

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



245552



## รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “พอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวตัดแปร ไบโอฟลาสติกอีลาสโตเมอร์”

(RDG5050106)

โดย ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฐ์ และคณะ

พฤศจิกายน 2552

๖๐๐๒๕๑๐๓๑

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



245552



รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “พอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวตัดแปรรูปโพลีพลาสติก  
อีลาสโตเมอร์”

(RDG5050106)

โดย ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฎไพศิษฏ์ และคณะ

พฤศจิกายน ๒๕๕๒

รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “พอลิแลกติก แอซิด-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวตัดแปรรูปโพลีแลกติก  
อีลาสโตเมอร์”

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- |                               |                                     |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1. ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฐ์ | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร    |
| 2. ดร.วินิตา บุญโยดม          | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 3. นางสาวยิ่งรัก พรายอินทร์   | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร    |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

**ชื่อโครงการ** พอลิแลกติกแอซิด-กรีฟ-ยางธรรมชาติเหลวตัดแปร ไบโอฟลาสติกอีลาสโตเมอร์  
Polylactic Acid-Graft-Modified Liquid Natural Rubber Bioplasticelastomer

**ชื่อหัวหน้าโครงการ** **หน่วยงานสังกัด** **และที่อยู่**

**ชื่อ-สกุล** ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฎ์

**หน่วยงาน** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

**ที่อยู่** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร  
ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

**โทรศัพท์/โทรสาร** (055) 261000-4 ต่อ 3401 **E-mail:** chorwayakronp@gmail.com

**ผู้ร่วมวิจัย** : ดร.วินิตา บุญโยดม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

**นักศึกษาร่วมวิจัย** : นางสาวยิ่งรัก พรายอินทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

**งบประมาณทั้งโครงการ** 350,000 บาท

**ระยะเวลาดำเนินการ** 18 เดือน **ตั้งแต่วันที่** 1 กันยายน 2550 **ถึงวันที่** 29 กุมภาพันธ์ 2552  
ขอขยายเวลาอีก 5 เดือน **ถึงวันที่** 31 กรกฎาคม 2552

### ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

จากปัญหาความแข็งเปราะ ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และราคาแพงของ PLA ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเพิ่มความความยืดหยุ่นของ PLA และลดปริมาณการใช้ PLA ลง โดยใช้ยางธรรมชาติตัดแปรในการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม และมีกรีฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA และยางตัดแปรเป็นสารช่วยผสม

### วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เตรียม และวิเคราะห์ กรีฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับยางธรรมชาติตัดแปร
2. ศึกษาคุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของ PLA ตัดแปรที่เตรียมได้

### ผลการดำเนินงาน

#### 1. การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR)

ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) เตรียมได้จากปฏิกิริยาอิมพอกซิเดชันระหว่างน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูงร่วมกับกรดเพอร์ฟอริกที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำมอลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเพอร์ไอโอดิกที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5-10 ชั่วโมง ตามด้วยการทำ

ปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง IR และ NMR สเปกตร้ายืนยันการปรากฏหมู่ไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่เตรียมได้

## 2. การเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA)

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

## 3. การเตรียม DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์

DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน ของ LMW.PDLLA โดยมีแอนติโมนีไตรออกไซด์ ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $^1\text{H}$  NMR สเปกโทรสโกปี ยืนยันการปรากฏสัญญาณของ Methine protons (-CH-) และ Methyl protons (-CH<sub>3</sub>) ในโครงสร้างของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้

## 4. การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNK และ LMW.PDLLA และผลทางความร้อน

LMW.PDLLA-g-OLNR เตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก ของ LMW.PDLLA และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNK โดยมี Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR  $^{13}\text{C}$  NMR HMQC และ  $^1\text{H}$  NMR spin-lattice relaxation time ยืนยันการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์

ผลของชนิด และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ เซชัน 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 กราฟติดลงบนโครงสร้างของ 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) จะให้ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยคือ 4.35% และ 6.89% ตามลำดับ

ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลและน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ เซชัน พบว่าปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นไม่ได้ส่งผลมากนักต่อปริมาณ PDLLA ที่กราฟติดลงบนโครงสร้าง

ของ OLNK โดยเมื่อใช้ OLNK ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 21% และ 53% พบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 4.17% และ 4.35% ตามลำดับ ในขณะที่การใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ( $\bar{M}_v = 30,500$  g/mol) พบว่าให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ( $\bar{M}_v = 14,400$  g/mol) โดยตรวจพบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 8.89% (34.19% Conv.) และ 4.17% (19.86% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (OLNK(30500)) แม้ว่าจะมีปริมาณ PDLLA กราฟติดในปริมาณที่สูงกว่า OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ OLNK(14400) แต่ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ในทุกสูตรที่ทำการทดลองให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ ซึ่งลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับผลทางความร้อนที่ได้รับคือ LMW.PDLLA-g-OLNK(30500) มีค่า  $T_{\text{gmidpoint}} = 23.50^\circ\text{C}$  ในขณะที่ LMW.PDLLA-g-OLNK(14400) มีค่า  $T_{\text{gmidpoint}} = 41.78^\circ\text{C}$  โดย OLNK(30500) เริ่มต้นมีค่า  $T_{\text{gmidpoint}} = -13.67^\circ\text{C}$  OLNK(14400) เริ่มต้น มีค่า  $T_{\text{gmidpoint}} = 29.56^\circ\text{C}$  และ LMW.PDLLA ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่า  $T_{\text{gmidpoint}} = 22.96^\circ\text{C}$

## 5. การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNK และ DL-แลกไทด์ และผลทางความร้อน

DL-lactide-g-OLNK เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ของ OLNK โดยมี 0.005 mol% ของ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 30 นาที  $^1\text{H NMR}$  สเปกโทรสโกปี ยืนยันการปรากฏสัญญาณของ Methyl protons และ Methine protons ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลของ PDLLA ที่กราฟลงบนโครงสร้างของ OLNK

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNK และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เช่นพบว่อัตราส่วนโดยโมลของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ที่มากเกินไป (1 โมล) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเชื่อมขวางสูง และมีสีเข้มมาก ผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกันหากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 30 นาที

ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLNK ต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เช่นร่วมกับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ พบว่า การใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ( $\bar{M}_v = 30,500$  g/mol) ให้ผลการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ OLNK ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ( $\bar{M}_v = 14,400$  g/mol) โดยตรวจพบปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์ 7.94% (30.54% Conv.) และ 4.15% (19.76% Conv.) ตามลำดับ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK(30500) จะมีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากการใช้ OLNK(14400) จะให้ชิ้นงานที่มีลักษณะแข็ง และเปราะ ซึ่งลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับผลทางความร้อนที่ได้รับคือ DL-lactide-g-OLNK(30500) มีค่า  $T_{\text{gmidpoint}} = -5.18^\circ\text{C}$  ในขณะที่ DL-lactide-g-OLNK(14400) มีค่า  $T_{\text{gmidpoint}} = 42.22^\circ\text{C}$

## 6. การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง LENR กับ LMW.PDLLA และ LENR กับ DL-แลกติก แอซิด

ปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลววิพอกซิไดซ์ (LENR) กับพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด ในตัวทำละลาย THF โดยมีกรด  $H_2SO_4$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ  $70^{\circ}C$  ไม่พบสัญญาณของปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์เกิดขึ้น ซึ่งไม่ว่าจะปรับชนิดของตัวเร่ง อุณหภูมิ และตัวทำละลายก็ไม่สามารถสังเกตเห็นการเกิดปฏิกิริยาใน NMR spectrum ได้ ผลิตภัณฑ์ทุกตัวยังคงมีลักษณะเหมือนยางเหลวเริ่มต้น (รายละเอียดที่ได้ศึกษาไม่ได้กล่าวถึงในรายงานมากนัก เนื่องจากไม่เห็นการเปลี่ยนแปลง)

## 7. ศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend)

ในส่วนนี้ได้ศึกษาการใช้ยางดัดแปร 2 ตัวมาเตรียมพอลิเมอร์ผสมร่วมกับ PLLA บริสุทธิ์ และการใช้กราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเชื่อมประสาน ทั้งยังมีการศึกษาผลของการเติมแป้งลงไปเพื่อลดปริมาณการใช้เนื้อพอลิเมอร์

คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติดัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล (OENR และ ONR) โดยเครื่องบดผสมภายใน พบว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ OENR ให้ค่าความทนแรงดึงลดลงเมื่อเทียบกับ PLLA เริ่มต้น คือ  $49.50 \pm 1.58$  MPa เป็น  $22.08 \pm 1.87$  MPa และค่าความทนแรงกระแทกลดลงจาก  $27.08 \pm 0.85$   $kJm^{-2}$  เป็น  $18.20 \pm 3.34$   $kJm^{-2}$  ในขณะที่การเติม OENR ช่วยให้ค่าความยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ( $5.33 \pm 0.87$  ในกรณีของ PLLA บริสุทธิ์ และ  $6.55 \pm 1.34$  ในกรณีของ PLLA/OENR) และการเติม LMW.PDLLA-g-OLNR ลงไปในปริมาณ 2 wt% พบว่า ช่วยให้ค่าความทนแรงดึง ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น แต่การใช้ LMW.PDLLA-g-OLNR ในปริมาณที่มากเกินไป (4 wt%) และ การใช้ DL-lactide-g-OLNR พบว่า ไม่ได้ช่วยเพิ่มค่าความทนแรงดึงของชิ้นทดสอบ และยังส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทก และค่าความยืด ณ จุดขาดลดลงด้วย

ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติดัดแปรต่อคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ONR ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 70% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะเปราะ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก OENR ซึ่งมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 10% และมีหมู่อีพอกไซด์ 50% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นและมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า

ศึกษาผลของการเติมแป้งมันสำปะหลังลงในพอลิเมอร์ผสมของ PLLA/ONR ในปริมาณ 20 และ 40 wt% โดยมี 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR และกลีเซอรอลเป็นสารเชื่อมประสานและสารช่วยผสมตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า การเติมแป้ง 20 wt% ให้ชิ้นงานที่มีลักษณะยืดหยุ่นที่ดีกว่าชิ้นทดสอบที่มีปริมาณแป้ง 40 wt% แต่อย่างไรก็ตามพบว่าชิ้นงานทั้ง 2 ตัวอย่างให้ค่าความทนแรงดึงที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับ PLLA บริสุทธิ์

## สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยชิ้นนี้สามารถเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่าง OLNK กับ LMW.PDLLA และ OLNK กับ DL-แลกไทด์ เพื่อใช้เป็นสารเชื่อมประสานในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับ OENR/ONR ได้ โดยการเติมสูตร PLLA/OENR (70:30)/2% LMW.PDLLA-g-OLNK(14400) ให้ค่าความทนแรงดึง และค่าความทนแรงกระแทกสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่นๆ และสูตร PLLA/ONR (50:50)/2%LMW.PDLLA-g-OLNK(30500)/20%starch/20%glycerol พบว่าให้ค่าความยืด ณ จุดขาดสูงสุด สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่นในงานวิจัยชิ้นนี้

## ข้อเสนอแนะที่คาดว่าควรวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในงานวิจัยชิ้นนี้ และให้ผลการทดลองที่น่าจะพัฒนาได้ เป็นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดรซ์พอลิออล (OENR) ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ข้างสูง (50%) และมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนไม่สูงนัก (10%) โดยผสมร่วมกับสารเชื่อมประสาน แต่เมื่อคำนวณต้นทุนพบว่าการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดรซ์ (ENR) ถูกกว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดรซ์พอลิออล (OENR) ค่อนข้างมาก ดังนั้นในการพัฒนาจึงน่าจะสนใจที่จะเปลี่ยนมาใช้ ENR แต่ทั้งนี้ควรต้องเป็น ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์สูง (ประมาณ 50%) เพราะจากการทดลองผสม PLLA กับยางธรรมชาติ และ PLLA กับยางธรรมชาติอีพอกซีไดรซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ไม่สูงมากนัก (ประมาณ 25%) พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ทนแรงดึงได้ค่อนข้างต่ำ และต่ำกว่าการใช้ OENR

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

แต่ในการพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับการเติมยางใน PLLA ยังสามารถกระทำได้ โดยอาจเลือกใช้สารเชื่อมประสานตัวอื่นที่ราคาถูกกว่า และน่าจะศึกษาการเติมแป้งและกลีเซอรอลเพื่อลดต้นทุนของพอลิเมอร์ผสม

Physical properties	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Impact [kJm <sup>-2</sup> ]
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 ขึ้นงานเปราะมากไม่สามารถตัดชิ้นทดสอบได้ แต่การเติมแป้งและกลีเซอรอลทำให้ชิ้นงานมีความเหนียวและแข็งแรงมากขึ้น ดังนั้นหากเลือกสูตรที่เหมาะสมเช่น PLLA/OENR (70:30)/2% LMW.PDLLA-g-OLNR(14400)

\* มาเติมแป้งและกลีเซอรอล ก็น่าจะทำให้ชิ้นงานที่มีค่าความยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น โดยค่าความทนแรงดึงไม่ลดลงมากนัก

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

\* PLLA ราคาที่ขอแบ่งซื้อ 200 บาท/กิโลกรัม

### ผลงานทางวิชาการที่เกิดขึ้น

- แสดงผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ และส่ง Proceeding ในงานประชุมวิชาการ Pure and Applied Chemistry Conference ในระหว่างวันที่ 14-16 มกราคม 2552

ปฏิกิริยาการเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลกติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปร สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาใน 2 รูปแบบ คือปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างหมู่กรดคาร์บอกซิลิก ของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) กับหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) เป็นพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR) และปฏิกิริยาการเปิดวงของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLNR เป็น DL-แลกไทด์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (DL-lactide-g-OLNR) ซึ่งกราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาใช้เป็นสารเชื่อมประสานในการเตรียมชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ กับยางธรรมชาติดัดแปรที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล 2 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์พอลิออล (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR)

เทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ) ยืนยันการเกิดผลิตภัณฑ์กราฟโคพอลิเมอร์ โดยเมื่อทำการวัดเวลาที่นิวเคลียสไฮโดรเจน ณ ตำแหน่งสัญญาณที่ 5.1 ppm ของ LMW.PDLLA, OLNR และ LMW.PDLLA-g-OLNR พบว่ามีค่า  $T_1$ 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 และเวลาในการทำปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าเปอร์เซ็นต์การดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ดีที่สุดมีค่าประมาณ 34% และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะยึดหยุ่นคล้ายยาง เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของ LMW.PDLLA:OLNR เท่ากับ 0.5:1 โดยมี 0.25 wt% สแตนนิส ออกโทเอท ( $\text{Sn(II)Oct}$ ) 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

ศึกษาการประยุกต์ใช้กราฟโคพอลิเมอร์เป็นสารเชื่อมประสานในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA บริสุทธิ์ และยางธรรมชาติดัดแปร (OENR และ ONR) พบว่าการเติม OENR ในอัตราส่วน PLLA:OENR เท่ากับ 70:30 และไม่เติมสารเชื่อมประสาน ให้พอลิเมอร์ผสมที่มีคุณสมบัติความทนแรงดึง และความทนแรงกระแทกต่ำลงมากเมื่อเทียบกับ PLLA บริสุทธิ์ ในขณะที่ให้ความยืดหยุ่น จุดขาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อเติมสารเชื่อมประสาน LMW.PDLLA-g-OLNR ในอัตราส่วน 2% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่าความทนแรงกระแทก และความยืดหยุ่น จุดขาดเพิ่มขึ้นมากกว่า PLLA บริสุทธิ์ โดยมีค่าความทนแรงดึงต่ำกว่าไม่มากนัก ในขณะที่การเติม ONR ร่วมกับ PLLA ในทุกสูตรพบว่าไม่มีส่วนช่วยให้คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการเติมแป้งและกลีเซอรอลในพอลิเมอร์ผสมพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้สามารถยืดตัวได้มากกว่า 6 เท่าของ PLLA บริสุทธิ์ แต่มีค่าความทนแรงดึงลดต่ำลงมาก

## ABSTRACT

245552

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 oxidized liquid natural rubber (OLNR) generated low molecular weight poly(DL-lactic acid)-g-oxidized liquid natural rubber (LMW.PDLLA -g-OLNR). The second is ring-opening polymerization of DL-lactide by hydroxyl function on OLNR generated DL-lactide-g-oxidized liquid natural rubber (DL-lactide-g-OLNR). Such a graft copolymer can act as a compatibilizer in polymer blends of PLLA and 2 types of modified natural rubber i.e. epoxidized natural rubber polyol (OENR) and natural rubber polyol (ONR).

$^1\text{H}$  NMR spin-lattice relaxation time was employed 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 are 1.927s, 1.322s and 1.037s, respectively.  $T_1$  value of graft copolymer decreases. This result relates 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 when LMW.PDLLA-to-OLNR ratio is 0.5:1 with 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 spectrum shows the signals of methyl and methine protons of poly (DL-lactic acid) PDLLA in grafted product.

The graft copolymers was further applied as a compatibilizer of poly(L-lactic acid) (PLLA) and modified natural rubber (OENR and ONR). The tensile strength and impact strength of the PLLA/OENR blend (70:30) blending without compatibilizer were highly decreased comparing with PLLA, while the elongation at break of polymer blend shown slightly increased. The addition of 2 wt% LMW.PDLLA-g-OLNR gives the higher impact data and elongation at break but slightly lower tensile strength than that of the virgin PLLA. While the blending of PLLA/ONR blend in all compositions do not clearly improve mechanical properties. In addition, the effect of starch and glycerol was also studied, it can be seen that the blends help improve elongation at break but lower tensile strength than PLLA.

In addition, the adding of starch and glycerol in polymer blend were also investigated. The elongation at break of the blend was increased higher than 6 times of virgin PLLA while the tensile strength noted the extremely decreased.

## สารบัญ

บทที่		หน้า
1	บทนำ.....	1
1.1	ความสำคัญและที่มาของการวิจัย.....	1
1.2	วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	3
1.3	ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2	ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1	คุณสมบัติของพอลิแลกติก แอซิด (PLA).....	5
2.2	พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) และพอลิเมอร์ร่วม (Copolymer).....	8
3	การดำเนินงานวิจัย.....	13
3.1	สารเคมี.....	15
3.2	วัสดุอุปกรณ์.....	15
3.3	การเตรียมยางธรรมชาติเหลววิพอกซีไดซ์ (LENR).....	16
3.4	การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR).....	17
3.5	การเตรียมยางธรรมชาติวิพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR) และยางธรรมชาติพอลิออล (ONR).....	17
3.6	ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA). ..	18
3.7	ปฏิกิริยาการเตรียม DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	18
3.8	ปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	18
3.9	ปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	19
3.10	ปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างยางธรรมชาติเหลววิพอกซีไดซ์ (LENR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์.....	19

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
3.11	การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด.....	20
3.11.1.	การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี.....	20
3.11.2.	การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค NMR สเปกโทรสโกปี.....	20
3.11.3.	การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟอกไซด์โดยใช้เทคนิค $^1\text{H}$ NMR สเปกโทรสโกปี.....	20
3.11.4.	การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้เทคนิค $^1\text{H}$ NMR สเปกโทรสโกปี.....	21
3.11.5.	การวิเคราะห์ปริมาณกราฟโคพอลิเมอร์.....	21
3.11.6.	การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (Viscosity average molecular weight; $\bar{M}_v$ ) ของยางธรรมชาติเหลวัดแปร.....	22
3.12	การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องบดผสมภายใน.....	22
3.13	การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเทคนิคการอัดขึ้นรูป.....	23
3.14	การทดสอบคุณสมบัติความทนแรงดึง (Tensile Properties).....	24
3.15	การทดสอบความทนแรงกระแทก (Impact strength).....	24
3.16	การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM).....	24
3.17	การตรวจสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	25
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	26
4.1	การเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR).....	26
4.2	การเตรียมพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	33
4.3	การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	36

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
	4.3.1. ศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
	4.3.2. ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาก๊าซโค- พอลิเมอร์เซชัน.....	44
	4.3.3. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาก๊าซโคพอลิเมอร์- เซชัน.....	45
	4.3.4. ผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLN R ต่อหมู่กรด คาร์บอกซิลิกของ LMW.PDLLA ต่อการเกิดปฏิกิริยาก๊าซโคพอลิเมอร์- เซชัน.....	46
	4.3.5. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ OLN R ต่อการเกิดปฏิกิริยาก๊าซ โคพอลิเมอร์เซชันกับ LMW.PDLLA.....	46
	4.3.6. ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLN R ต่อการเกิดปฏิกิริยาก๊าซโคพอลิ- เมอร์เซชัน กับ LMW.PDLLA.....	47
4.4	การเตรียมก๊าซโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	48
	4.4.1. ศึกษาผลของอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์ ต่อหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ OLN R ต่อการเกิดปฏิกิริยาก๊าซ โคพอลิเมอร์เซชัน.....	50
	4.4.2. ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ OLN R ต่อการเกิดปฏิกิริยาก๊าซ โคพอลิเมอร์เซชัน กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	51
4.5	การเตรียมก๊าซโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) กับพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ DL-แลกติก แอซิด มอนอเมอร์.....	51
4.6	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม.....	52
	4.6.1. ผลของปริมาณของยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออล (OENR).....	54
	4.6.2. ผลของปริมาณและน้ำหนักโมเลกุลของ LMW.PDLLA-g-OLNR.....	57

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.6.3 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ DL-lactide-g-OLNR.....	60
4.6.4 ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติที่ดัดแปร.....	62
4.6.5 ศึกษาผลของการเติมแป้ง.....	64
<b>5 บทสรุป</b>	<b>66</b>
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.2 ศักยภาพในการพัฒนา.....	69
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	70
<b>บรรณานุกรม.....</b>	<b>71</b>
<b>ภาคผนวก.....</b>	<b>76</b>

## สารบัญญรูป

รูป		หน้า
2.1	การเตรียมพอลิแลกติก แอซิด .....	5
2.2	ปฏิกิริยาการเตรียมไตรบล็อคโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิคาโปรแลกโทนกับ L-แลกไทด์.....	8
2.3	สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกติก แอซิด กับ 6-ไฮดรอกซีเฮกซะโนอิก แอซิด.....	9
2.4	สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่าง L-แลกไทด์กับ คาโปรแลกโทน.....	9
2.5	สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำกับคาโปรแลกโทน.....	10
2.6	ปฏิกิริยาการเตรียม PLLA-g-Polyglycidol.....	10
3.1	ภาพรวมของงานวิจัย.....	14
3.2	ชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D638 .....	24
4.1	IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติเหลว พอลิโอล (OLNR).....	28
4.2	<sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) (c) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (d) ยางธรรมชาติ เหลวพอลิโอล (OLNR).....	31
4.3	<sup>13</sup> C NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) (b) ยางธรรมชาติเหลวพอลิโอล (OLNR).....	32
4.4	<sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ (a) DL-แลกติก แอซิด (b) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	34
4.5	<sup>13</sup> C NMR สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	35
4.6	<sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	36

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า	
4.7	การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิ- ฮอล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	37
4.8	IR สเปกตราของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (OLNR) (b) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิดน้ำหนัก โมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	37
4.9	<sup>1</sup> H NMR สเปกตราของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (OLNR) (b) พอลิ แลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (LMW.PDLLA-g-OLNR)..	39
4.10	<sup>1</sup> H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA).....	40
4.11	<sup>1</sup> H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของยางธรรมชาติเหลว พอลิฮอล (OLNR).....	41
4.12	<sup>1</sup> H NMR spin-lattice relaxation time สเปกตรัมของพอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (LMW.PDLLA-g-OLNR)..	41
4.13	<sup>13</sup> C NMR สเปกตราของ (a) ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (OLNR) (b) พอลิ แลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (LMW.PDLLA) และ (c) พอลิแลกติก แอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (LMW.PDLLA-g- OLNR).....	42
4.14	การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (OLNR) กับ DL-แลกไทด์ มอนอเมอร์.....	48
4.15	<sup>1</sup> H NMR สเปกตรัม ของ DL-แลกไทด์-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิฮอล (DL-lactide-g-OLNR).....	49
4.16	การคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่าง LENR และ LMW.PDLLA.....	52

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูป		หน้า
4.17	SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานด้านที่เกิดการขาดจากการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) PLLA บริสุทธิ์ และ (b) PLLA/OENR (70:30).....	56
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).....	59
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).....	61
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).....	63
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.....	65

## สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ที่มีการใช้ประโยชน์ทางการค้า.....	7
2.2	ผลการทดสอบทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม PLLA บริสุทธิ์ PLLA-g-Polyglycidol และ PLLA/PLLA-g-Polyglycidol.....	11
2.3	คุณสมบัติทางความร้อน และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดต่างๆ.....	12
3.1	สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	17
3.2	สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	17
3.3	สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม LMW.PDLLA-g-OLNR.....	19
3.4	สูตรการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยเครื่องบดผสมภายใน.....	23
4.1	ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (%) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ( $\bar{M}_v$ ) ของ LENR ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	27
4.2	ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (%) ของยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (OLNR) ที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิไดซ์ (LENR) ที่มีเปอร์เซ็นต์หมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน.....	27
4.3	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ของ NR, ENR, LENR และ OLNR.....	29
4.4	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H}$ NMR สเปกโทรสโกปีของ NR, ENR, LENR และ OLNR.....	32
4.5	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^{13}\text{C}$ NMR สเปกโทรสโกปี ของ LMW.PDLLA.....	35
4.6	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ของ OLNR, LMW.PDLLA และ LMW.PDLLA-g-OLNR.....	38
4.7	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^{13}\text{C}$ NMR สเปกโทรสโกปีของพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวพอลิออล (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	43

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า	
4.8	เปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาระหว่าง ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกอล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุล ต่ำ (LMW.PDLLA) เมื่อใช้ Sn(II)Oct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่แตกต่าง กัน เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C.....	45
4.9	เปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาระหว่าง ยางธรรมชาติเหลวพอลิออกอล (OLNR) และพอลิแลกติก แอซิดน้ำหนักโมเลกุล ต่ำ (LMW.PDLLA) เมื่อใช้อุณหภูมิในการทดลองที่ 70 และ 80°C.....	46
4.10	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค <sup>1</sup> H NMR สเปกโทรสโกปีของ DL-lactide-g-OLNR .....	49
4.11	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสม.....	54
4.12	ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (%) ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (%) และค่าอุณหภูมิเปลี่ยน สภาพแก้ว (T <sub>g</sub> ) ของพอลิแลกติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปรที่ใช้ในการ เตรียมพอลิเมอร์ผสม .....	54
4.13	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลก ติก แอซิด และยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออกอล .....	55
4.14	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลก ติก แอซิด ยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออกอล และกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	57
4.15	ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T <sub>g</sub> ) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมกราฟโคพอลิ เมอร์ (LMW.PDLLA และ OLNR) และกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้.....	58
4.16	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติก แอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลก ติก แอซิด ยางธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออกอล และกราฟโคพอลิเมอร์ (DL-lactide-g-OLNR).....	61
4.17	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) ยาง ธรรมชาติดัดแปรอีพอกซีไดซ์พอลิออกอล (OENR) ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิออกอล (ONR) และกราฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR).....	62

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.18 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติก แอซิด (PLLA) ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิออกอล (ONR) กร้าฟโคพอลิเมอร์ (LMW.PDLLA-g-OLNR) แบ่ง และกลีเซอรอล.....	65