

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการทดลอง

ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกไซด์ (OLNR) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาใน 3 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล และปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR, ^1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี ของ OLNR พบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 2° alcohol และ 3° alcohol บนสายโซ่โมเลกุล และพบหมู่ฟังก์ชันชนิด 1° alcohol หมู่คีโตน และหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ของ OLNR ทั้ง OLNR ที่เตรียมได้ยังคงมีหมู่อีพอกไซด์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเหลืออยู่ในสายโซ่โมเลกุล

พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ โดยมีพาราโทลูอินซัลโฟนิค แอซิด (PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR, ^1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของหมู่เอสเทอร์ภายในสายโซ่โมเลกุล และมีหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (End group analysis) จาก ^1H NMR สเปกตรัม พบว่า LMW.PDLLA ที่เตรียมได้มี $\bar{M}_n = 534$ g/mol

DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของ LMW.PDLLA โดยมีแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี พบสัญญาณของ Methine protons ($-\text{CH}-$) และ Methyl protons ($-\text{CH}_3$) ในโครงสร้างของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

กราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง LMW.PDLLA และ OLNR สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR โดยมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา FT-IR, ^1H NMR และ HMQC สเปกตรัมของกราฟโคพอลิเมอร์พบสัญญาณทั้งในส่วนของ LMW.PDLLA และ OLNR ในขณะที่ ^{13}C NMR สเปกตรัมของกราฟโคพอลิเมอร์พบการหายไปของสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA นอกจากนี้เมื่อใช้เทคนิค ^1H NMR spin-lattice relaxation time ซึ่งเป็นการวัดเวลาในการถ่ายเทพลังงานให้กับโครงร่างผลึกของสาร (T_1) ซึ่งมีค่าเปลี่ยนแปลงตามขนาดโมเลกุลของสาร พบว่า T_1 ของสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ของ LMW.PDLLA, OLNR และ LMW.PDLLA-g-OLNR มีค่าเท่ากับ 1.927s, 1.322s และ 1.037s ตามลำดับ โดยจะพบว่าค่าลดลงตามขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น

ผลของชนิด และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าการใช้ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยวให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกันมากนักกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (PTSA+Sn(II)Oct) และการใช้ Sn(II)Oct ในปริมาณ 0.25 wt%, 0.50 wt% และ 0.75 wt% ก็ให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ไม่แตกต่างกันมากนักเช่นกัน แต่อุณหภูมิ (70-90°C) และเวลา (> 3 ชั่วโมง) ในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้รับมีสีเข้มขึ้น และมีปริมาณ PDLLA กีราฟติดลงบนโครงสร้างของ OLNK ลดลง โดยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาระหว่าง LMW.PDLLA กับ OLNK คือ 70°C และ 3 ชั่วโมงตามลำดับ

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNK ต่อหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA เพิ่มขึ้น (0.5 โมล เป็น 1 โมล) จะให้ปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยคือ 4.35% และ 6.89% ตามลำดับ

ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลและน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นไม่ได้ส่งผลมากนักต่อปริมาณ PDLLA ที่กีราฟติดลงบนโครงสร้างของ OLNK โดยเมื่อใช้ OLNK ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และ 53% ในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ 4.17% และ 4.35% ตามลำดับ ในขณะที่การใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($\bar{M}_v = 30,500$ g/mol) ในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ($\bar{M}_v = 14,400$ g/mol) โดยตรวจพบปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ 8.89% (34.19% Conv.) และ 4.17% (19.86% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แม้ว่าจะมีปริมาณ PDLLA กีราฟติดในปริมาณที่สูงกว่า OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในทุกสูตรที่ทำ การทดลองให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ

กีราฟโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติเหลืองพอลิออล และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNK โดยมี 0.005 mol% ของ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที ตรวจสอบโครงสร้างของกีราฟโคพอลิเมอร์โดยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี พบการปรากฏสัญญาณของ Methyl protons และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PDLLA ที่กีราฟลงบนโครงสร้างของ OLNK

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNK และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าหากใช้อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่มากเกินไป

(1 โมล) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเชื่อมขวางสูง และมีสีเข้มมาก ผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกันหากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 30 นาที

ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์โรเซชันร่วมกับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ พบว่าการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($\bar{M}_n = 30,500$ g/mol) ในการทำปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์โรเซชัน พบว่าให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ($\bar{M}_n = 14,400$ g/mol) โดยตรวจพบปริมาณกีราฟโคพอลิเมอร์ 7.94% (30.54% Conv.) และ 4.15% (19.76% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ

ศึกษาการเตรียมกีราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอกซีไดซ์ (LENK) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) ในตัวทำละลาย THF โดยมีกรด H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ $70^\circ C$ พบว่าสภาวะเงื่อนไขที่ใช้ไม่พบสัญญาณของการเกิดปฏิกิริยากีราฟโคพอลิเมอร์โรเซชัน ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ในการเข้าทำปฏิกิริยากับ LENK

ศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติตัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล 2 ชนิด คือยางธรรมชาติพอกซีไดซ์พอลิออล (OENK) และยางธรรมชาติพอลิออล (ONK) โดยเครื่องบดผสมภายใน พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ OENK ให้ค่าความทนแรงดึงลดลงค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับ PLLA เริ่มต้น คือ 49.50 ± 1.58 MPa เป็น 22.08 ± 1.87 MPa และค่าความทนแรงกระแทกลดลงจาก 27.08 ± 0.85 kJm⁻² เป็น 18.20 ± 3.34 kJm⁻² ในขณะที่การเติม OENK ช่วยให้ค่าความยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (5.33 ± 0.87 ในกรณีของ PLLA บริสุทธิ์ และ 6.55 ± 1.34 ในกรณีของ PLLA/OENK) และการเติม LMW.PDLLA-g-OLNK ลงไปในปริมาณ 2 wt% พบว่าช่วยให้ค่าความทนแรงดึง ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น แต่การใช้ LMW.PDLLA-g-OLNK ในปริมาณที่มากเกินไป (4 wt%) และการใช้ DL-lactide-g-OLNK พบว่าไม่ได้ช่วยเพิ่มค่าความทนแรงดึงของชิ้นทดสอบ และยังส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ณ จุดขาดลดลงด้วย

ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติตัดแปรต่อคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ONK ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 70% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะเปราะ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก OENK ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 10% และมีหมู่พอกซีไดซ์ 50% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นและมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า

ศึกษาผลของการเติมแป้งมันสำปะหลังลงในพอลิเมอร์ผสมของ PLLA/ONK ในปริมาณ 20 และ 40 wt% โดยมี 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNK และกลีเซอรอลเป็นสารเชื่อมประสานและสารช่วย

ผสมตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า การเติม 20 wt% แบ่ง ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นที่ต่ำกว่าชิ้นทดสอบที่มีปริมาณแบ่ง 40 wt% แต่อย่างไรก็ตามพบว่า ชิ้นงานทั้ง 2 ตัวอย่างให้ค่าความทนแรงดึงที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับ PLLA บริสุทธิ์

5.2 ศักยภาพในการพัฒนา

พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในงานวิจัยชิ้นนี้ และให้ผลการทดลองที่น่าจะพัฒนาได้ เป็นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) และยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์พอลิออล (OENR) ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ค่อนข้างสูง (50%) และมีหมูไฮดรอกซิลจำนวนไม่สูงนัก (10%) โดยผสมร่วมกับสารเชื่อมประสาน แต่เมื่อคำนวณต้นทุนพบว่า การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ (ENR) ถูกกว่ายางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์พอลิออล (OENR) ค่อนข้างมาก ดังนั้นในการพัฒนาจึงน่าจะสนใจที่จะเปลี่ยนมาใช้ ENR แต่ทั้งนี้ควรต้องเป็น ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์สูง (ประมาณ 50%) เพราะจากการทดลองผสม PLLA กับยางธรรมชาติ และ PLLA กับยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ไม่สูงมากนัก (ประมาณ 25%) พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ทนแรงดึงได้ค่อนข้างต่ำ และต่ำกว่าการใช้ OENR

นอกจากนั้นแม้ว่าการเติมกราฟโคพอลิเมอร์จะดูเหมือนจะให้ชิ้นงานที่ทนแรงกระแทกได้ดีขึ้น และคุณสมบัติความทนแรงดึงไม่ได้ลดลงมากนัก แม้ว่าจะเติมยางลงไปปริมาณมากถึง 30% แต่เมื่อคำนวณต้นทุนของการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์พบว่าค่อนข้างแพง เพราะผู้วิจัยต้องสั่งซื้อตั้งแต่แลกติก แอซิด มอนอเมอร์ (สั่งจากต่างประเทศ) เพื่อทำการสังเคราะห์เป็นพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) เฉพาะค่าสังเคราะห์ LMW.PDLLA 100 กรัม คิดเป็นเงินประมาณ 1,500 บาท จึงคิดว่ากราฟตัวนี้น่าจะพัฒนาในอนาคตเมื่อประเทศไทยสามารถผลิตแลกติก แอซิด มอนอเมอร์ได้เอง และมีราคาไม่แพงมากนัก

แต่ในการพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับการเติมยางใน PLLA ยังสามารถกระทำได้ โดยอาจเลือกใช้สารเชื่อมประสานตัวอื่นที่ราคาถูกกว่า และน่าจะศึกษาการเติมแบ่งและกลีเซอรอลเพื่อลดต้นทุนของพอลิเมอร์ผสม

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	-
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/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-LNR(30500)/20%starch/20%glycerol **	6.50 ± 0.50	31.53 ± 5.70	-

** หากใช้ยาง OENR แทนยาง ONR ในสูตรผสมนี้ ผู้วิจัยคิดว่าน่าจะให้ค่าความทนแรงดึงสูงกว่าค่าที่ได้รับ เนื่องจากในสูตรเดียวกัน (PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNR(30500)) แต่ไม่เติมแป้งและกลีเซอรอล ชิ้นงานเปราะมากไม่สามารถตัดขึ้นทดสอบได้ แต่การเติมแป้งและกลีเซอรอลทำให้ชิ้นงานมีความเหนียวและแข็งแรงมากขึ้น ดังนั้นหากเลือกสูตรที่เหมาะสมเช่น PLLA/OENR (70:30)/2% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400) * มาเติมแป้งและกลีเซอรอล ก็น่าจะให้ชิ้นงานที่มีค่าความยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น โดยค่าความทนแรงดึงไม่ลดลงมากนัก

	ENR	OENR
ราคาน้ำยางชิ้น	62 บาท/กก.	62 บาท/กก.
ชั้นอิพอกซีเดชัน	5-20 บาท	5-20 บาท
ชั้นออกซีเดชัน	-	65-140 บาท
ราคา (บาท/เนื้อยางแห้ง 600 กรัม)	67-82 บาท	132-222 บาท
ราคา (บาท/เนื้อยางแห้ง 1 กิโลกรัม)	112-137 บาท	220-370 บาท

* PLLA ราคาที่ขอแบ่งซื้อ 200 บาท/กิโลกรัม

5.3 ข้อเสนอแนะ

- ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับ OENR หรือ PLLA กับ ENR โดยใช้ compatibilizer ตัวอื่นที่มีในท้องตลาด
- ศึกษาผลของการเติมแป้งและกลีเซอรอลลงไปในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับยางดัดแปร