

อ้างอิง

1. Lehrle, R.S. and Willist, S.L. Modification on natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on the rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile. *Polymer.*, 1997, **37**, 5937-5946.
2. Lee, D. Subramaniam, N. Fellowes, C.M. and Gilbert, R. G. Structure-property relationships in modified natural rubber latexes grafted with methyl methacrylate and vinyl neo-decanoate. *Polym. Sci.:Part A Polymer Chemistry.*, 2002, **40**, 809-822.
3. Oliverira, P.C. Guimaraes, A. Cavaille, J. Y. Chazeau, L. and Gilbert, R.G. Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization. *Polymer.*, 2005, **46**. 1105-1111.
4. Oliveira, P.C. Oliveira, A.M. Garcia, A. and Santos, A.M. Modification of natural rubber: A study by ¹H NMR to assess the degree of graftization of polyDMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator. *European Polymer Journal.*, 2005, **41**. 1883-1892.
5. Wang, P. Tan, K.L. Ho, C.C. Khew, M. C. and Kang, E.T. Surface modification of natural rubber latex films by grafting copolymerization. *European Polymer Journal.*, 2000, **36**, 1323-1331.
6. Cheo, S. Wang, P. Tan, K.L. Ho, C.C. and Kang, K.T. Surface modification of natural rubber latex films via grafting of poly(ethylene glycol) for reduction in protein adsorption and platelet adhesion. *Mat. Sci.:Materials in medicine.*, 2001, **12**, 377-384.
7. George, V. Britto, I. J. and Sebastian, M.S. Studies on radiation grafting of methacrylate onto natural rubber for improving modulus of latex film. *Radiation Physics and Chemistry.*, 2003, **66**, 367-372.
8. Nakason, C. Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing.*, 2004, **23**, 35-41.
9. Mi, F.L. Tan, Y.C. Liang, H. F. and Sung, H.W. In vivo biocompatibility and degradability of a novel injectable-chitosan-based implant. *Biomaterials.*, 2002, **23**, 181-191.
10. Kim, S.T. and Kim, C.K. Water-soluble-based antisense oligodeoxynucleotide of interleukin-5 for treatment of allergic rhinitis. *Biomaterials.*, 2007, **28**, 3360-3368.

11. Rokhade, A.P. Shelke, N.B. Patil, S. A. and Aminabhavi, T. M. Novel interpenetrating polymer network microspheres of chitosan and methylcellulose for controlled release of theophylline. *Carbohydrate Polymer.*, 2007, **69**, 678-687.
12. Arayaprane, W. Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. Synthesis of graft copolymer from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. *Applied Polymer Science.*, 2002, **83**, 2993-3001.
13. Kangwansupamonkon, W. Gillbert, and Kiatkamjornwong, R. G. Modification of natural rubber by grafting with hydrophilic vinyl monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics.*, 2005, **206**, 2450-2460.
14. Chena, J. Wua, Z. Yanga, L. Zhanga, Q. Suna, J. Shia, Y. Xiaa, L. and Kaetsua, I. Grafting copolymerization of *N,N*-dimethylacrylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) onto preirradiated polypropylene films, *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, **76**: 1367–1370.
15. เจริญ นาคะสรรค์ และอาชีชัน แกสมาน. เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนค้ำยธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลตโดยกระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกซ์. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. กรุงเทพมหานคร, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย. 2548.
16. Beppu, M. M. Vieira, R. S. Aimoli, C. G. and Santana, C. C. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *Membrane science.*, 2007, **301**, 126-130.
17. Harish Prashanth, K. V. and Tharanathan, R. N. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. *Carbohydrate Polymer.*, 2003. **54**, 343-351.
18. Oyrton Monteiro, Jr A. C.. and Claudio, A. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *Biological Macromolecules.*, 1999, **26**, 119-128.
19. Jun, Z. Youling, Y. Jian, S. and Sicong, L. Synthesis and characterization of chitosan grafted poly(*N,N*-dimethyl-*N*-methacryloxyethyl-*N*-(3-sulfopropyl)ammonium) initiated by ceric (IV) ion. *European polymer journal.*, 2003, **39**, 847-850.
20. Antonio, C. R. Eunice, V. F. S. and Roy, B. E. The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using crosslinked chitosan-Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design. *Hazardous Materials.*, 2008, **153**, 566-574.

21. Singh, V. Tripathi, D. N. Tiwari, A. and Sanghi. R. Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): An efficient Zn^{2+} ion binder. *Carbohydrate Polymer.*, 2005, **65**, 35-41.
22. Wang, X. L. Huang, Y. Zhu, J. Pan, Y. B. He, R. and Wang, Y. Z. Chitosan-graft poly(*p*-dioxanone) copolymer: preparation, characterization, and properties. *Carbohydrate Research.*, 2009, **344**, 801-807.
23. Tsai, H. S. and Wang, Y. Z. Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. *Polymer Bulletin.*, 2008, **60**, 103-113.
24. Rao, V. and Johns, J. Thermal behavior of chitosan/natural rubber latex blends TG and DSC analysis. *Thermal Analysis and Calorimetry.*, 2008, **92**, 801-806.
25. Rao, V. and Johns, J. Mechanical properties of thermoplastic elastomeric blends of chitosan and natural rubber latex. *Applied Polymer Science.*, 2008, **107**, 2217-2223.
26. Dutta, P. K. Tripathi, S. Mehrotra, G. K. and Dutta, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry.*, 2009, **114**, 1173-1182.
27. พงษ์ธร แซ่ดู่ และชาคริต สิริสิงห. ยางกระบวนการผลิตและการตรวจสอบ. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), ปทุมธานี, 2550.
28. Chen, T. In product and nature biological medicine. *Beijing China.*, 1998, 282.

ภาคผนวก

ข้อมูลน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน

ชนิดของไคโตซาน	ความหนืด (Viscosity)	ตัวทำละลาย
1. น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low MW)	< 200 mPa.s	1% Acetic acid 20 °C
2. น้ำหนักโมเลกุลปานกลาง (Medium MW)	200-400 mPa.s	1% Acetic acid 20 °C
3. น้ำหนักโมเลกุลสูง (High MW)	> 400 mPa.s	1% Acetic acid 20 °C

หมายเหตุ งานวิจัยนี้ใช้ไคโตซานจากบริษัท Fluka

ตารางเปรียบเทียบวัสดุประสงค์

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
1. เพื่อสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโพลีเอทิลีนเททาคริลิต	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโพลีเอทิลีนเททาคริลิต โดยวิธีการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโพลีเอทิลีนเททาคริลิต โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการกราฟต์ดังนี้ - ความเข้มข้นมอนอเมอร์ 10, 20, 30 และ 40 % โดยโมลของยาง - อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 °C	1. ทราบสถานะที่เหมาะสมในการกราฟต์
2. เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ Semi-IPN กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับโคโตซาน	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโพลีเอทิลีนเททาคริลิต 2. เตรียมโคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล 3. เตรียมพอลิเมอร์ผสมแบบ Semi-IPN ของยางธรรมชาติที่ตัดแปลงและโคโตซาน	1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติที่ความเข้มข้นมอนอเมอร์ 20 % โดยโมลของยาง อุณหภูมิ 40 °C 2. เตรียมโคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเชื่อมขวางดังนี้ - ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ 10, 20 และ 30 % โดยโมลของโคโตซาน - อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 °C	1. สามารถเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและโคโตซานได้ทั้งในรูปแบบของแผ่นฟิล์มและลาเท็กซ์

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
<p>3. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงความร้อนเชิงกล ความสามารถของการขึ้นรูปและสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ผสม</p>	<p>1. ศึกษาลักษณะเฉพาะต่างๆ ของวัสดุ Semi-IPN ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ</p>	<p>3. เตรียมวัสดุ Semi-IPN โดยศึกษาปัจจัยดังนี้</p> <ul style="list-style-type: none"> - อัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน 10:1, 7.5:1, 5:1 และ 2.5:1 - ความเข้มข้นของกลูตาไรลดีไฮด์ 10, 20 และ 30 % โดยโมลของไคโตซาน <p>1. ศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วย FTIR</p> <p>2. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย TGA/DTG และ DSC</p> <p>3. ศึกษาความสามารถในการขึ้นรูปด้วย ODR</p> <p>4. ศึกษาสมบัติเชิงกล</p> <p>5. ศึกษาสัญญาณวิทยาด้วย SEM</p>	<p>1. ทราบโครงสร้างทางเคมีของวัสดุ Semi-IPN</p> <p>2. วัสดุ Semi-IPN ที่เตรียมได้มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้น</p> <p>3. ทราบระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม(๔๑๐) ซึ่งแสดงค่าใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ</p> <p>4. ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและมอดูลัสเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ</p> <p>5. ทราบลักษณะสัญญาณวิทยาของวัสดุ Semi-IPN</p>

การผลิตวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน
Preparation Semi-Interpenetrating Polymer Network of Modified
Natural Rubber and Chitosan

ไชยวัฒน์ รักษกุลพิวัฒน์

Chaiwat Ruksakulpiwat

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, A. Muang, Khon Kaen, 40002, Thailand



บทคัดย่อ

การศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) บนอนุภาคยางธรรมชาติ (NR) ทำการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (GA) เป็นสารเชื่อมขวาง ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต กับไคโตซานและปริมาณสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุ นอกจากนี้ยังทำการศึกษารกราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคไคโตซาน ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค FTIR TGA DSC DLS และ SEM และวัดสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของวัสดุที่เตรียมได้ จากสเปกตรัม FTIR ของแผ่นฟิล์ม Semi-IPN ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 1654 cm^{-1} แสดงการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ของไคโตซาน นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุ Semi-IPN มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงโดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการลดลงของน้ำหนักสูงสุด ในช่วงอุณหภูมิ $379\text{-}382\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสูงกว่ายางธรรมชาติที่แสดงที่อุณหภูมิ $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ และสมบัติเชิงกลของกราฟต์ไคโตซานและวัสดุ Semi-IPN ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติโดยเฉพาะค่าการทนแรงดึงและมอดูลัส และจากการศึกษาความสามารถของแผ่นฟิล์มวัสดุ Semi-IPN ในการยับยั้งการเจริญเติบโตเชื้อราและแบคทีเรีย พบว่าไม่มีพบการยับยั้งเชื้อดังกล่าว

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ, ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต, ไคโตซาน, กลูตารัลดีไฮด์

Abstract

Semi-interpenetrating polymer networks (Semi-IPN) were prepared by a sequential method. In this study, dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) was grafted onto natural rubber (NR) and chitosan was crosslinked using glutaraldehyde (GA) as a crosslinking agent. Influence of modified NR and chitosan ratio and amount of GA in Semi-IPN were examined. Moreover, grafted copolymer of DMAEMA onto chitosan was investigated. The polymer were characterized by FTIR, TGA, DSC, DLS and SEM. Thermal and Mechanical properties of prepared materials were measured. An FTIR spectrum of Semi-IPN film showed the peak at 1654 cm^{-1} which were indicated chitosan crosslinked with GA. In addition, the thermal stability of Semi-IPN was higher than pure NR which indicated by increasing of decomposition temperature from $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ for NR to $379\text{-}382\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Semi-IPN and Mechanical properties of grafted copolymer and Semi-IPN exhibited better than NR especially. Tensile strength and Young's modulus. Moreover, antimicrobial properties of Semi-IPN were investigated. The results showed that the Semi-IPN films did not have clear zone.

Keywords : Natural Rubber, Dimethylaminoethyl methacrylate, Chitosan, Glutaraldehyde

คำนำ

โครงสร้างร่างแหพอลิเมอร์แบบกึ่งสอดไขว้ (Semi-Interpenetrating Polymer Network, Semi-IPN) คือ พอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ 2 ชนิด ผสมกันโดยพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งเกิดการเชื่อมขวาง กระจายอยู่ในพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่ไม่เกิดการเชื่อมขวาง [1]

ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) มีชื่อทางเคมีคือ ซีส-พอลิไอโซพรีน เป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรงยาว มีหน่วยซ้ำๆ กันคือ ไอโซพรีน (C_5H_8) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ ซึ่งได้จากต้นไม้ที่ชื่อว่า “ยางพารา” มีชื่อเรียกทางวิทยาศาสตร์ว่า *Hevea Brasiliensis* อุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, Tg) ประมาณ $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้มีความยืดหยุ่นสูงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูง เพราะสามารถเกิดผลึกได้เมื่อรับแรงดึง การเกิดความร้อน (Hysteresis) ต่ำ แต่ยางธรรมชาติก็มีสมบัติที่ด้อยคือ มีความต้านทานต่อสภาพอากาศต่ำ (เช่น ออกซิเจน โอโซน และแสงอัลตราไวโอเล็ต) ไม่ทนต่อตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน [2] การดัดแปลงยางธรรมชาติโดยวิธีการทางเคมีจึงเป็นวิธีที่สำคัญที่จะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเหล่านี้เพื่อที่จะนำยางที่ได้ไปใช้งานให้กว้างขวางมากยิ่งขึ้น การกราฟต์โคพอลิเมอร์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติก็เป็นวิธีการหนึ่งที่ได้มีการศึกษากันมายาวนาน มอนอเมอร์ที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง Kangwansupamonkon และคณะ [3] ศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของมีโนเอทิลอะครีเลต และโคพอลิเมอร์ของมีโนเอทิลเมทาครีเลตบนยางธรรมชาติ โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบคีวรีคอกซ์ชนิดต่างๆ พบว่า คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลลิทเพนตามีน แสดงร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์เชียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลลิทเพนตามีนและโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต/โพแทสเซียมเฮกซะเมตาไบซัลไฟด์ Dafader และคณะ [4] ได้ศึกษาการกราฟท์อนุพันธ์ของอะคริลิก

มอนอเมอร์ชนิดต่างๆ คือ เมทิลเมทาครีเลต เอ็นบิวทิลเมทาครีเลต และไซโคลเฮกซิลเมทาครีเลต บนยางธรรมชาติโดยใช้รังสีแกมมาเป็นตัวเหนี่ยวนำ

โคโคซาน เป็นอนุพันธ์ของโคตินซึ่งเป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติโดยพบในเปลือกกุ้ง เปลือกปู เป็นต้น โคโคซานมีหมู่ฟังก์ชันทั้งหมู่ไฮดรอกซิลและอะมิโนบนสายโซ่ ทำให้สามารถดัดแปลงด้วยปฏิกิริยาเคมีได้หลากหลาย สมบัติเด่น คือ การเข้าได้กับสิ่งมีชีวิตที่ย่อยสลายได้โดยทางชีวภาพ (Biodegradable) มีความเป็นพิษต่ำ ด้านทานการเจริญเติบโตของเชื้อรา และมีราคาถูก [5]

การนำวัสดุทั้งสองชนิดมาผสมกันแบบ Semi-IPN โดยกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์โคพอลิเมอร์ของมีโนเอทิลเมทาครีเลตเพื่อเพิ่มความเป็นขั้วให้กับยางธรรมชาติ แล้วนำมาผสมกับสารละลายโคโคซานที่เชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตาไรต์ไฮด์ จะทำให้วัสดุใหม่มีสมบัติเด่นของวัสดุทั้งสองคือ สามารถยืดหยุ่นได้ดี มีความแข็งแรง มีการเกิดความร้อนได้ต่ำ และกันเชื้อราได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ได้ทั้งในสถานะที่เป็นลาเท็กซ์และของแข็ง วัสดุใหม่ที่เตรียมได้น่าจะเหมาะกับการนำไปผลิตท่อ (Tube) ที่สามารถกันเชื้อราได้ กาวที่ยึดติดพื้นผิว แผ่นฟิล์มบำบัดน้ำเสีย และหุ้มปู เป็นต้น

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

1. สารเคมี

- ยางธรรมชาติ (NR) จากบริษัท ไทยอัส ยางพารา จำกัด
- โคพอลิเมอร์ของมีโนเอทิลเมทาครีเลต (DMAEMA) จากบริษัท Aldrich
- โคโคซาน (Chitosan) จากบริษัท Fluka
- โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (Potassium persulfate) จากบริษัท Aldrich
- คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (CHP) จากบริษัท Aldrich

- เตตระเอทิลีนเพนตามีน (TEPA) จากบริษัท Aldrich

- กลูตารัลดีไฮด์ (GA) จากบริษัท Fluka

- ไตรตัน เอ็กซ์-100 (Triton x-100) จากบริษัท Unilab

- อะซิโตน (Acetone) จากบริษัท Carlo Erba

2. เครื่องมือและอุปกรณ์

- Differential Scanning Calorimeter (DSC)

- Thermal Gravimeter Analysis (TGA)

- Infrared Spectrometer (FTIR)

- Dynamic Light Scattering (DLS)

- Tensometer

- Dynamic mechanical Analysis (DMA)

- ชุดสกัดซอกท์เลด

- ขวดกั้นกลมสองคอ

- ตู้อบ

- โดคูดความชื้น

- เตาให้ความร้อนพร้อมตัวกวน

3. วิธีการทดลอง

3.1 การหาปริมาณเนื้อยางแห้งในน้ำยาง

(Dry rubber content : DRC)

ชั่งน้ำหนักที่แน่นอนของน้ำยางชั้นใส่ในจานแก้ว (Petri dish) จากนั้นทำให้ตกตะกอนด้วยสารละลายที่ประกอบด้วยกรดอะซิติก เอทานอล และน้ำในอัตราส่วน 1:5:4 ล้างแผ่นยางที่ได้ด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง จากนั้นอบที่ 70 °C เป็นเวลา 24 ชม. ภายใต้สูญญากาศ ชั่งน้ำหนักของแข็งที่ได้และหา % DRC (สมการที่ 1)

$$\% \text{DRC} = \frac{\text{น้ำหนักหลังอบ}}{\text{น้ำหนักก่อนอบ}} \times 100 \quad (1)$$

3.2 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยาง

ธรรมชาติและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริลเลต

ชั่งน้ำยาง 10 กรัม (DRC ~ 60%) เจือจางด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (2.5 %v/v) เพิ่มอุณหภูมิไป

ยังค่าที่ต้องการศึกษา (30, 40, 50 และ 60 °C) แล้วจึงเติมไตรตัน เอ็กซ์-100 ตามด้วยมอนอเมอร์โคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริลเลตและควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จากนั้นทิ้งไว้ 1 ชม. เติมเตตระเอทิลีนเพนตามีน จากนั้นทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชม. ภายใต้สภาวะในโตรเจน ปริมาณสารที่ใช้ในการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริลเลต

สารเคมี	ปริมาณ
NR (กรัม)	10.0
DMAEMA (%mol of NR)	10, 20, 30 และ 40
CHP (กรัม)	0.03
TEPA (กรัม)	0.04
Triton X-100 (กรัม)	0.1
Distilled water (กรัม)	20
NH ₄ OH 2.5% (กรัม)	30

3.3 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของโคโคซานและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริลเลต

ละลายโคโคซาน 1 กรัม ด้วย กรดอะซิติก 1% 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 °C เมื่อโคโคซานละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงเติมมอนอเมอร์โคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริลเลต เพิ่มอุณหภูมิไปที่ 70 °C เติมโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต จากนั้นทำปฏิกิริยา 3 ชม. ภายใต้สภาวะในโตรเจน ปริมาณสารที่ใช้ในการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

สารเคมี	ปริมาณ
Chitosan (Low, Medium, High MW) (กรัม)	1.0
DMAEMA (%mol of Chitosan)	15, 30, 45 และ 60
Potassium persulfate (กรัม)	0.03

3.4 การเตรียมไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์

ละลายไคโตซาน 1 กรัม ด้วย กรดอะซิติก 1% 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 °C เมื่อไคโตซานละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงเติมกลูตารัลดีไฮด์ (10, 20 และ 30 % โดยโมลของไคโตซาน) ทำปฏิกิริยา 3 ชม. ภายใต้สภาวะไนโตรเจน

3.5 การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

ศึกษาผลของปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลและอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยทำการสังเคราะห์กราฟต์ยางธรรมชาติด้วยไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ตามขั้นตอนข้อที่ 3.2 ปรับความเป็นกรด-เบสของสารละลายไคโตซานให้อยู่ในช่วงประมาณ pH 6 โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นเติมสารเชื่อมขวาง นำสารละลายที่ได้ผสมกับยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ปริมาณสารที่ใช้ในการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 3 และ 4

ตารางที่ 3 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ศึกษาปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่มีผลต่อการเตรียมวัสดุ Semi-IPN

สารเคมี	ปริมาณ
NR (กรัม)	10.0
Chitosan (กรัม)	1.0
DMAEMA (%mol of NR)	20
Glutaraldehyde, GA (%mol of Chitosan)	10, 20 และ 30

ตารางที่ 4 ปริมาณสารต่างๆที่ใช้ศึกษาอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานที่มีผลต่อการเตรียมวัสดุ Semi-IPN

สารเคมี	ปริมาณ
NR (กรัม)	2.5, 5.0, 7.5 และ 10.0
Chitosan (กรัม)	1.0
DMAEMA (%mol of NR)	20
Glutaraldehyde, GA (%mol of Chitosan)	20

3.6 การหาลักษณะประสิทธิภาพการกราฟต์ (%Grafting efficiency) และร้อยละของการเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%Conversion) ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

นำฟิล์มพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ที่ทราบน้ำหนักแน่นอนไปสกัดเอาโซโพลิเมอร์ออกโดยวิธี Soxhlet extraction โดยมีอะซิโตนเป็นตัวทำละลาย ใช้เวลาสกัดต่อหนึ่งตัวอย่าง 24 ชม. หลังจากนั้นนำของแข็งที่เหลือไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ แล้วชั่งน้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์เพื่อนำไปคำนวณร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ (สมการที่ 2) และร้อยละของการเปลี่ยนมอนอเมอร์ (สมการที่ 3)

ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์

$$= \frac{\text{นน.มอนอเมอร์ที่เกิดกราฟต์} \times 100}{\text{นน.มอนอเมอร์ที่เกิดกราฟต์} + \text{นน.โฮโมพอลิเมอร์}} \quad (2)$$

ร้อยละของการเปลี่ยนมอนอเมอร์

$$= \frac{\text{นน.โฮโมพอลิเมอร์} + \text{นน.มอนอเมอร์ที่กราฟต์} \times 100}{\text{นน.มอนอเมอร์}} \quad (3)$$

หมายเหตุ :

น้ำหนักมอนอเมอร์ที่เกิดกราฟต์ คือ ผลต่างระหว่างน้ำหนักสารตัวอย่างที่เหลือจากการสกัดกับปริมาณเนื้อเยื่อแห้ง

น้ำหนักโฮโมพอลิเมอร์ คือ น้ำหนักโฮโมพอลิเมอร์ที่ได้จากการสกัดสารละลายอะซิโตน

น้ำหนักมอนอเมอร์ คือ ปริมาณมอนอเมอร์ที่เต็มลงไปในกราฟต์โคพอลิเมอร์

3.7 การหาร้อยละการกราฟต์ (%Grafting)

ของโคโคซานและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ใช้วิธีการสกัดเช่นเดียวกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต แต่ใช้เวลาในการสกัดต่อหนึ่งตัวอย่าง 4 ชม. จากนั้นคำนวณร้อยละการกราฟต์ (สมการที่ 4)

ร้อยละการกราฟต์

$$= \frac{\text{นน.กราฟต์โคพอลิเมอร์} - \text{นน.โคโคซาน} \times 100}{\text{นน.โคโคซาน}} \quad (4)$$

หมายเหตุ :

น้ำหนักของกราฟต์โคพอลิเมอร์ คือ น้ำหนักสารตัวอย่างที่เหลือจากการสกัดด้วยอะซิโตน

น้ำหนักของโคโคซาน คือ น้ำหนักของโคโคซานที่ใช้ในการสังเคราะห์

น้ำหนักของมอนอเมอร์ คือ น้ำหนักของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

3.8 การพิสูจน์คุณสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและโคโคซาน

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR

นำฟิล์มของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR รุ่น spectrum one FTIR spectrometer ที่ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ที่เลขคลื่น 450 ถึง 4000 cm^{-1}

การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค

TG/DTG

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DTA รุ่น Pyris dimond TG/TGA โดยใช้ alumina pan และอัตราการเพิ่มความร้อน 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 500 $^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค

DSC

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น Pyris 1 ที่อุณหภูมิ -80 ถึง 250 $^{\circ}\text{C}$ โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อน 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

การวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Dynamic Light

Scattering (DLS)

วัดขนาดของอนุภาคโดยใช้เทคนิคการกระเจิงของแสง ใช้ Dynamic Light Scattering จากบริษัท Brookhaven Instrument Corporation ใช้ แสงเลเซอร์ฮีเลียม-นีออน (He-Ne) เป็นแหล่งกำเนิดแสงโดยความยาวคลื่นแสงเป็น 532 nm มุมการวัด 90 $^{\circ}$ อุณหภูมิ 25 $^{\circ}\text{C}$

การทดสอบสมบัติเชิงกล

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์และวัสดุที่เตรียมได้ไปตัดให้ได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นดรัมเบลด้วยเครื่องตัดตามมาตรฐาน ASTM D412-C ความเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที นำไปทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Tensometer

ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM

ศึกษาลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Tensometer นำตัวอย่างติดบนเทปคาร์บอนบนสตัป (Stub) จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทองคำก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

การศึกษาการต้านทานเชื้อราและแบคทีเรีย

นำแผ่นฟิล์มวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติดัดแปลงและโคโคซานที่ได้มาทดสอบการต้านทานแบคทีเรียหรือเชื้อราเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ โดยใช้เชื้อราชนิด *Aspergillus niger*, *Rhizopus sp.* และ *Penicilium sp.* แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus*

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยาง

ธรรมชาติและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

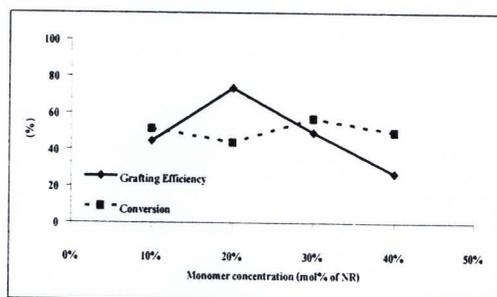
การศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์

จากการศึกษาปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต แสดงในภาพที่ 1 พบว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น จะให้ค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น สูงสุดเท่ากับ 73.56 เมื่อใช้ปริมาณมอนอเมอร์ 20 % โดยโมลของยางธรรมชาติ หลังจากนั้นเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นพบว่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าลดลง เนื่องจากตำแหน่งการกราฟต์บนพื้นผิวบนอนุภาคยางมีจำกัด เมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์จึงมีเพียงบางส่วน

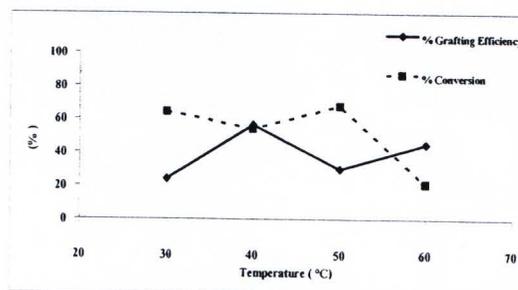
ของมอนอเมอร์ที่สามารถกราฟต์ลงบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติและส่วนที่เหลือเกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ [6]

การศึกษาผลของอุณหภูมิ

ผลการศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อการกราฟต์โคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 1 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีผลต่อการกราฟต์ของยางธรรมชาติและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต



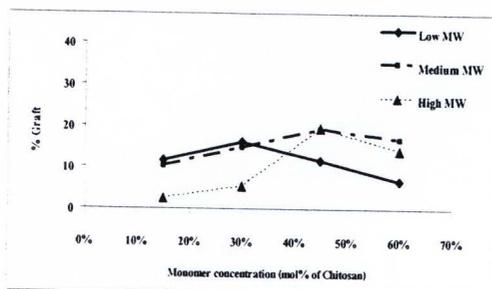
ภาพที่ 2 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการกราฟต์ของยางธรรมชาติและโคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเร็วขึ้น เป็นผลให้ปริมาณอนุมูลอิสระและอัตราการเกิดพอลิเมอร์โซเชชันเพิ่มขึ้นด้วย [6] ซึ่งแสดงร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 56.35 ที่อุณหภูมิ 40 °C แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงเกินกว่า 40°C พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เนื่องจากอุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจำนวนมากทำให้เกิดรวมตัวกันกับอนุมูลอิสระตัวอื่นเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาเร็วขึ้น และอุณหภูมิ

เพิ่มขึ้นยังทำให้การถ่ายโอนของอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้น [7] เป็นผลให้ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์จึงลดลง

2. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต ดังแสดงในภาพที่ 3 พบว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำ ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะแสดงร้อยละการกราฟต์ใกล้เคียงกับไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางซึ่งสูงกว่าไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมอนอเมอร์ (45 %โดยโมลของไคโตซาน) ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลปานกลางและโมเลกุลสูงแสดงร้อยละการกราฟต์เพิ่มขึ้นใกล้เคียงกัน แต่ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำกลับให้ค่าร้อยละการกราฟต์ลดลง



ภาพที่ 3 ผลของการกราฟต์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

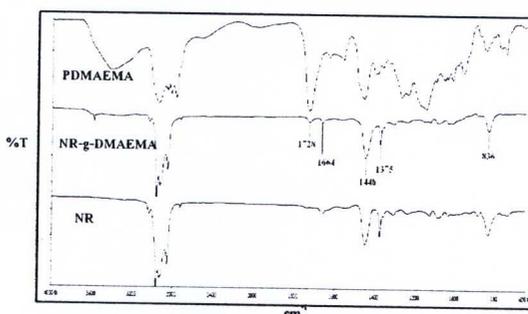
3. การเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

จากการศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (20 %โดยโมลของยางธรรมชาติ) บนอนุภาคของยางธรรมชาติ ผสมกับไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยใช้ กลูตารัลดีไฮด์ (20 %โดยโมลของไคโตซาน) จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ต่อไป

4. การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

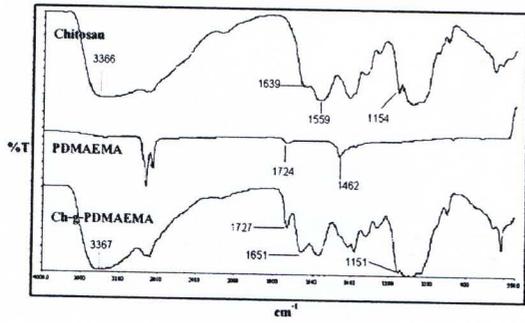
พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาพที่ 4) ปรากฏพีกที่สำคัญที่ 1664 cm^{-1} ที่เกิดจากการยืดของพันธะ C=C และ 836 cm^{-1} ซึ่งเป็น การงอของพันธะ C=CH ของยางธรรมชาติ และพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต ปรากฏพีกที่สำคัญที่ 1728 cm^{-1} ที่เกิดจากการยืดของพันธะ C=O ของหมู่เอสเทอร์ แสดงให้เห็นว่ามี การเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคของยางธรรมชาติ [3]



ภาพที่ 4 สเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ A) ยางธรรมชาติ (NR) B) กราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-DMAEMA) และ C) พอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (PDMAEMA)

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

พบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาพที่ 5) ปรากฏพีกการดูดกลืนการยืดของพันธะ C=O ที่ 1727 cm^{-1} ของหมู่เอสเทอร์ในพอลิไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต และปรากฏพีกของไคโตซานที่ตำแหน่ง 1651 และ 1563 cm^{-1} ของพันธะเอไมด์ และการยืดของพันธะ C-O-C ที่ตำแหน่ง 1151 cm^{-1} ยืนยันการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต [10]

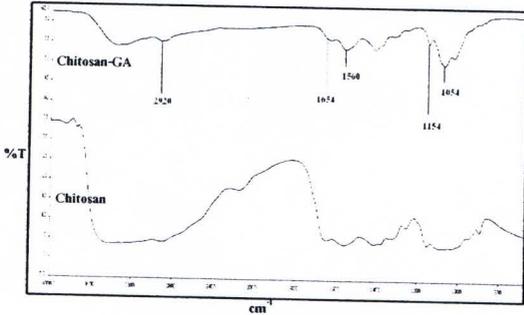


ภาพที่ 5 สเปกตรัมกราฟต์โพลิเมอร์ A) กราฟต์โพลิเมอร์ของไคโตซานและพอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต(Ch-g-PDMAEMA) B) พอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (PDMAEMA) และ C) ไคโตซาน (Chitosan)

ไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล

ปรากฏพิคซึ่งแสดงการดูดกลืนของพันธะ N=C ที่ 1654 cm^{-1} (ภาพที่ 6) เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไคโตซานที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล นอกจากนี้ยังแสดงพิคของพันธะ C-O-C ในสายโซ่ไกลโคซิดิก (Glycosidic) ของไคโตซานที่ 1154 cm^{-1} และการยืดของพันธะ C-H ที่ 2928 cm^{-1}

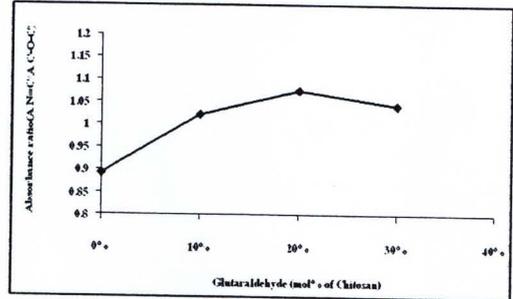
[11]



ภาพที่ 6 สเปกตรัม A) ไคโตซาน (Chitosan) และ B) ไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล (Chitosan-GA)

และจากเทคนิค FTIR ยังนำมาคำนวณค่าอัตราการดูดกลืน (Absorbance ratio) [6] ระหว่างค่าการดูดกลืนของพันธะ N=C ของไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล(1654 cm^{-1}) และการดูดกลืนของพันธะ

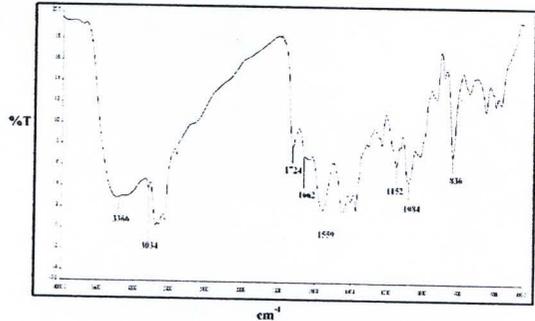
C-O-C ของไคโตซาน (1154 cm^{-1}) (ภาพที่ 7) ซึ่งนำมาวิเคราะห์หาระดับการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซาน อัตราการดูดกลืนมีค่าสูงจะแสดงถึงการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานสูง พบว่ากลูตารัลดีไฮด์ 20% โมลของไคโตซาน มีค่าการดูดกลืนสูงสุด



ภาพที่ 7 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่มีผลต่อการเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน

วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและ

ไคโตซาน



ภาพที่ 8 สเปกตรัม Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

จากภาพที่ 8 แสดงพิคของยางธรรมชาติที่ 836 cm^{-1} การงอของพันธะ C=CH และการยืดของพันธะ C=C ที่ 3034 cm^{-1} พิคที่ตำแหน่ง 1724 cm^{-1} ของพันธะ C=O ไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต นอกจากนี้ยังพบพิคที่ตำแหน่ง 3366 cm^{-1} แสดงการขีฟของพันธะ -OH ไคโตซานเมื่อเกิดการกราฟต์ปรากฏพิคที่ตำแหน่ง 1662 cm^{-1} ซึ่งแสดงพันธะเอไมด์(amide I) ที่ตำแหน่ง 1559 cm^{-1} แสดงการงอของพันธะ -NH₂ ของไคโตซาน ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับการเกิดการ

เชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตาไรต์ไฮด์ ($N=C$, $1640-1650\text{ cm}^{-1}$) และพันธะ $C=C$ ของยางธรรมชาติ (1667 cm^{-1}) [3, 9]

5. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย TGA/DTG

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย TGA/DTG ดังแสดงผลในตารางที่ 5 ยางธรรมชาติมีการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ $287-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของไอโซพรีน 39% และไคเพนทีน 13.2% [15] จากการศึกษาพบว่ายางธรรมชาติแสดงการลดลงของน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิ $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ พอลิไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตมีการลดลงของน้ำหนักที่อุณหภูมิ $321\text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตแสดงการลดลงของน้ำหนักสองช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ $313-315\text{ }^{\circ}\text{C}$ และช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ $379\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นการสลายตัวของยางธรรมชาติที่เกิดการกราฟต์ จะเห็นว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ (Graft 20 และ 30%) มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่กราฟต์บนอนุภาคของยางธรรมชาติเป็นสายโซ่ยาว จึงอาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างสายโซ่ของหมู่ที่มีขั้วของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ส่งผลให้เกิดการสลายตัวได้ยากขึ้น [6]

ตารางที่ 5 TGA/DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์สูงสุด

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักสูงสุด ($^{\circ}\text{C}$)
NR-pure	373.0
PDMAEMA	321.0
Graft 10%	315.0 และ 342.5
Graft 20%	315.0 และ 379.5
Graft 30%	313.0 และ 379.0

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ไคโตซานมีการสลายตัวของน้ำหนักสองช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ $35-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นการสลายตัวของน้ำในโครงสร้างของไคโตซาน และช่วงที่สองอุณหภูมิ $220-415\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงถึงการสลายตัวของวงแหวนคาร์ไรด์และหน่วยคีโอะซิลแลนของไคโตซาน [17] จากตารางที่ 6 จะเห็นว่าไคโตซานมีการลดลงของน้ำหนักสองช่วง คือ ที่อุณหภูมิประมาณ $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ และที่อุณหภูมิ $303\text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต แสดงการลดลงของน้ำหนักสองช่วงเช่นเดียวกัน คือ ที่อุณหภูมิประมาณ $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงถึงการสลายตัวของน้ำและที่อุณหภูมิ $252-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงถึงการสลายตัวของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไคโตซานและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ซึ่งจะเห็นว่ามีความเสถียรต่อความร้อนต่ำกว่าไคโตซาน เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนบางส่วนของไคโตซานถูกกราฟต์ด้วยไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตภายในโครงสร้างของสายโซ่ [12]

ตารางที่ 6 TG/DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์สูงสุด

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักสูงสุด ($^{\circ}\text{C}$)
Chitosan	55.0 และ 303.0
PDMAEMA	321.0
Chitosan-g-PDMAEMA 30%	112.0 และ 252.5
Chitosan-g-PDMAEMA 45%	111.0 และ 258.0
Chitosan-g-PDMAEMA 60%	111.0 และ 260.0

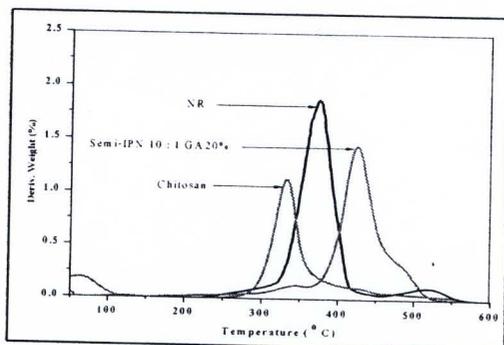
วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTG วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่อัตราส่วนต่างๆและมีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตาไรต์ไฮด์ (GA 20%) (ตารางที่ 7)

พบว่ามีการลดลงของน้ำหนักเกิดขึ้น 2 ช่วง คือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C แสดงถึงการสลายตัวของ ไคโตซานและช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 379-382 °C เป็นการสลายตัวของโมเลกุลยางธรรมชาติในวัสดุ Semi-IPN และเกิดการลดลงของน้ำหนักสูงสุด ซึ่งจะเห็นว่ามีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต เมื่อศึกษาผลของปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลไคโตซาน พบว่าอุณหภูมิการลดลงของน้ำหนักมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นปริมาณเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานไม่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN

ตารางที่ 7 TG/DTG แสดงอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักวัสดุ Semi-IPN สูงสุด

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักสูงสุด (°C)
NR-pure	373.0
Chitosan	55.0 และ 303.0
Semi-IPN 2.5 : 1 GA.20%	308.9 และ 380.4
Semi-IPN 5.0 : 1 GA.20%	304.0 และ 381.0
Semi-IPN 7.5 : 1 GA.20%	309.0 และ 382.2
Semi-IPN 10 : 1 GA.10%	307.0 และ 382.5
Semi-IPN 10 : 1 GA.20%	307.0 และ 382.8
Semi-IPN 10 : 1 GA.30%	307.0 และ 379.4

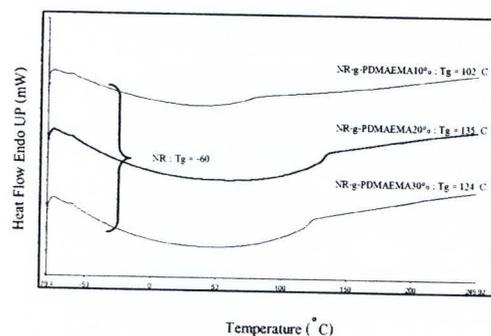


ภาพที่ 9 เทอร์โมแกรม DTG แสดงการลดลงของน้ำหนักวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

6. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย DSC

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

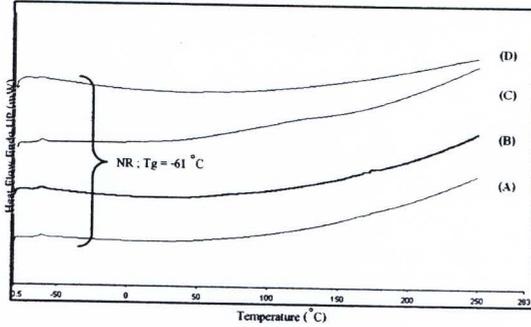
จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 250 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 20 °C/min จากภาพที่ 10 แสดงอุณหภูมิ Tg ระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์ (10, 20 และ 30 % โดยโมลของยางธรรมชาติ) พบอุณหภูมิ Tg ของยางธรรมชาติอยู่ในช่วงเดียวกันคือที่ -60 °C และพบอุณหภูมิ Tg ส่วนพลาคิกของกราฟต์โคพอลิเมอร์แตกต่างกันตามค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ปริมาณมอนอเมอร์ร้อยละ 20 ซึ่งมีค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด แสดงอุณหภูมิ Tg ที่ 135 °C รองลงมาคือปริมาณมอนอเมอร์ร้อยละ 30 และ 10 ซึ่งแสดงอุณหภูมิ Tg ที่ 124 และ 102 °C ตามลำดับ เนื่องจากการกราฟต์ไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลตบนโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้พอลิเมอร์มีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นในโมเลกุล เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูง ส่งผลให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่ลดลง ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อที่จะทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระ [14]



ภาพที่ 10 เทอร์โมแกรม DSC แสดงอุณหภูมิ Tg กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต (10, 20 และ 30 mol%)

วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและ

ไคโตซาน



ภาพที่ 11 เทอร์โมแกรม DSC ของ (A) Semi-IPN10 :1 (B) Semi-IPN 7.5:1 (C) Semi-IPN 5:1 และ (D) Semi-IPN 2.5:1

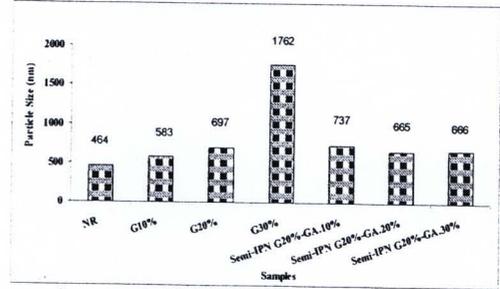
ผลจากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานด้วย DSC ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซาน (Semi-IPN 10 :1, 7.5 : 1, 5 : 1 และ 2.5 : 1) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและไคโตซาน (ภาพที่ 11) พบเพียงอุณหภูมิ Tg ของยางธรรมชาติของทุกอัตราส่วนอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิเดียวกันคือที่ -61 °C แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงในส่วนของไคโตซาน

7. ศึกษาขนาดอนุภาค ด้วยเทคนิค Dynamic Light Scattering (DLS)

ศึกษาขนาดอนุภาค ดังภาพที่ 12 พบว่าขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติเท่ากับ 464 nm เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต จะเห็นว่าขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น การมีโมเลกุลของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตกราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้ขนาดอนุภาคของยางมีขนาดขยายใหญ่ขึ้นตามปริมาณของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่กราฟต์บนอนุภาคของยางธรรมชาติ

และศึกษาขนาดอนุภาคของ Semi-IPN ที่อัตราส่วนยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน 10 : 1 โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวาง

กตุคาร์ลดีไฮด์ (GA. 10 20 และ 30% โมลของไคโตซาน) พบว่าขนาดอนุภาคมีค่าใกล้เคียง ดังนั้นสารเชื่อมขวางจึงไม่มีผลต่อขนาดอนุภาค Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

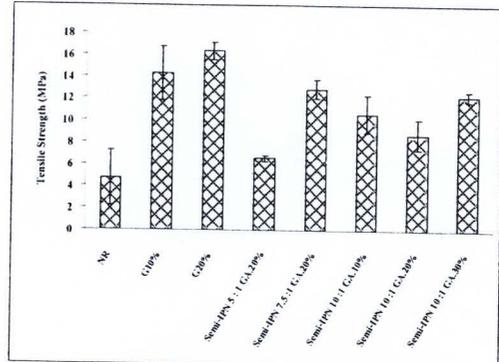


ภาพที่ 12 ขนาดอนุภาคของ Semi-IPN ที่มีการการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวาง (GA. 10, 20 และ 30 % โมลของไคโตซาน) กับยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft 10% Graft 20% และ Graft 30%)

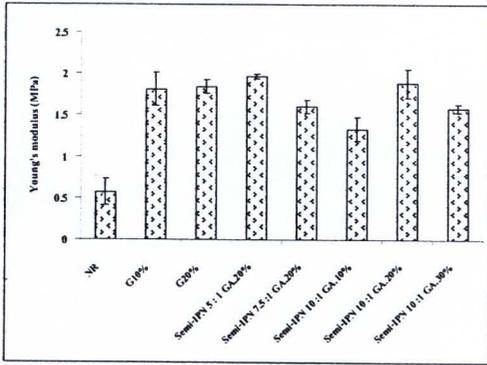
8. ศึกษาสมบัติเชิงกล

กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

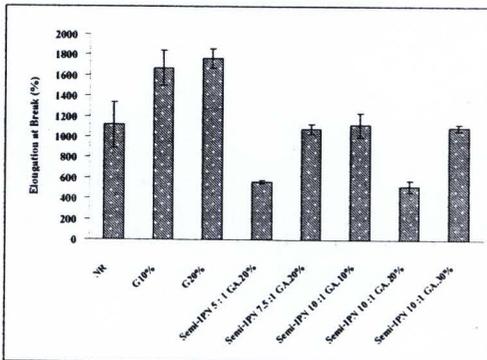
พบว่าปริมาณมอนอเมอร์มีผลต่อสมบัติเชิงกลคือ ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าข้มมอดูลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (ภาพที่ 13 และ 14) เพิ่มขึ้นตามปริมาณมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากการกราฟต์พอลิเมอร์บนอนุภาคของยางธรรมชาติเป็นผลให้สภาพผิวของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น จึงเพิ่มความแข็งแรงให้โมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ [14]



ภาพที่ 13 ค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile Strength)



ภาพที่ 14 ค่า Young's Modulus (Young's Modulus)



ภาพที่ 15 ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาด (Elongation at Break)

ส่วนค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดของกราฟด์โคพอลิเมอร์ แสดงในภาพที่ 15 จะเห็นว่าค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากเมื่อมีปริมาณการเกาะติดของพอลิเมอร์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติมากขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์แสดงสมบัติเฉพาะคือ การมีความเปราะ จึงทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาดลดลง

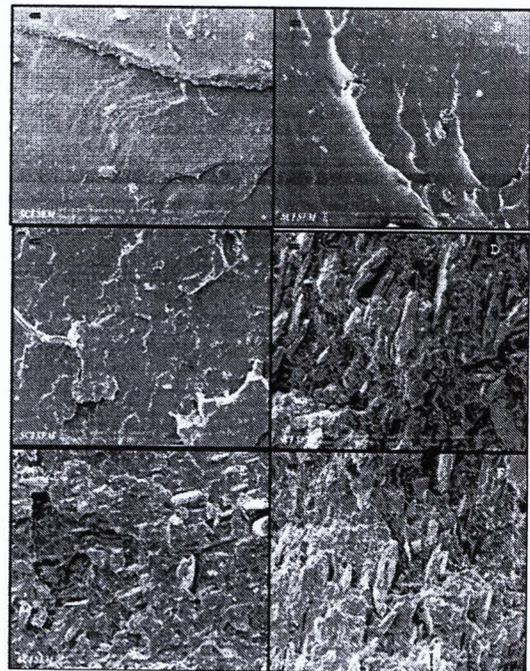
วัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติที่กราฟด์ด้วยมอนอเมอร์ 20% โมลของยางธรรมชาติ (Graft 20%) และไคโตซาน 5 : 1 7.5 : 1 และ 10 : 1 ที่ปริมาณสารเชื่อมขวาง (GA.) 20% โมลของไคโตซาน เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อปริมาณไคโตซานเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 13 แสดงค่าต่ำสุดที่อัตราส่วนยางธรรมชาติและไคโตซาน 5 : 1

เนื่องจากคุณสมบัติตามยืดหยุ่นของยางธรรมชาติลดลงจากการที่สายโซ่โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่อย่างอิสระถูกจำกัด ซึ่งการเติมไคโตซานเป็นการเพิ่มสมบัติความเป็นพลาสติกให้กับวัสดุ จะเห็นได้จากการลดลงของค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่จุดขาด (ภาพที่ 15) และค่า Young's Modulus (ภาพที่ 14) เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไคโตซาน [15]

นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของสารเชื่อมขวาง (GA.) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่อัตราส่วน 10 : 1 โดยมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวางที่ 10, 20 และ 30% โมลของไคโตซาน พบว่าไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุมากนัก

9. ศึกษาพื้นฐานวิทยาด้วย SEM

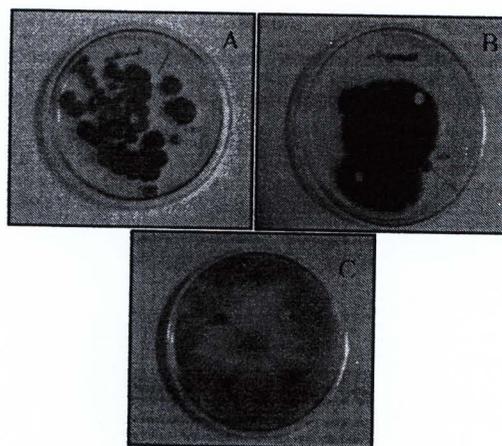


ภาพที่ 16 พื้นฐานวิทยาของ (A) ยางธรรมชาติ (B) Graft 10% (C) Graft 20% (D) Semi-IPN 5 : 1 GA.20% (E) Semi-IPN 10 : 1 GA.20% และ (F) Semi-IPN 10 : 1 GA.30% กำลังขยาย 200 เท่า

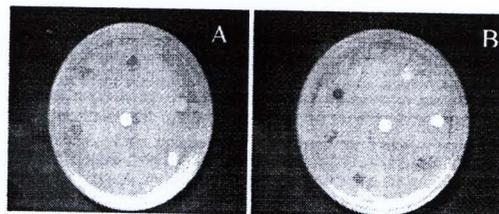
การศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและ ไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (Graft 10% และ 20%) วัสดุ Semi-IPN (5 : 1 GA.20%, 10 : 1 GA.20 และ 30%) ดังแสดงในภาพที่ 16 (A-F) โดยใช้เครื่อง สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) ชิ้นงาน ตัวอย่างที่ทำการศึกษาได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกล โดยใช้เครื่อง Tensometer ลักษณะของสัณฐานวิทยาที่ ใช้กำลังขยาย 200 เท่า รอยฉีกขาดของยางธรรมชาติ (ภาพที่ 16A) และกราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาพที่ 16B และ 16C) คล้ายกันคือ พื้นผิวมีลักษณะการฉีกขาด เป็นรอยเส้น ซึ่งแตกต่างจากรอยฉีกขาดของวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซานที่ อัตราส่วนต่างๆ (ภาพที่ 16D, 16E และ 16F) มี ลักษณะรอยขาดขรุขระไม่สม่ำเสมอซึ่งเกิดจากการ ค่อยๆยืดออกแล้วจึงขาด ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อ แรงดึง (Tensile strength) ของวัสดุ Semi-IPN (7.5 : 1 GA.20%, 10 : 1 GA.10, 20 และ 30%) มีค่าสูงกว่าเมื่อ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ

10. การทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโต ของเชื้อราและแบคทีเรีย

ผลจากการศึกษาการยับยั้งการเจริญเติบโตของ เชื้อราและแบคทีเรียของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วน ของยางธรรมชาติต่อไคโตซาน 10 : 1 7.5 : 1 5 : 1 และ 2.5 : 1 เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ โดยใช้ วิธีการ Agar diffusion test เชื้อราที่ใช้ในการทดสอบ คือ *Aspergillus niger* *Rhizopus sp.* และ *Penicillium sp.* เลี้ยงบนอาหาร PDA แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* เลี้ยงบนอาหาร NA ตัดขึ้นตัวอย่างเป็นลักษณะวงกลมแล้ววางบนจาน อาหารเลี้ยงเชื้อ ซึ่งเชื้อราใช้เวลาในการทดสอบ 3 วัน และแบคทีเรียใช้เวลา 18 ชั่วโมง



ภาพที่ 17 ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา (A) *Penicillium sp.* (B) *Aspergillus niger* และ (C) *Rhizopus sp.*



ภาพที่ 18 ทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของ แบคทีเรีย (A) *Escherichia coli* และ (B) *Staphylococcus aureus*

จากการทดสอบปรากฏว่าไม่พบ clear zone เกิดขึ้นรอบตัวอย่าง แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้ไม่ สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย ได้ จากการศึกษารายงานว่ามีหลายปัจจัยที่มีผลต่อ ความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา และแบคทีเรีย เช่น น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซาน ซึ่ง พบว่าไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 10,000 ถึง 100,000 แบคทีเรียสามารถเจริญเติบโตได้ [18] ความเข้มข้นและเปอร์เซ็นต์คีโตะซิลันของไคโตซาน รวมทั้งสภาวะที่ใช้ในการศึกษา เช่น pH เวลาและ อุณหภูมิ เป็นต้น [16] จึงต้องมีการศึกษาปรับปรุงวัสดุ ต่อไปในอนาคตเพื่อให้ได้วัสดุผสมระหว่างยาง ธรรมชาติและไคโตซานที่สามารถยับยั้งการ เจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียมวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยการกราฟต์ไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคยางธรรมชาติ แล้วจึงผสมกับไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR ปรากฏพีกสำคัญของยางธรรมชาติที่ตำแหน่ง 836 cm^{-1} ของพันธะ $\text{C}=\text{CH}$ พีกของไคเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่ตำแหน่ง 1726 cm^{-1} แสดงพันธะ $\text{C}=\text{O}$ และพีกสำคัญของไคโตซานที่ตำแหน่ง 1660 และ 1559 cm^{-1} ของพันธะเอไมด์ในไคโตซาน ซึ่งเป็นตำแหน่งใกล้เคียงกับการเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลของไคโตซานโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ ($\text{N}=\text{C}$, 1654 cm^{-1}) ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุ Semi-IPN ด้วยเทคนิค TG/DTG พบว่าอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุดเพิ่มขึ้น ($379\text{-}382\text{ }^{\circ}\text{C}$) เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ ($373\text{ }^{\circ}\text{C}$) เนื่องจากการเติมไคโตซานเป็นการเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนให้กับยางธรรมชาติ และจากเทคนิค DSC แสดงค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) เฉพาะยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิประมาณ $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ สมบัติเชิงกลของวัสดุ Semi-IPN ที่อัตราส่วน 7.5 : 1(GA 20%), 10 : 1(GA 10, 20 และ 30%) แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงและมอดูลัสสูงกว่ายางธรรมชาติ สอดคล้องกับข้อมูลจาก SEM แสดงลักษณะรอยฉีกขาดขรุขระของวัสดุ Semi-IPN ซึ่งเกิดจากการค่อยๆยืดออกของวัสดุก่อนเกิดการฉีกขาดแตกต่างจากยางธรรมชาติที่มีลักษณะการขาดเป็นรอยเส้น และผลการทดสอบความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราชนิด *Aspergillus niger* *Rhizopus sp.* และ *Penicilium sp.* แบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* โดยใช้วิธีการ Agar diffusion test พบว่าวัสดุ Semi-IPN ยังไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้ จึงควรมีการศึกษาพัฒนาวัสดุต่อไปในอนาคตเพื่อให้ได้วัสดุผสมระหว่างยาง

ธรรมชาติและไคโตซานที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้

คำขอขอบคุณ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) ที่ให้เงินทุนสนับสนุนการวิจัย ตามสัญญาเลขที่ RDG5050105

เอกสารอ้างอิง

1. Mathew, A. P. Packirisamy, S. and Thomas, S. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability.*, 2001, 72, 423-439.
2. Lehrle, R.S. and Willist, S.L. Modification on natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on the rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile. *Polymer.*, 1997, 37, 5937-5946.
3. Kangwansupamongkon, W. Gillbert, and Kiatkamjornwong, R. G. Modification of natural rubber by grafting with hydrophilic vinyl monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics.*, 2005, 206, 2450-2460.
4. Dafader, N.C. Haque, M.E. Akhtar, F. and Ahmad, M.U. Study on grafting of different type of acrylic monomer onto natural rubber by gamma rays. *Radiation Physics and Chemistry.*, 2006, 75, 168-172.
5. Mi, F.L. Tan, Y.C. Liang, H. F. and Sung, H.W. In vivo biocompatibility and degradability of a novel injectable-chitosan-based implant. *Biomaterials.*, 2002, 23, 181-191.

6. Nakason, C. Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing.*, 2004, **23**, 35-41.
7. Arayaprane, W. Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. Synthesis of graft copolymer from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. *Applied Polymer Science.*, 2002, **83**, 2993-3001.
8. Singh, V. Tripathi, D. N. Tiwari, A. and Sanghi, R. Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): An efficient Zn^{2+} ion binder. *Carbohydrate Polymer.*, 2005, **65**, 35-41.
9. Harish Prashanth, K. V. and Tharanathan, R. N. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. *Carbohydrate Polymer.*, 2003, **54**, 343-351.
10. Oyrton Monteiro, Jr A. C.. and Claudio, A. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *Biological Macromolecules.*, 1999, **26**, 119-128.
11. Tsai, H. S. and Wang, Y. Z. Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. *Polymer Bulletin.*, 2008, **60**, 103-113.
12. Wang, X. L. Huang, Y. Zhu, J. Pan, Y. B. He, R. and Wang, Y. Z. Chitosan-graft poly(*p*-dioxanone) copolymer: preparation, characterization, and properties. *Carbohydrate Research.*, 2009, **344**, 801-807.
13. Rao, V. and Johns, J. Thermal behavior of chitosan/natural rubber latex blends TG and DSC analysis. *Thermal Analysis and Calorimetry.*, 2008, **92**, 801-806
14. เจริญ นาคะสรรรค์ และอาชีชัน แกสमान. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลตโดยกระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกซ์. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์. กรุงเทพมหานคร, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย. 2548.
15. Rao, V. and Johns, J. Mechanical properties of thermoplastic elastomeric blends of chitosan and natural rubber latex. *Applied Polymer Science.*, 2008, **107**, 2217-2223.
16. Dutta, P. K. Tripathi, S. Mehrotra, G. K. and Dutta, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry.*, 2009, **114**, 1173-1182.
17. Zhang, J. Yuan, Y. Shen, J. and Lin, S. Synthesis and characterization of chitosan grafted poly(*N,N*-dimethyl-*N*-methacryloxyethyl-*N*-(3-sulfopropyl)ammonium) initiated by ceric (IV) ion. *European polymer journal.*, 2003, **39**, 847-850.
18. Chen, T. In product and nature biological medicine. *Beijing China.*, 1998, 282.

ตอบคำถามและข้อเสนอแนะผู้ทรงคุณวุฒิ

1. คุณภาพรายงาน

1.1 ข้อมูลที่ได้ยังไม่สมบูรณ์เพียงพอ เช่น หน้า 14 และ 16 ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (% Conversion) กับ % Graft Efficiency ยังขึ้นๆลงๆ อย่างไม่มีเหตุผล และความสัมพันธ์ของ 2 ค่านี้ ก็ไม่เป็นไปในทางเดียวกัน ควรบอกเหตุผลด้วยว่าทำไม % การเปลี่ยนแปลงต่ำถึงได้ Efficiency สูงหรือในทางกลับกัน

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้าที่ 14 และ 15

1.2 ควรตรวจความถูกต้องของการรายงานผลการวิจัย ดังนี้

- หน้า 2 ข้อ 6 ควรเพิ่มเติมในส่วนของค่าความต้านทานต่อแรงดึง และโมดูลัสสูงกว่า NR ร้อยละเท่าไร เพื่อความชัดเจน

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้า 2 ข้อ 6

- หน้า 12 วิธีการทดลองข้อที่ 1 บอกว่าเจือจางน้ำยาง แต่ไม่บอกเจือจางเท่าไร เช่นได้ %DRC เป็นเท่าใด ควรระบุด้วย

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้า 12 ข้อ 1

- หน้า 14 อธิบายเพิ่มเติม ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ที่มีต่อระดับปริมาณ Monomer 20 % โดยโมลของยาง ไม่ได้สัมพันธ์กับร้อยละของการเปลี่ยนแปลง

ตอบ อธิบายเพิ่มเติมในหน้า 14

- หน้า 21 รูปที่ 11 น่าจะผิดเพราะไม่เป็นตามคำอธิบายหน้า 20

ตอบ ภาพที่ 11 ถูกต้องแล้ว แต่คำอธิบายผิดและได้อธิบายเพิ่มเติมในหน้าที่ 20

- หน้า 22 หัวข้อ 2.1 น้ำหนักโมเลกุลของโคโคซานที่ใช้ระบุสูง กลาง ต่ำ ควรระบุเป็นตัวเลข เพราะไม่มีเกณฑ์ที่ว่าเท่าไรถึงต่ำ หรือสูง ควรอยู่ในช่วงใด

ตอบ เนื่องจากโคโคซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้สั่งซื้อจากบริษัท Fluka ซึ่งไม่ได้ระบุถึงขนาดน้ำหนักโมเลกุลชัดเจน บอกเพียงค่าความหนืด และได้อธิบายเพิ่มเติมในหน้าที่ 22 ข้อ 2.1

- หน้าที่ 32 ตารางที่ 7 บรรทัดรองสุดท้ายของตารางสัดส่วนของ GA ควรจะเป็น 20%

ตอบ รายงานมีความถูกต้องแล้ว เพราะหากต้องการเปรียบเทียบสารเชื่อมขวาง (GA) ของไคโตซานต่อการขึ้นรูป ข้อมูลตรงกับตารางที่ 7 โดยให้อัตราส่วนของยางคัดแปลงกับไคโตซาน คงที่ (10 : 1)

- หน้าที่ 46-47 ในตาราง สงสัยว่าหน่วยเป็นกรัม แต่มี % ใส่งไปหมายความว่าอย่างไร

ตอบ แก้ไขข้อมูลแล้วดังแสดงในตารางหน้า 46-47

1.3 ขอให้ผู้วิจัยเพิ่มรายละเอียดให้ครบถ้วน เช่น MW ของไคโตซาน ต่ำ ปานกลาง และสูง ในภาคผนวก

ตอบ อธิบายรายละเอียดเพิ่มเติมในภาคผนวก หน้า 44

2. ข้อสังเกต/ข้อเสนอแนะ

ตอบ การผลิตวัสดุ Semi-IPN ของยางธรรมชาติและไคโตซาน เป็นการประยุกต์เอาสมบัติเด่นของวัสดุสองชนิดคือ ยางธรรมชาติที่มีความแข็งแรง เกิดความร้อนระหว่างการใช้งานน้อย ด้านทานต่อการล้า และมีความยืดหยุ่น ขณะที่ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ จึงมีความเข้ากันได้ดีกับสิ่งมีชีวิต ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และมีสมบัติด้านทานต่อการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรีย แต่เมื่อนำวัสดุ Semi-IPN ไปทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียพบว่ายังไม่สามารถยับยั้งได้ อาจจะมาจากการเตรียมยังไม่เหมาะสม จึงน่าจะมีการศึกษาและพัฒนาปรับปรุงวิธีการต่อไปเพื่อให้สามารถดัดแปลงยางธรรมชาติที่ยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราและแบคทีเรียได้



