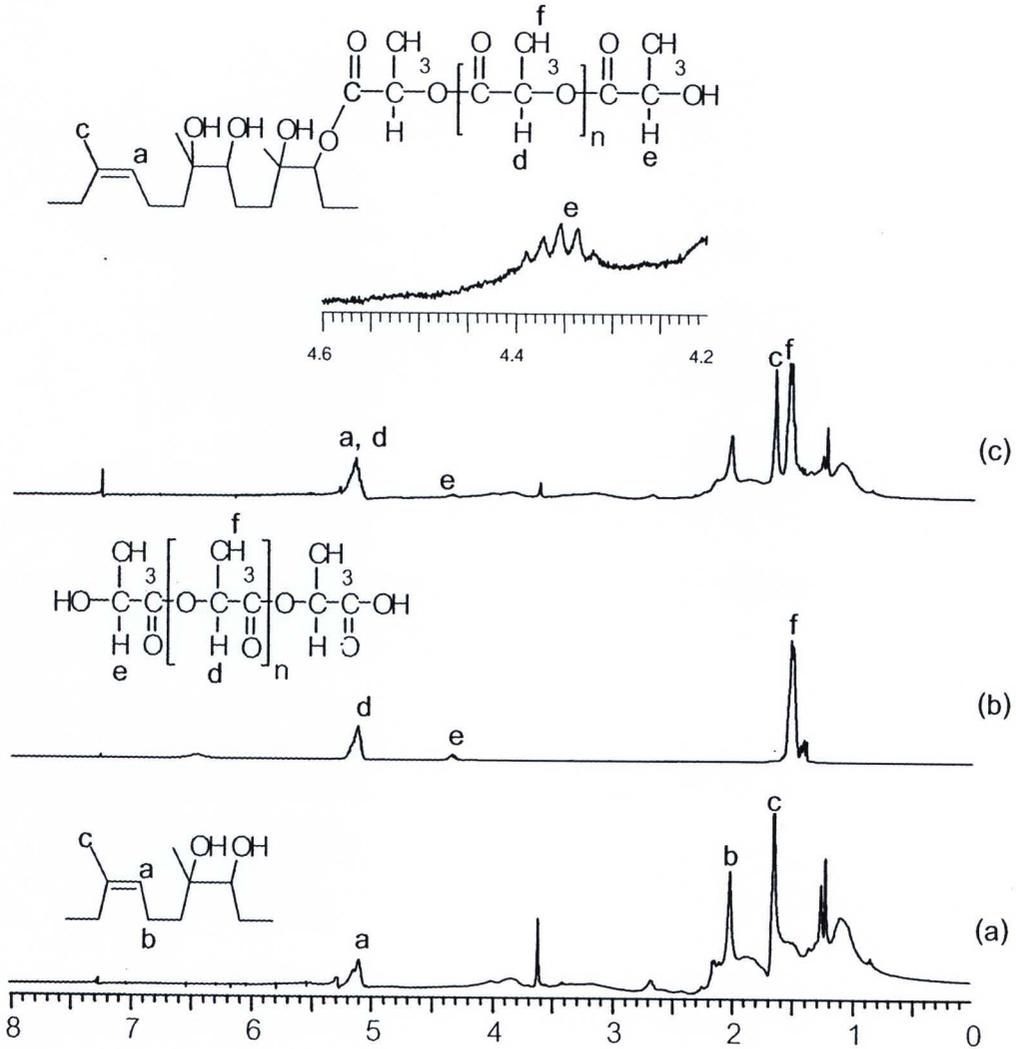


รูป 4.8 IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอทิลีน (OLNR) (b) พอลิแลคติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลคติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอทิลีน (LMW.PDLLA-g-OLNR)

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

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

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

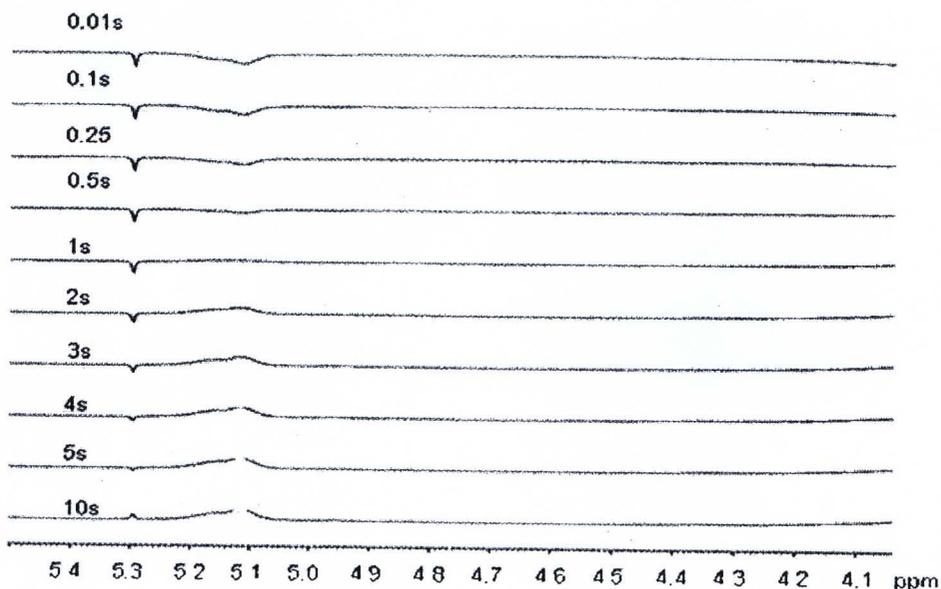


รูป 4.9 ¹H NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) (b) พอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR)

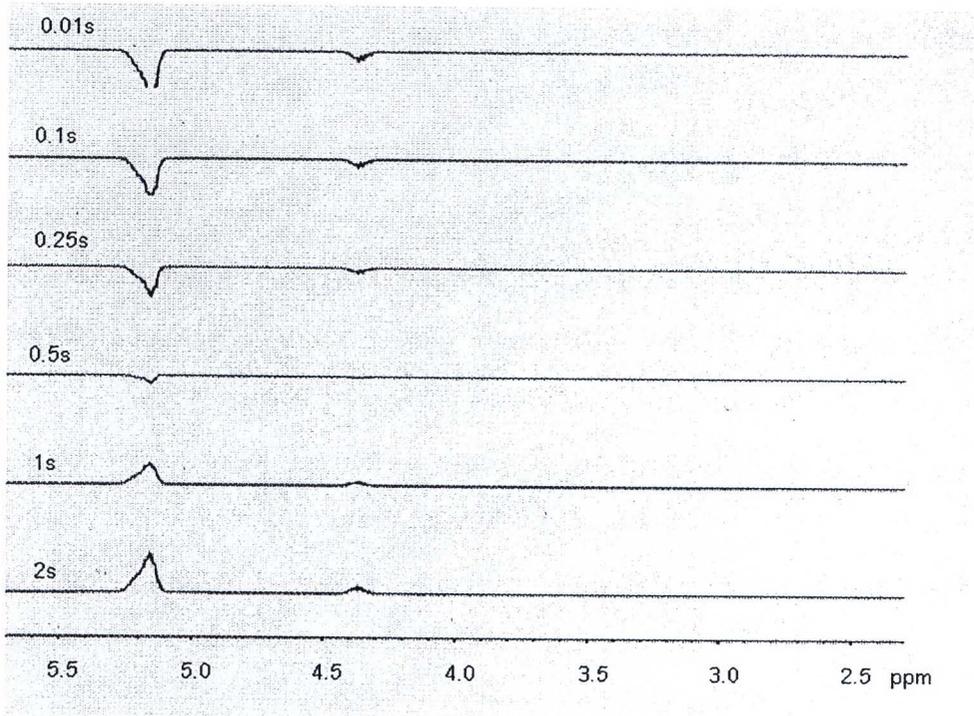
จากผลการวิเคราะห์ทั้ง FT-IR สเปกโทรสโกปี และ ¹H NMR สเปกโทรสโกปี ไม่อาจกล่าวได้ว่า LMW.PDLLA สามารถกราฟลงบนโครงสร้างของ OLNR ได้ หรือเป็นเพียงการผสมรวมกันของ LMW.PDLLA กับ OLNR เท่านั้น จึงทำการยืนยันการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์โดยเทคนิค ¹H-NMR spin-lattice relaxation time ของสารตั้งต้น OLNR และ LMW.PDLLA และสารผลิตภัณฑ์ LMW.PDLLA-g-OLNR ซึ่งเทคนิค ¹H NMR spin-lattice relaxation time จะเป็นการวัดค่า spin-lattice relaxation time (T₁) หรือค่าความสามารถในการถ่ายเทพลังงานให้กับโครงร่างผลึกของสารนั้นๆ ณ ตำแหน่งสัญญาณที่กำหนด โดยสารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่จะมีค่า T₁ น้อย หรือใช้เวลาในการถ่ายเทพลังงานให้กับโครงร่างผลึกน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่า โดยวัดค่าเวลาที่ใช้ในการทำให้เส้นสเปกตรัม

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

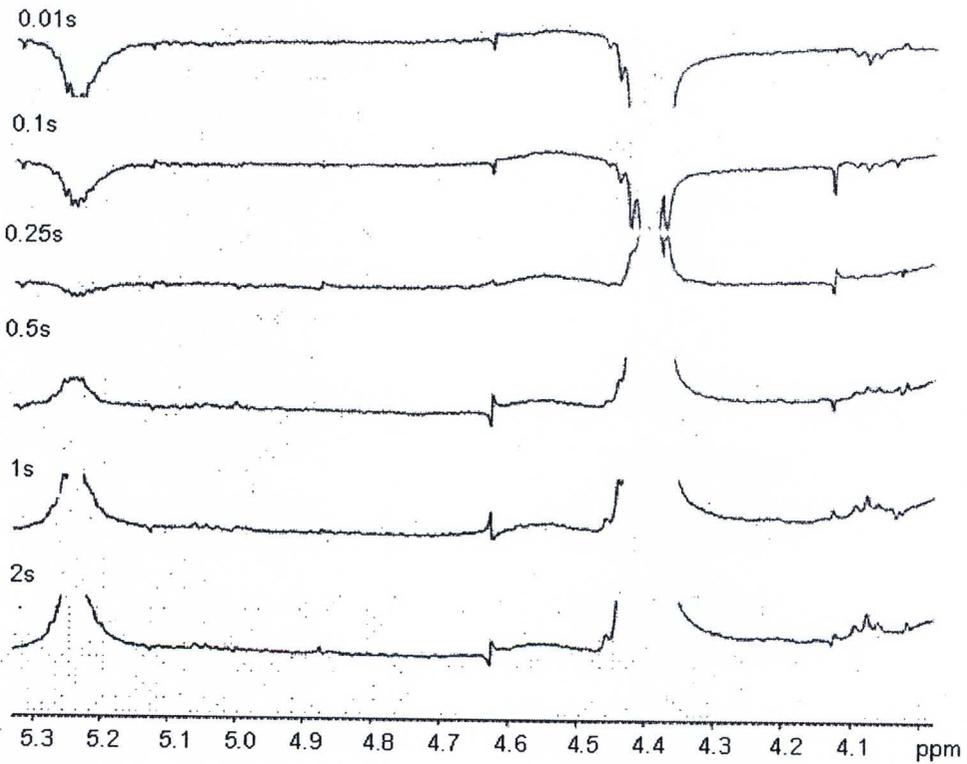
ยืนยันการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เชชันโดยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี โดย ^{13}C NMR สเปกตรัมของ LMW.PDLLA-g-OLNR (รูป 4.13 (c)) ตรวจพบสัญญาณทั้งในส่วนของ OLNr และ LMW.PDLLA และพบการหายไปของสัญญาณที่ตำแหน่ง 20.4 ppm, 68.9 ppm และ 173.9 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณคาร์บอนของ Methyl carbon ที่ติดกับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ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



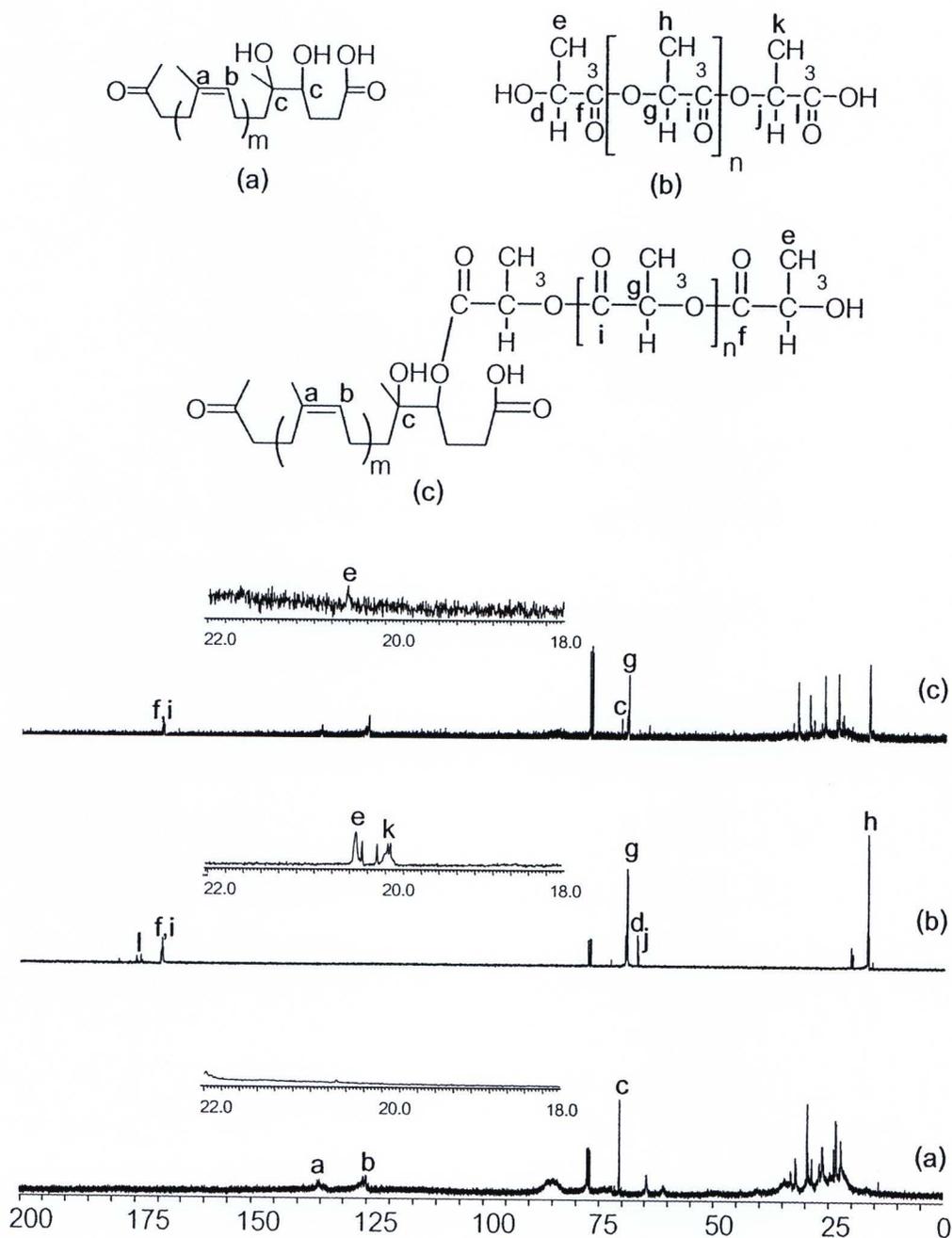
รูป 4.10 ^1H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)



รูป 4.11 ¹H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNLR)

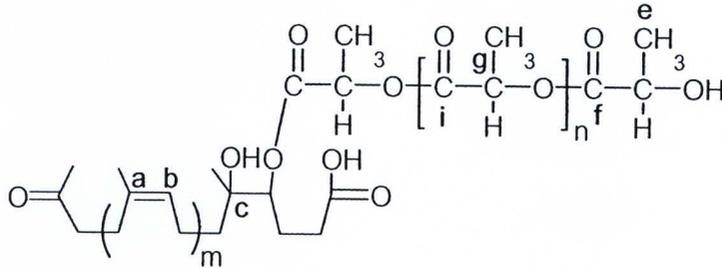


รูป 4.12 ¹H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักรโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR)



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

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



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

4.3.1. ศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

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

4.3.2. ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์

ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์-เซชันของยางธรรมชาติเหลวพอลิออกซีที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล 53% (OLNr3-53) กับพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) ที่อุณหภูมิ 70°C เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:1 โดยมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่กำหนด วิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆกัน พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยเมื่อใช้ 0.25, 0.50 และ 0.75 wt% Sn(II)Oct พบ %Grafting อยู่ระหว่าง 4.55-6.89%, 3.57-5.71% และ 5.51-7.31% ตามลำดับ (ตาราง 4.8) จึงอาจจะกล่าวได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (0.50 และ 0.75 wt%) ในระบบที่ทำการศึกษาไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์มากนัก นอกจากนี้ยังสังเกตพบการลดลงของ %Grafting เมื่อใช้เวลาในการทำทดลองที่นานขึ้น โดยพบในทุกสูตรที่ทำทดลอง ซึ่งการลดลงดังกล่าวอาจเกิดจากปฏิกิริยาการหลุดจากสายโซ่ยางธรรมชาติ การศึกษาเงื่อนไขต่อไปจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.25 wt% และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากทุกสภาวะเงื่อนไข ซึ่งมีปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง 4.55-7.31% ให้ผลิตภัณฑ์ในลักษณะคล้ายกันคือ เป็นพลาสติกแข็งและเปราะ ซึ่งต่างไปจากยางเริ่มต้น

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

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

4.3.3. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยากกราฟโคพอลิเมอร์ไอโซเซน

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

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

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

4.3.4. ผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA ต่อการเกิดปฏิกิริยากีวกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน

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

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

4.3.5. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากีวกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับ LMW.PDLLA

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

กราฟโคพอลิเมอร์ไอโซไซแนล เมื่อใช้โมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:0.5 ที่อุณหภูมิ 70°C วิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าได้อย่างที่มีปริมาณพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกราฟลงบนโครงสร้าง 4.17% และ 4.35% เมื่อใช้ยางเริ่มต้นเป็น OLN2-21 และ OLN3-53 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าแม้ว่า OLN ทั้งสอง จะมี PDLLA กราฟลงบนโครงสร้างของยางในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อมองถึงความสามารถในการดำเนินไปของปฏิกิริยาพบว่าการใช้ OLN ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลน้อยกว่า (~ 20%) ให้การดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ดีกว่าคือประมาณ 20% ในขณะที่การใช้ OLN ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสูง (~ 50%) พบการดำเนินไปของปฏิกิริยาเพียงประมาณ 8% อย่างไรก็ตามพบว่าผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก OLN ทั้งสองให้ลักษณะชิ้นงานที่คล้ายกัน คือเป็นพลาสติกแข็งเปราะ

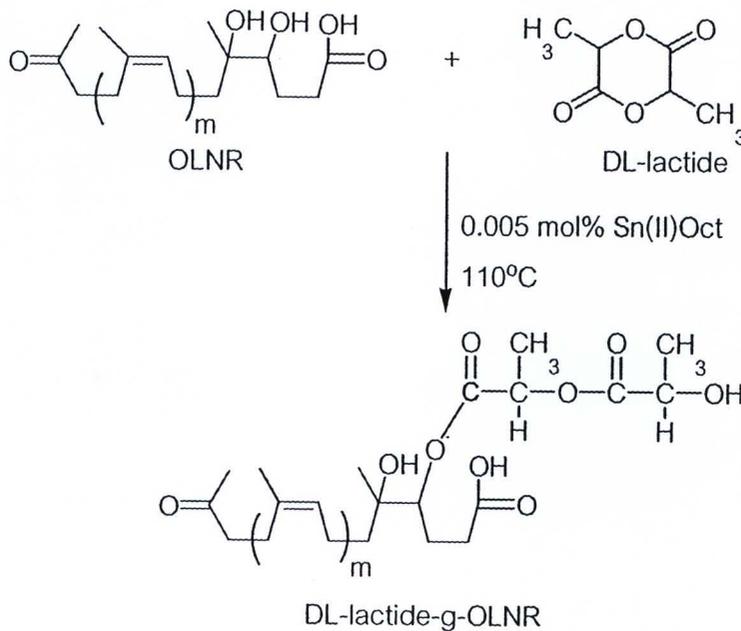
4.3.6. ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLN ต่อการเกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไอโซไซแนลกับ LMW.PDLLA

ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออก (OLN) ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไอโซไซแนล เมื่อใช้ OLN ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน คือ OLN1-26 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 26% และมี $\bar{M}_v = 30,500$ g/mol และ OLN2-21 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และมี $\bar{M}_v = 14,400$ g/mol ทำปฏิกิริยากับ LMW.PDLLA โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก = 1:0.5 ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อใช้ OLN1-26 และ OLN2-21 เป็นสารตั้งต้นจะให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำกราฟลงบนโครงสร้างประมาณ 8.89% (34.19% Conv.) และ 4.17% (19.86% Conv.) ตามลำดับ จากการศึกษาที่ผ่านมาซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงบนโครงสร้างของ OLN ที่มี \bar{M}_v ประมาณ 9,000-15,000 g/mol พบว่าแม้มีปริมาณกราฟเพียงประมาณ 3-5% ก็ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็งเปราะ แต่เมื่อใช้ OLN1-26 ซึ่งมี $\bar{M}_v = 30,500$ g/mol และมีปริมาณกราฟมากถึงประมาณ 9% แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะยืดหยุ่น (ไม่เหลวเหมือน OLN เริ่มต้น และไม่แข็งเปราะเหมือนผลิตภัณฑ์ตัวอื่น) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าในกรณีที่ศึกษาในครั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลของ OLN มีผลต่อลักษณะของชิ้นงานมากกว่าปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ และ OLN ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพบว่าให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ได้ดีกว่าการใช้ OLN ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (14,400 g/mol)

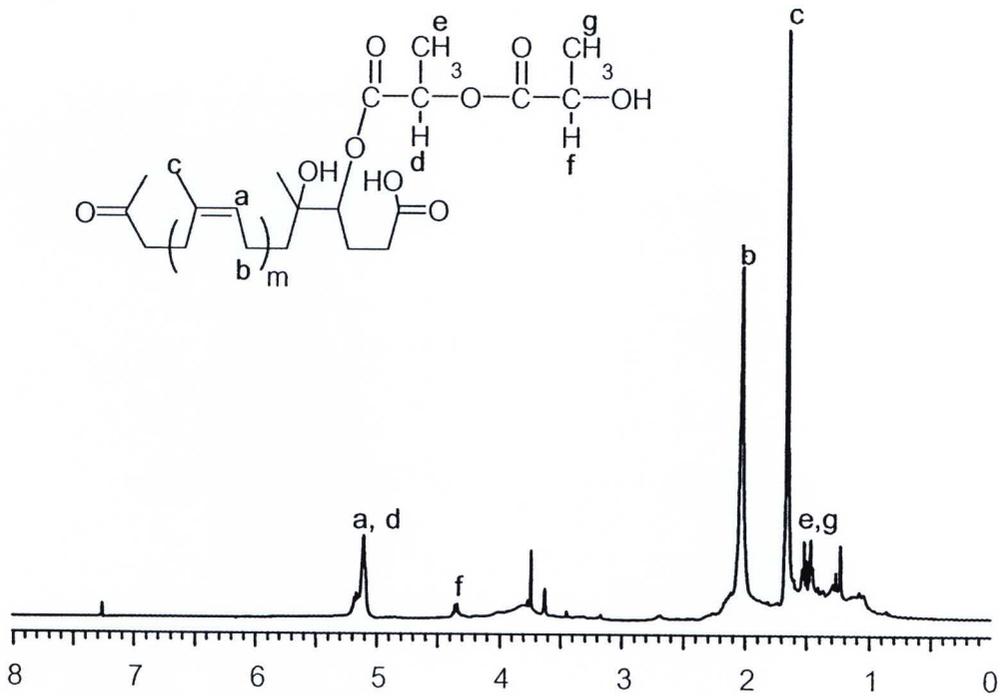
4.4 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลของ OLNR ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที โดยมี 0.005 mol% ของ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการกำจัด DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกด้วยสารละลายผสมระหว่าง H₂O/MeOH และ CH₂Cl₂ (ผลการทดสอบการละลายของ OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ในตัวทำละลายต่างๆ ดังแสดงในภาคผนวก ข ตาราง ข-1 และ ข-3 ตามลำดับ) รูป 4.14 แสดงการคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

¹H NMR สเปกตรัม (รูป 4.15) ยืนยันการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNR และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ โดยตำแหน่ง e และ g เป็นสัญญาณของ Methyl protons (-CH₃) ของ PDLLA และ Methyl protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (-CHCH₃OH) และสัญญาณที่ตำแหน่ง d และ f ซึ่งเป็นสัญญาณของ Methine protons (-CH-) ของ PDLLA และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (-CHCH₃OH) ตามลำดับ ในขณะที่ a เป็นสัญญาณโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับหน่วยไอโซพรีน และ b เป็นสัญญาณของ Methylene protons ที่ติดกับหน่วยไอโซพรีนของ OLNR การวิเคราะห์สัญญาณที่ตำแหน่งอื่นของกราฟโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ¹H NMR สเปกโทรสโกปีดังแสดงในตาราง 4.10

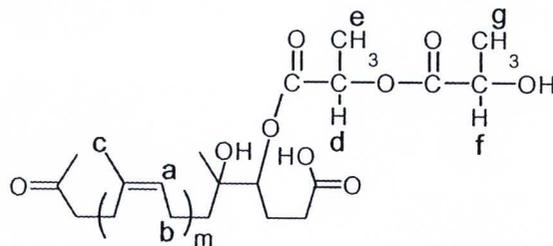


รูป 4.14 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์



รูป 4.15 ¹H NMR สเปกตรัม ของ DL-แลกไทด์-กรีฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (DL-lactide-g-OLNR)

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



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

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

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

4.4.1. ศึกษาผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์

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

ปริมาณของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยถ้าต้องนำไปใช้งานเป็นสารเชื่อมประสาน กราฟโคพอลิเมอร์ที่ต้องการต้องไม่มีลักษณะของเจลเกิดขึ้น

4.4.2. ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เชนซ์ กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

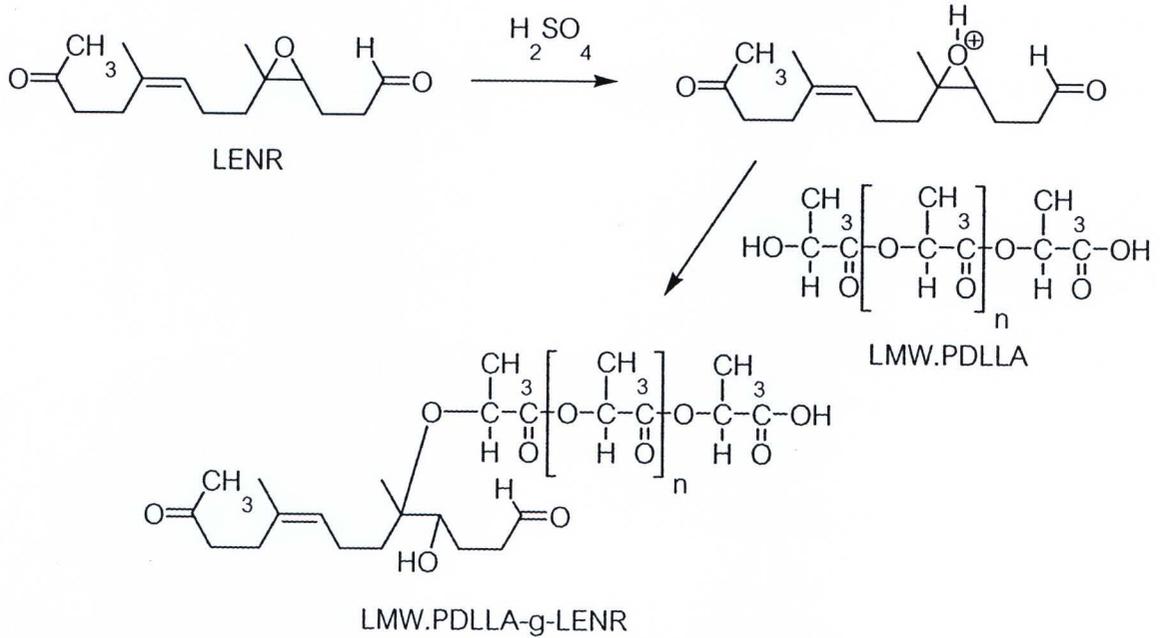
ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNK) เมื่อใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน คือ OLNK1-26 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 26% และมี $\bar{M}_n = 30,500$ g/mol และ OLNK2-21 ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และมี $\bar{M}_n = 14,400$ g/mol ต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เชนซ์กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมลของหมู่คาร์บอนิล = 1:0.75 ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ให้ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน กล่าวคือผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ OLNK1-26 มีลักษณะยืดหยุ่นมากกว่าในกรณีกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ OLNK2-21 โดยตรวจพบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 7.94 % (30.54% Conv.) และ 4.15% (19.76% Conv.) ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลที่ได้รับสอดคล้องกับผลของการทำปฏิกิริยาระหว่าง LMW.PDLLA กับ OLNK ในหัวข้อ 4.3.6 ที่ว่าเมื่อกราฟ LMW.PDLLA ลงบน OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะพบว่าให้ค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ดีกว่า และชิ้นงานที่ได้รับก็ยังคงมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง แต่อย่างไรก็ตามผลการทดลองที่ได้รับเป็นผลของการใช้น้ำหนักโมเลกุลเพียง 2 ค่าเท่านั้น คือ 14,400 g/mol และ 30,500 g/mol ดังนั้นจึงไม่อาจใช้บอกได้ว่าหากใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่านี้จะให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาอย่างไร

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

ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENK) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาต่อเนื่องภายใน 2 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน และปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล ดังนั้นการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PDLLA และ LENK จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากหากสามารถเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ได้ ก็จะช่วยลดขั้นตอนและระยะเวลาในการเตรียมยางธรรมชาติเหลวได้ โดยสนใจศึกษาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง LENK กับ LMW.PDLLA และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ ในตัวทำละลาย THF โดยมีกรด H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 70°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลาต่างๆ กัน ตั้งแต่ 30 นาที จนถึง 24 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการกำจัด LMW.PDLLA ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกด้วยสารละลายผสมระหว่าง $H_2O/MeOH$ และ CH_2Cl_2 (ผลการทดสอบการละลายของ

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

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



รูป 4.16 การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่าง LENR และ LMW.PDLLA

4.6 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

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

Solution casting จากผลการศึกษพบว่าการผสม 40 wt% NR-g-PVAc ช่วยให้ชิ้นงานมีความเหนียวเพิ่มขึ้นจาก 7.4 kJm^{-2} เป็น 18.2 kJm^{-2} และให้ค่าความยืด อด จุดขาดเพิ่มขึ้นจาก 10.2% เป็น 14.3% ในขณะที่การเติมยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรร่วมกับ PLLA พบว่าชิ้นงานที่เตรียมได้มีคุณสมบัติเชิงกลด้อยลง (ตาราง 4.11) นอกจากนี้ ในปี ค.ศ. 2005 Yew, G.H., et al. [40] ได้ศึกษาการเติมยางธรรมชาติอิพอกซีไดร์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ 50% (ENR-50) ผสมร่วมกับ PLA และแป้งข้าวเจ้า (Rice starch; RS) โดยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) โดยทำการศึกษาคงสมบัติเชิงกลของชิ้นงานเปรียบเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ และชิ้นงาน PLA ที่ผสมร่วมกับ 20 wt% แป้งข้าวเจ้า (PLA/RS20) จากผลการศึกษพบว่าการเติม 5 wt% ENR-50 ลงไปผสมร่วมกับ PLA/RS20 ส่งผลทำให้ค่าความยืด อด จุดขาดของชิ้นงานเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก $2.5 \pm 0.08\%$ เป็น $3.4 \pm 0.05\%$ และมีค่าใกล้เคียงกับ PLA บริสุทธิ์ ($3.8 \pm 0.07\%$) ดังแสดงในตาราง 4.11

จากงานวิจัยที่ผ่านมาข้างต้น คณะผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลลงไปผสมร่วมกับ PLLA และกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ โดยยางธรรมชาติดัดแปรที่สนใจในงานวิจัยชิ้นนี้ คือยางธรรมชาติอิพอกซีไดร์พอลิออล (OENR) ซึ่งมีทั้งหมู่อิพอกไซด์และหมู่อีเธอร์ออกซิลในโครงสร้าง และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR) ซึ่งมีเฉพาะหมู่อีเธอร์ออกซิลในโครงสร้าง โดยคาดหวังว่าทั้งหมู่อิพอกไซด์และหมู่อีเธอร์ออกซิลจะช่วยให้ยางมีขั้วและสามารถเข้ากับ PLLA ซึ่งมีขั้วได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปร นอกจากนี้ยังคาดหวังว่าหมู่อีเธอร์ออกซิลในยางธรรมชาติดัดแปรอาจจะเกิดการเชื่อมโยงทางเคมีร่วมกับหมู่อะโรบอไนลของ PLLA ระหว่างขั้นตอนการผสมโดยเครื่องบดผสมภายในซึ่งมีทั้งความร้อนและแรงเฉือน โดยยางดัดแปรที่มีหมู่อีเธอร์ออกซิลมากกว่าน่าจะมีโอกาสเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า ซึ่งปริมาณหมู่อิพอกไซด์ และปริมาณหมู่อีเธอร์ออกซิลของ OENR และ ONR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ผลการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่ฟังก์ชันและค่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้วดังแสดงในตาราง 4.12

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

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

ตาราง 4.11 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมออร์ผสม

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

เมื่อ PLA IRG = Impact resistance grade PLA

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

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

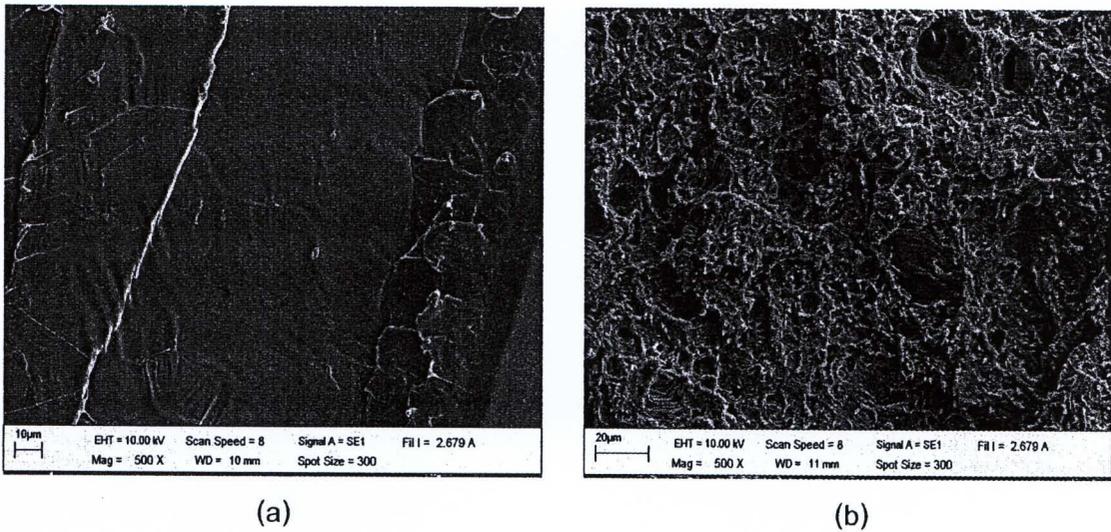
4.6.1 ผลของปริมาณของยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกไซด์พอลิออล (OENR)

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

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

ตาราง 4.13 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด และ ยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิเออล

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



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

สำหรับการทดสอบความทนแรงกระแทก เนื่องจากปัญหาฟองอากาศจำนวนมากบนแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสมในการเตรียมชิ้นทดสอบความทนแรงดึง คณะผู้วิจัยจึงคิดว่าหากหลอมเม็ดคอมพาวนด์ให้รวมกันเป็นแผ่นเดียวกันด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกอล์ฟ จากนั้นจึงนำแผ่นชิ้นงานมาขึ้นรูปก็น่าจะลดปัญหาฟองอากาศที่จะเกิดในชิ้นงานได้ แต่จากการทดลองพบว่าเมื่อนำแผ่นชิ้นงานที่เตรียมโดยเครื่องบดผสม 2 ลูกกอล์ฟมาลองเตรียมแผ่นบางสำหรับทดสอบความทนแรงดึงอีกครั้ง พบว่าชิ้นงานสูตรเดียวกันค่าความทนแรงดึงลดลง ชิ้นงานเปราะมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการผสมด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกอล์ฟและต้องใช้ความร้อนเป็นเวลานาน อาจทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ นอกจากนี้ชิ้นงานยังคงมีปริมาณฟองอากาศอยู่แม้ว่าจะลดลงกว่าตอนขึ้นรูปด้วยเม็ดคอมพาวนด์ แต่อย่างไรก็ตามการทดสอบความทนแรงกระแทกต้องใช้สารปริมาณมากสำหรับเตรียมชิ้นทดสอบ และสารทั้งหมดได้ผ่านการผสมด้วยเครื่องผสม 2 ลูกกอล์ฟแล้ว ดังนั้นการทดสอบความทนแรงกระแทกทั้งหมดจะใช้ตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกอล์ฟ แต่จากผลการทดลองจะสังเกตเห็นได้ว่าค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมไม่ได้ลดลงมากนักเมื่อเทียบกับค่าความทนแรงดึง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเตรียมชิ้นงานให้มีความหนาผู้วิจัยค่อยๆ เติมแผ่นพอลิเมอร์ผสมและมีการกดอัดที่ละชั้นอย่างช้า เพื่อให้เนื้อพอลิเมอร์แน่น และเกิดฟองอากาศน้อยที่สุด แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมโดยวิธีดังกล่าวพอลิเมอร์ผสมต้องสัมผัสอุณหภูมิสูง (180°C) เป็นเวลานาน ซึ่งมีผลทำให้ยางที่ควรเป็นส่วนเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับชิ้นงานเกิดการเสื่อมสภาพได้ ผลการทดสอบความทนแรงกระแทกจึงไม่เป็นไปตามที่ผู้วิจัยคาดหวังไว้

4.6.2 ผลของปริมาณและน้ำหนักโมเลกุลของ LMW.PDLLA-g-OLNR

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

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

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

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

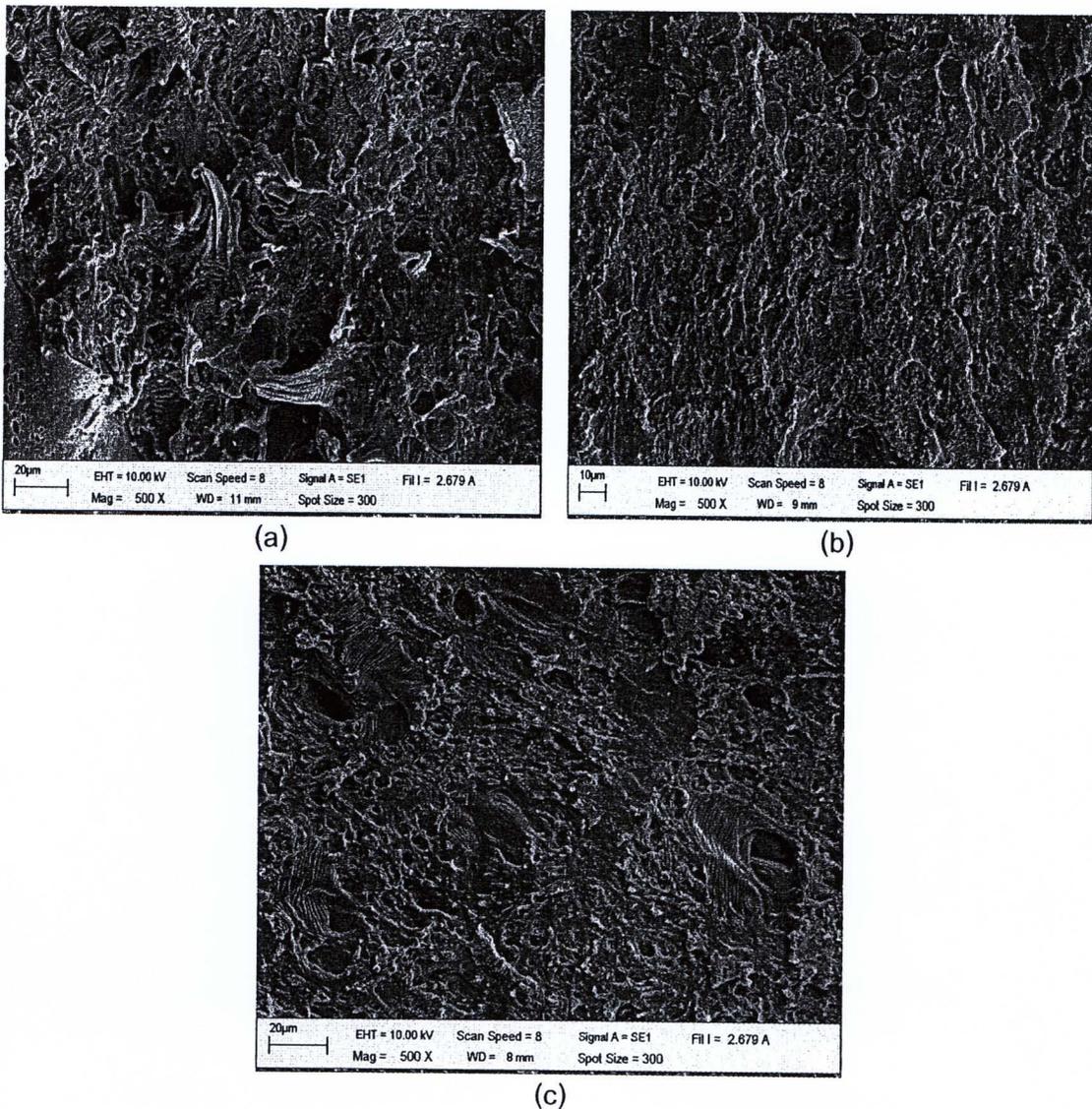
พอลิเมอร์ในปริมาณที่มากเกินไป (4 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)) พบว่าไม่ได้มีส่วนช่วยในการปรับปรุงให้คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้นทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก T_g ที่สูงของ LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) (ตาราง 4.15) ทำให้ที่อุณหภูมิห้องจะแสดงพฤติกรรมอยู่ระหว่างสภาวะคล้ายแก้วและสภาวะคล้ายหนัง ดังนั้นการใช้กราฟโคพอลิเมอร์ในปริมาณที่มากเกินไปอาจไปลดความสามารถในการแสดงความยื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

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

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

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

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



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

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

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

4.6.3 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ DL-lactide-g-OLNR

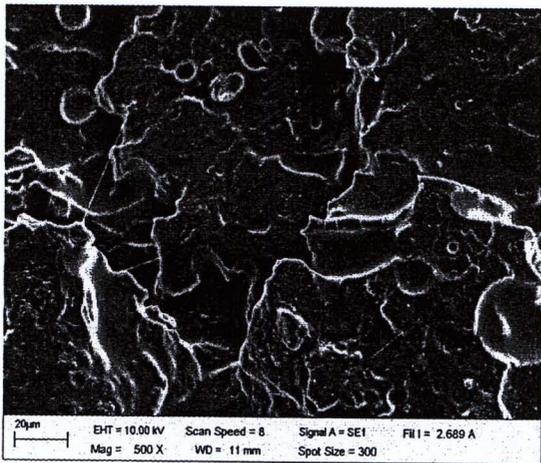
จากผลการศึกษาที่ผ่านมาจะพบว่าการเติม 2 wt% พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR) มีส่วนในการช่วยทำให้คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น ดังนั้นในการศึกษาผลของการใช้ DL-แลกไทด์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (DL-lactide-g-OLNR) เป็นกราฟโคพอลิเมอร์จึงเลือกศึกษาที่ปริมาณ 2 wt% โดย DL-lactide-g-OLNR ที่ใช้ยังเตรียมจาก OLNR ที่มี \bar{M}_v ต่างกัน 2 ค่า คือ 14,400 g/mol และ 30,500 g/mol เช่นเดียวกับการศึกษาข้างต้น

จากผลการศึกษาพบว่าการใช้ DL-lactide-g-OLNR ให้ผลต่างจากการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR โดยพบว่าการเติม DL-lactide-g-OLNR(30500) ให้ค่าความทนแรงดึง ค่าความยืด หยุ่น จุดขาด และค่าความทนแรงกระแทกสูงกว่าการใช้ DL-lactide-g-OLNR(14400) (ตาราง 4.16) แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้ DL-lactide-g-OLNR ให้คุณสมบัติเชิงกลโดยภาพรวมของชิ้นงานต่ำกว่าในกรณีการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากส่วนของ DL-แลกไทด์ ของกราฟโคพอลิเมอร์ซึ่งมีหน่วยของแลกติก แอซิด เพียง 1 ยูนิท อาจไม่พอที่จะช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLLA และ OENR ส่งผลให้ค่าทดสอบคุณสมบัติเชิงกลมีค่าต่ำกว่าสารตั้งต้น และพอลิเมอร์ผสมที่เติม LMW.PDLLA-g-OLNR และน้ำหนักโมเลกุลของ OLNR ที่มากกว่า (DL-lactide-g-OLNR(30500) ซึ่งมีค่า T_g ต่ำกว่า (ตาราง 4.15) มีส่วนช่วยในเรื่องคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการใช้ OLNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่า (DL-lactide-g-OLNR(14400))

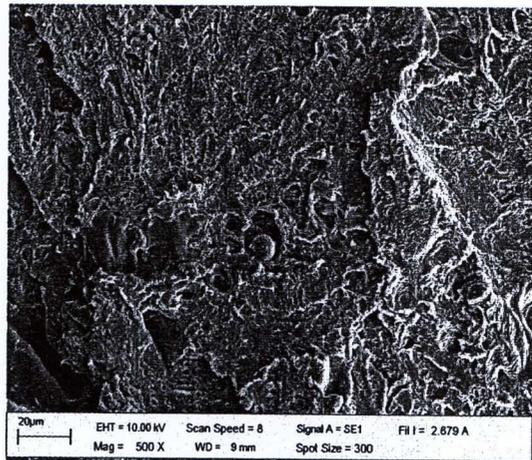
ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน PLLA/OENR ที่มีการเติม DL-lactide-g-OLNR(14400) และ DL-lactide-g-OLNR(30500) (รูป 4.19) สังเกตเห็นรูพรุนจำนวนมากอยู่บนชิ้นงาน ในลักษณะคล้ายกัน และไม่พบลักษณะการแตกหักของชิ้นงานแบบยึดตัวออกเหมือนกับในกรณีของการใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR (รูป 4.18)

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

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



(a)



(b)

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

4.6.4 ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติดัดแปร

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

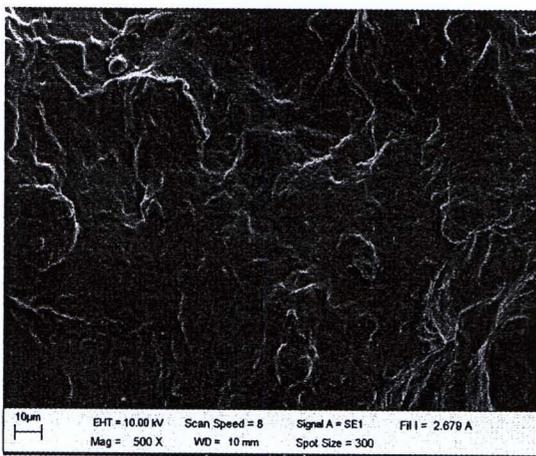
จากผลการศึกษาเมื่อผสม PLLA ร่วมกับยางธรรมชาติดัดแปร ทั้งยางธรรมชาติอีพอกซีไดรซ์พอลิเอทิล (OENR) และยางธรรมชาติพอลิเอทิล (ONR) ในอัตราส่วน 70:30 และใช้ 2% LMW.PDLLA-g-OLNR(30500) เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันระหว่าง PLLA กับยางธรรมชาติดัดแปร พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ONR ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 70%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

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

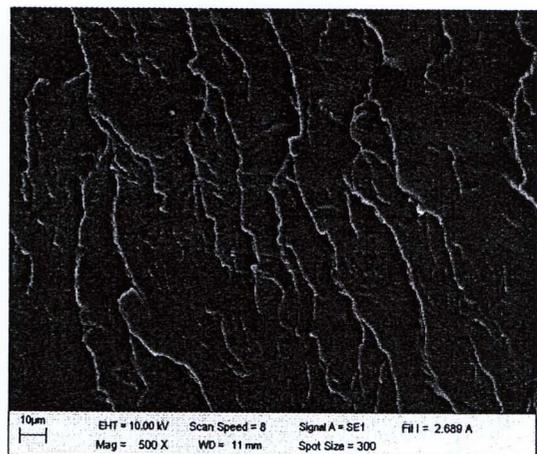
Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA/OENR (70:30)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	20.71 ± 1.45	14.60 ± 0.96	13.88 ± 2.83
PLLA/ONR (70:30)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	-	-	15.04 ± 3.38

ตาราง 4.17 (ต่อ)

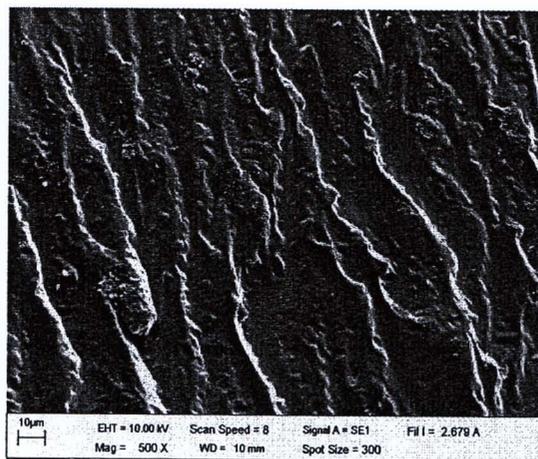
Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJ/m ²]
PLLA/ONR (50:50)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	-	-	10.94 ± 1.28
PLLA/ONR (30:70)/ 2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)	-	-	12.06 ± 3.33



(a)



(b)



(c)



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

4.6.5 ศึกษาผลของการเติมแป้ง

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

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

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

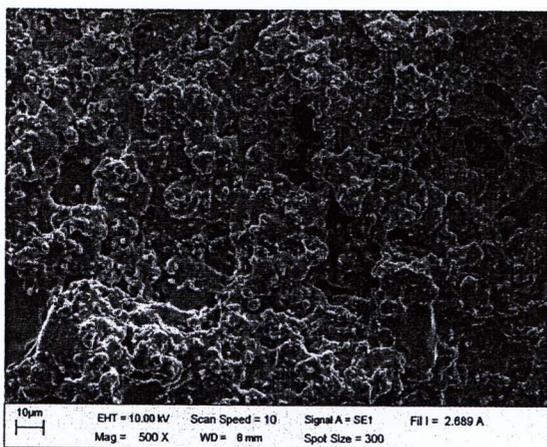
การศึกษาในหัวข้อนี้ไม่ได้ศึกษาความทนแรงกระแทก เนื่องจากการเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบความทนแรงกระแทกต้องเป็นชิ้นงานที่มีความหนา ต้องใช้แผ่นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมโดยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้งหลายชิ้นกดอัดรวมกัน ซึ่งพบว่าพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่นๆ เมื่อได้รับความร้อนจะมีลักษณะเหนียวหนืด สามารถกดอัดให้กลายเป็นชิ้นเดียวกันได้ แต่สำหรับสูตรที่มีแป้งแม้ว่าจะให้คุณสมบัติสูงเป็น

เวลานานขึ้นงานมีลักษณะเพียงนุ่มตัวเท่านั้น ไม่สามารถติดกับชิ้นอื่นได้ และแม้จะมีการตัดชิ้นงานให้มีขนาดเล็กลงและทำการกดอัด ก็ไม่ทำให้ชิ้นงานหลอมรวมเป็นชิ้นเดียวกันได้ จึงทำให้ไม่สามารถเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบความทนแรงกระแทกได้

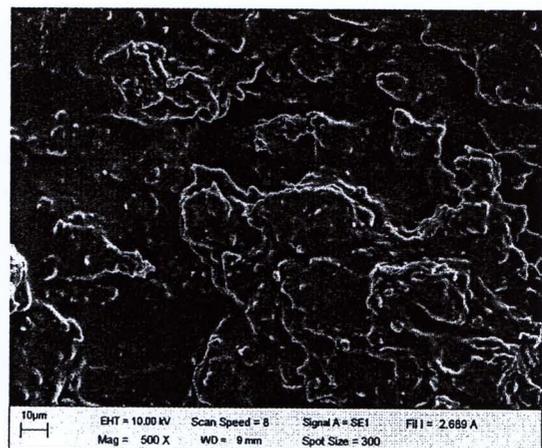
และแม้ว่าชิ้นงานที่เตรียมได้จะให้ค่าความทนแรงดึงไม่สูงนัก และไม่สามารถทดสอบค่าความทนแรงกระแทกได้ ผู้วิจัยยังคงคิดว่าการเติมแป้งเป็นส่วนที่น่าสนใจศึกษา โดยอาจทดลองเพิ่มเติมกับพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ OENR หรือ ENR ทางการค้าได้ ซึ่งน่าจะให้ชิ้นงานที่มีค่าความทนแรงดึงได้ดีขึ้นเนื่องจากค่า T_g ของยางที่ต่ำกว่า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

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

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



(a)



(b)

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