

การเตรียมและสมบัติของพอลิเล็กทริกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/นาโนซิลิกาคอมพอสิต



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2560  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/EPOXIDIZED NATURAL  
RUBBER/NANOSILICA COMPOSITES



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/นาโนซิลิกาคอมพอสิต
โดย	นายอรรถพล มงคลวิย
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อัญญาพร บุญมทิตธิสุทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อัญญาพร บุญมทิตธิสุทธิ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ดวงดาว อัจจงค์)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ อรุษา สรวารี)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. พศวรรธน์ ชัยวุฒินันท์)

อรรถพล มงคลวัย : การเตรียมและสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/นาโนซิลิกาคอมพอสิต (PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/NANOSILICA COMPOSITES) อ.ที่ปรึกษา  
 วิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. อัญญาพร บุญมทิทธิสุทธิ์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร, 85 หน้า.

วัตถุประสงค์ของงานนี้ คือ การปรับปรุงความเหนียวและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยการเติมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์และนาโนซิลิกา โดยยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ถูกเตรียมจากน้ำยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ อิน ซิทู อีพ็อกซิเดชัน โดยใช้กรดฟอร์มิก 0.5 โมลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.75 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์แทรนสฟอร์มสเปกโทรสโกปี พบว่า ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ร้อยละ 30 โดยโมล จากนั้นยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่เตรียมได้ถูกนำไปผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดที่ปริมาณต่างๆ (ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก) ในเครื่องผสมแบบปิดตามด้วยเครื่องอัดแบบ จากผลการทดสอบ พบว่า การเติมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ลงในพอลิแล็กติกแอซิดส่งผลให้ความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาดได้รับการปรับปรุง หากแต่ความทนแรงดึงยังสัมผัลดและเสถียรภาพทางความร้อนลดลง และเนื่องด้วยพอลิเมอร์ผสม 80/20 พอลิแล็กติกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ มีความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาดสูงสุด (16.4 เมกะปาสคาล และร้อยละ 7.8 ตามลำดับ) จึงได้ถูกเลือกเพื่อนำไปเตรียมคอมพอสิตด้วยนาโนซิลิกาที่สามอัตราส่วน (1, 2 และ 3 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเรซินร้อยละ) จากผลการทดลอง พบว่า ความทนแรงกระแทกและเสถียรภาพทางความร้อนของคอมพอสิตได้รับการปรับปรุงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม 80/20 พอลิแล็กติกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ โดยการเติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณ 2 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเรซินร้อยละ พบว่า ความทนแรงกระแทกและเสถียรภาพทางความร้อนสูงที่สุด นอกจากนี้ สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ 80/20/2 พอลิแล็กติกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/นาโนซิลิกาคอมพอสิตที่เตรียมด้วยกระบวนการผสมแบบหลอมเหลว ถูกนำไปเปรียบเทียบกับคอมพอสิตที่เตรียมด้วยการผสมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์และนาโนซิลิกาในภาวะเลเท็กซ์ ที่ปริมาณซิลิกาเท่าๆ กัน พบว่า การเตรียมคอมพอสิตในภาวะเลเท็กซ์มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนต่ำกว่าการเตรียมคอมพอสิตในภาวะหลอมเหลว เมื่อพิจารณาที่ปริมาณนาโนซิลิกาในคอมพอสิตเท่าๆ กัน

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2560

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5972092823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: POLY(LACTIC ACID) / EPOXIDIZED NATURAL RUBBER / SILICA NANOPARTICLES / IN SITU EPOXIDATION

AUTTAPOL MONGKOLVAI: PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/NANOSILICA COMPOSITES. ADVISOR: ASST. PROF. ANYAPORN BOONMAHITTHISUD, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHUAYJULJIT, 85 pp.

This study aimed to improve the toughness and thermal stability of poly(lactic acid) (PLA) by incorporating epoxidized natural rubber (ENR) and silica nanoparticles ( $n\text{SiO}_2$ ). The ENR was prepared from natural rubber latex via *in situ* epoxidation using 0.5M formic acid ( $\text{HCOOH}$ ) and 0.75M hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) at 50 °C for 4h. Based on FT-IR spectra, epoxide content of ENR was about 30 mol%. The as-prepared ENR was then blended with various loadings of PLA (10, 20, and 30 wt%) in an internal mixer, followed by a compression molding. The results showed that the incorporation of ENR into PLA caused an enhancement in the impact strength and elongation at break, but deteriorated the tensile strength, Young's modulus and thermal stability. According to the optimum impact strength and elongation at break (16.4 MPa and 7.8%, respectively), the 80/20 PLA/ENR blend was selected for preparing composites with three loadings of  $n\text{SiO}_2$  (1, 2 and 3 phr). It was found that the impact strength and thermal stability of the composites were improved compared to those of the 80/20 PLA/ENR blend. Among the investigated 80/20/2 PLA/ENR/ $n\text{SiO}_2$  composites exhibited the highest mechanical and thermal properties. Moreover, the mechanical and thermal properties of the 80/20/2 PLA/ENR/ $n\text{SiO}_2$  prepared by melt mixing were also compared with those of the composite prepared by mixing ENR and  $n\text{SiO}_2$  in latex stage in the same content of  $n\text{SiO}_2$ . It was revealed that at the similar  $n\text{SiO}_2$  content (2 phr), the composite prepared by latex mixing exhibited lower mechanical and thermal properties than the composite prepared by melt mixing.

Field of Study: Petrochemistry and Student's Signature .....

Polymer Science Advisor's Signature .....

Academic Year: 2017 Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้เพราะได้รับการเอื้อเฟื้อด้านเครื่องมือ วัสดุ สถานที่ทำวิทยานิพนธ์ คำแนะนำทางด้านวิชาการและอื่นๆ จากผู้ทรงคุณวุฒิหลายท่าน ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังรายนาม ต่อไปนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมณีพิสุทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และรองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่คอยให้คำปรึกษา การแก้ไขปัญหา และเงินทุนสนับสนุนแก่ผู้วิจัยในทุกด้านตั้งแต่เริ่มงานวิจัยจนงานเสร็จสมบูรณ์

ดร.พศวรรษ ชัยวุฒินันท์ และนายสัญญา แก้วเกตุ จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเครื่องมือวิเคราะห์ และวัสดุที่ใช้ในการทำวิจัย สถานที่ทำวิจัย และอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ ระหว่างดำเนินงานวิจัย

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาในการปรับปรุงพัฒนางานวิจัย

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย บุคลากรและเจ้าหน้าที่ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ในการทำวิจัย คอยช่วยเหลือและให้คำปรึกษาเป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และเพื่อนที่คอยสนับสนุน เป็นกำลังใจและให้คำปรึกษาในการทำวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิประสาทวิชาความรู้แก่ผู้วิจัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฅ
สารบัญตาราง.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 พลาสติกชีวภาพ (bioplastic).....	3
2.2 พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA).....	3
2.2.1 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด.....	4
2.3 ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR).....	5
2.3.1 โครงสร้างโมเลกุลและสมบัติของยางธรรมชาติ.....	5
2.3.2 การดัดแปรทางเคมีของยางธรรมชาติ (chemical modification of natural rubber).....	7
2.4 ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR).....	7
2.4.1 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation reaction).....	8
2.4.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์.....	10
2.5 พอลิเมอร์ผสม (polymer blends).....	11
2.6 นาโนซิลิกา (silica nanoparticles, nSiO <sub>2</sub> ).....	12
2.6.1 สมบัติทางเคมีของซิลิกา.....	12
บทที่ 3 การทดลอง.....	15

3.1	วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	15
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง .....	15
3.2.1	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ .....	15
3.2.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาดีสเปอร์ชัน .....	16
3.2.3	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน .....	16
3.2.4	เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ .....	16
3.3	ขั้นตอนการทดลอง.....	17
3.3.1	การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผ่านกระบวนการ อิน ซิทู อีพ็อกซีเดชัน .....	17
3.3.2	การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/นาโนซิลิกาคอมพอสิตด้วยกระบวนการผสม ในภาวะเลเท็กซ์ (latex mixing).....	19
3.3.3	การพิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชัน .....	20
3.3.3.1	การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	20
3.3.3.2	วิเคราะห์ด้วยเครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์.....	20
3.3.4	การเตรียมชิ้นงาน .....	21
3.3.5	การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	24
3.3.5.1	สมบัติความทนแรงกระแทก .....	24
3.3.5.2	สมบัติความทนแรงดึง.....	25
3.3.6	การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน.....	26
3.3.6.1	เสถียรภาพทางความร้อน .....	26
3.3.6.2	พฤติกรรมทางความร้อน.....	26
3.3.6.3	การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต .....	27
3.3.7	การตรวจสอบสัณฐานวิทยา.....	28
3.3.7.1	ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน .....	28



3.3.7.2 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	29
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	30
4.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	30
4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและปริมาณหมู่อีพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	30
4.1.2 การหาร้อยละโดยโมลอีพอกซีเดชันจากเทคนิค FT-IR.....	33
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค $^1\text{H}$ NMR.....	33
4.1.4 การหาร้อยละโดยโมลอีพอกซีเดชันจากเทคนิค $^1\text{H}$ NMR.....	35
4.1.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	36
4.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล .....	38
4.2.1 ความทนแรงกระแทก .....	39
4.2.2 สมบัติความทนแรงดึง .....	40
4.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน .....	44
4.3.1 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA .....	44
4.3.2 พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC.....	48
4.3.3 สมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA.....	52
4.4 สัณฐานวิทยา .....	54
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	61
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	61
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	62
รายการอ้างอิง .....	63
ภาคผนวก ก การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	68
ภาคผนวก ข สมบัติเชิงกล.....	70
ภาคผนวก ค เทอร์โมแกรมจากเทคนิค TGA.....	75

ญ

หน้า

ภาคผนวก ง เทอร์โมแกรมจากเทคนิค DSC..... 80

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ ..... 85



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเล็กทริกแอซิดผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยตรง .....	4
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเล็กทริกแอซิดผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง ....	4
รูปที่ 2.3	โครงสร้างของเล็กทริกแอซิดมอนอเมอร์ .....	5
รูปที่ 2.4	โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ .....	6
รูปที่ 2.5	โครงสร้างของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ .....	8
รูปที่ 2.6	ปฏิกิริยาอีพ็อกซีเดชันของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ <i>อิน ซิตู</i> เพอร์ฟอร์มิกแอซิด อีพ็อกซีเดชัน ( <i>in situ</i> performic epoxidation).....	9
รูปที่ 2.7	กลไกการเปิดวงของหมู่อีพ็อกไซด์ของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ .....	10
รูปที่ 2.8	หมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา .....	13
รูปที่ 2.9	ชนิดของหมู่ซิลานอล.....	13
รูปที่ 3.1	การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ .....	18
รูปที่ 3.2	หม้อบดและรางกลิ้งหม้อบด.....	19
รูปที่ 3.3	เครื่องฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ .....	20
รูปที่ 3.4	เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์.....	21
รูปที่ 3.5	เครื่องบดผสมแบบปิด.....	23
รูปที่ 3.6	เครื่องอัดแบบ .....	23
รูปที่ 3.7	เครื่องตัดเลเซอร์ .....	24
รูปที่ 3.8	เครื่องทดสอบแรงกระแทก .....	24
รูปที่ 3.9	ขนาดขึ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D638 ชนิดที่ 1.....	25
รูปที่ 3.10	เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล .....	25
รูปที่ 3.11	เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อนที่จี.....	26
รูปที่ 3.12	เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ .....	27

รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตี.....	28
รูปที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	28
รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	29
รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของ NR และ ENR.....	30
รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยา อิน ซิทู เปอร์แอซิดอิพ็อกซิเดชัน.....	31
รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของนาโนซิลิกา (nSiO <sub>2</sub> ) และ ENR/nSiO <sub>2</sub> latex mixing.....	31
รูปที่ 4.4 ปฏิกิริยาการเปิดวงของหมู่เอพ็อกไซด์แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวนาโนซิลิก... 32	
รูปที่ 4.5 <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ NR.....	33
รูปที่ 4.6 <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ ENR.....	34
รูปที่ 4.7 <sup>1</sup> H NMR สเปกตรัมของ ENR/nSiO <sub>2</sub> latex mixing.....	34
รูปที่ 4.8 ลักษณะสัญญาณวิทยาของ NR.....	36
รูปที่ 4.9 ลักษณะสัญญาณวิทยาของ ENR.....	37
รูปที่ 4.10 สมบัติความทนแรงกระแทกของ (a) พอลิเมอร์ผสม และ (b) พอลิเมอร์คอมพอสิต.....	39
รูปที่ 4.11 สมบัติความทนแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR (a) ความทนแรงดึง (b) มอดูลัส (c) การยืดตัว ณ จุดขาด.....	41
รูปที่ 4.12 สมบัติความทนแรงดึงของ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต (a) ความทนแรงดึง (b) มอดูลัส (c) การยืดตัว ณ จุดขาด.....	42
รูปที่ 4.13 กราฟ TGA ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR.....	45
รูปที่ 4.14 กราฟ DTG ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR.....	45
รูปที่ 4.15 กราฟ TGA ของพอลิเมอร์คอมพอสิต.....	46
รูปที่ 4.16 กราฟ DTG ของพอลิเมอร์คอมพอสิต.....	47
รูปที่ 4.17 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR.....	49
รูปที่ 4.18 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นการเย็นตัวของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR.....	49

รูปที่ 4.19	DSC เทอร์โมแกรมในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต..	50
รูปที่ 4.20	DSC เทอร์โมแกรมในขั้นการเย็นตัวของ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต.....	51
รูปที่ 4.21	มอดุลัสสะสมของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต.....	52
รูปที่ 4.22	แทนเจนต์สูญเสียของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต .....	53
รูปที่ 4.23	สัณฐานวิทยาของ (a) PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ในอัตราส่วน (b) 90/10, (c) 80/20 และ (d) 70/30 โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 500 เท่า.....	54
รูปที่ 4.24	แสดงสัณฐานวิทยาของชั้นทดสอบหลังละลายวัฏภาค ENR ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ในอัตราส่วน (a) 90/10, (b) 80/20 และ (c) 70/30 โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 1500 เท่า.....	55
รูปที่ 4.25	สัณฐานวิทยาของ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต ในอัตราส่วน (a) 80/20/1, (b) 80/20/2, (c) 80/20/3 และ (d) 80/20/2 latex mixing โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 500 เท่า.....	56
รูปที่ 4.26	สัณฐานวิทยาและ mapping อะตอมธาตุซิลิกอนของชั้นทดสอบหลังการทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทกของ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต ในอัตราส่วน (a) 80/20/1, (b) 80/20/2, (c) 80/20/3 และ (d) 80/20/2 latex mixing โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 1500 เท่า.....	57
รูปที่ 4.27	สัณฐานวิทยาของชั้นทดสอบหลังละลายวัฏภาค ENR และ mapping อะตอมธาตุซิลิกอนของ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต ในอัตราส่วน (a) 80/20/1, (b) 80/20/2, (c) 80/20/3 และ (d) 80/20/2 latex mixing โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 1500 เท่า.....	59

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สูตรการเตรียมยางธรรมชาติฟ็อกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่ฟ็อกไซด์ร้อยละ 30 โดยโมล ..	18
ตารางที่ 3.2	ปริมาณสารที่ใช้เตรียมซิลิกาดีสเปอร์สชัน .....	19
ตารางที่ 3.3	สัดส่วนองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมพอสิต .....	22
ตารางที่ 4.1	ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่วิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR.....	32
ตารางที่ 4.2	ตำแหน่ง chemical shift และหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ ...	35
ตารางที่ 4.3	สมบัติเชิงกลของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต ....	38
ตารางที่ 4.4	อุณหภูมิการสลายตัวของ PLA, ENR, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต.....	44
ตารางที่ 4.5	สมบัติทางความร้อนของของ PLA, ENR, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต.....	48
ตารางที่ 4.6	สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> คอมพอสิต.....	52

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

จากกระแสการตระหนักถึงปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากพลาสติก เช่น ปริมาณขยะสะสม มลภาวะจากการกำจัดพลาสติก เป็นต้น ส่งผลให้นักวิจัย ผู้ประกอบการ ตลอดจนผู้บริโภคหันมาให้ความสนใจพลาสติกชีวภาพเพิ่มขึ้น พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสมบัติเชิงกลที่ดี ค่ามอดุลัสและความแข็งแรงสูง ผลิตจากวัสดุชีวมวลและสามารถย่อยสลายได้ในภาวะที่เหมาะสม อย่างไรก็ตาม พอลิแล็กติกแอซิดยังมีข้อจำกัดในด้านการขึ้นรูปและการใช้งาน เนื่องจากสมบัติที่ค่อนข้างมีความเปราะสูงและความเหนียวต่ำ การผสมพอลิแล็กติกแอซิดด้วยวัสดุอีลาสโตเมอร์จึงเป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติความเหนียว วิธีการหนึ่งที่ไม่ยุ่งยากและราคาถูก ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) เป็นวัสดุอีลาสโตเมอร์ที่ผลิตได้มากและเป็นพืชเศรษฐกิจของประเทศไทย มีสมบัติเชิงกลที่ดีและความยืดหยุ่นสูง สามารถนำมาใช้เป็นสารปรับปรุงความเหนียวสำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเปราะได้ หากแต่การเตรียมพอลิเมอร์ผสมนั้นต้องคำนึงถึงความเข้ากันได้ของวัสดุทั้งสองชนิดเป็นสำคัญ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องมีการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยการทำปฏิกิริยา *อิน ซิตู* อีพ็อกซิเดชัน (*in situ* epoxidation) ด้วยกรดฟอร์มิก (formic acid) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) ผลที่ได้คือช่วยเพิ่มความเข้ากันได้กับยางธรรมชาติ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) จากผลดังกล่าวจะช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและพอลิแล็กติกแอซิด และทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติที่ดี อย่างไรก็ตาม การผสมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์เข้ากับพอลิแล็กติกแอซิด ทำให้สมบัติบางประการของพอลิแล็กติกแอซิดลดลง เช่น มอดุลัส (modulus) ความแข็งแรง (strength) และเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) เป็นต้น เพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าวจึงต้องมีการเติมสารเสริมแรง (reinforcing agent) เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติให้กับพอลิเมอร์ผสม นาโนซิลิกา (silica nanoparticles, nSiO<sub>2</sub>) ถือเป็นสารเสริมแรงที่ได้รับความนิยม เนื่องจากซิลิกามีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวมาก นอกจากนี้ยังมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลเป็นจำนวนมากบนพื้นผิวอนุภาค ทำให้เพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ดี

กับวิฏภาคของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์และพอลิแล็กติกแอซิด อีกทั้งนาโนซิลิกายังเป็นสารที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ทำให้ปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมได้

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ การเตรียมพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมพอสิตของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์และนาโนซิลิกา โดยยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์สามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการ อิน ซิทู อีพ็อกซิเดชัน จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมได้





## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 พลาสติกชีวภาพ (bioplastic)

พลาสติกชีวภาพ หมายถึง พลาสติกที่สามารถผลิตได้จากวัสดุธรรมชาติ (bio-based plastic) สามารถจำแนกประเภทของพลาสติกชีวภาพออกเป็นกลุ่มหลักๆ ได้ดังนี้ [1, 2]

1. พลาสติกชีวภาพจากทรัพยากรทดแทน (renewable resource based bioplastics) สามารถสังเคราะห์ได้จากสารที่มาจากพืช สัตว์ หรือทรัพยากรทดแทนอื่นๆ เช่น แป้ง (starch) โปรตีน (protein) ไคโตซาน (chitosan) เซลลูโลส (cellulose) พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เป็นต้น

2. พลาสติกชีวภาพจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม (petroleum based bioplastics) สามารถสังเคราะห์ได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เช่น พอลิคาโพรแลคโตน (polycaprolactone, PCL) พอลิบิวทิลีนแอดิเพต-โค-เทเรฟทาเลต (poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) เป็นต้น

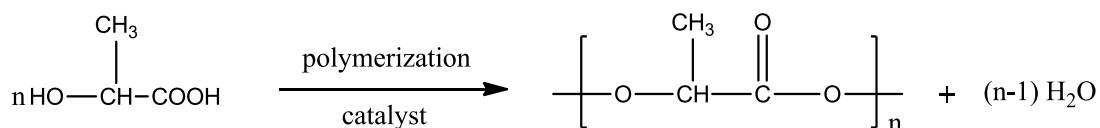
3. พลาสติกชีวภาพจากแหล่งผสม (bioplastics from mixed sources) ได้จากการผสมกันระหว่างวัสดุธรรมชาติกับมอนอเมอร์จากปิโตรเลียม เช่น พอลิไตรเมททาลีน เทเรฟทาเลต (poly(trimethylene terephthalate), PTT) เป็นต้น

#### 2.2 พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA)

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวัสดุธรรมชาติโดยการหมักแป้งด้วยแบคทีเรีย ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของพืช เช่น ข้าวโพดและมันสำปะหลัง ทำให้ได้กรดแล็กติก (lactic acid) ซึ่งนำไปเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่อไปได้เป็นพอลิแล็กติกแอซิด โดยการเตรียมพอลิแล็กติกแอซิดสามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ 2 วิธีหลัก ดังนี้ [2, 3]

1. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยตรง (direct polymerization) ปฏิกิริยาแสดงดัง

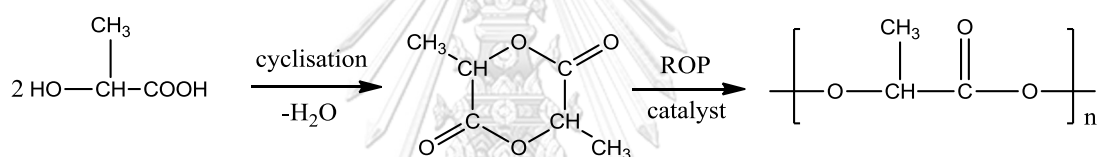
รูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยตรง

2. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization, ROP)

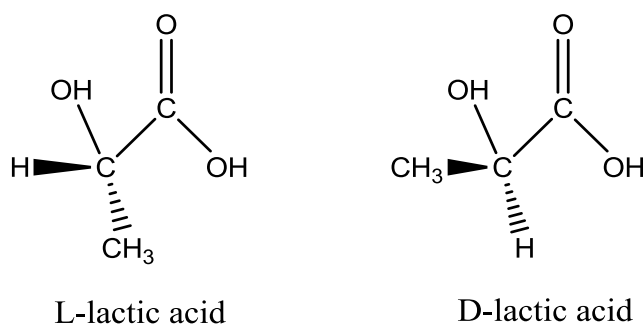
ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.2 กระบวนการนี้จัดเป็นกระบวนการที่สำคัญและมีประสิทธิภาพสูงในอุตสาหกรรมเพื่อให้ได้พอลิแล็กติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมเวลา อุณหภูมิ และสัดส่วนของ แอล/ดี แล็กติกแอซิดมอนอเมอร์ (L/D lactic acid) ได้



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

### 2.2.1 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด

พอลิแล็กติกแอซิดประกอบด้วยมอนอเมอร์ 2 ชนิด ซึ่งเป็นไอโซเมอร์สามมิติกัน ประกอบด้วยแอล-แล็กติกแอซิด (L-lactic acid) และดี-แล็กติกแอซิด (D-lactic acid) (รูปที่ 2.3) โดยที่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิด จะส่งผลต่อสมบัติความเป็นผลึกของพอลิแล็กติกแอซิด โดยปกติพอลิแล็กติกแอซิดจะมีแอล-แล็กติกแอซิดเป็นองค์ประกอบประมาณร้อยละ 95 ส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความเป็นผลึกประมาณร้อยละ 40 [2]



### รูปที่ 2.3 โครงสร้างของแล็กติกแอซิดมอนอเมอร์

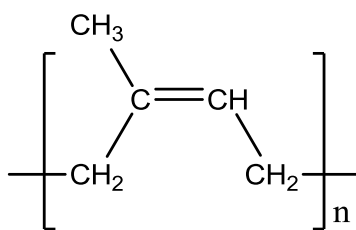
พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเทอร์ มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) ประมาณ 50-80 องศาเซลเซียส ขณะที่อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature,  $T_m$ ) ประมาณ 130-180 องศาเซลเซียส จุดเด่น คือ สมบัติเชิงกลดี มอดุลัสและความแข็งแรงสูง โปร่งใส กระบวนการขึ้นรูปง่าย นิยมใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ แต่พอลิแล็กติกแอซิดมีข้อจำกัด คือ ความเปราะสูง และอัตราการตกผลึกช้า ทำให้มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานในบางผลิตภัณฑ์ สามารถปรับปรุงสมบัติความเปราะนี้ได้หลายวิธี เช่น การเติมสารก่อผลึก (nucleating agent) การให้แรงดึงให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ การทำพอลิเมอร์ผสม (polymer blending) ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและต้นทุนต่ำ

## 2.3 ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR)

ยางธรรมชาติจัดเป็นวัสดุจากธรรมชาติที่สำคัญชนิดหนึ่งในปัจจุบันนอกเหนือจากอากาศ น้ำ และปิโตรเลียม โดยแหล่งผลิตยางธรรมชาติที่ใหญ่ที่สุดในโลกคือ แถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้คิดเป็นร้อยละ 90 ของแหล่งผลิตทั้งหมด ส่วนที่เหลือมาจากแอฟริกากลาง ซึ่งพันธุ์ยางที่ปลูกในแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ คือ พันธุ์ฮีเวียบราซิลเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) [4-7]

### 2.3.1 โครงสร้างโมเลกุลและสมบัติของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้าง ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene) (รูปที่ 2.4) เป็นองค์ประกอบหลักมากกว่า 99.99% มีหน่วยไอโซพรีน (isoprene) เป็นมอนอเมอร์ประมาณ 3000-5000 หน่วยต่อโมเลกุล และมีช่วงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง (molecular weight distribution, MWD) ทำให้สามารถแปรรูปได้ดี



รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

### สมบัติของยางธรรมชาติ

1. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยมด้านความทนต่อแรงดึง แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรง และมีความยืดหยุ่นสูงมาก จึงเหมาะสำหรับใช้ผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถังมือยาง ถังยางอนามัย ยางรัดของ เป็นต้น
2. ยางธรรมชาติมีสมบัติความทนต่อการฉีกขาดสูงทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง ดังนั้นในกระบวนการผลิตสามารถดึงชิ้นงานออกจากมาพิมพ์ได้ขณะร้อน เช่น การผลิตกระเป๋าน้ำร้อนแบบยาง ยางที่ใช้ต้องมีความทนต่อการฉีกขาดที่อุณหภูมิสูง
3. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง มีการสะสมความร้อนภายใน (heat build-up) ที่เกิดขณะใช้งานต่ำ อีกทั้งมีสมบัติการเหนียวติดที่ดี จึงเหมาะสำหรับผลิตยางล้อยานพาหนะ เป็นต้น
4. ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง (elasticity) ทำให้เมื่อมีแรงกระทำกับชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนรูป แต่เมื่อนำแรงกระทำต่อชิ้นงานออก ชิ้นงานสามารถคืนรูปกลับสู่สภาพเดิมได้อย่างรวดเร็ว
5. ยางธรรมชาติมีความต้านทานกระแสไฟฟ้าดี มีความต้านทานกระแสไฟฟ้า  $10^{15}$  ohms-cm จึงเหมาะสำหรับผลิตวัสดุฉนวนไฟฟ้า
6. ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง ทำให้แปรรูปเป็นชิ้นงานได้ยาก ดังนั้นก่อนนำไปแปรรูปเป็นชิ้นงานต้องทำการบดยางทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงก่อน ยางที่ได้จะนิ่มและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น และจากสมบัติความทนต่อการฉีกขาดที่อุณหภูมิสูงที่ดี ไหลได้ง่าย จึงทำให้สามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดแบบได้
7. ยางธรรมชาติจัดเป็นวัสดุไม่มีขั้วจึงไม่ละลายในตัวทำละลายมีขั้ว แต่สามารถเกิดการบวมตัวหรือละลายได้ในสารละลายอินทรีย์บางชนิด แต่ยางธรรมชาติที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

แล้วจะไม่สามารถสามารถละลายในตัวทำละลายได้ แต่จะเกิดการบวมตัวเพียงเล็กน้อย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางช่วยเพิ่มสมบัติความทนต่อสารเคมีให้ยางธรรมชาติ

แม้ว่ายางธรรมชาติจะมีสมบัติที่ดี เหมาะสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย แต่ยางธรรมชาติยังมีข้อด้อยอีกหลายด้าน เช่น การเสื่อมสภาพภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อนอย่างรวดเร็ว เนื่องจากในโครงสร้างประกอบด้วยพันธะไม่อิ่มตัวจำนวนมาก ทำให้วงไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับปัจจัยตามที่กล่าวมา นอกจากนี้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อตัวทำละลายไม่มีขั้ว เช่น น้ำมันและสารเคมีต่ำ จึงไม่สามารถนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับสารเหล่านี้ได้

### 2.3.2 การตัดแปรทางเคมีของยางธรรมชาติ (chemical modification of natural rubber)

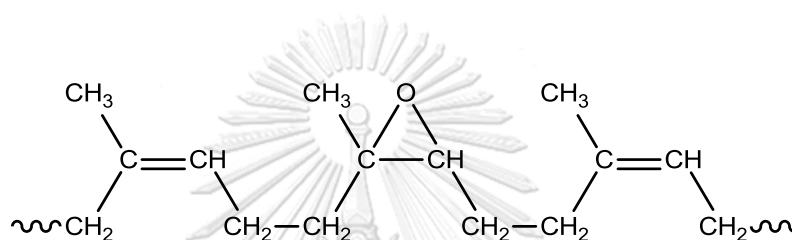
ยางธรรมชาติมีองค์ประกอบภายในโครงสร้างหลัก คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน ซึ่งมีตำแหน่งพันธะไม่อิ่มตัวจำนวนมาก ส่งผลให้มีความไวต่อสภาวะแวดล้อม เช่น ความชื้น อากาศ โอโซน แสงแดด ความร้อน สารเคมีบางชนิด เป็นต้น ซึ่งพันธะไม่อิ่มตัวภายในยางธรรมชาติประกอบด้วยพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน (C=C bond) และมีหมู่แทนที่ 1 หมู่ คือ หมู่เมทิล (methyl) ซึ่งจัดเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donor) ทำให้พันธะคู่ในโครงสร้างยังมีความไวไวมากขึ้น จึงต้องทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อเปลี่ยนตำแหน่งพันธะไม่อิ่มตัวให้เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรต่อสภาพแวดล้อมมากขึ้น ปฏิกิริยาที่เป็นที่นิยม ได้แก่ ปฏิกิริยาแฮโลจิเนชัน (halogenation reaction) ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation reaction) ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation reaction) เป็นต้น [5, 8, 9]

### 2.4 ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ เตรียมได้จากกระบวนการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ โดยเป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนตำแหน่งพันธะคู่ภายในโครงสร้างของยางธรรมชาติให้เป็นหมู่อีพอกไซด์ (epoxide group) ซึ่งสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติความทนต่อน้ำมัน และต้านการซึมผ่านของอากาศ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้อย่างหลากหลาย [5]

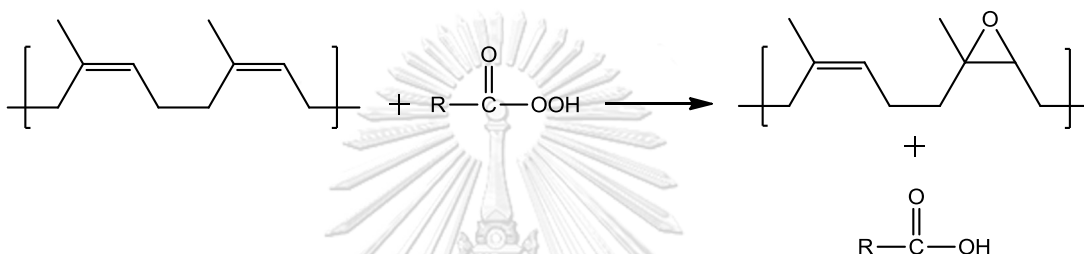
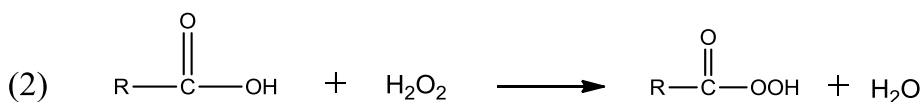
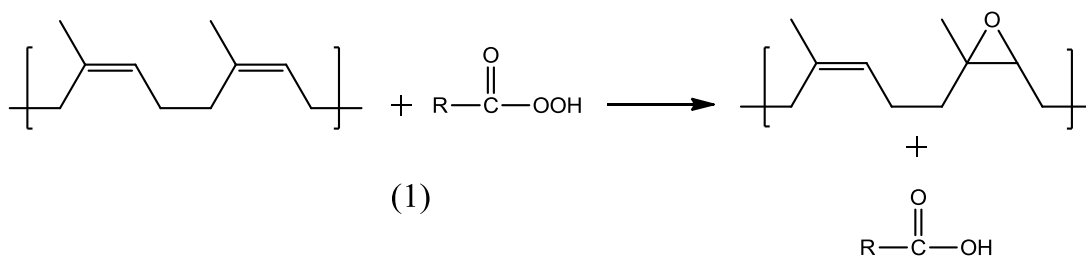
### 2.4.1 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation reaction)

การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์จากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันสามารถเตรียมได้จากหลายวิธี ทั้งในสถานะสารละลายและสถานะน้ำยาง ซึ่งในเชิงการค้ามักจะผลิตในสถานะน้ำยางโดยใช้วิธีการเติมกรดฟอร์มิคและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และต้องมีการเติมสารเพิ่มความเสถียรต่อกรดชนิดไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียส เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาตักตะกอนน้ำยางด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำแล้วอบแห้งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ได้มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์

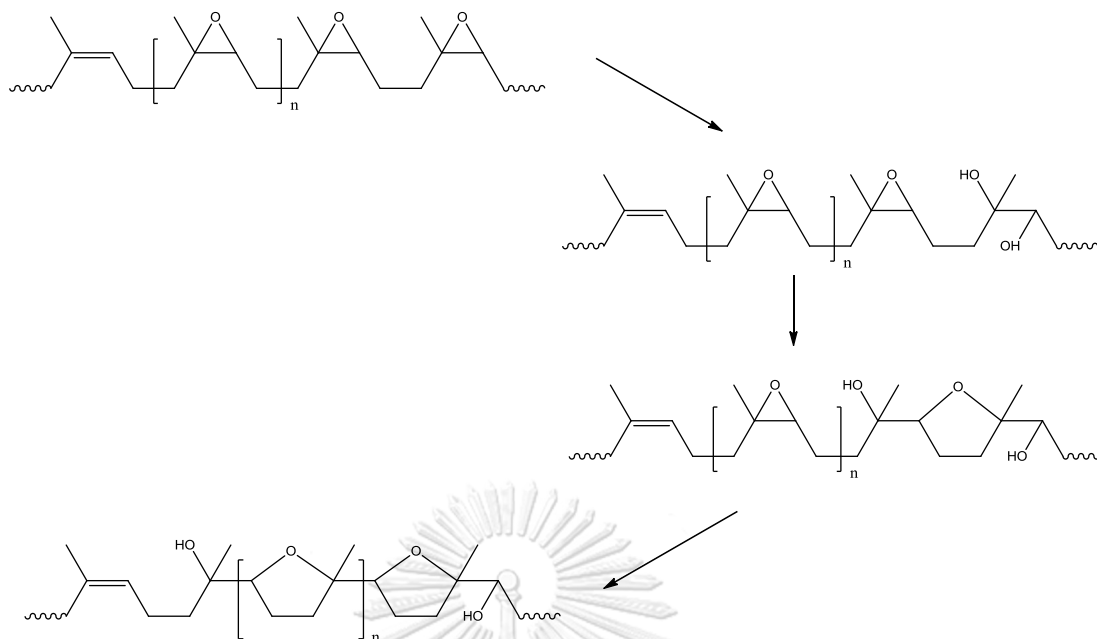
กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติกับเปอร์ออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.6 จะเห็นว่า การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ด้วยการทำปฏิกิริยากับเปอร์ออกไซด์สามารถทำได้ 2 วิธี คือ การใช้เปอร์ออกไซด์โดยตรง และการใช้เปอร์ออกไซด์ในสถานะ *อิน ซิตู เปรอไซด์* (*in situ peracid*) โดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิคหรือกรดแอซิติคกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำให้เกิดกรดเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 องศาเซลเซียส ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสัดส่วนของกรดและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติ (1) ใช้เปอร์แอซิด ( $\text{RCO}_3\text{H}$ ) เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยา (2) ใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาผ่านกระบวนการ อิน ซิทู เปอร์ฟอร์มิกแอซิด อีพ็อกซิเดชัน (*in situ* performic epoxidation)

ข้อควรระวังระหว่างการทำปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชัน คือ หมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะมีมุมพันธะประมาณ 60 องศา ทำให้มีความเครียดภายในวงสูง ส่งผลให้มีความว่องไวต่ออนุมูลสูง และว่องไวต่อสารเคมีอื่นๆ เช่น กรดที่มีอยู่ในระบบ ทำให้มีโอกาสเกิดการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ ซึ่งสามารถเกิดได้ 2 ลักษณะ คือ

1. หมู่อีพอกไซด์เกิดการแตกออกกลายเป็นไกลคอล (หมู่ไฮดรอกซิล)
2. หมู่ไฮดรอกซิลจากการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์เกิดแรงดึงดูดภายในโมเลกุลกับหมู่อีพอกไซด์ที่อยู่ติดกัน ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นไซคลิกอีเทอร์ (cyclic ethers) (รูปที่ 2.7)



รูปที่ 2.7 กลไกการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

#### 2.4.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

ยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการอีพอกซีเดชันแล้วจะส่งผลให้สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไป โดยสมบัติขึ้นอยู่กับปริมาณหมู่อีพอกไซด์ภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ จากการศึกษาพบว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) มีสมบัติความเป็นขั้วเทียบเท่าอย่างสังเคราะห์ เช่น ยางคลอโรพรีน ยางบิวทิล เป็นต้น ทำให้มีสมบัติความต้านทานการซึมผ่านของอากาศและความต้านทานการละลายในตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ดี และจากผลของปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้  $T_g$  เพิ่มขึ้น ( $T_g$  ของยางธรรมชาติ ประมาณ  $-60$  องศาเซลเซียส, ENR-25 ประมาณ  $-47$  องศาเซลเซียส และ ENR-50 ประมาณ  $-22$  องศาเซลเซียส) สมบัติการกระดอน (resilience) ที่อุณหภูมิห้องและความยืดหยุ่นลดลง นอกจากนี้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ยังสามารถเกิดการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลในขณะที่ดึงยึดเป็นผลึกได้เช่นเดียวกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลของยาง ด้วยเหตุนี้ทำให้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จึงมีความทนต่อแรงดึงสูง [4-6]



จากงานวิจัยของ Chuayjuljit และคณะ [10] ทำการศึกษาการเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์จากน้ำยางธรรมชาติชั้นผ่านกระบวนการ อิน ซิทู อีพ็อกซีเดชัน โดยใช้กรดฟอริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 8 และ 12 ชั่วโมง พบว่า ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น โดยได้ปริมาณร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันเท่ากับ 20 45 และ 65 เรียก ENR20 ENR45 และ ENR65 ตามลำดับ โดยที่สมบัติการต้านทานน้ำมันของ ENR65 ได้ดีเทียบเท่ากับยางไนไตรล์ ขณะที่ ENR20 มีสมบัติความทนแรงดึงสูงกว่า ENR45 และ ENR65 นอกจากนี้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ได้มี  $T_g$  สูงกว่ายางธรรมชาติ โดยที่  $T_g$  จะมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันที่เพิ่มขึ้น ( $T_g$  ของยางธรรมชาติ เท่ากับ -62.4 องศาเซลเซียส,  $T_g$  ของ ENR25 เท่ากับ -38.2 องศาเซลเซียส,  $T_g$  ของ ENR45 เท่ากับ -27.8 องศาเซลเซียส และ  $T_g$  ของ ENR65 เท่ากับ -19.7 องศาเซลเซียส)

## 2.5 พอลิเมอร์ผสม (polymer blends)

การทำพอลิเมอร์ผสม คือ การนำพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิด ขึ้นไปมาผสมกันด้วยวิธีต่างๆ เช่น การผสมแบบหลอมเหลว (melt blending) ซึ่งทำได้โดยการใช้เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) หรือเครื่องอัดรีดพอลิเมอร์ (extruder) เป็นต้น โดยหลักในการเลือกพอลิเมอร์ที่จะนำมาผสมกันควรพิจารณาจากความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด เพื่อป้องกันการแยกวัฏภาคกัน [11] ซึ่งสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. กระบวนการที่ใช้ในการผสม
2. ประเภทของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม
3. สภาวะที่ใช้ในการผสม
4. สัดส่วนของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม

ดังนั้นหากต้องปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิเอทิลีนแอกซีต ซึ่งจัดเป็นพอลิเมอร์ที่มีขี้ผึ้ง และมีหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ สามารถทำได้โดยผสมกับพอลิเมอร์ที่มีขี้ผึ้งและความยืดหยุ่นสูง เช่น ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ (ENR) [12] และพอลิไวนิลแอกซีเตด (PVAc) [13] เป็นต้น

จากงานวิจัยของ Pongtanayut และคณะ [12] ทำการเตรียมและเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนแอกซีต/ยางธรรมชาติ และ พอลิเอทิลีนแอกซีต/

ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ร้อยละ 25 โดยมวล ด้วยกระบวนการหลอมเหลว ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) โดยใช้อัตราส่วนพอลิเอทิลีนแอกซีต/ยางเป็น ร้อยละ 100/0 90/10 80/20 และ 70/30 โดยน้ำหนัก พบว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์สามารถกระจายใน พอลิเอทิลีนแอกซีตได้ดีกว่ายางธรรมชาติ แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์มีความเข้ากันได้ดี กับพอลิเอทิลีนแอกซีตมากกว่ายางธรรมชาติ นอกจากนี้พบว่าการเติมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติ อีพ็อกซีไธซ์ส่งผลให้พอลิเอทิลีนแอกซีตมีค่าร้อยละการยืดของชิ้นงานสูงขึ้นและความเหนียวสูงขึ้น

Chunmei และคณะ [14] ทำการศึกษาผลของปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ ต่อสมบัติของพอลิเอทิลีนแอกซีต โดยเติมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ร้อยละ 20 และ 50 โดยมวล ในอัตราส่วนร้อยละ 1 3 5 10 และ 20 โดยน้ำหนักของพอลิเอทิลีนแอกซีต พบว่า เมื่อปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์มีอันตรกิริยาที่ดีกับพอลิเอทิลีนแอกซีต ส่งผลให้วัสดุทั้งสองชนิดมีความเข้ากันและมีแรงยึดเกาะระหว่างผิวที่ดี หากแต่ค่าร้อยละการยืดของ ชิ้นงานลดลง เนื่องจากแรงยึดเกาะกันระหว่างโมเลกุลมีค่ามากทำให้ชิ้นงานยืดออกได้น้อย ขณะที่ ปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ไม่ส่งผลต่อความทนแรงกระแทก นอกจากนี้ พบว่าเมื่อเติมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ ปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละการยืดของชิ้นงานและความทนแรงกระแทกสูงขึ้น แสดงให้เห็น ว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์สามารถทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเหนียวที่ดีของพอลิเอทิลีนแอกซีตได้

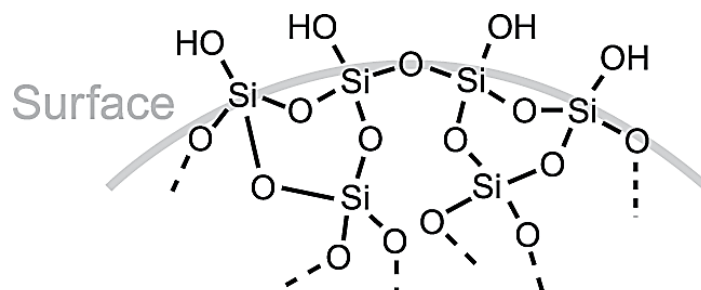
## 2.6 นาโนซิลิกา (silica nanoparticles, $n\text{SiO}_2$ )

นาโนซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบของซิลิกอน และออกซิเจน มีลักษณะ เป็นผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่นและรส พบมากในดิน หิน และเป็นธาตุที่มีมากที่สุดเป็นอันดับ 2 รองจาก ออกซิเจน ถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น สารดูดความชื้น สารเพิ่มความเงา ส่วนผสมของวัสดุ ก่อสร้าง และใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งแรง (reinforcing agent) ของผลิตภัณฑ์ เป็นต้น [15, 16]

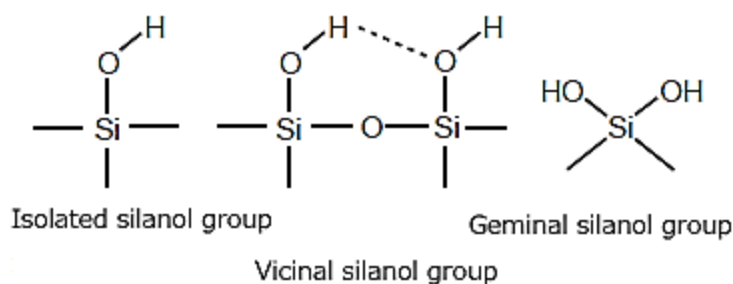
### 2.6.1 สมบัติทางเคมีของซิลิกา

ซิลิกามีสมบัติทางเคมีที่ค่อนข้างเสถียรที่อุณหภูมิปกติ และไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคมี หลายชนิด แต่สามารถเปลี่ยนรูปแบบได้ โดยซิลิกาชนิดอสัณฐาน (amorphous silica) จะไวต่อ ปฏิกิริยามากกว่าซิลิกาชนิดผลึก (crystalline silica) เพราะซิลิกาอสัณฐานมีพื้นผิวมากกว่า และซิลิกา ที่มีความหนาแน่นสูงจะเกิดปฏิกิริยาได้น้อยกว่าซิลิกาที่มีความหนาแน่นต่ำ และบนพื้นผิวของซิลิกา

ประกอบด้วยหมู่ซิลานอล (silanol group, Si-OH) อย่างหนาแน่น (รูปที่ 2.8) ซึ่งหมู่ซิลานอลหลักที่พบแสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 หมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา [17]



รูปที่ 2.9 ชนิดของหมู่ซิลานอล [18]

จากรูปที่ 2.8 หมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกาสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลอื่นได้ เช่น สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ เป็นต้น ดังนั้นจากผลดังกล่าวทำให้สามารถนำซิลิกามาใช้เป็นสารเสริมแรงเพื่อเตรียมเป็นพอลิเมอร์คอมพอสิตได้ เนื่องจากมีความเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ที่มีขั้วหรือหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ซิลานอลได้ เช่น พอลิเล็กทริกแอซิด ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ เป็นต้น

จากงานวิจัยของ Tiwen และคณะ [19] ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ/ซิลิกาคอมพอสิต โดยใช้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ร้อยละ 25 โดยมวล เป็นสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันระหว่างวัสดุภาค (interfacial modifier) พบว่าเมื่อเติมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ลงในคอมพอสิตนี้ส่งผลให้การกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติดีขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์สามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดี และมีความเข้ากันได้กับซิลิกา โดยจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพ็อกไซด์ของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์กับหมู่ซิลานอลบน

พื้นผิวซิลิกา ซึ่งส่งเสริมให้เกิดการรวมกันระหว่างวัฏภาคยางและซิลิกาดีขึ้น นอกจากนี้ พบว่าปริมาณยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่เหมาะสม คือ 3 ส่วนในหนึ่งร้อยส่วนของยางธรรมชาติ เนื่องจากหากเติมปริมาณมากขึ้นส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์กับซิลิกาได้ ทำให้คอมพอสิตมีสมบัติต่ำลง

Li-zhu และคณะ [20] ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิด/นาโนซิลิกาคอมพอสิตด้วยวิธีการ อิน ซิทู โดยใช้ปริมาณนาโนซิลิการ้อยละ 1 2 และ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมนาโนซิลิกาลงในพอลิแล็กติกแอซิดช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนให้กับคอมพอสิต และเมื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่านาโนซิลิกาสามารถกระจายได้ดีในพอลิแล็กติกแอซิดเมทริกซ์



## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 น้ำยางธรรมชาติข้น (concentrated natural rubber latex) จากการยางแห่งประเทศไทย

3.1.2 เม็ดพอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เกรด 4043D จากบริษัทเนเจอร์เวิร์ค (Nature Work)

3.1.3 กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) เข้มข้นร้อยละ 98 จากห้างหุ้นส่วนจำกัด หมายไชนส์ ประเทศไทย

3.1.4 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ความเข้มข้นร้อยละ 35 จากบริษัทอาร์ซีไอ แล็บสแกน (RCI Labscan)

3.1.5 เทอร์ริก 16เอ (Terric 16A) เข้มข้นร้อยละ 10 จากการยางแห่งประเทศไทย

3.1.6 โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) จากศึกษาภัณฑ์พาณิชย์

3.1.7 เมทานอล (methanol, CH<sub>3</sub>OH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 จากบริษัท อาร์ซีไอ แล็บสแกน (RCI Labscan)

3.1.8 นาโนซิลิกา (silica nanoparticles, nSiO<sub>2</sub>) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 และมีพื้นที่ผิวเฉลี่ย 175 – 225 ตารางเมตร/กรัม (BET) จากบริษัท ซิกมาอัลดริช (Sigma-Aldrich)

3.1.9 วัลทามอล (vultamol) จากการยางแห่งประเทศไทย

3.1.10 เบนโทไนต์ (bentonite) จากการยางแห่งประเทศไทย

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

##### 3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์

3.2.1.1 ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร

3.2.1.2 หลอดหยดสาร (dropper)

3.2.1.3 แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)

3.2.1.4 เครื่องให้ความร้อนและกวนสารแบบควบคุมด้วยระบบดิจิทัล  
(stirring/temperature controlled digital hot plate)

3.2.1.5 ตู้อบสาร (oven)

### 3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาดีสเพอร์สชัน

3.2.2.1 หม้อบดและลูกบดอะลูมินา (ball mill and alumina ball)

3.2.2.2 เครื่องควบคุมรางบด

### 3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน

3.2.3.1 เครื่องบดผสมแบบปิด (internal mixer) ของบริษัท Chareon TUT company รุ่น MX500-D75L90 ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.3.2 เครื่องอัดแบบ (compression molding machine) ของบริษัท Lab Tech Engineering Company ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.3.3 เครื่องตัดเลเซอร์ (laser cutting machine) ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (ปทุมธานี)

### 3.2.4 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ

3.2.4.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) ของบริษัท Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet 6700-FT-IR (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.2.4.2 เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (proton nuclear magnetic resonance spectrometer,  $^1\text{H}$  NMR) (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.2.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ของบริษัท Hitachi รุ่น HT7700 (Nagaoka University of Technology, Japan)

3.2.4.4 เครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก (impact tester) ของบริษัท CEAST รุ่น IMP-MP-03 (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, ปทุมธานี)

3.2.4.5 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) ของบริษัท Instron รุ่น 5500R (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, ปทุมธานี)

3.2.4.6 ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน, ทีจีเอ (thermogravimetric analyzer, TGA) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.2.4.7 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC 3+ (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.2.4.8 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analyzer, DMA) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA 861<sup>c</sup> (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

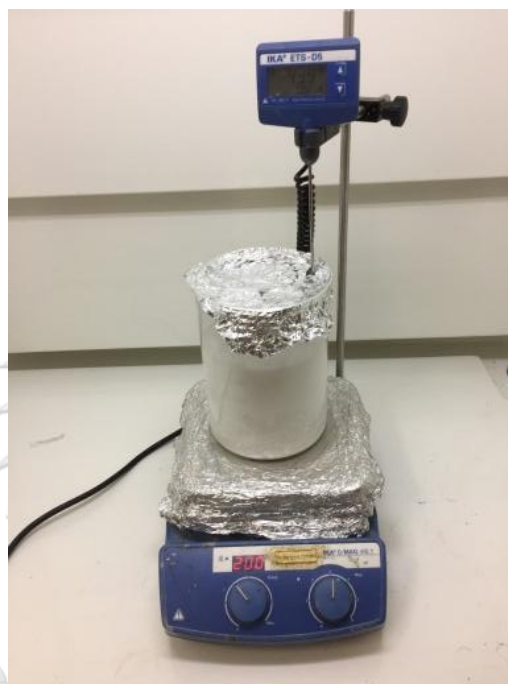
3.2.4.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของบริษัท JOEL รุ่น JSM-6480LV (คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

### 3.3 ขั้นตอนการทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีได้ซ์ผ่านกระบวนการ อิน ชิพ อีพ็อกซีเดชัน

นำน้ำยางธรรมชาติชั้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 60 มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้เหลือปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 20 จากนั้นเติม Terric 16A ปริมาณ 3 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเนื้อยางร้อยละ (parts per hundred of rubber, phr) เพื่อป้องกันน้ำยางจับตัว ปั่นกวนโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กและให้ความร้อนบนเครื่องให้ความร้อนด้วยระบบดิจิตอล (รูปที่ 3.1) จนกระทั่งน้ำยางมีอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จึงเริ่มหยดกรดพอร์มิกปริมาณแสดงดังตารางที่ 3.1 อย่างช้าๆ โดยใช้เวลาหยดประมาณ 10-15 นาที จากนั้นปรับอุณหภูมิให้เป็น 50 องศาเซลเซียส แล้วหยุดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อย่างช้าๆ โดยใช้เวลาประมาณ 5-10 นาที พร้อมทั้งปั่นกวนตลอดเวลา ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นตักตะกอนน้ำยางด้วยเมทานอล แล้วรีดให้เป็นแผ่นบางๆ ปรับสภาพเนื้อยางที่ได้ให้เป็นกลางโดยแช่ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้นร้อยละ

5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ประมาณ 30 นาที นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง นำไปตรวจสอบหาร้อยละโดยโมลของอีพอกไซด์ (mol% epoxidation) ด้วยเทคนิค FT-IR และ  $^1\text{H}$  NMR ต่อไป



รูปที่ 3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ร้อยละ 30 โดยโมล

สารเคมี	ปริมาณ
น้ำยางข้น (กรัม)	100
Terric 16A (ส่วนโดยน้ำหนักต่อเนื้อยางร้อยละ 3)	3
กรดฟอร์มิก (โมลหน่วยไอโซพรีน)	0.5
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (โมลหน่วยไอโซพรีน)	0.75



### 3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติฟ็อกซีไดซ์/นาโนซิลิกาคอมพอสิตด้วยกระบวนการผสม ในภาวะเลเท็กซ์ (latex mixing)

เตรียมนาโนซิลิกาให้อยู่ในสภาพเป็นสารดิสเพอร์สชันก่อนนำไปผสมกับน้ำยาง โดยเติมสารต่างๆ ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.2 ลงในหม้อบดที่บรรจุลูกบดปริมาณ 3 ใน 4 ส่วนของหม้อบด แล้วนำไปหมุนกลิ้งบนราง (รูปที่ 3.2) เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นนำนาโนซิลิกาดีสเพอร์สชันมาผสมกับน้ำยางธรรมชาติฟ็อกซีไดซ์ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.1 ในภาวะเลเท็กซ์ โดยทำการปั่นกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที และนำไปตกตะกอนและล้างด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้เตรียมนาโนซิลิกาดีสเพอร์สชัน

ส่วนผสม	ปริมาณสาร (กรัม)
ซิลิกา	4
วัลทามอล	4
เบนโทไนด์	2
น้ำกลั่น	90



รูปที่ 3.2 หม้อบดและรางกลิ้งหม้อบด

### 3.3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลอิพอกซิเดชัน

#### 3.3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

พิสูจน์เอกลักษณ์ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ด้วยโหมด attenuated total reflectance (ATR-FTIR) (รูปที่ 3.3) ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber)  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  และทำการวิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลอิพอกซิเดชันจากการนำสเปกตรัมคำนวณหาพื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $835\text{ cm}^{-1}$  และ  $870\text{ cm}^{-1}$  จากสมการที่ 3.1

$$\text{mol\% epoxidation} = [A_{870} / (A_{870} + A_{835})] \times 100 \quad (3.1)$$

เมื่อ  $A_{835}$  และ  $A_{870}$  คือ ค่าการดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น  $835\text{ cm}^{-1}$  ของ C=C (cis-1,4-isoprene) และ  $870\text{ cm}^{-1}$  ของ -C-O-C- (epoxide) ตามลำดับ



รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

#### 3.3.3.2 วิเคราะห์ด้วยเครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์

พิสูจน์เอกลักษณ์ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ด้วยเครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ ( $^1\text{H NMR}$ ) (รูปที่ 3.4) โดยนำสารตัวอย่างละลายด้วยคลอโรฟอร์ม-ดีวทีเรียม โดยใช้ความถี่  $300\text{ MHz}$  ในช่วง  $0-10\text{ ppm}$  และทำการวิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลอิพอกซิเดชันจากการนำสเปกตรัมคำนวณหาพื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง  $2.7\text{ ppm}$  และ  $5.14\text{ ppm}$  จากสมการที่ 3.2

$$\text{mol\% epoxidation} = [A_{2.7} / (A_{2.7} + A_{5.14})] \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ  $A_{2.7}$  และ  $A_{5.14}$  แสดงถึงโปรตอนที่ติดกับหมู่อีพอกไซด์และพันธะคู่ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์

### 3.3.4 การเตรียมชิ้นงาน

การเตรียมชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมของ PLA/ENR และพอลิเมอร์คอมพอสิตของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> ผ่านกระบวนการผสมแบบหลอมเหลว (melt compounding) ด้วยเครื่องบดผสมแบบปิด (รูปที่ 3.5) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของโรเตอร์ 50 รอบ/นาที นำเม็ดพอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำพอลิแล็กติกแอซิดมาบดหลอมเหลวภายในเครื่องผสมแบบปิดเป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นใส่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์บดผสมต่อจนครบ 5 นาที และใส่นาโนซิลิกาตามอัตราส่วนแสดงดังตารางที่ 3.3 บดผสมเป็นเวลาทั้งหมด 13 นาที นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้อัดขึ้นรูปเป็นแผ่นชิ้นงานด้วยเครื่องอัดแบบ (รูปที่ 3.6) โดยกำหนดภาวะในการเตรียมดังนี้ ชั้นที่ 1 ให้ความร้อนก่อนอัดแบบ

(preheat) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที ขั้นที่ 2 อัดย่ำ (venting) จำนวน 7 ครั้ง ครั้งละ 5 วินาที ขั้นที่ 3 อัดแบบขึ้นงาน (compression) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความดันกดอัด 2100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 5 นาที ขั้นที่ 4 ลดอุณหภูมิขึ้นงาน (cooling) ด้วยอากาศ เป็นเวลา 10 นาที ตัดขึ้นงานด้วยเครื่องตัดเลเซอร์ (รูปที่ 3.7) เพื่อเตรียมนำไปวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ

**ตารางที่ 3.3** สัดส่วนองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมพอสิต

สารตัวอย่าง	องค์ประกอบ			
	PLA (wt%)	ENR (wt%)	nSiO <sub>2</sub> (phr)	nSiO <sub>2</sub> dispersion (phr)
PLA	100	-	-	-
PLA/ENR				
90/10	90	10	-	-
80/20	80	20	-	-
70/30	70	30	-	-
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub>				
80/20/1	80	20	1	-
80/20/2	80	20	2	-
80/20/3	80	20	3	-
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> latex mixing				
80/20/2	80	20	-	2



รูปที่ 3.5 เครื่องบดผสมแบบปิด



รูปที่ 3.6 เครื่องอัดแบบ



รูปที่ 3.7 เครื่องตัดเลเซอร์

### 3.3.5 การทดสอบสมบัติเชิงกล

#### 3.3.5.1 สมบัติความทนแรงกระแทก

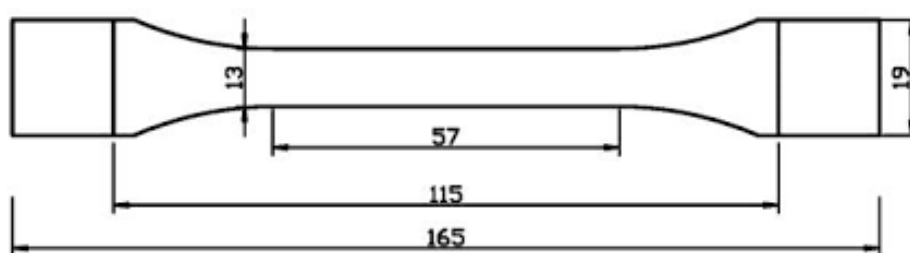
นำชิ้นทดสอบขนาดตามมาตรฐาน ASTM D256 ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก (impact tester) (รูปที่ 3.8) เพื่อหาความทนแรงกระแทก โดยกำหนดภาวะการทดสอบดังนี้ บากชิ้นงานแบบไอซอด (Izod notched) ค้อนขนาด 2.75 จูล ความเร็วค้อน 3.460 เมตรต่อวินาที และมุมมองาค้อน 150 องศา



รูปที่ 3.8 เครื่องทดสอบแรงกระแทก

### 3.3.5.2 สมบัติความทนแรงดึง

นำชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D638 ชนิดที่ 1 (รูปที่ 3.9) ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) (รูปที่ 3.10) เพื่อหาความทนแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และค่ายังส์มอดุลัส โดยกำหนดให้ภาวะการทดสอบดังนี้ ขนาด load cell เท่ากับ 10 กิโลนิวตัน และอัตราเร็วในการดึงคงที่ 50 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.9 ขนาดชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D638 ชนิดที่ 1

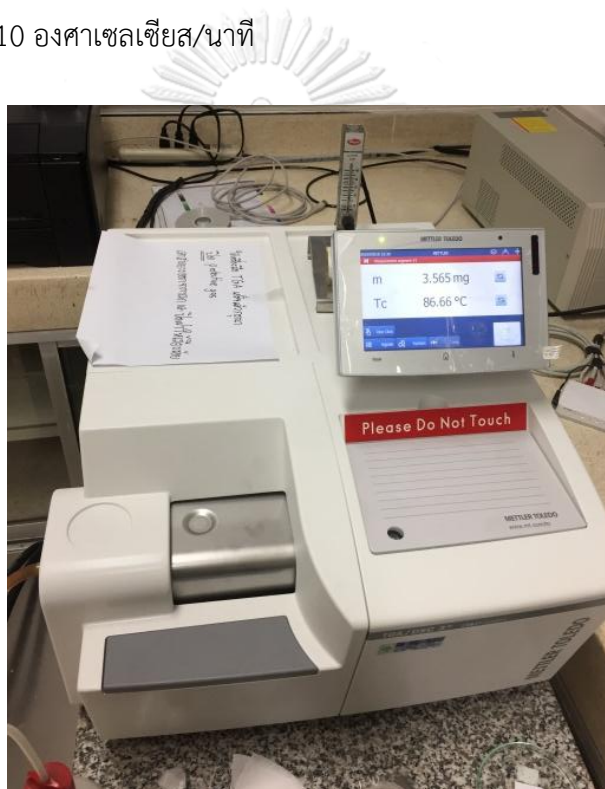


รูปที่ 3.10 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล

### 3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

#### 3.3.6.1 เสถียรภาพทางความร้อน

ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน(ทีจีเอ) (thermal gravimetric analyzer, TGA) (รูปที่ 3.11) ผลที่ได้จากการทดสอบ คือ อุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature) และปริมาณเถ้า (residue) ทำโดยการนำชิ้นงานหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัม ใส่ลงภาชนะที่ทำจากอะลูมินา ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล (gas flow rate) 40 มิลลิเมตร/นาทีก และอัตราการให้ความร้อน (heating rate) 10 องศาเซลเซียส/นาทีก



รูปที่ 3.11 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อนทีจีเอ

#### 3.3.6.2 พฤติกรรมทางความร้อน

ทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) (รูปที่ 3.12) ทำได้โดยนำสารหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัม วางบนจานอะลูมิเนียมที่อยู่ภายใต้เตาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ โดยภาวะที่ใช้ในการทดสอบ แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นที่ 1 ให้ความร้อนเริ่มต้นจาก 25 องศาเซลเซียส จนถึง 180 องศา-



เซลเซียส ขั้นที่ 2 ลดอุณหภูมิจาก 180 องศาเซลเซียส จนถึง 25 องศาเซลเซียส ขั้นที่ 3 ให้ความร้อน จาก 25 องศาเซลเซียส จนถึง 180 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนและอัตราการเย็นตัว 5 องศาเซลเซียส/นาที ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization temperature,  $T_c$ ) และ อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (melting temperature,  $T_m$ )



รูปที่ 3.12 เครื่องดีพีเพอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

### 3.3.6.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต

ทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (รูปที่ 3.13) โหมด single cantilever clamp และทดสอบภายใต้ความถี่ 1 เฮิรตซ์ แรงกด 6 นิวตัน ระยะทดสอบ 500 ไมโครเมตร ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 100 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียส/นาที โดยใช้ไนโตรเจนเหลวช่วยลดอุณหภูมิ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ คือ ค่ามอดูลัสสะสม (storage modulus,  $E'$ ) และ  $T_g$



รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต

### 3.3.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

#### 3.3.7.1 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติที่ออกซิไดซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (รูปที่ 3.14) โดยนำสารตัวอย่างที่เตรียมได้อั่งไอออสเมียม ( $\text{OsO}_4$ ) ก่อนนำไปทดสอบด้วยกำลังขยาย 100 kV



รูปที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

### 3.3.7.2 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชิ้นทดสอบที่ได้จากการทดสอบความทนแรงกระแทกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รูปที่ 3.15) และวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) เพื่อดูการกระจายตัวของสารตัวเติม ทำโดยนำชิ้นทดสอบติดบนแท่นวางชิ้นทดสอบแล้วฉาบผิวด้วยทองคำเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าให้กับชิ้นงาน และป้องกันการสะสมอิเล็กตรอนบนผิวชิ้นทดสอบ นอกจากนี้ทำการละลายยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (etching) ออกจากชิ้นทดสอบเพื่อตรวจสอบการกระจายของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ในภูมิภาคของพอลิเล็กทิกแอซิด ทำโดยแช่ชิ้นทดสอบในสารละลายไซลีน (xylene) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วนำไปเตรียมชิ้นทดสอบดังที่กล่าวมาข้างต้น ทำการทดสอบที่กำลังขยาย 500 เท่า และ 1500 เท่า



รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

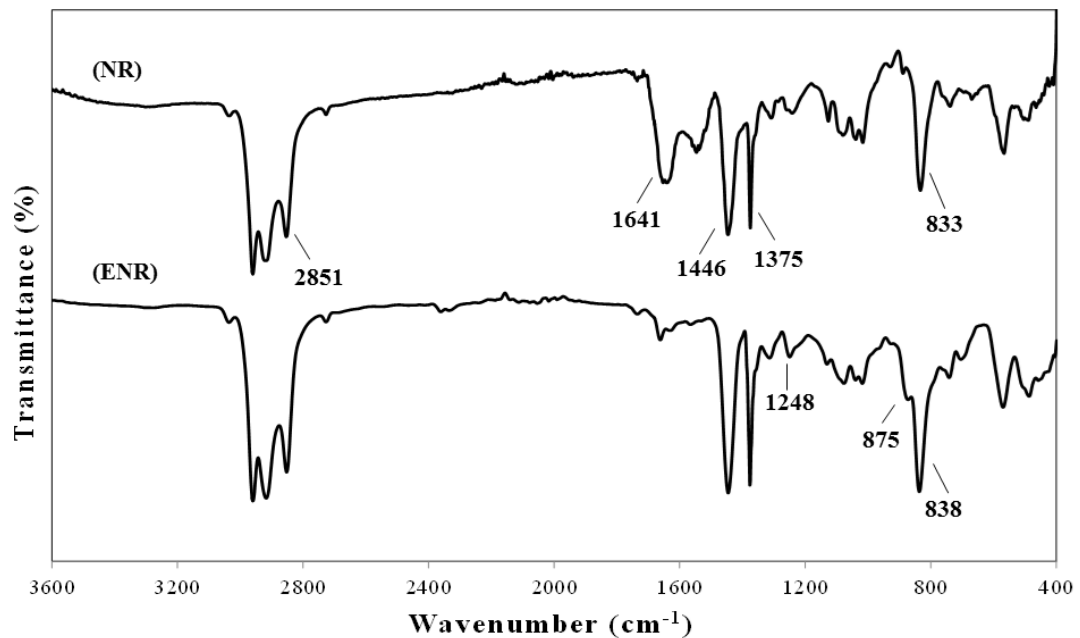
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

##### 4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR

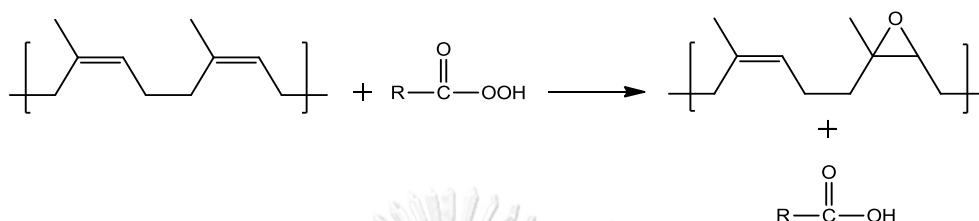
รูปที่ 4.1 และ 4.3 แสดง FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR), ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (ENR), นาโนซิลิกา ( $n\text{SiO}_2$ ) และยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่ได้จากการผสมในภาวะเลเท็กซ์ (ENR/ $n\text{SiO}_2$  latex mixing) ตามลำดับ



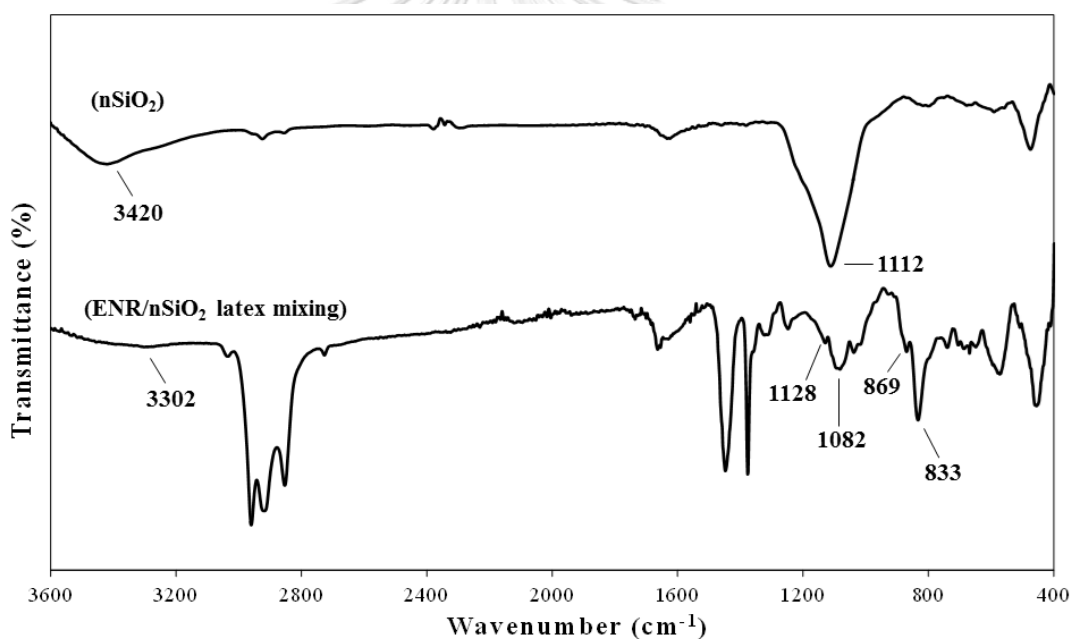
รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของ NR และ ENR

จากรูปที่ 4.1 พบว่า พีคเอกลักษณ์ของ NR ปรากฏที่เลขคลื่น 2851, 1641, 1446, 1375 และ 833  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงหมู่ C-H stretching, C=C stretching, C-H bending ของ  $\text{CH}_2$ , C-H bending ของ  $\text{CH}_3$  และ C=C ของ cis-1,4-isoprene ตามลำดับ (ตารางที่ 4.1) ขณะที่พีคเอกลักษณ์ของ ENR ปรากฏที่เลขคลื่น 1248 และ 875  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงหมู่อีพ็อกไซด์ (epoxide group) ดังนั้นจากสเปกตรัมสามารถยืนยันได้ว่า ENR สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติชั้นผ่านกระบวนการ อิน ซิทู อีพ็อกซิเดชัน (*in situ* epoxidation) โดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) ในโครงสร้างของ NR เพื่อ

เปลี่ยนให้เป็นหมู่อีพอกไซด์ในโครงสร้างของ ENR (รูปที่ 4.2) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปปริมาณพันธะคู่ของคาร์บอนลดลง เนื่องจากเปลี่ยนไปเป็นหมู่อีพอกไซด์ สังเกตได้จากอัตราส่วนของพีกที่ตำแหน่งความยาวคลื่น  $875$  และ  $838\text{ cm}^{-1}$  ที่เพิ่มขึ้นที่สามารถแสดงถึงร้อยละโดยโมลของอีพอกซิเดชัน (mol% epoxidation) ของ ENR ที่เพิ่มขึ้น



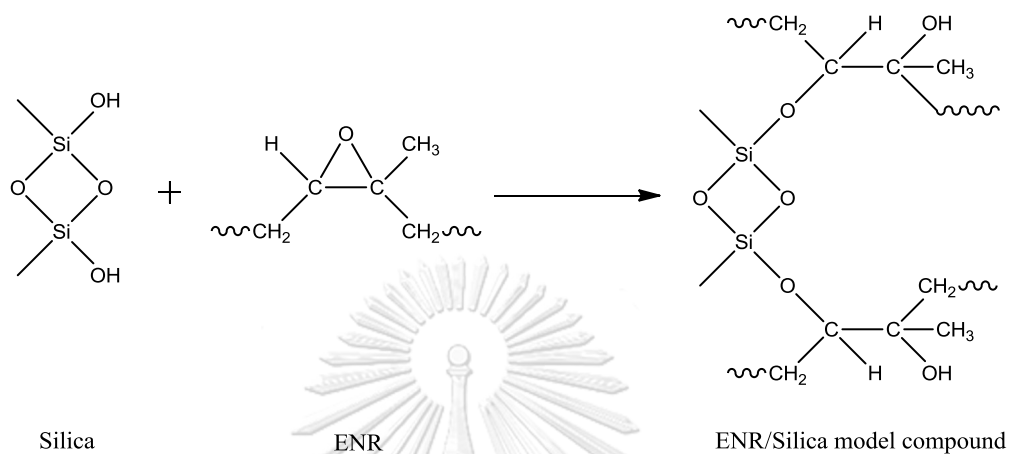
รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยา อีน ซิทู เปอร์ออกไซด์อีพอกซิเดชัน



รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของนาโนซิลิกา ( $n\text{SiO}_2$ ) และ ENR/ $n\text{SiO}_2$  latex mixing

จากรูปที่ 4.3 พบว่า พีกเอกลักษณ์ของนาโนซิลิกาปรากฏที่เลขคลื่น  $3420\text{ cm}^{-1}$  ของ Si-OH stretching และ  $1112\text{ cm}^{-1}$  ของ Si-O-Si stretching ซึ่งแสดงถึงหมู่ซิลานอล (silanol group) บนพื้นผิวของนาโนซิลิกาขณะที่ ENR/ $n\text{SiO}_2$  latex mixing พบพีกที่แสดงเอกลักษณ์ของทั้งนาโนซิลิกา และ ENR ที่เลขคลื่น  $1082\text{ cm}^{-1}$  ของ Si-O-Si stretching และ  $1247, 869\text{ cm}^{-1}$  ของหมู่อีพอกไซด์ นอกจากนี้ พบว่าพีกที่เลขคลื่น  $3420\text{ cm}^{-1}$  Si-OH stretching ของนาโนซิลิกาเลื่อนไปที่  $3302\text{ cm}^{-1}$

และเกิดพีคใหม่ที่เลขคลื่น  $1128\text{ cm}^{-1}$  ของ Si-O-C stretching หลังจากผสม ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing อาจเป็นผลมาจากพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น เนื่องจากหมู่ไฮดรอกไซด์เกิดการเปิดวงและเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิการะหว่างการผสม (รูปที่ 4.4) [19, 21]



รูปที่ 4.4 ปฏิกิริยาการเปิดวงของหมู่ไฮดรอกไซด์แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา [19]

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่วิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR [5, 22]

wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	functional group
3420	Si-OH stretching
3035	=C-H stretching
2960	C-H stretching of CH <sub>3</sub>
2914, 2851	C-H stretching of CH <sub>2</sub>
1641	C=C stretching of CH <sub>2</sub>
1446	C-H bending of CH <sub>2</sub>
1375	C-H bending of CH <sub>3</sub>
1128	Si-O-C stretching
1082	Si-O-Si stretching
1248, 875	-C-O-C- (epoxide)
833	-C=C- (cis-1,4)

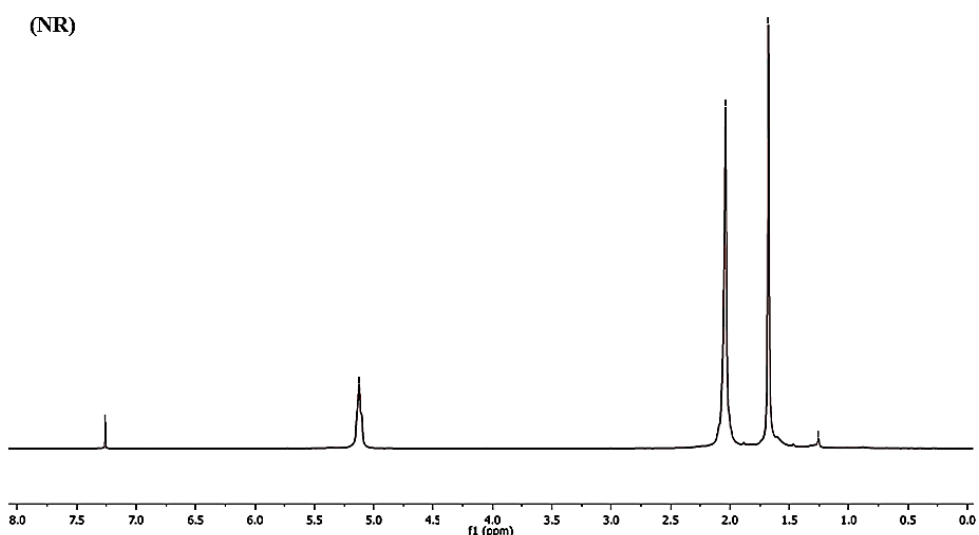
#### 4.1.2 การหรร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชันจากเทคนิค FT-IR

การหรร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชัน (mol% epoxidation) ของ ENR ที่เตรียมได้จากกระบวนการ อิน ซิทู อีพอกซิเดชัน โดยใช้อัตราส่วนกรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 0.5 : 0.75 โดยโมล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง เมื่อทำการทดสอบด้วยเครื่อง FT-IR สามารถคำนวณพื้นที่ใต้พีกที่เลขคลื่น 838 และ  $875\text{ cm}^{-1}$  ได้ จากนั้นนำไปแทนค่าลงในสมการที่ 3.1 พบว่าปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชันเท่ากับ 30

การหรร้อยละโดยโมลของ ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing สามารถทำได้ด้วยวิธีข้างต้น แต่เนื่องจากเมื่อเติมนาโนซิลิกาดีสเปอร์ชันลงในน้ำยาง ENR ทำให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ได้ ทำให้ร้อยละโดยโมลของ ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing ลดลง โดยปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชันที่ได้อยู่ในช่วงร้อยละ 23

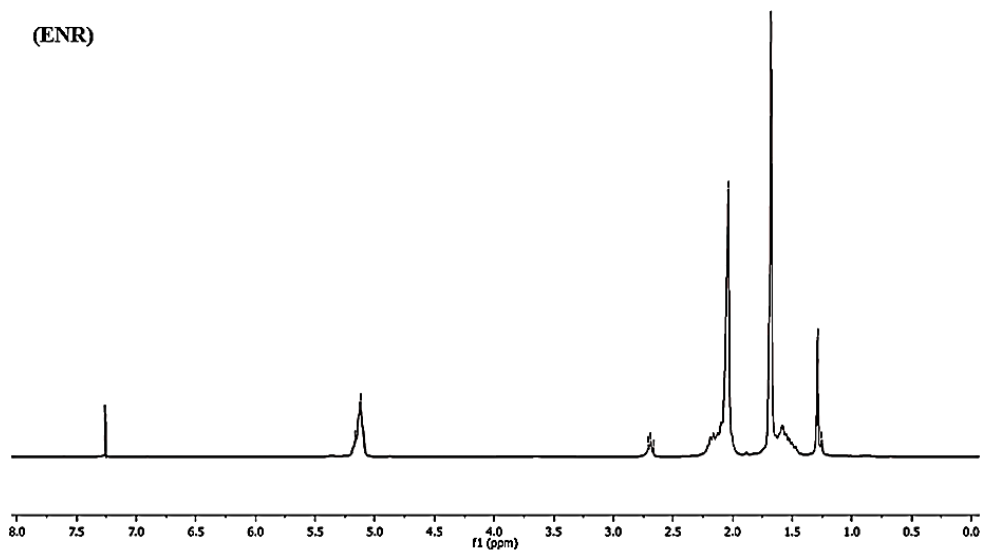
#### 4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H NMR

รูปที่ 4.5-4.7 แสดง <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมที่แสดงพีกเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติ (NR), ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) และยางธรรมชาติอีพอกไซด์/นาโนซิลิกา ที่ได้จากการผสมในภาวะเลเท็กซ์ (ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing) ตามลำดับ

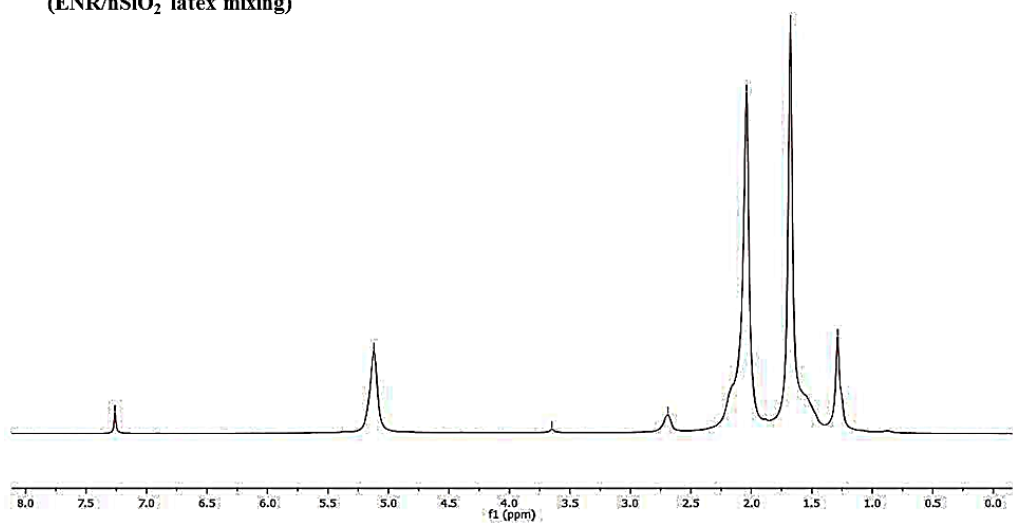


รูปที่ 4.5 <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของ NR

(ENR)

รูปที่ 4.6 <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของ ENR

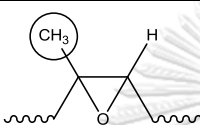
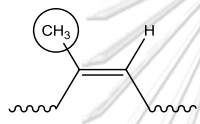
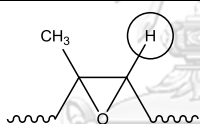
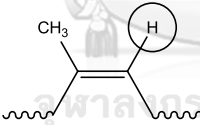
จากรูปที่ 4.5 พบว่า ตำแหน่ง 5.27 ppm แสดงถึงโปรตอนที่ติดกับพันธะคู่ของคาร์บอน และตำแหน่ง 1.82 ppm แสดงถึงโปรตอนในหมู่เมทิลที่ติดกับพันธะคู่ ขณะที่พีกแสดงเอกลักษณ์ของ ENR (รูปที่ 4.6) ปรากฏที่ตำแหน่ง 2.85 ppm แสดงถึงโปรตอนที่ติดกับหมู่เอพ็อกไซด์ และตำแหน่ง 1.38 ppm แสดงถึงโปรตอนในหมู่เมทิลที่ติดกับหมู่เอพ็อกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.2 ดังนั้น จึงสรุปได้ว่า ENR สามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการ อิน ซิทู อีพ็อกซิเดชันของ NR ได้

(ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing)รูปที่ 4.7 <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของ ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing



จากรูปที่ 4.7 พบว่า ปรากฏพีคที่ตำแหน่งเดียวกับ ENR และมีการพบพีคใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 3.74 ppm แสดงถึงโปรตอนที่ติดกับออกซิเจนที่เกิดจากการเปิดวงของหมู่เอพอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.4 จากผลดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอพอกไซด์ของ ENR กับหมู่ซิลานอลบนผิวของนาโนซิลิกา [5]

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่ง chemical shift และหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H NMR}$  [5]

proton resonance	chemical shift (ppm)
	1.38
	1.82
-(CH <sub>2</sub> )-	2.34
	2.85
	5.27

#### 4.1.4 การหาลอยละโดยโมลเอพอกไซด์จากเทคนิค $^1\text{H NMR}$

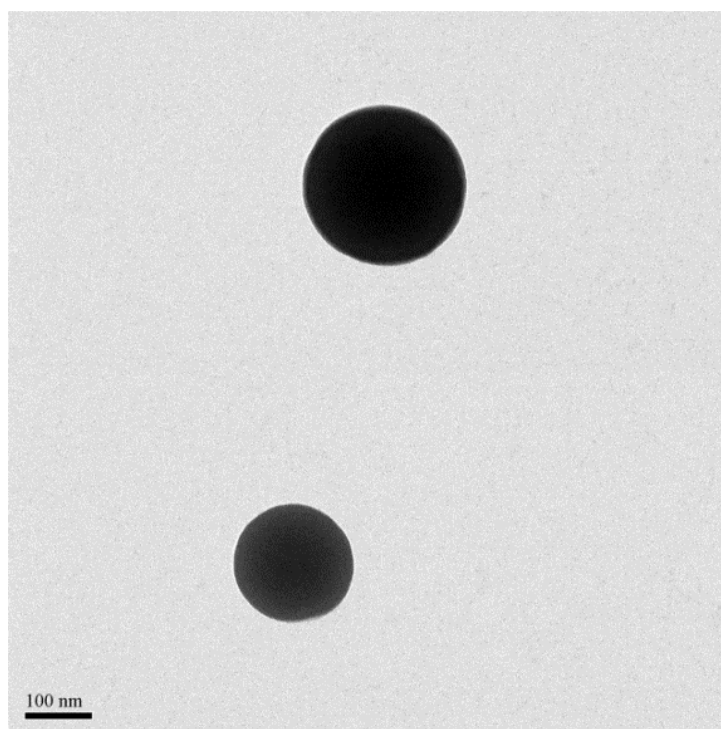
การหาลอยละโดยโมลเอพอกไซด์ (mol% epoxidation) ของ ENR ที่เตรียมได้จากกระบวนการ อิน ซิทู เอพอกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนกรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 0.5 : 0.75 โดยโมล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง เมื่อทำการทดสอบด้วยเครื่อง  $^1\text{H NMR}$  สามารถคำนวณพื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง 2.7 และ 5.14 ppm ได้ จากนั้นนำไปแทนค่าลงในสมการที่ 3.2 พบว่า ปริมาณร้อยละโดยโมลเอพอกไซด์เท่ากับ 22

การหาลอยละโดยโมลของ ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing สามารถทำได้ด้วยวิธีข้างต้น แต่เนื่องจากเมื่อเติมนาโนซิลิกาดีสเปอร์ชันลงในน้ำยาง ENR ทำให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาการเปิดวง

ของหมู่อีพอกไซด์ได้ ทำให้ร้อยละโดยโมลของ ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing ลดลง โดยปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์เดชนที่ได้อยู่ในช่วงร้อยละ 19

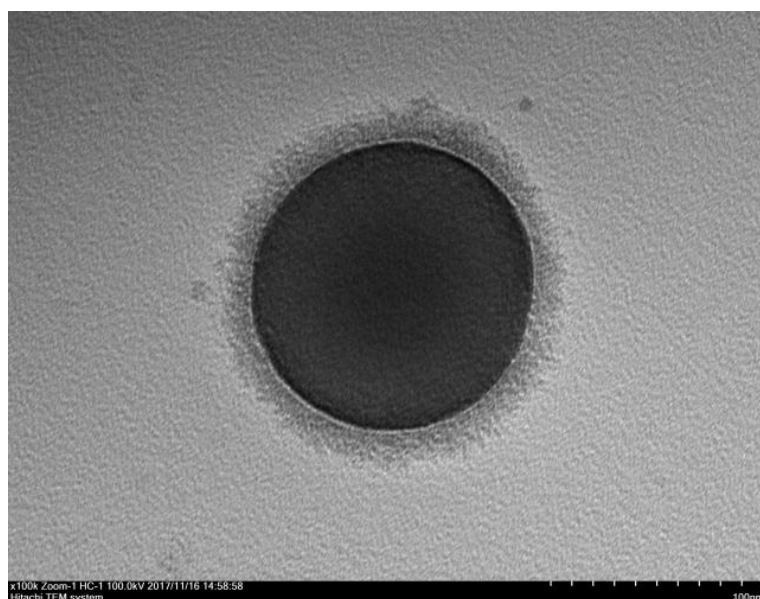
#### 4.1.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

รูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ตามลำดับ



CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR



รูปที่ 4.9 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ ENR

เมื่อทำการทดสอบสัณฐานวิทยาของ NR และ ENR ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ผ่านการอ็อกไซด์ไอออสมิซึม ( $\text{OsO}_4$ ) ด้วยกำลังขยาย 100k แสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ พบว่า NR มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีสีเข้มซึ่งแสดงถึงปริมาณพันธะคู่ของคาร์บอนที่หนาแน่น ขณะที่โมเลกุลของ ENR มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีสีเข้มเป็นแกนกลางซึ่งแสดงถึงปริมาณพันธะคู่ของคาร์บอนที่หนาแน่นมากกว่า และล้อมรอบด้วยแถบสว่างที่มีปริมาณพันธะคู่น้อยกว่า เนื่องจากพันธะคู่ในโครงสร้างเปลี่ยนไปเป็นหมู่อีพอกไซด์ [23]

#### 4.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล

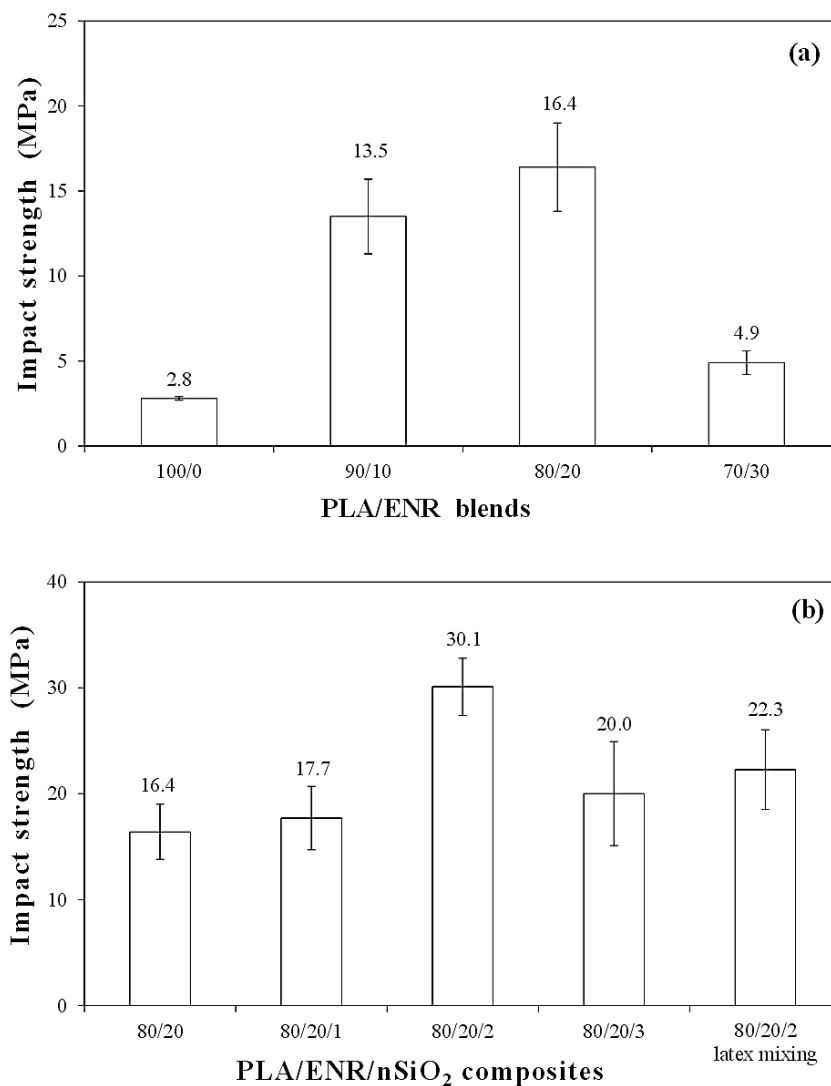
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความทนแรงกระแทก (impact strength) ค่าความทนแรงดึง (tensile strength) ค่ายังส์มอดุลัส (Young's modulus) และการยืดตัว ณ จุดขาด ของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

ตารางที่ 4.3 สมบัติเชิงกลของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

samples	impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	elongation at break (%)
PLA	2.8 ± 0.1	66.8 ± 1.4	3090.8 ± 40.2	2.9 ± 0.1
PLA/ENR				
90/10	13.5 ± 2.2	46.4 ± 1.0	2520.4 ± 47.8	4.3 ± 0.9
80/20	16.4 ± 2.6	31.4 ± 0.9	2037.4 ± 13.1	7.8 ± 1.0
70/30	4.9 ± 0.7	17.9 ± 1.3	1447.8 ± 22.6	1.8 ± 0.2
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub>				
80/20/1	17.7 ± 3.0	30.3 ± 0.5	1948.1 ± 26.6	4.7 ± 1.4
80/20/2	30.1 ± 2.7	30.7 ± 0.3	1951.6 ± 20.6	4.4 ± 0.8
80/20/3	20.0 ± 4.9	28.8 ± 0.1	1899.4 ± 33.2	4.0 ± 1.1
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> latex mixing				
80/20/2	22.3 ± 3.8	29.9 ± 1.0	1992.1 ± 53.8	3.6 ± 1.2

#### 4.2.1 ความทนแรงกระแทก

รูปที่ 4.10 แสดงสมบัติความทนแรงกระแทกของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 สมบัติความทนแรงกระแทกของ (a) พอลิเมอร์ผสม และ (b) พอลิเมอร์คอมพอสิต

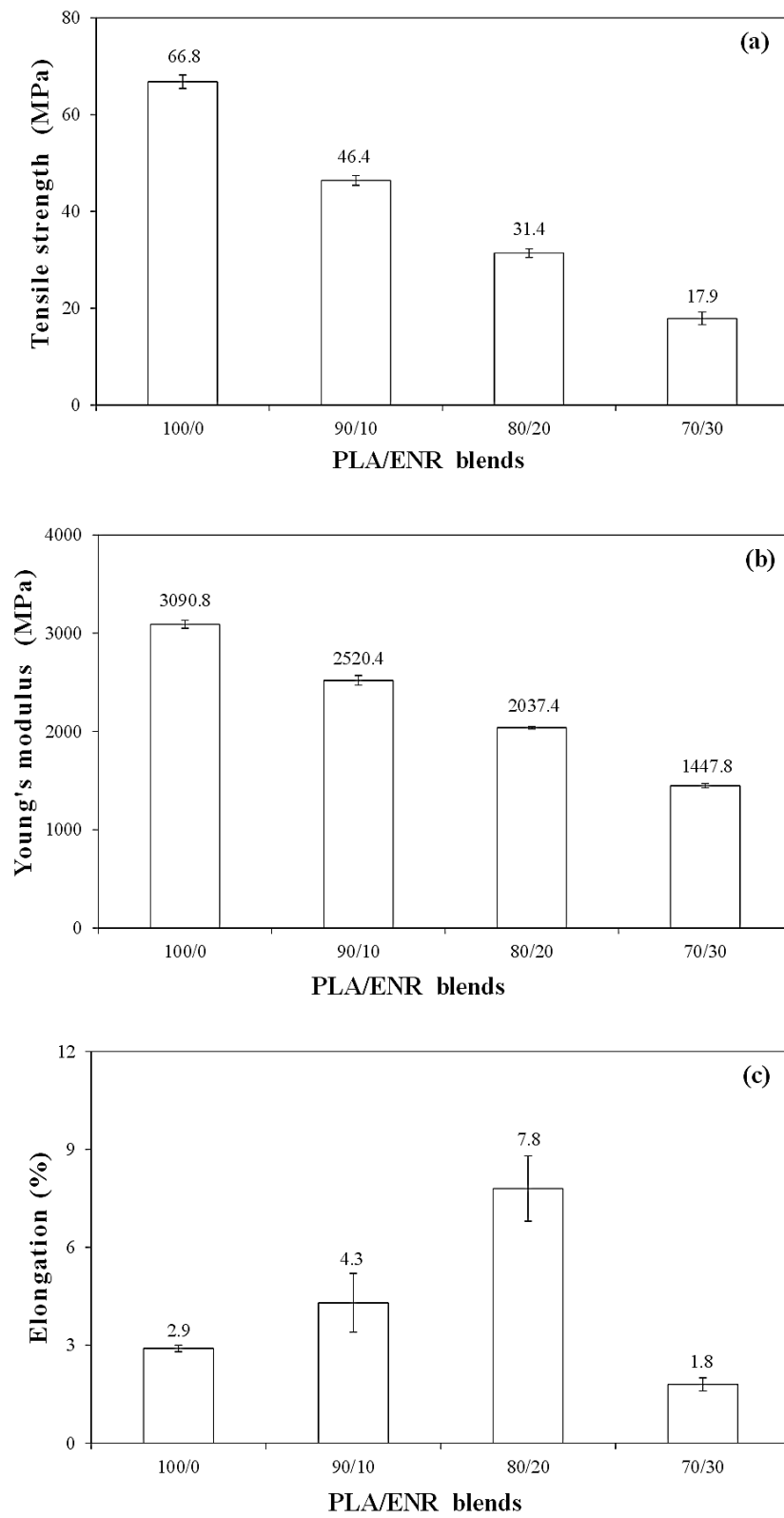
จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.10(a) พบว่า PLA แสดงพฤติกรรมแบบแข็งเปราะโดยวัดจากค่าความทนแรงกระแทกที่ได้มีค่าต่ำมาก (2.8 MPa) เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) สูง (ประมาณ 62 องศาเซลเซียส) ขณะที่ ENR จัดเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นและเหนียว เนื่องจากมี  $T_g$  ต่ำ (ประมาณ -45 องศาเซลเซียส) ดังนั้น เมื่อผสม PLA กับ ENR ในอัตราส่วน 90/10 80/20 และ 70/30 โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อเติม ENR ปริมาณมาก

ขึ้นส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก ENR เป็นวัสดุที่ดูดซับแรงกระแทกได้ดีและมีความเข้ากันได้กับ PLA เป็นผลมาจากหมู่ไฮดรอกซิลสามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของ PLA ได้ [24] ดังนั้นเมื่อมีแรงกระแทกมากกระทำกับพอลิเมอร์ผสมทำให้เกิดการถ่ายโอนแรงจาก PLA ไปสู่ ENR ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความเหนียวมากขึ้น [25] โดยที่พอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR ให้ค่าความทนแรงกระแทกสูงสุด (16.4 MPa) ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นจาก PLA ประมาณ 6 เท่า แต่เมื่อปริมาณการผสม ENR ถึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมลดลง อาจเป็นผลมาจาก ENR เกาะกลุ่มกันและแยกวัฏภาคกับ PLA ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกพอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR เพื่อเตรียมเป็นพอลิเมอร์คอมพอสิตของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> และศึกษาผลของการเติมนาโนซิลิกา 1 2 และ 3 phr ต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมพอสิตต่อไป

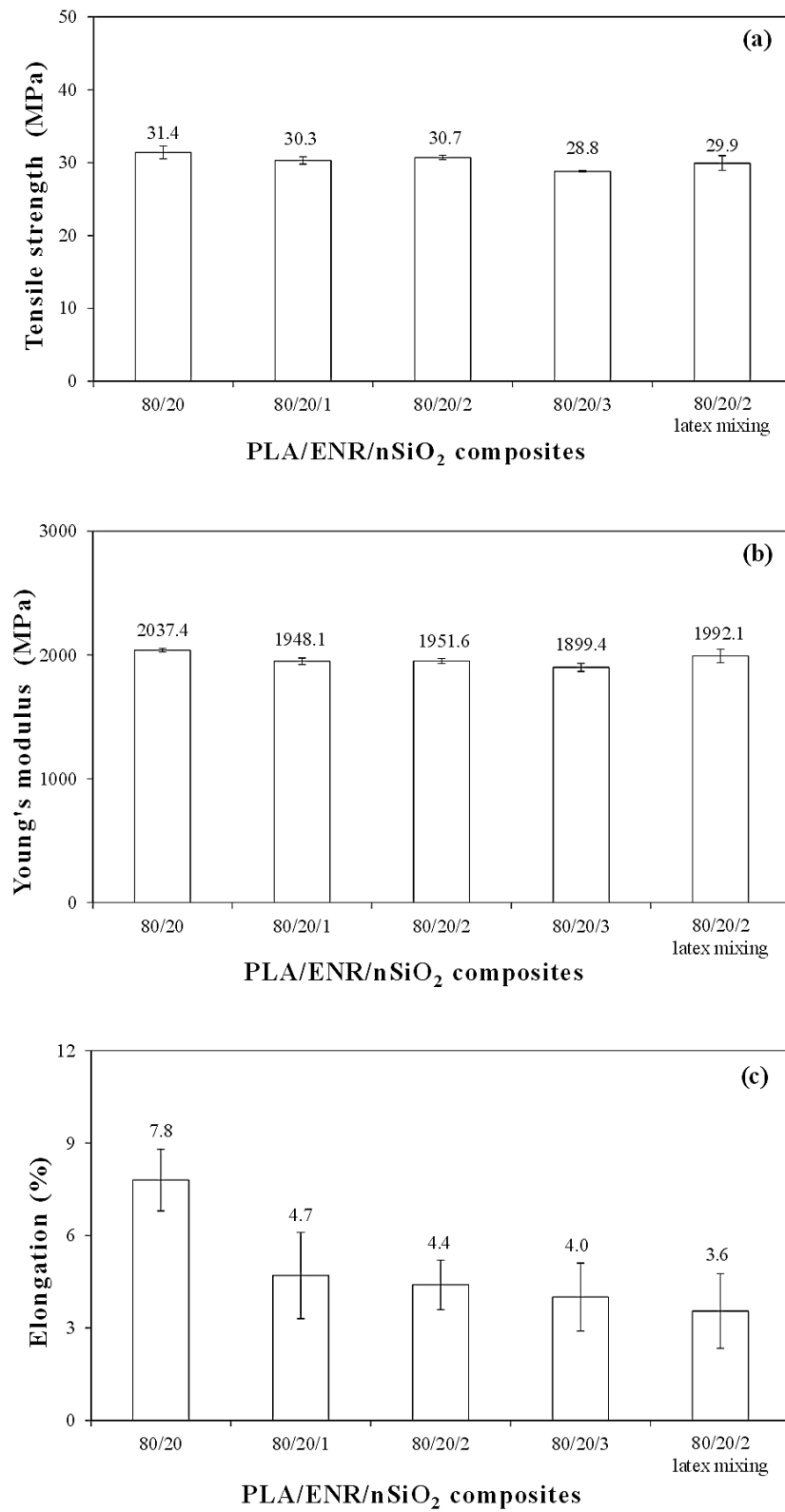
จากตารางที่ 4.3 และ รูปที่ 4.10(b) พบว่า ความทนแรงกระแทกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติมนาโนซิลิกาเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่านาโนซิลิกาสามารถปรับปรุงสมบัติความทนแรงกระแทกให้กับพอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR ได้ โดยปริมาณนาโนซิลิกา 2 phr ทำให้ได้ค่าความทนแรงกระแทกสูงที่สุด (30.1 MPa) เนื่องจากมีการกระจายตัวที่ดีของนาโนซิลิกาในพอลิเมอร์เมทริกซ์ แต่เมื่อปริมาณการเติมนาโนซิลิกาถึง 3 phr ค่าความทนแรงกระแทกมีค่าลดลง เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกัน ขณะที่พอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมได้จาก ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing มีค่าความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นจากพอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR แต่มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ปริมาณการเติมนาโนซิลิกาเท่ากัน ซึ่งผลดังกล่าวอาจเกิดจากนาโนซิลิกาในภาวะเลเท็กซ์สามารถกระจายตัวในวัฏภาคของ ENR ได้ดีกว่าวัฏภาค PLA ทำให้การถ่ายโอนความเครียดระหว่างสารเสริมแรงและวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสมเกิดได้ไม่ดี [26]

#### 4.2.2 สมบัติความทนแรงดึง

รูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงค่าความทนแรงดึงยืด (tensile strength) ยังส์มอดุลัส (Young's modulus) และการยืดตัว ณ จุดขาด ของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ตามลำดับ



รูปที่ 4.11 สมบัติความทนแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR (a) ความทนแรงดึง (b) มอดุลัส (c) การยืดตัว ณ จุดขาด



รูปที่ 4.12 สมบัติความทนแรงดึงของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต (a) ความทนแรงดึง (b) มอดุลัส (c) การยืดตัว ณ จุดขาด



จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.11 พบว่า PLA มีค่าความทนแรงดึงและมอดุลัสสูง (66.8 และ 3090.8 MPa ตามลำดับ) แต่เมื่อผสมกับ ENR พบว่า ค่าความทนแรงดึงและค่ามอดุลัสลดลงตามปริมาณ ENR ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก ENR เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง แต่ความทนแรงดึงและมอดุลัสต่ำ หากแต่เมื่อพิจารณาค่าการยืดตัว ณ จุดขาด พบว่าเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การยืดตัว ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น เนื่องจาก ENR จัดเป็นวัสดุที่มีสมบัติอิลาสติกสูง มีความสามารถในการยืดและคืนรูปได้ดี [25] โดยโครงสร้างของ ENR มีหมู่ฮิพอกไซด์ภายในโครงสร้าง ซึ่งเป็นหมู่ที่สามารถยับยั้งได้ง่าย ดังนั้นเมื่อผสม ENR เข้ากับ PLA ผลดังกล่าวทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ ENR และ PLA สามารถเกิดอันตรกิริยากันได้ระหว่างหมู่ฮิพอกไซด์ของ ENR และหมู่ไฮดรอกซิลของ PLA [12] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น โดยที่พอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR มีค่ายืดตัว ณ จุดขาดสูงสุด (7.8 %) และมีค่าเพิ่มขึ้นจาก PLA ประมาณ 2.7 เท่า แต่เมื่อปริมาณการผสม ENR เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่า ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเป็นผลมาจากการแยกวัฏภาคของ PLA และ ENR

จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.12 พบว่าการเติมนาโนซิลิกาในพอลิเมอร์คอมพอสิตไม่สามารถช่วยปรับปรุงค่าความทนแรงดึงและค่ามอดุลัส เนื่องจากนาโนซิลิกามีหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวอย่างหนาแน่นทำให้มีโอกาสเกิดอันตรกิริยากับหมู่ฮิพอกไซด์ของ ENR ได้มากกว่า PLA ซึ่งอาจส่งผลให้นาโนซิลิกาสามารถกระจายตัวในวัฏภาคของ ENR ได้มากกว่า PLA [19] ขณะที่ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดของพอลิเมอร์คอมพอสิตเทียบกับพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติมนาโนซิลิกาเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกัน ส่งผลทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุล [27] ขณะที่พอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมจาก ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing มีค่าความทนแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดลดลงเช่นเดียวกับพอลิเมอร์คอมพอสิตดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น

### 4.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

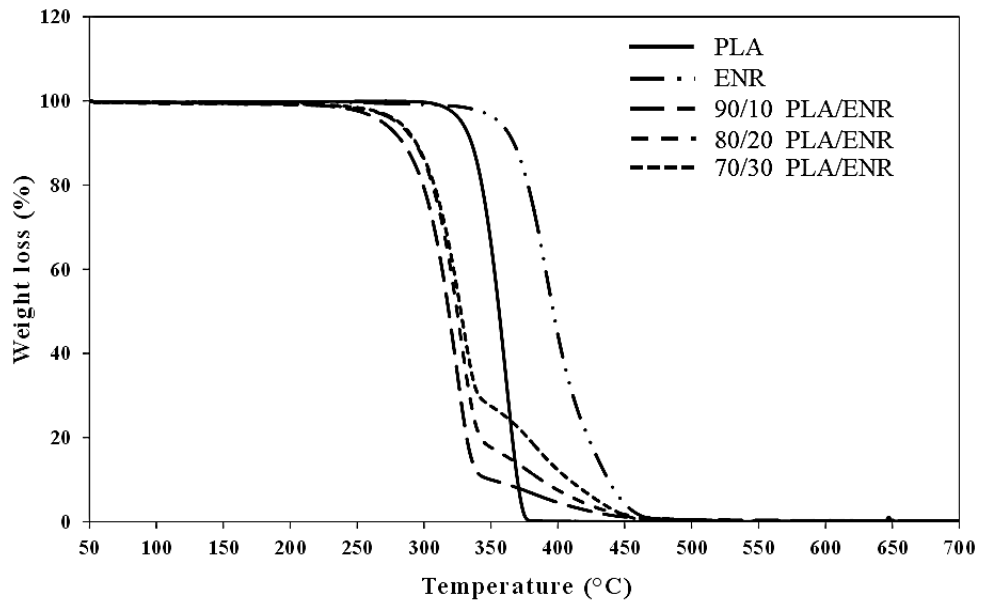
#### 4.3.1 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ตารางที่ 4.4 แสดงอุณหภูมิเริ่มสลายตัว ( $T_{\text{onset}}$ ) อุณหภูมิสลายตัวสูงสุด ( $T_{\text{max}}$ ) อุณหภูมิสลายตัวสุดท้าย ( $T_{\text{endset}}$ ) และเถ้าซาร์ (%residue) ของ PLA, ENR, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ตามลำดับ

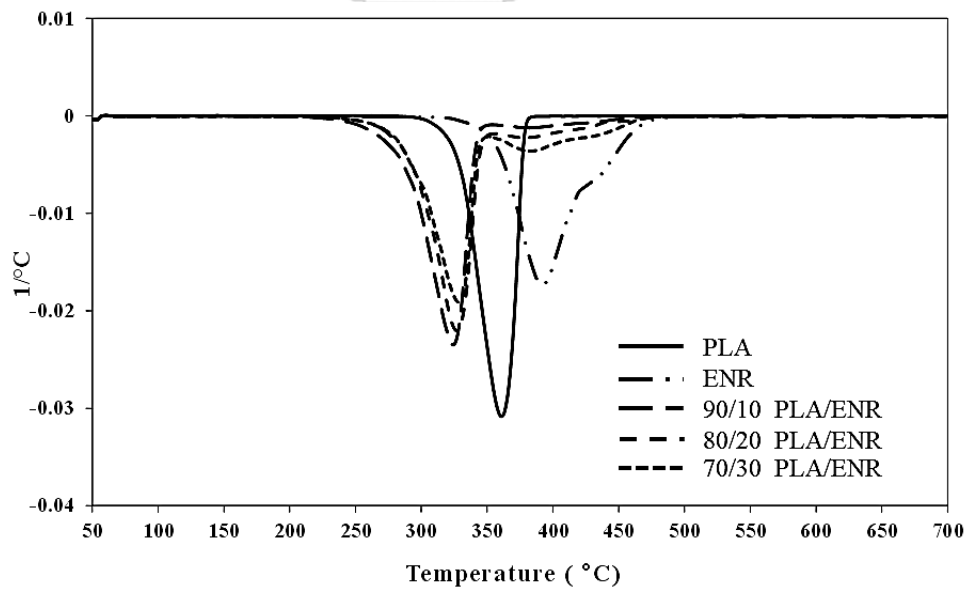
**ตารางที่ 4.4** อุณหภูมิการสลายตัวของ PLA, ENR, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

samples	$T_{\text{onset 1}}$ (°C)	$T_{\text{max 1}}$ (°C)	$T_{\text{endset 1}}$ (°C)	$T_{\text{onset 2}}$ (°C)	$T_{\text{max 2}}$ (°C)	$T_{\text{endset 2}}$ (°C)	residue (%)
PLA	328	361	379	-	-	-	-
ENR	358	393	435	-	-	-	-
PLA/ENR							
90/10	287	324	342	360	384	477	-
80/20	296	327	346	360	385	438	-
70/30	295	329	344	358	386	463	-
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub>							
80/20/1	308	342	367	379	435	475	0.83
80/20/2	310	343	368	376	438	467	2.33
80/20/3	307	337	363	371	437	466	3.32
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> latex mixing							
80/20/2	295	334	352	365	431	462	5.89

รูปที่ 4.13-4.16 แสดง TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของ PLA, ENR, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ตามลำดับ

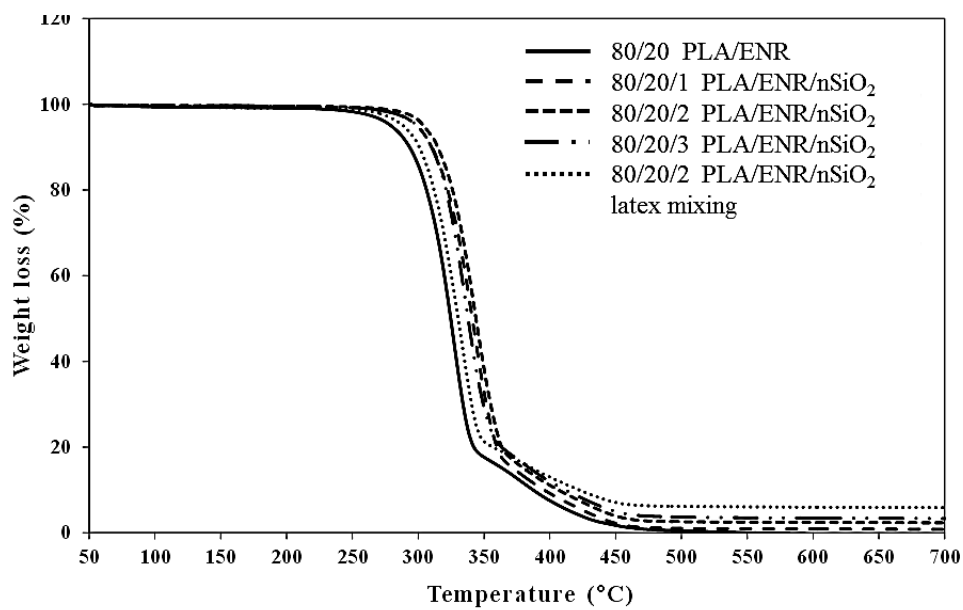


รูปที่ 4.13 กราฟ TGA ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

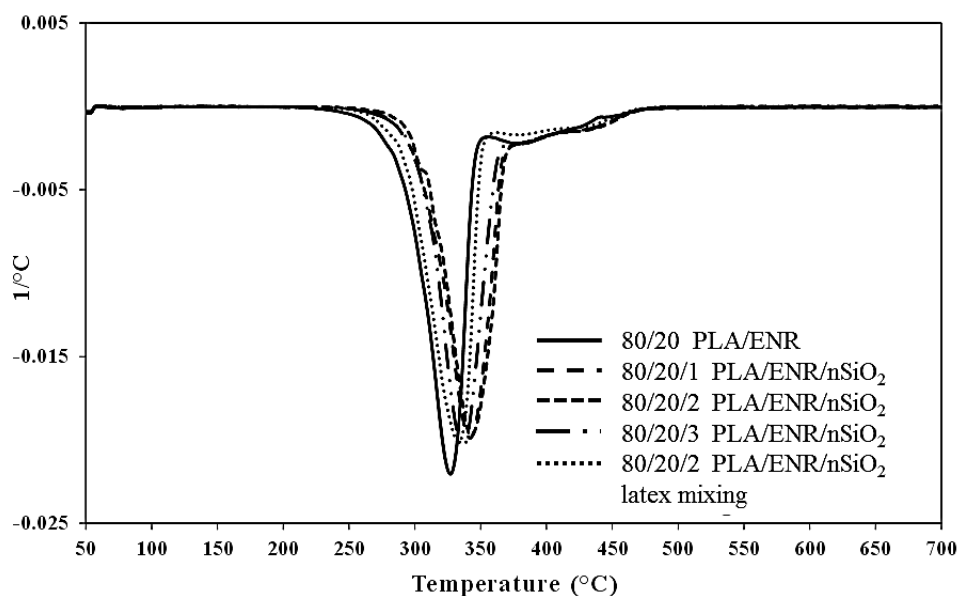


รูปที่ 4.14 กราฟ DTG ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

จากตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.13-4.14 พบว่า PLA และ ENR มีการสลายตัว 1 ชั้น โดยมี  $T_{max}$  เท่ากับ 361 และ 393 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ขณะที่พอลิเมอร์ผสมมีการสลายตัว 2 ชั้น ชั้นแรก คือ การสลายตัวของ PLA มี  $T_{onset 1}$  ในช่วง 287-296 องศาเซลเซียส และ  $T_{max 1}$  ในช่วง 324-329 องศาเซลเซียส ขณะที่ชั้นที่สอง คือ การสลายตัวของ ENR มี  $T_{onset 2}$  ในช่วง 358-381 องศาเซลเซียส และ  $T_{max 2}$  ในช่วง 384-386 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเมื่อเติม ENR ลงใน PLA ทำให้  $T_{onset}$  และ  $T_{max}$  ของพอลิเมอร์ผสมต่ำลง อาจเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลใน ENR สามารถเกิดเป็นอนุมูลเสรี (free radicals) ได้ที่อุณหภูมิสูง โดยอนุมูลเสรีเหล่านี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ (auto-oxidation) ส่งผลให้เกิดการเร่งการสลายตัวของ PLA [25] และเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น ส่งผลให้  $T_{onset 1}$  และ  $T_{max 1}$  มีค่าเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจาก ENR มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า PLA ทำให้ช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PLA ได้



รูปที่ 4.15 กราฟ TGA ของพอลิเมอร์คอมพอสิต



รูปที่ 4.16 กราฟ DTG ของพอลิเมอร์คอมพอสิต

จากตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.15-4.16 พบว่า การเติมนาโนซิลิกาสามารถช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์คอมพอสิตได้ โดยมี  $T_{\text{onset}}$  และ  $T_{\text{max}}$  สูงขึ้น เนื่องจากนาโนซิลิกาเป็นสารอนินทรีย์ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี นอกจากนี้ เมื่อนาโนซิลิกาสลายตัวจะเกิดเป็นถ่าน (char) ปกคลุมพอลิเมอร์คอมพอสิต ซึ่งทำหน้าที่เหมือนเป็นสารกั้นความร้อน (heat barrier) ให้กับพอลิเมอร์ ส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์คอมพอสิตมีค่าสูงขึ้น และเมื่อการเติมนาโนซิลิกาในปริมาณที่เพิ่มส่งผลให้  $T_{\text{onset}}$  และ  $T_{\text{max}}$  สูงขึ้น หากแต่เมื่อปริมาณการเติมนาโนซิลิกาถึง 3 phr ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนต่ำลง เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกัน เมื่อได้รับความร้อนสูงขึ้นทำให้เกิดการสะสมความร้อนภายในพอลิเมอร์ ส่งผลเร่งให้เกิดการสลายตัวเร็วขึ้น โดยที่ปริมาณการเติมนาโนซิลิกา 2 phr ให้ผลดีที่สุด ( $T_{\text{onset } 1}$  เท่ากับ 310 องศาเซลเซียส,  $T_{\text{onset } 2}$  เท่ากับ 376 องศาเซลเซียส และ  $T_{\text{max } 1}$  เท่ากับ 343 องศาเซลเซียส,  $T_{\text{max } 2}$  เท่ากับ 440 องศาเซลเซียส) และเมื่อพิจารณาพอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมจาก ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing พบว่าเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ปริมาณการเติมนาโนซิลิกาเท่ากัน เนื่องจากนาโนซิลิกากระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ ENR เป็นส่วนมากดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ส่งผลให้เมื่อพอลิเมอร์คอมพอสิตได้รับความร้อนวัฏภาคของ PLA จะเกิดการสลายตัวโดยมีนาโนซิลิกาเป็นสารกั้นความร้อนในปริมาณน้อย จึงเกิดการสลายตัวเร็วขึ้น

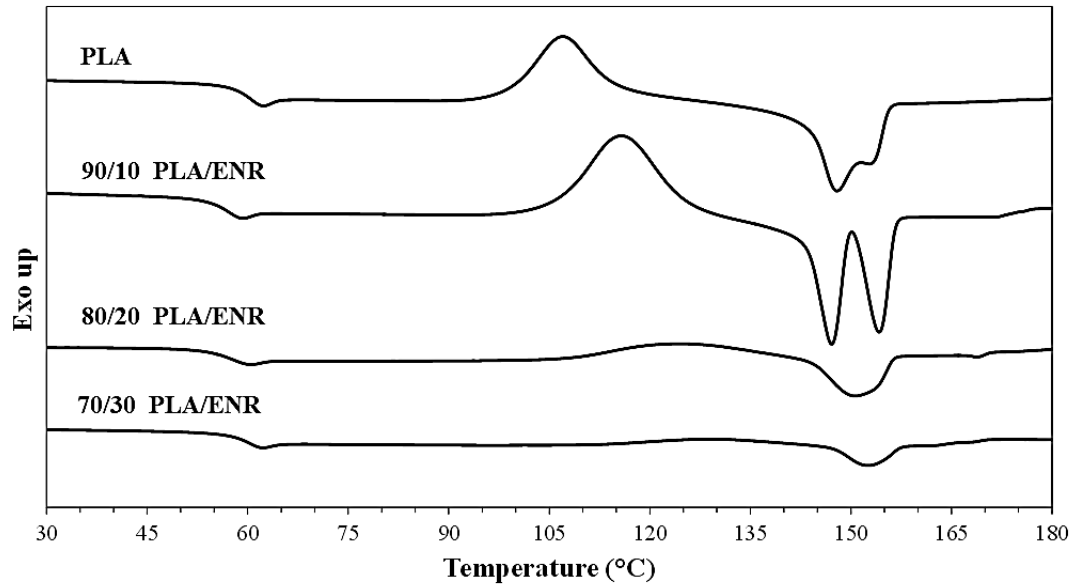
### 4.3.2 พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

ตารางที่ 4.5 แสดงพฤติกรรมทางความร้อน ในเทอมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ), อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization,  $T_{cc}$ ) และ อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก (melting temperature,  $T_m$ ) ของ PLA, ENR, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

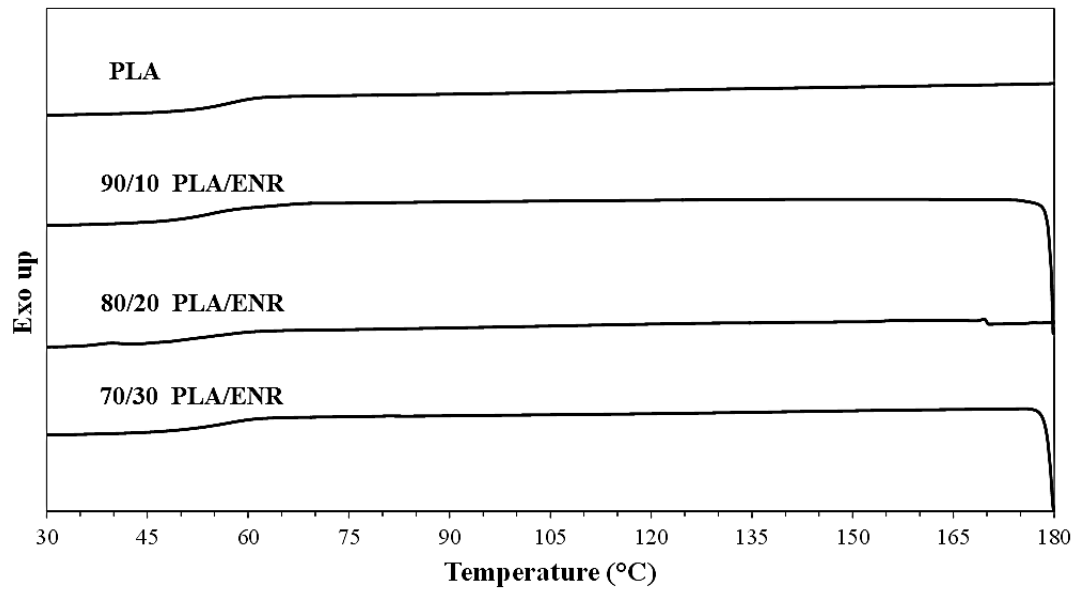
**ตารางที่ 4.5** สมบัติทางความร้อนของของ PLA, ENR, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

samples	$T_g$ (°C)	$T_{cc, PLA}$ (°C)	$T_m, PLA$ (°C)
PLA	62	107	148, 153
ENR	-45	-	-
PLA/ENR			
90/10	59	116	147, 154
80/20	60	124	151
70/30	62	129	153
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub>			
80/20/1	62	125	152
80/20/2	62	127	153
80/20/3	62	127	152
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> latex mixing			
80/20/2	62	123	151

รูปที่ 4.17-4.20 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 และขั้นตอนการเย็นตัว ตามลำดับ

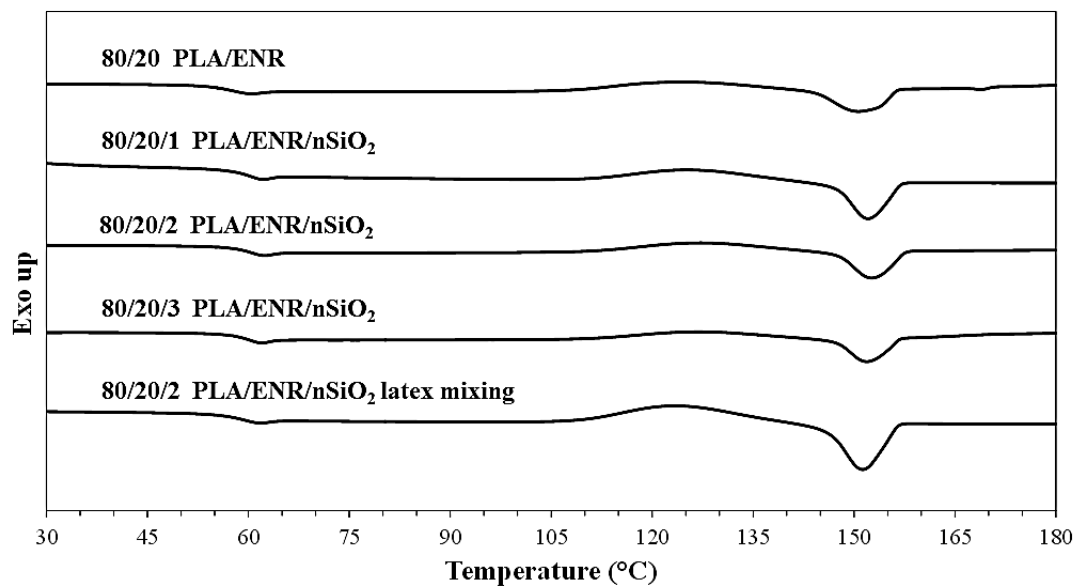


รูปที่ 4.17 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR



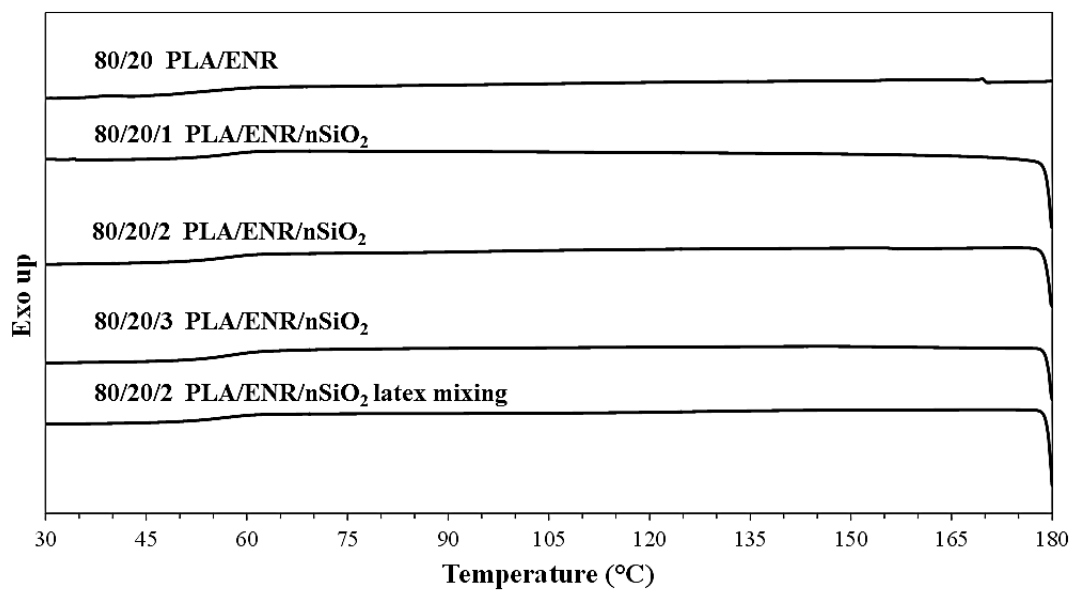
รูปที่ 4.18 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการเย็นตัวของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.17-4.18 พบว่า PLA มี  $T_g$  และ  $T_m$  เท่ากับ 62 และ 148 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ขณะที่ ENR มี  $T_g$  เท่ากับ -45 องศาเซลเซียส (แสดงในภาคผนวก ง รูปที่ ง-2) และเมื่อผสม ENR เข้ากับ PLA พบว่า  $T_g$  ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลง เนื่องจาก ENR มีความยืดหยุ่นสูง จึงช่วยให้ PLA เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น และพบว่า PLA มี  $T_{cc}$  เท่ากับ 107 องศาเซลเซียส ขณะที่พอลิเมอร์ผสม  $T_{cc}$  มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ ENR ที่เพิ่มขึ้นและพีกมีลักษณะกว้าง เนื่องจาก ENR ชัดขวางการเกิดผลึกของ PLA [12, 28, 29] นอกจากนี้ ยังปรากฏ  $T_m$  ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม 90/10 PLA/ENR สองตำแหน่ง ทั้งนี้เนื่องจาก PLA เกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์และเกิดการหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่า (148 องศาเซลเซียส) แล้ว PLA หลอมเหลวสามารถเกิดผลึกใหม่ (recrystallization) ที่มีโครงสร้างสมบูรณ์มากกว่าและเกิดการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่า (154 องศาเซลเซียส) หากแต่พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีปริมาณ ENR มากกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่า มี  $T_m$  ตำแหน่งเดียวเป็นพีกกว้าง (broad peak) อาจเนื่องมาจากการเกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์มีมากขึ้น



รูปที่ 4.19 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต





รูปที่ 4.20 DSC เทอร์โมแกรมในชั้นการเย็นตัวของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.19-4.20 พบว่า การเติมนาโนซิลิกา ส่งผลให้  $T_g$  และ  $T_m$  ของ PLA เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ หากแต่  $T_{cc}$  ของ PLA/ENR คอมพอสิตที่เติมนาโนซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 125-127 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่า PLA ในคอมพอสิตเกิดผลึกได้ช้าลง เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลิกาขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของ PLA อย่างไรก็ตาม การเติม ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing พบว่า PLA ในคอมพอสิตมีค่า  $T_{cc}$  ต่ำกว่าการเติมนาโนซิลิกา ทั้งนี้เนื่องจาก ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing เกิดอันตรกิริยาและกระจายตัวได้ดีใน ENR มากกว่ากระจายตัวใน PLA ดังนั้น สายโซ่โมเลกุลของ PLA ในคอมพอสิตที่เติม ENR/nSiO<sub>2</sub> จึงเคลื่อนไหวสายโซ่มาจัดเรียงตัวเป็นระเบียบได้ง่ายกว่า PLA ในคอมพอสิตที่เติมนาโนซิลิกา

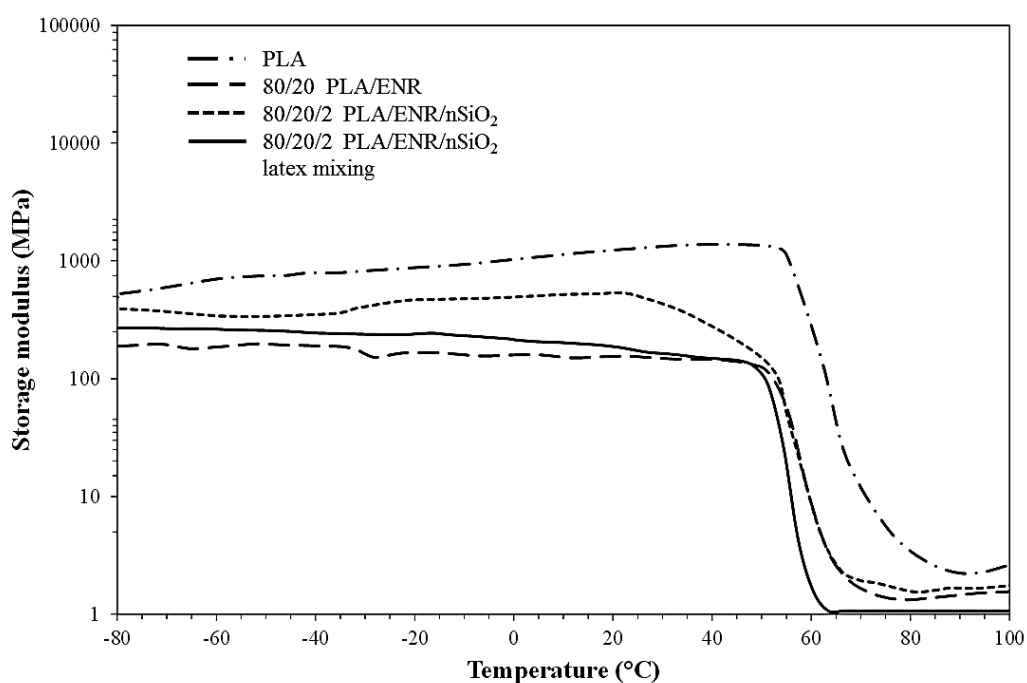
### 4.3.3 สมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA

ตารางที่ 4.6 แสดงค่ามอดูลัสสะสม (storage modulus,  $E'$ ) และแทนเจนต์สูญเสีย (loss tangent,  $\tan \delta$ ) ของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

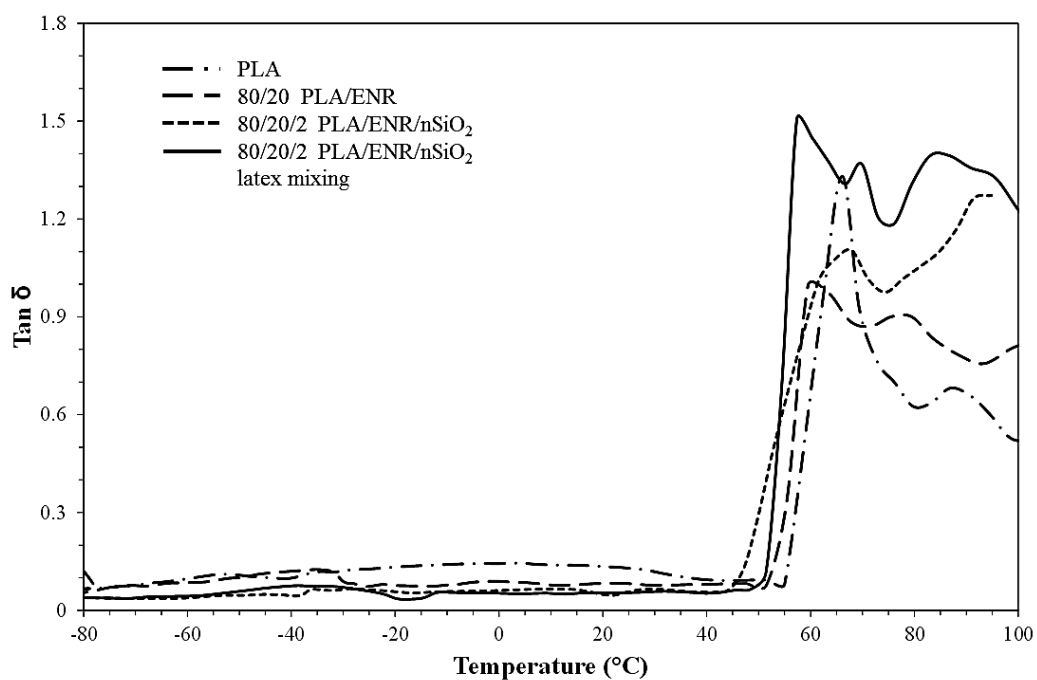
ตารางที่ 4.6 สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

samples	$E'$ at 40°C (MPa)	$T_{g, ENR}$ (°C)	$T_{g, PLA}$ (°C)
PLA	1350	-	65
80/20 PLA/ENR	150	-35	60
80/20/2 PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub>	380	-36	67
80/20/2 PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub> latex mixing	150	-35	60

รูปที่ 4.21 และ 4.22 แสดง DMA เทอร์โมแกรมในเทอมของมอดูลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ตามลำดับ



รูปที่ 4.21 มอดูลัสสะสมของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต



รูปที่ 4.22 แทนเจนต์สูญเสียของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

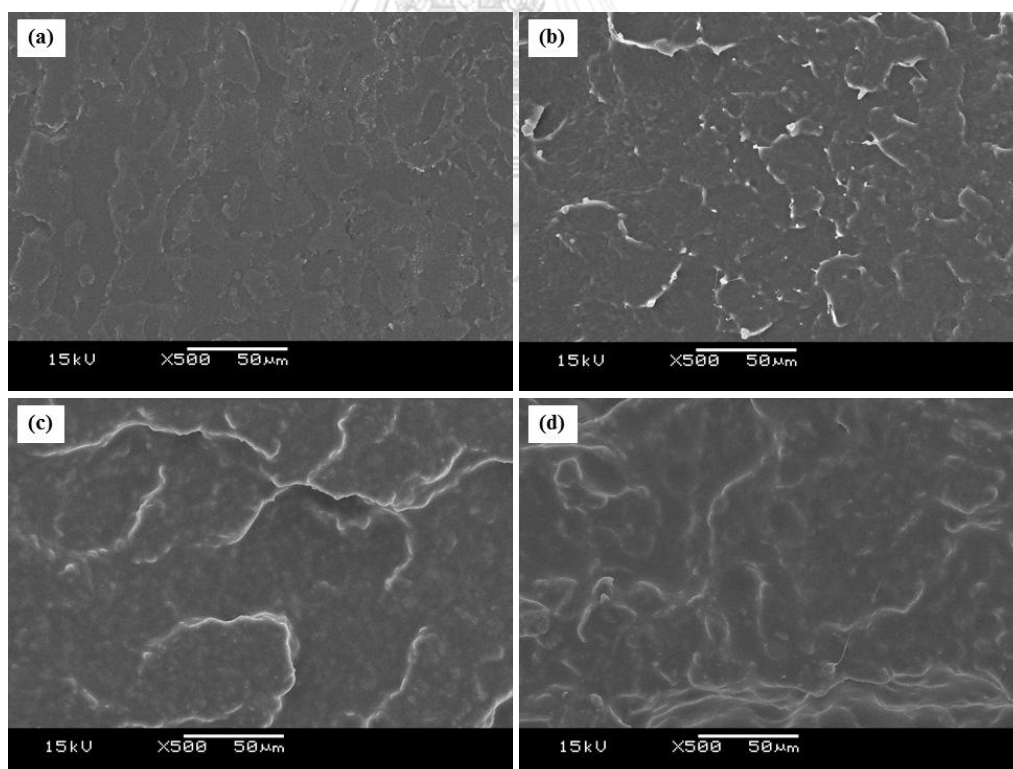
จากตารางที่ 4.6 และ รูปที่ 4.21 พบว่า PLA มีค่ามอดูลัสสะสมที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิก่อน  $T_g$  ของ PLA เท่ากับ 1350 MPa แต่เมื่อผสม ENR ลงใน PLA พบว่า มอดูลัสสะสมมีค่าลดลง (150 MPa) เนื่องจาก ENR มีความยืดหยุ่นสูงจึงช่วยให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ซึ่งผลสอดคล้องกับยังสัมมอดูลัสจากการทดสอบสมบัติความทนแรงดึง อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR ที่เติมนาโนซิลิกา พบว่า มอดูลัสสะสมของพอลิเมอร์คอมพอสิตมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากการขัดขวางการเคลื่อนไหวสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว หากแต่การเติม ENR/nSiO<sub>2</sub> ที่เตรียมจาก latex mixing ส่งผลให้มอดูลัสสะสมมีค่าต่ำกว่าการเติมนาโนซิลิกา ทั้งนี้เนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาคนาโนซิลิกาในวัฏภาคของ ENR ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

จากตารางที่ 4.6 และ รูปที่ 4.22 พบว่า พีคของแทนเจนต์สูญเสียแสดงถึง  $T_g$  ของ ENR ที่ช่วงประมาณ -35 ถึง -36 องศาเซลเซียส และของ PLA ที่ช่วงประมาณ 60-67 องศาเซลเซียส โดยพอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR พบค่า  $T_g$  สองตำแหน่ง คือ -35 องศาเซลเซียส ( $T_g$  ของ ENR) และ 60 องศาเซลเซียส ( $T_g$  ของ PLA) แสดงให้เห็นว่า PLA และ ENR เกิดการผสมแบบเป็นเนื้อเดียวบางส่วน (partial miscible blend) นอกจากนี้ การเติม ENR ลงใน PLA ทำให้  $T_g$

ของ PLA มีค่าลดลง อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR ที่เติมนาโนซิลิกา พบว่า  $T_g$  ของ PLA มีค่าสูงขึ้น หากแต่การเติม ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing ส่งผลให้  $T_g$  ของ PLA มีค่าลดลง ซึ่งผลสอดคล้องกับมอดูลัสสะสมที่ได้กล่าวมาแล้ว ในขณะที่  $T_g$  ของ ENR มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ

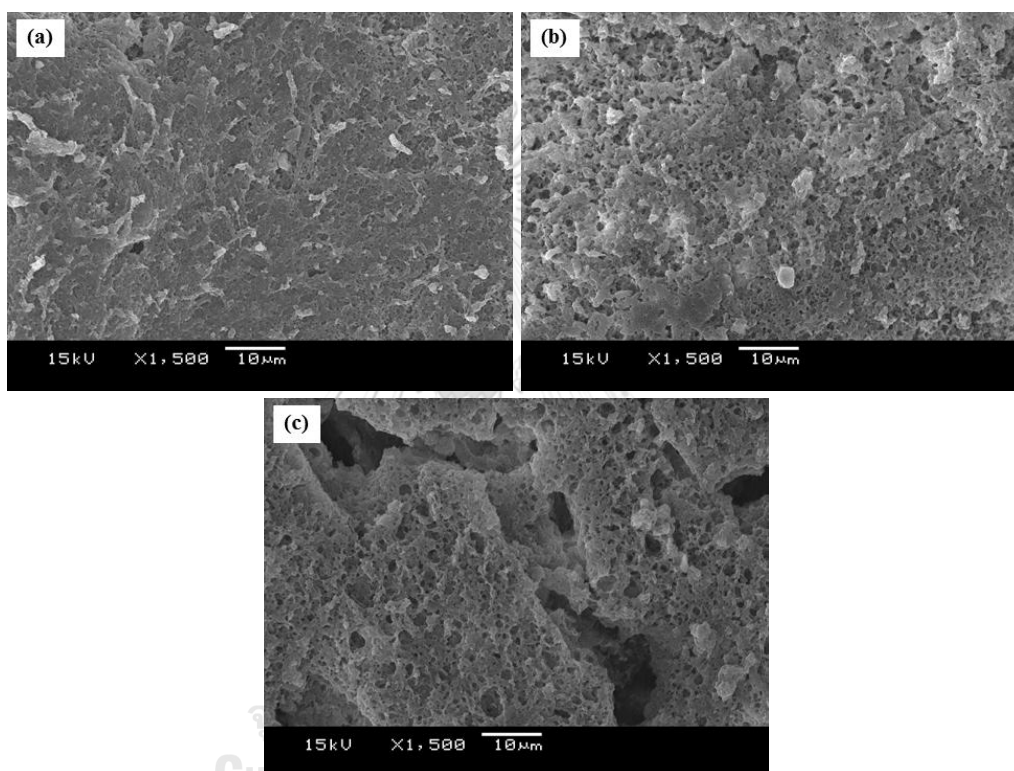
#### 4.4 สัณฐานวิทยา

รูปที่ 4.23-4.27 แสดงสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักจากการทดสอบความทนแรงกระแทกของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นทดสอบ โดยทำการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบ 2 วิธี คือ 1. ทดสอบชิ้นงานที่ได้หลังจากการทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทกและทำ mapping อะตอมของธาตุซิลิกอน 2. นำชิ้นงานแช่ในสารละลายไฮลีนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อละลายวัฏภาคของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์และทำ mapping อะตอมธาตุซิลิกอน



รูปที่ 4.23 สัณฐานวิทยาของ (a) PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ในอัตราส่วน (b) 90/10, (c) 80/20 และ (d) 70/30 โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 500 เท่า

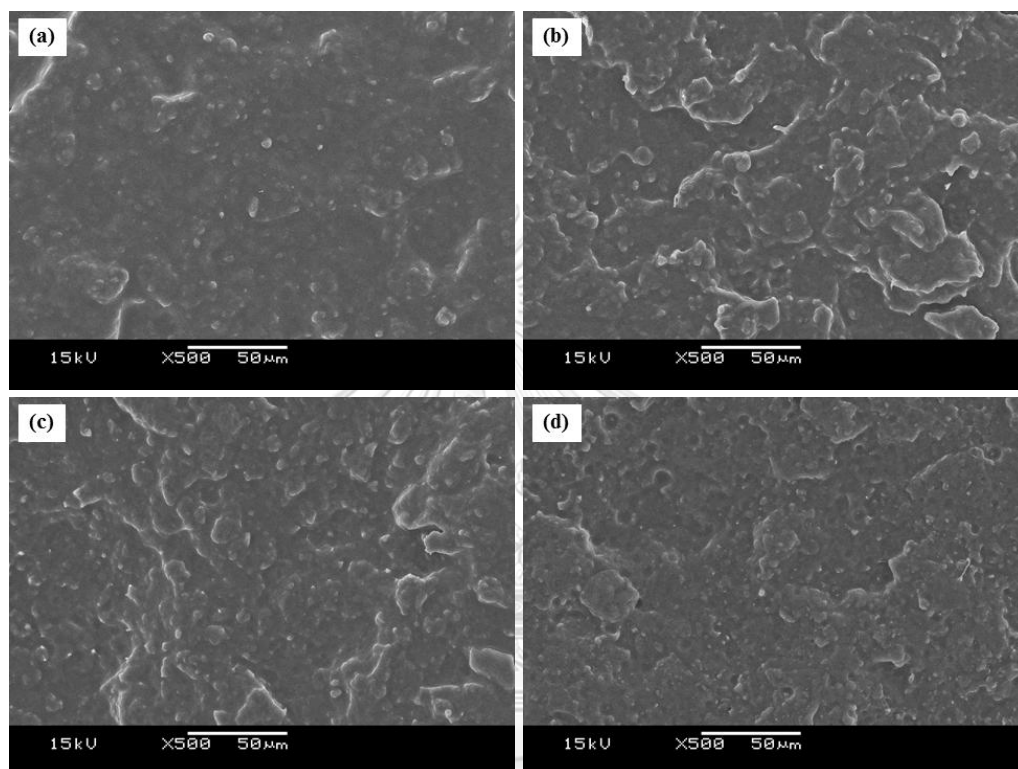
จากรูปที่ 4.23 พบว่า พื้นผิวการแตกหักของ PLA มีลักษณะเรียบ (รูปที่ 4.23(a)) ซึ่งแสดงถึงการแตกหักแบบเปราะ ในขณะที่เมื่อผสม ENR กับ PLA พบว่า ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเป็นแบบขรุขระ (รูปที่ 4. 23 (b-d)) แสดงถึงความเหนียวที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงาน จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมข้างต้นสามารถบ่งบอกได้ว่า ENR สามารถเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



**รูปที่ 4.24** แสดงสัณฐานวิทยาของชิ้นทดสอบหลังละลายวัฏภาค ENR ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ในอัตราส่วน (a) 90/10, (b) 80/20 และ (c) 70/30 โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 1500 เท่า

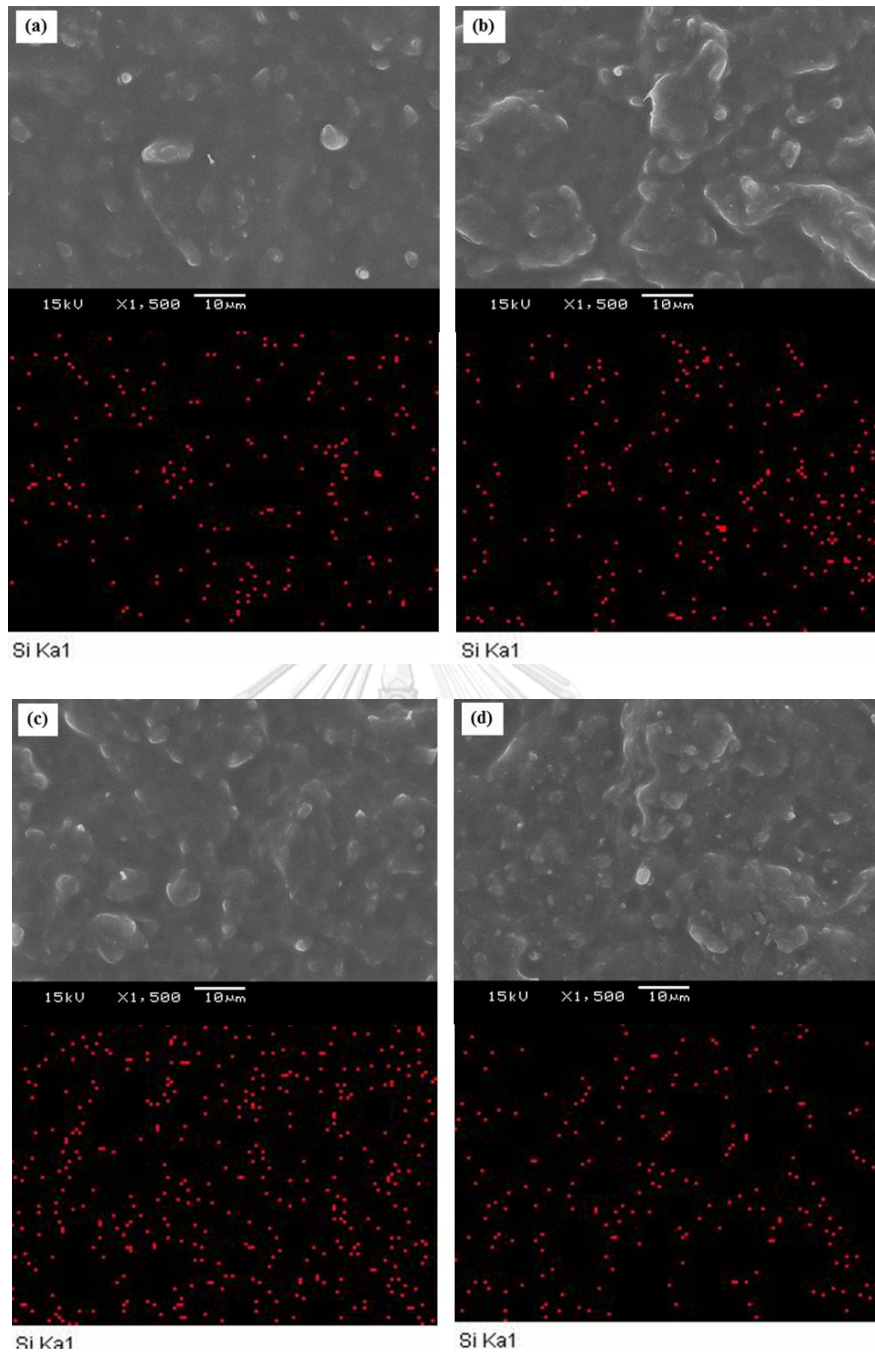
จากรูปที่ 4.24 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมหลังจากละลายวัฏภาค ENR เพื่อดูลักษณะการกระจายตัวของ ENR ในวัฏภาค PLA พบว่า เมื่อผสม ENR ปริมาณร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก วัฏภาคของ ENR สามารถกระจายตัวได้ดีในวัฏภาค PLA ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ ENR กับหมู่ไฮดรอกซิลของ PLA (รูปที่ 4.24(a) และ 4.24(b)) [12] หากแต่เมื่อปริมาณการผสม ENR เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่า ENR เกิดการเกาะกลุ่มและกระจายตัวได้ไม่ดีใน PLA เมทริกซ์ ซึ่งพิจารณาได้จากเมื่อละลายวัฏภาค ENR ออกจากพอลิเมอร์

ผสม พบลักษณะเป็นหลุมลึกกระจายอยู่ทั่วบริเวณผิวของ PLA (รูปที่ 4.24(c)) เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขี้้ว แต่ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ประกอบด้วยส่วนที่มีความเป็นขี้้ว คือ บริเวณหมู่อีพ็อกไซด์ และบริเวณที่ไม่มีขี้้ว คือ บริเวณสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของพอลิไอโซพรีน ดังนั้น เมื่อปริมาณการผสม ENR เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มของภูมิภาคที่ไม่มีขี้้วเพิ่มขึ้น [14]



รูปที่ 4.25 สัณฐานวิทยาของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ในอัตราส่วน (a) 80/20/1, (b) 80/20/2, (c) 80/20/3 และ (d) 80/20/2 latex mixing โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 500 เท่า

จากรูปที่ 4.25 พบว่า ลักษณะการแตกหักของคอมพอสิตมีลักษณะเป็นแบบขรุขระ โดยการเติมนาโนซิลิกาปริมาณ 2 phr พบว่า มีลักษณะพื้นผิวการแตกหักขรุขระมากที่สุด (รูปที่ 4.25(b)) ขณะที่การเติมนาโนซิลิกาปริมาณ 1 phr มีลักษณะพื้นผิวการแตกหักขรุขระน้อยที่สุด (รูปที่ 4.25(a)) ซึ่งช่วยสนับสนุนผลการทดสอบความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์คอมพอสิตในอัตราส่วน 80/20/2 มีค่ามากที่สุด (30.1 MPa) และอัตราส่วน 80/20/1 มีค่าน้อยที่สุด (17.7 MPa) ตามลำดับ

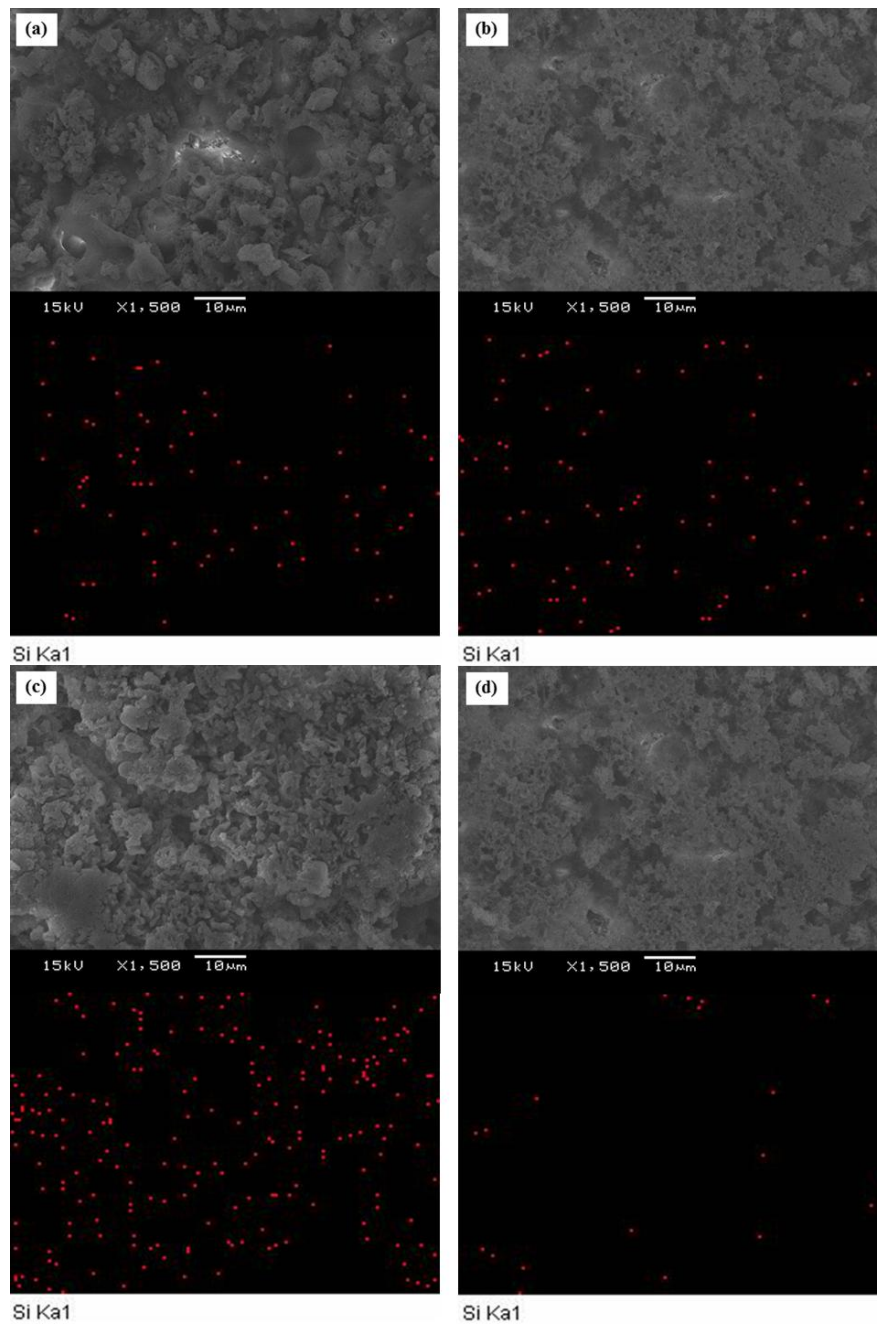


รูปที่ 4.26 สัณฐานวิทยาและ mapping อะตอมธาตุซิลิกอนของชิ้นทดสอบหลังการทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทกของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ในอัตราส่วน (a) 80/20/1, (b) 80/20/2, (c) 80/20/3 และ (d) 80/20/2 latex mixing โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 1500 เท่า

จากรูปที่ 4.26 ทำการตรวจสอบสัญญาณวิยาของพอลิเมอร์คอมพอสิตที่กำลังขยาย 1500 เท่า และแสดงการกระจายตัวของนาโนซิลิกาซิลิกาโดยการตรวจสอบด้วยเทคนิค energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) โหมด X-ray mapping โดยจุดสีแดงแสดงถึงอะตอมของธาตุซิลิกอน พบว่า ปริมาณธาตุซิลิกอนเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมนาโนซิลิกา และนาโนซิลิกามีการกระจายตัวที่ดีในพอลิเมอร์คอมพอสิต แต่เมื่อปริมาณการเติมนาโนซิลิกาเพิ่มขึ้นจนถึง 3 phr พบว่า นาโนซิลิกาเกิดการเกาะกลุ่มกัน ซึ่งพิจารณาได้จากบริเวณจุดสีขาวในภาพถ่าย SEM เปรียบเทียบกับภาพ mapping อะตอมธาตุซิลิกอน (รูปที่ 4.26 (c)) พบการเกาะกลุ่มของจุดสีแดงซึ่งตรงกับจุดสีขาวในภาพถ่าย SEM ด้วยเหตุนี้จึงสนับสนุนผลการทดสอบความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์คอมพอสิตในอัตราส่วน 80/20/3 (20.0 MPa) มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับอัตราส่วน 80/20/2 (30.1 MPa)







รูปที่ 4.27 สัณฐานวิทยาของชิ้นทดสอบหลังละลายวัฏภาค ENR และ mapping อะตอมธาตุซิลิกอนของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ในอัตราส่วน (a) 80/20/1, (b) 80/20/2, (c) 80/20/3 และ (d) 80/20/2 latex mixing โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 1500 เท่า

จากรูปที่ 4.27 ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์คอมพอสิตหลังจากละลาย วัสดุภาค ENR ออกจากพอลิเมอร์คอมพอสิต ที่กำลังขยาย 1500 เท่า และทำ mapping อะตอมธาตุ ซิลิกอน พบว่า ปริมาณอะตอมของธาตุซิลิกอนลดลงเมื่อเทียบกับภาพถ่าย SEM และ mapping ของ ชิ้นทดสอบก่อนการละลายวัสดุภาค ENR ออก ในอัตราส่วนเดียวกัน ซึ่งให้เห็นว่านาโนซิลิกาสามารถ กระจายตัวได้ดีทั้งในวัสดุภาคของ PLA และ ENR ขณะที่การเติม ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing (รูปที่ 4.27(d)) พบปริมาณอะตอมของธาตุซิลิกอนน้อยมากเมื่อเทียบกับ 80/20/2 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอม- พอสิต (รูปที่ 4.27(b)) แสดงให้เห็นว่านาโนซิลิกาของพอลิเมอร์ผสมที่เติม ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing ส่วนใหญ่กระจายอยู่ในวัสดุภาคของ ENR เนื่องจากขั้นตอนการเตรียม ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต ใน ภาวะเลเท็กซ์มีการเกิดปฏิกิริยากันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ ENR และหมู่ซิลินอลบนพื้นผิวนาโน ซิลิกา จึงเป็นเหตุให้ซิลิกากระจายอยู่ในวัสดุภาคของ ENR มากกว่าวัสดุภาคของ PLA ซึ่งให้ผล สอดคล้องกับสมบัติต่างๆ ที่ได้กล่าวมาข้างต้น

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่มีปริมาณร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันเท่ากับ 30 สามารถเตรียมผ่านกระบวนการ อิน ซิทู อีพ็อกซีเดชัน โดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาในอัตราส่วน 0.5 : 0.75 โดยโมลของยางธรรมชาติ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลาการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง และการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/นาโนซิลิกาคอมพอสิตจากซิลิกาดีสเปอร์สชันในภาวะเลเท็กซ์ (ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing) มีปริมาณร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันเท่ากับ 23

2. พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิตสามารถเตรียมผ่านกระบวนการผสมแบบหลอมเหลวได้ พบว่า ENR สามารถช่วยปรับปรุงค่าความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาด หากแต่ความทนแรงดึงและมอดูลัสมีค่าลดลง โดยที่ 80/20 PLA/ENR มีค่าความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาดสูงสุด จึงนำไปเตรียมเป็นพอลิเมอร์คอมพอสิต พบว่าการเติมนาโนซิลิกาทำให้ค่าความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น หากแต่การยืดตัว ณ จุดขาดลดลง การเติมนาโนซิลิกาปริมาณ 2 phr ส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทกสูงสุด นอกจากนี้ การเตรียม PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing มีค่าความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาด ลดลงที่ปริมาณนาโนซิลิกาเท่ากัน

3. ผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน พบว่า การเติม ENR ส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมต่ำลงเมื่อเทียบกับ PLA ล้วน และเมื่อเติมนาโนซิลิกาส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น โดยการเติมนาโนซิลิกาปริมาณ 2 phr ทำให้ได้เสถียรภาพทางความร้อนสูงสุด

4. ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน พบว่า การผสม ENR และการเติมนาโนซิลิกาไม่ส่งผลต่อ  $T_g$  ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม หากแต่ส่งผลให้  $T_{cc}$  ของพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมพอสิตเพิ่มขึ้น

5. ผลการศึกษามบัตติเชิงกลพลวัต พบว่า การผสม ENR เข้ากับ PLA ส่งผลให้ค่ามอดูลัสสะสมของพอลิเมอร์ผสมลดลง และเมื่อเติมนาโนซิลิกาทำให้ค่ามอดูลัสสะสมของพอลิเมอร์คอมพอสิต

เพิ่มขึ้น หากแต่การเติม ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing ส่งผลให้คอมพอสิตมีค่ามอดูลัสลดลงเมื่อเทียบกับคอมพอสิตที่ปริมาณการเติมนาโนซิลิกาเท่ากัน และเมื่อพิจารณา  $T_g$  ของพอลิเมอร์ผสม 80/20 PLA/ENR พบค่า  $T_g$  สองตำแหน่ง คือ -35 องศาเซลเซียส ( $T_g$  ของ ENR) และ 60 องศาเซลเซียส ( $T_g$  ของ PLA) แสดงให้เห็นว่า PLA และ ENR เกิดการผสมแบบเป็นเนื้อเดียวบางส่วน (partial miscible blend)

6. ผลการศึกษาสัณฐานวิทยา พบว่า ลักษณะพื้นผิวการแตกหักของ PLA เป็นแบบเรียบ แต่เมื่อผสม ENR เข้ากับ PLA ทำให้ลักษณะพื้นผิวแตกหักแบบขรุขระ สามารถยืนยันได้ว่า ENR สามารถช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทก นอกจากนี้ พบว่า อนุภาคนาโนซิลิกาสามารถเกิดการกระจายตัวได้ดีในวัฏภาคของ ENR มากกว่าวัฏภาคของ PLA

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทดลองดัดแปรผิวของนาโนซิลิกา
2. ทดลองทดสอบสมบัติการย่อยสลายทางชีวภาพภายใต้ภาวะที่ควบคุม

## รายการอ้างอิง

- [1] Oever, M.V.D., Molenveld, K., Zee, M.V.V., and Bos, H. Bio-based and biodegradable plastics - Facts and Figures. in Food & Biobased research, pp. 15-36. Netherland: Wageningen Food & Biobased Research, 2017.
- [2] M., R.M., Singaravelu, V., Manjusri, M., K., B.S., and K., M.A. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. Progress in Polymer Science 38(10-11) (2013): 1653-1689.
- [3] Luc, A. and Eric, P. Biodegradable Polymers. in Luc, A. and Eric, P. (eds.), Environmental Silicate Nano-Biocomposites, pp. 13-39. London: Springer London, 2012.
- [4] ปิยาภรณ์ มั่งมีชัย. การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์/คาร์บอนนาโนทิวบ์นาโนคอมพอสิต. ปรินูญามหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยี สิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558.
- [5] Phinyocheep, P. Chemical modification of natural rubber (NR) for improved performance. in S., K. and Y., I. (eds.), Manufacture and Applications of Natural Rubber, pp. 68-118. Thailand: Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [6] เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี. การผลิตยางธรรมชาติ. ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. ประเทศไทย: ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสงขลา 2546.
- [7] Kanjane, N., Sakdapipanich, J.T, Ho, C.C., Ma, Y., Song, J., and Vancso, J.G. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 390(1) (2011): 157-166.
- [8] นิภาพรรณ โสทธิยานนท์. พอลิเมอร์ผสมระหว่างอีพอกซีเรซินและยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์. ปรินูญามหาบัณฑิต, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [9] Lohn, E.D. and Loadman, R.M.J. A chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber. British Polymer Journal 16(3) (2007): 134-138.

- [10] Chuayjuljit, S., Yaowsang, C., Na-ranong, N., and Potiyaraj, P. Oil resistance and physical properties of in situ epoxidized natural rubber from high ammonia concentrated latex. Journal of Applied Polymer Science 100(5) (2006): 3948-3955.
- [11] Jyotishkumar, P., Sabu, T., and Yves, G. Polymer blends: state of the art, new challenges, and opportunities. in Jyotishkumar, P., Sabu, T., and Yves, G. (eds.), Characterization on polymer blends: miscibility, morphology and interfaces, pp. 1-6: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [12] Pongyanayut, K., Thongpin, C., and Santawitee, O. The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends. Energy Procedia 34 (2013): 888-897.
- [13] Gajria, A.M., Dave, V., Gross, R.A., and Stephen, P.M. Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). Polymer 37(3) (1996): 437-444.
- [14] Chunmei, Z., Weiwei, W., Yun, H., Yonghao., Long, Jiang., Yi, D., Yongyue, L. and Zheng, P. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber. Materials and Design 45 (2013): 198-205.
- [15] AZoNano. Silicon dioxide, silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles – properties, applications [Online]. 2013. Available from: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3398>
- [16] Siamchemi. ซิลิกา (silica/SiO<sub>2</sub>) และประโยชน์ซิลิกา [Online]. 2018. Available from: <http://www.siamchemi.com/%E0%B8%8B%E0%B8%B4%E0%B8%A5%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%B2/>
- [17] Bagchi, B. The hydrophilic effect. in Bagchi, B. (ed.) Water in biological and chemical processes: from structure and dynamics to function, pp. 201-214. United Kingdom: Cambridge University Press, 2013.
- [18] Shimadzu. Silica gel packing material: basic terminology [Online]. 2018. Available from: [https://www.shimadzu.com/an/hplc/support/lib/lctalk/silica\\_gel.html](https://www.shimadzu.com/an/hplc/support/lib/lctalk/silica_gel.html)

- [19] Tiwen, X., Zhixin, J., Yuanfang, L., Demin, J., and Zheng, P. Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites. Applied Surface Science 328 (2015): 306-313.
- [20] Li-zhu, L., Hong-jie, M., Xing-song, Z., Yu-jiang, F., and Zhen-hao, J. Preparation and properties of polylactide/nano-silicain situcomposites. Pigment & Resin Technology 39(1) (2010): 27-31.
- [21] Methakarn, J., Zheng, P., Natinee, L., and Charoen, N. Nanosilica-reinforced epoxidized natural rubber nanocomposites: effect of epoxidation level on morphological and mechanical properties. Polymer Composites 38(6) (2017): 1151-1157.
- [22] Lan-Yue, C., Rong-Chang, Z., Xiao-Xiao, Z., Ting-Ting, P., Shuo-Qi, L., and Fen, Z. Corrosion resistance of biodegradable polymeric layer-by-layer coatings on magnesium alloy AZ31. Frontiers of Materials Science 10(2) (2016): 134-146.
- [23] Chanin, N., Sunun, L., Terdthai, V., Adul, N.W, Garry, L.R. and Wanvimon, A. Effect of blend ratio on cure characteristics, mechanical properties, and aging resistance of silica-filled ENR/SBR blends. International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies 5 (2013): 11-23.
- [24] Abozar, A., M., J., Azman, H., and Harintharavimal, B. Epoxidized natural rubber toughened polylactic acid/talc composites: mechanical, thermal, and morphological properties. Journal of Composite Materials 48(7) (2013): 769-781.
- [25] Wahit, M.U., Hassan, A., Ibrahim, A.N., Zawawi, N.A., and Kunasegeran, K. Mechanical, thermal and chemical resistance of epoxidized natural rubber toughened polylactic acid blends. Sain Malasiana 44(11) (2015): 1615-1623.
- [26] Monika, Š., Simha, M.G., and Karla, B. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review. Science of Advanced Materials 3(1) (2011): 1-25.
- [27] Thongpin, C., Kuttanate, N., Kampaung, K., and Suwanwanit, N. Study of dynamic vulcanized PLA/ENR TPV filled with various organic modified MMT (OMMT). Journal of Metals, Materials and Minerals 22(2) (2012): 105-117.

- [28] บัญชา สุขสุทธิ. ผลของสารก่อผลึกต่อสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดเสริมความเหนียวด้วยยางธรรมชาติ. ปรินญามหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, 2009.
- [29] Francesca, S., Maria-Beatrice, C., and Simona, B. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. Polymer Degradation and Stability 94(1) (2009): 74-82.







ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

**ภาคผนวก ก**  
**การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์**

**ตารางที่ ก-1** สูตรการเตรียม ENR

สารเคมี	อัตราส่วน		ปริมาณ (กรัม)
น้ำยางชั้น 60% DRC	1.00	โมลไอโซพรีน	200
Terric 16A เข้มข้นร้อยละ 10	3	phr	36
กรดฟอร์มิก เข้มข้นร้อยละ 98	0.50	โมลไอโซพรีน	41.3
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เข้มข้นร้อยละ 35	0.75	โมลไอโซพรีน	128.2

**1. วิธีการคำนวณการเจือจางน้ำยางธรรมชาติและปริมาณการเติม terric 16A**

การเตรียม ENR จากน้ำยางธรรมชาติชั้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 60 (60% DRC) ต้องเจือจางน้ำยางชั้นเป็น 20% DRC ด้วยการเติมน้ำกลั่นก่อนการเกิดปฏิกิริยา การคำนวณแสดงดังนี้

- น้ำยางชั้น 60% DRC ปริมาณ 200 กรัม มีเนื้อยางแห้ง 120 กรัม  
เจือจางน้ำยางชั้นเป็น 20% DRC ที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 120 กรัม ในสารละลายเลเท็กซ์  
คิดเป็น  $120 \text{ กรัม ยาง} / (20\%) = 600 \text{ กรัม}$   
ดังนั้น เติมน้ำปริมาณ  $600 - 200 = 400 \text{ กรัม}$
- การเติม terric 16A เข้มข้นร้อยละ 10 ปริมาณ 3 phr  
คิดเป็น  $120 \text{ กรัม ยาง} \times (3 \text{ กรัม terric 16A} / 100 \text{ กรัม ยาง}) / (10\%) = 36 \text{ กรัม}$   
ดังนั้น เติม terric 16A เข้มข้นร้อยละ 10 = 36 กรัม

**2. วิธีการคำนวณปริมาณการเติมกรดฟอร์มิกที่ใช้เตรียม ENR-30 ในงานวิจัย**

อัตราส่วนโมลระหว่างหน่วยไอโซพรีนของยางธรรมชาติ ( $C_3H_8$ ) : กรดฟอร์มิก ( $CH_2O_2$ ) เท่ากับ 1.00 : 0.50 โดยโมล การคำนวณแสดงดังนี้

- หน่วยไอโซพรีน ( $C_3H_8$ ) มีน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 68 กรัม/โมล  
ดังนั้น โมลหน่วยไอโซพรีน =  $120 \text{ กรัม} / (68 \text{ กรัม/โมล}) = 1.76 \text{ โมลหน่วยไอโซพรีน}$

กรดฟอร์มิก ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) มีน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 46 กรัม/โมล

ปริมาณการเติมกรดฟอร์มิก =  $1.76 \times (0.5/1.00) \times 46$  กรัม = 40.48 กรัม กรดฟอร์มิก

ดังนั้น เติมกรดฟอร์มิก เข้มข้นร้อยละ 98 =  $40.48 / (98\%) = 41.3$  กรัม

### 3. วิธีการคำนวณปริมาณการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการเตรียม ENR ในงานวิจัย

อัตราส่วนโมลระหว่างหน่วยไอโซพรีนของยางธรรมชาติ ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) เท่ากับ 1.00 : 0.75 โดยโมล การคำนวณแสดงดังนี้

➤ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) มีน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 34 กรัม/โมล

ปริมาณการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ =  $1.76 \times (0.75/1.00) \times 34$  กรัม = 44.88 กรัม

ดังนั้น เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เข้มข้นร้อยละ 35 =  $44.88 / (35\%) = 128.2$  กรัม



**ภาคผนวก ข**  
**สมบัติเชิงกล**

**ตารางที่ ข-1** สมบัติเชิงกลของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

PLA/ENR	impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	elongation at break (%)
100/0	2.855	68.87	3058.76	3.00
	2.858	68.20	3103.71	2.86
	2.755	65.80	3038.61	2.81
	2.742	65.38	3125.67	2.71
	2.709	66.68	3127.32	2.73
ค่าเฉลี่ย	2.784	66.82	3090.81	2.86
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.068	1.41	40.21	0.14
90/10	15.136	45.59	2515.20	4.81
	10.321	46.79	2457.85	4.71
	11.233	46.53	2472.38	4.55
	14.277	46.52	2551.12	3.00
	14.135	46.26	2545.29	2.98
ค่าเฉลี่ย	13.474	46.35	2520.39	4.27
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	2.189	0.97	47.80	0.85

ตารางที่ ข-2 สมบัติเชิงกลของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR (ต่อ)

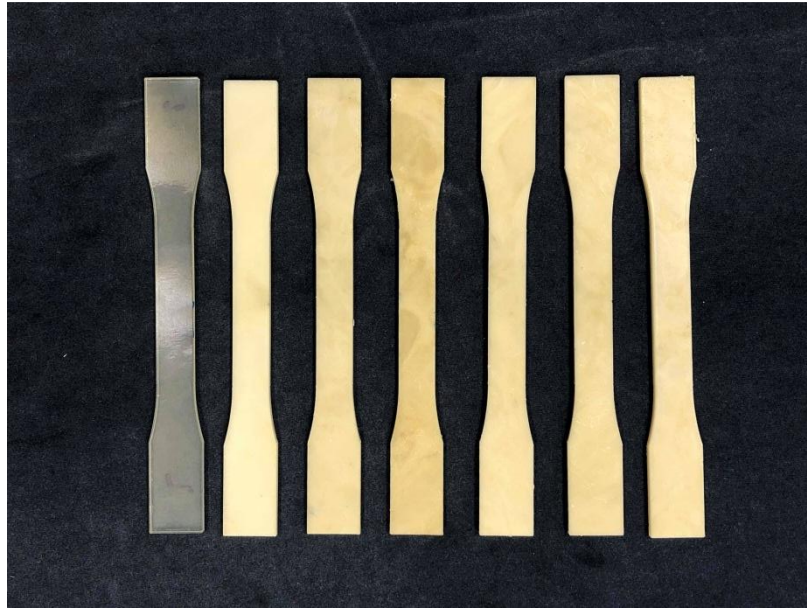
PLA/ENR	impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	elongation at break (%)
80/20	9.895	32.05	2037.92	7.30
	10.852	31.19	2043.31	7.03
	20.547	30.51	2032.30	8.94
	24.281	31.55	2048.37	5.19
	-	31.89	2048.59	-
ค่าเฉลี่ย	16.394	31.40	2037.41	7.76
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	6.932	0.87	13.09	1.03
70/30	5.693	18.05	1431.40	1.83
	5.121	18.09	1446.74	1.82
	4.733	18.87	1473.09	1.76
	4.682	15.64	1477.96	2.19
	4.979	18.06	1431.91	1.58
ค่าเฉลี่ย	4.849	17.88	1447.80	1.84
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.656	1.34	22.63	0.22

ตารางที่ ข-3 สมบัติเชิงกลของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต

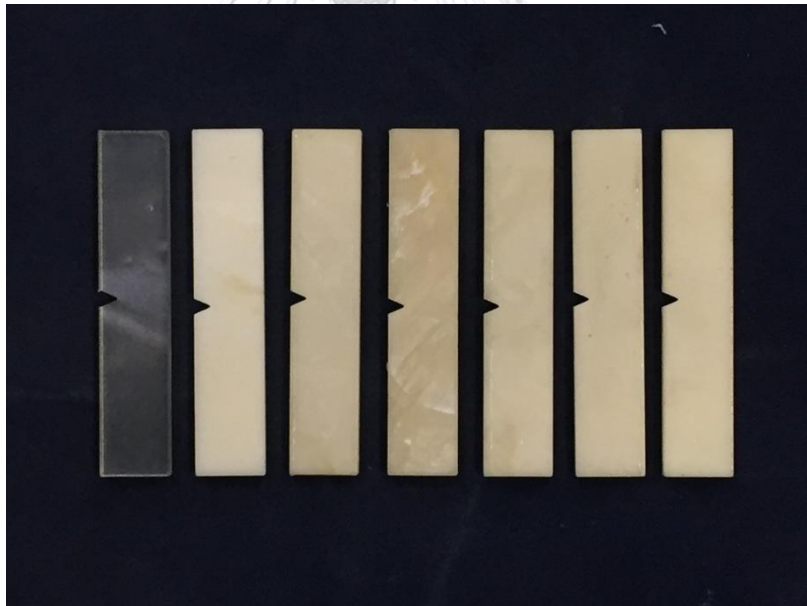
PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub>	impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	elongation at break (%)
80/20/1	22.622	30.76	1902.11	3.10
	14.531	30.84	1960.83	5.03
	17.192	29.75	1911.74	5.82
	16.113	29.99	1973.43	2.71
	17.921	29.52	1946.24	-
ค่าเฉลี่ย	17.676	30.34	1948.06	4.56
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	3.045	0.55	26.64	1.40
80/20/2	36.671	30.80	1925.83	4.02
	24.799	30.58	1962.51	3.62
	32.435	30.35	1968.34	4.22
	27.360	30.23	1925.83	3.25
	37.557	30.20	1932.99	2.63
ค่าเฉลี่ย	30.100	30.67	1951.64	4.38
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	2.737	0.26	20.60	0.42

ตารางที่ ข-4 สมบัติเชิงกลของ PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> คอมพอสิต (ต่อ)

PLA/ENR/nSiO <sub>2</sub>	impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	elongation at break (%)
80/20/3	16.683	28.59	1866.86	4.02
	13.068	29.42	1875.33	5.07
	18.681	28.86	1873.76	4.57
	-	28.90	1878.85	-
	-	28.67	1946.35	-
ค่าเฉลี่ย	19.949	28.83	1899.36	4.00
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	4.931	0.12	33.16	1.08
80/20/2 latex mixing	26.263	31.31	1910.81	5.34
	18.729	30.00	1945.45	2.90
	21.997	30.48	1974.56	2.76
	26.263	28.93	2073.68	3.21
	21.606	30.29	2017.30	-
ค่าเฉลี่ย	22.276	29.94	1992.10	3.55
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	3.775	1.01	53.82	1.21



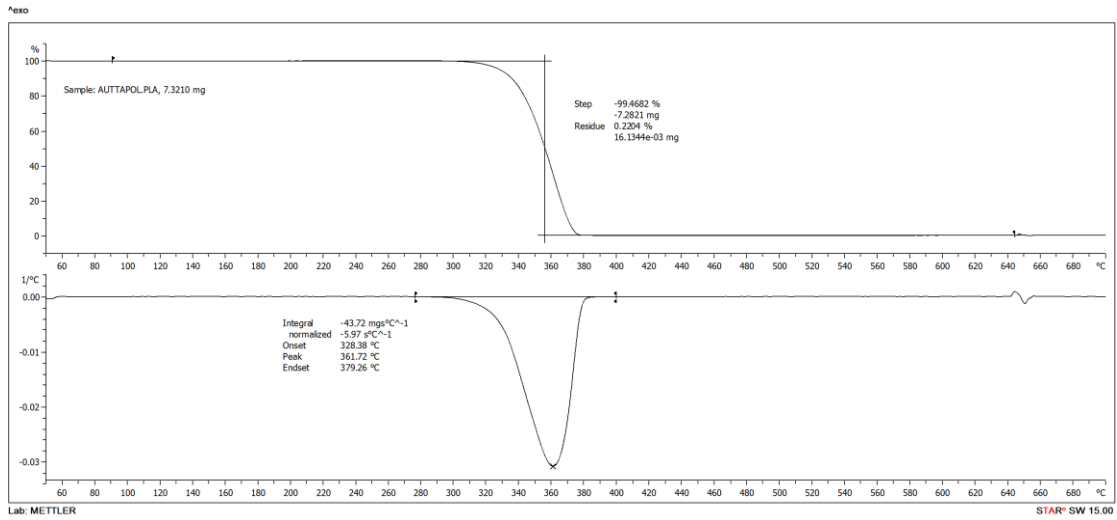
รูปที่ ข-1 ชิ้นงานก่อนทดสอบความทนแรงดึง



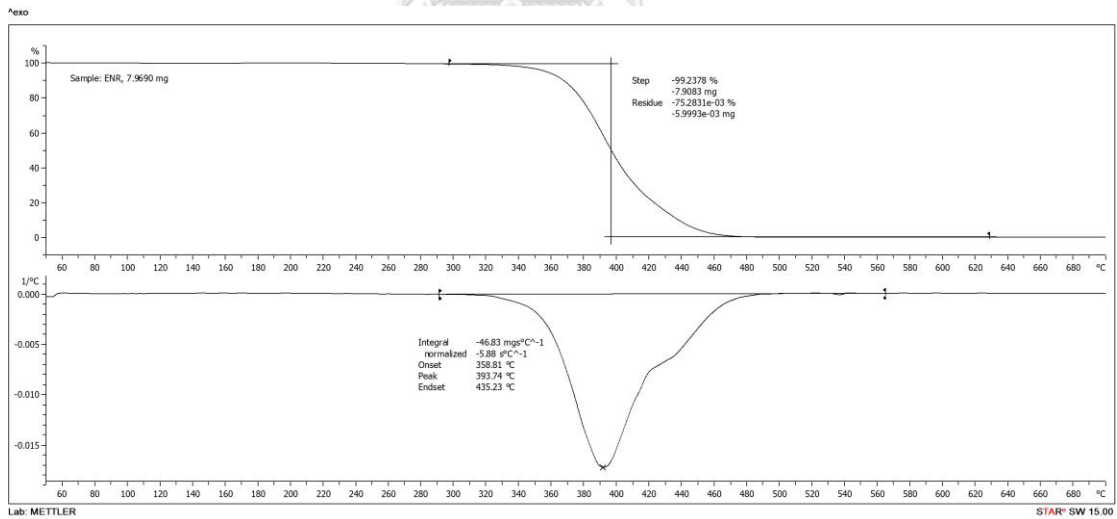
รูปที่ ข-2 ชิ้นงานก่อนทดสอบความทนแรงกระแทก



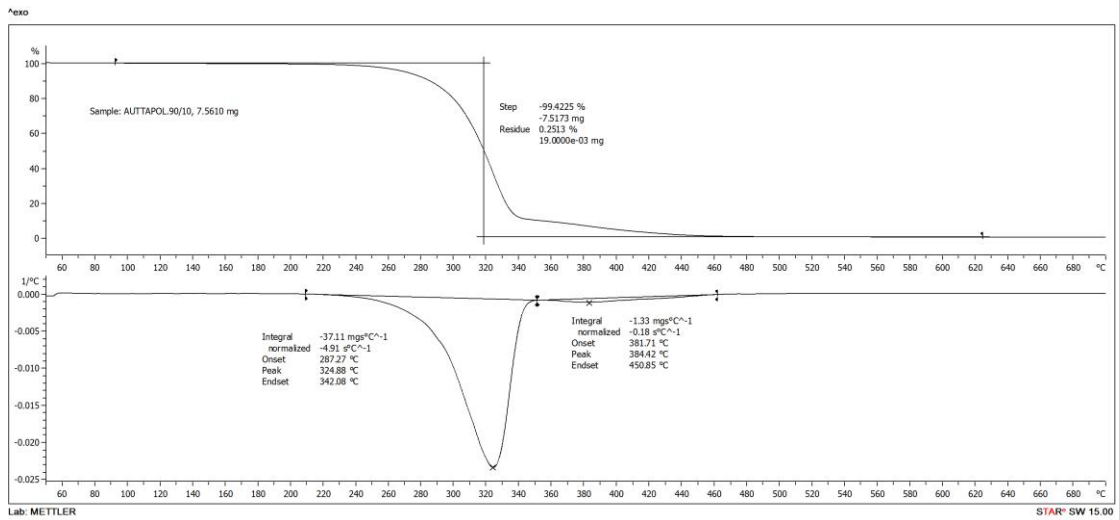
ภาคผนวก ค  
เทอร์โมแกรมจากเทคนิค TGA



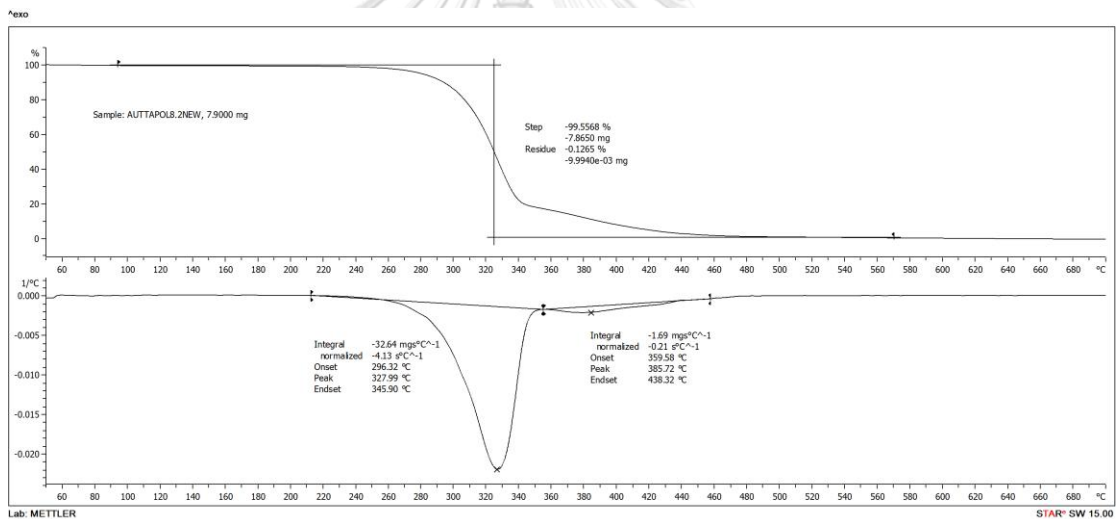
รูปที่ ค-1 TGA เทอร์โมแกรมของ PLA



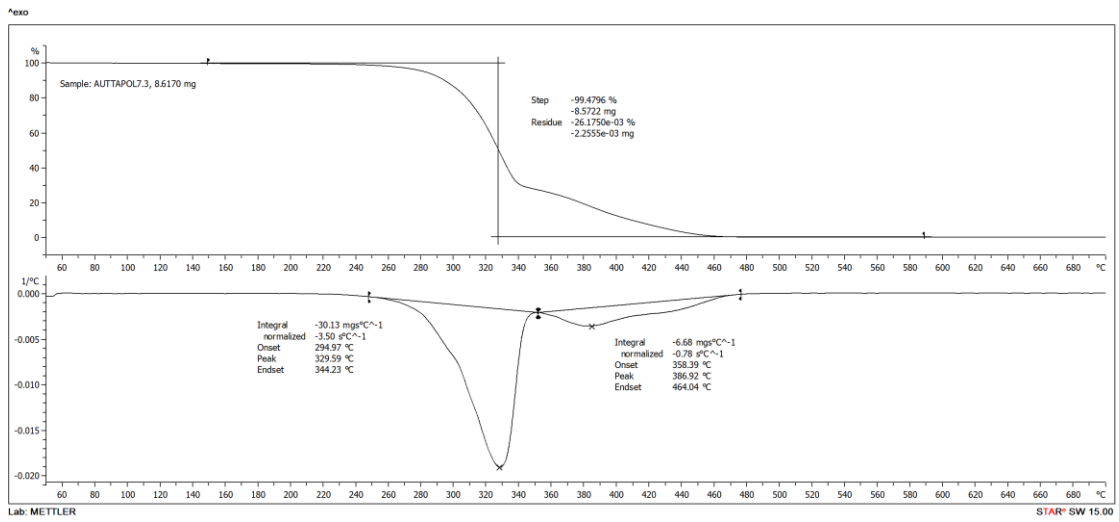
รูปที่ ค-2 TGA เทอร์โมแกรมของ ENR



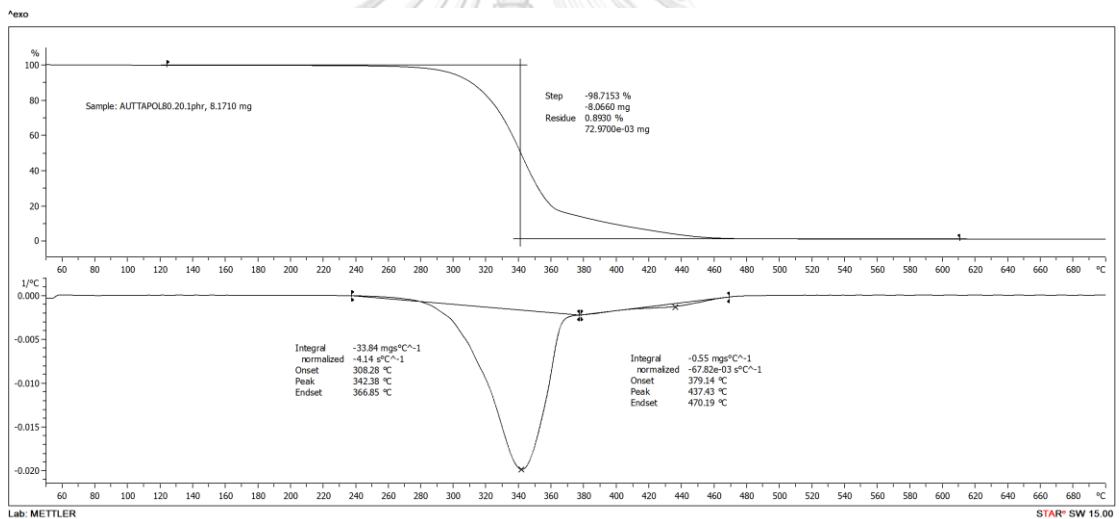
รูปที่ ค-3 TGA เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/ENR



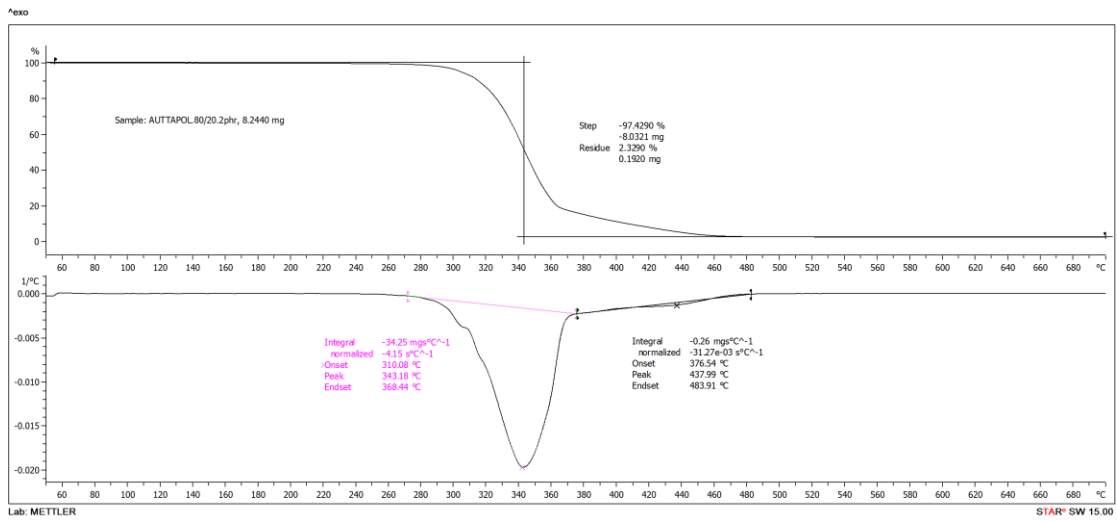
รูปที่ ค-4 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/ENR



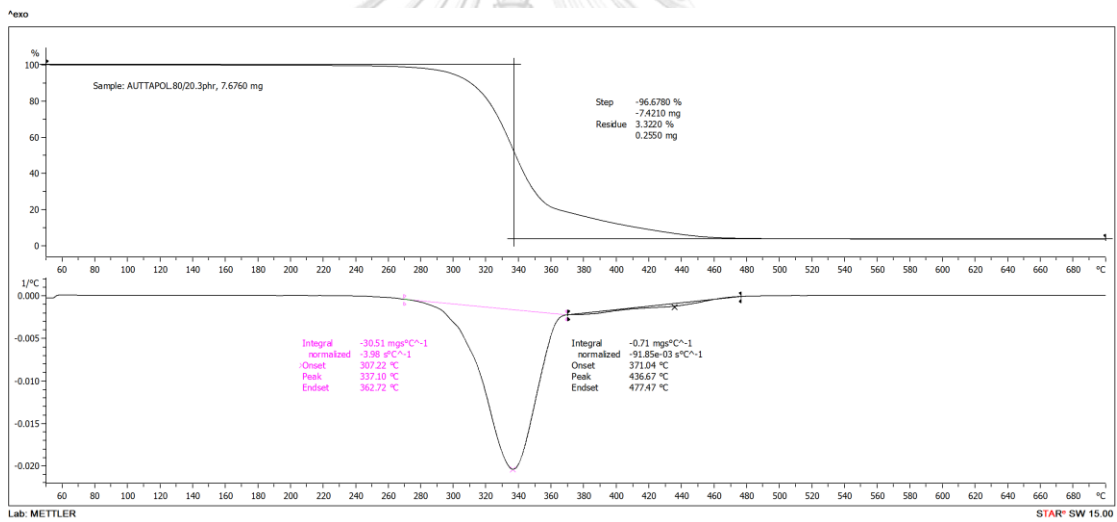
รูปที่ ค-5 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/ENR



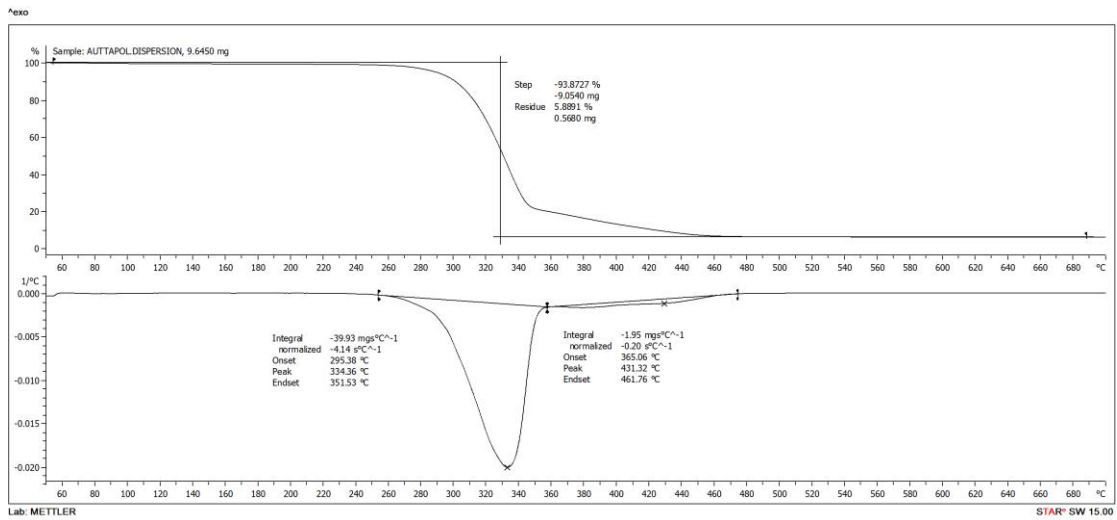
รูปที่ ค-6 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20/1 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub>



รูปที่ ค-7 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub>



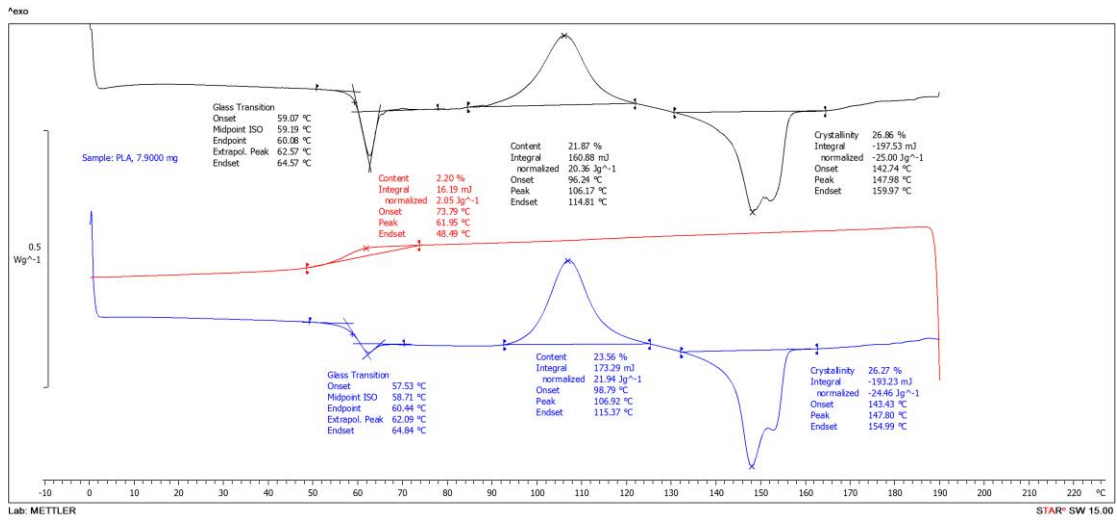
รูปที่ ค-8 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20/3 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub>



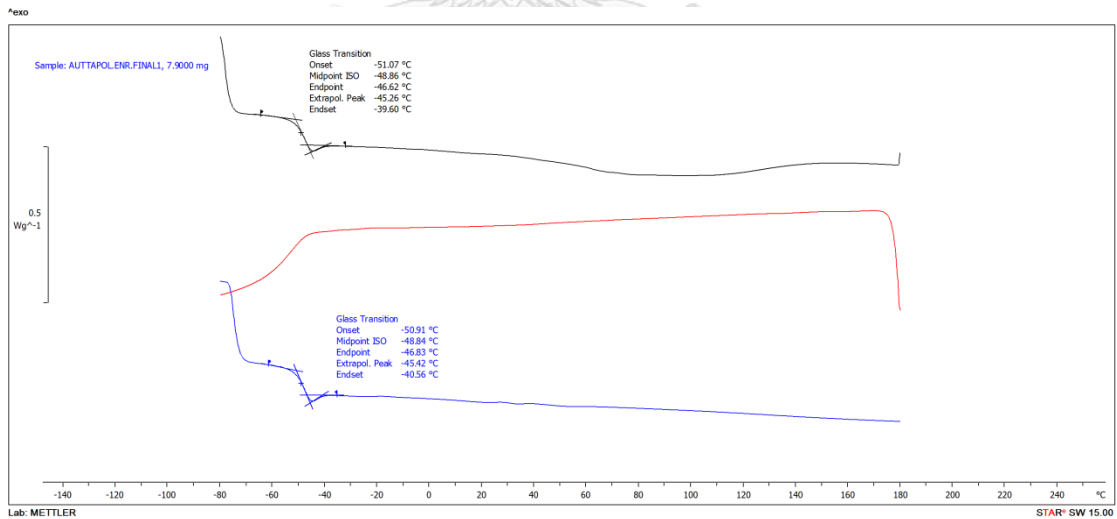
รูปที่ ค-9 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing



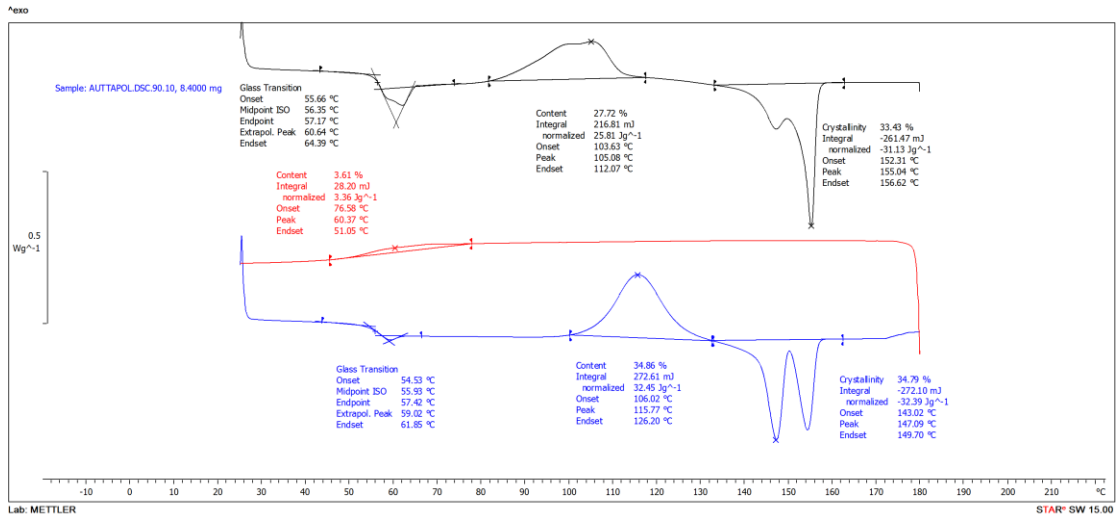
## ภาคผนวก ง เทอร์โมแกรมจากเทคนิค DSC



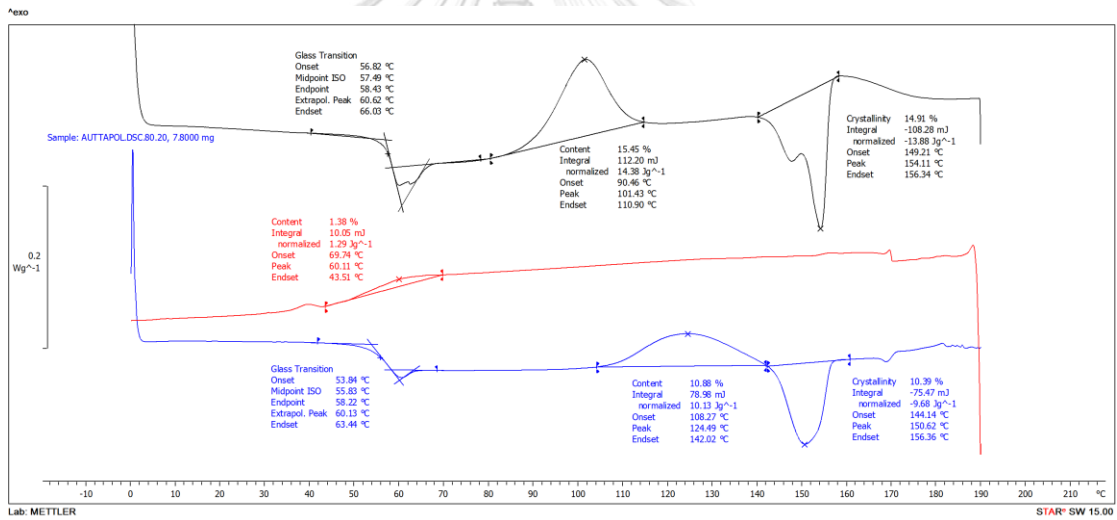
รูปที่ ง-1 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA



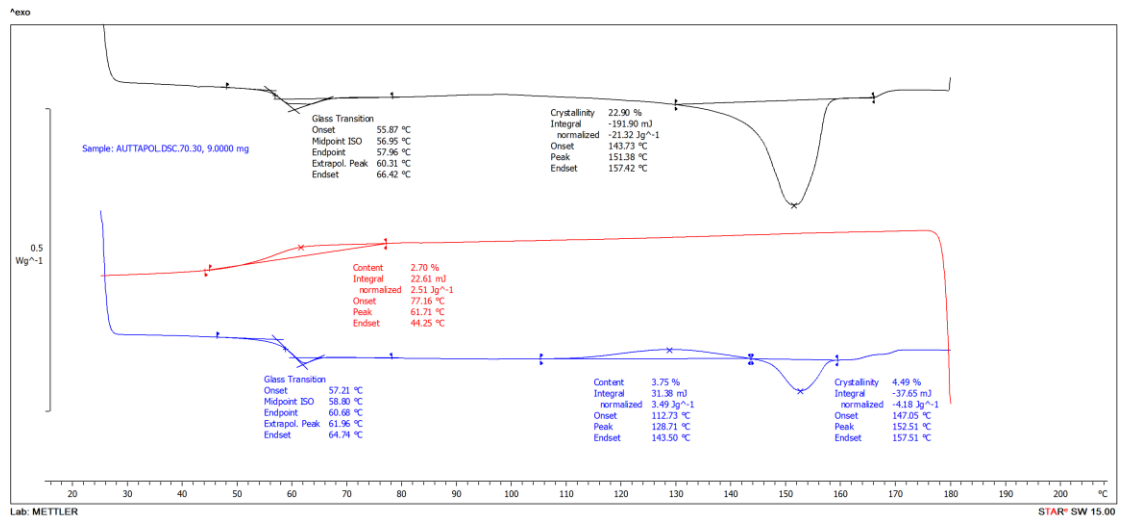
รูปที่ ง-2 DSC เทอร์โมแกรมของ ENR



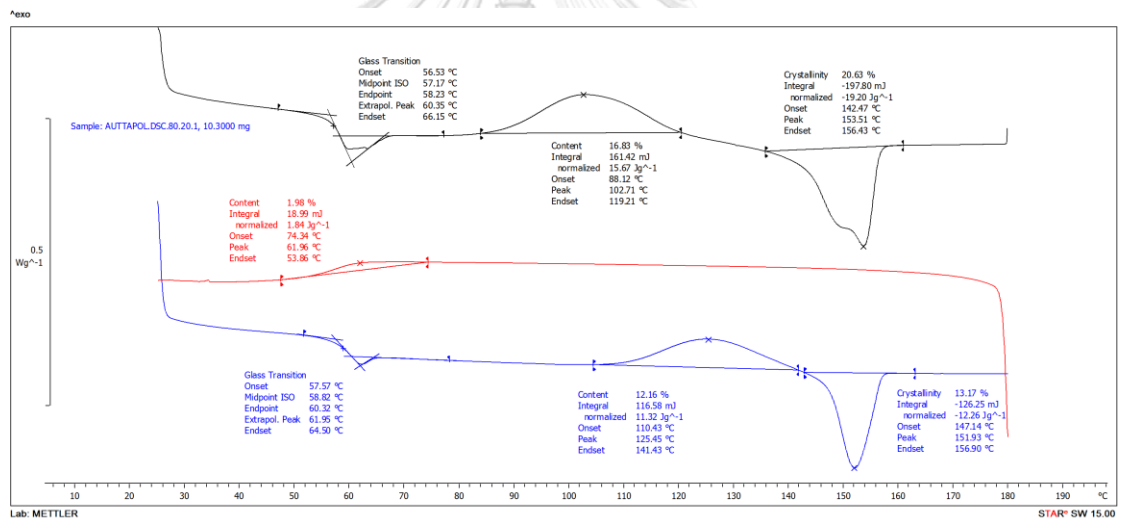
รูปที่ ง-3 DSC เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/ENR



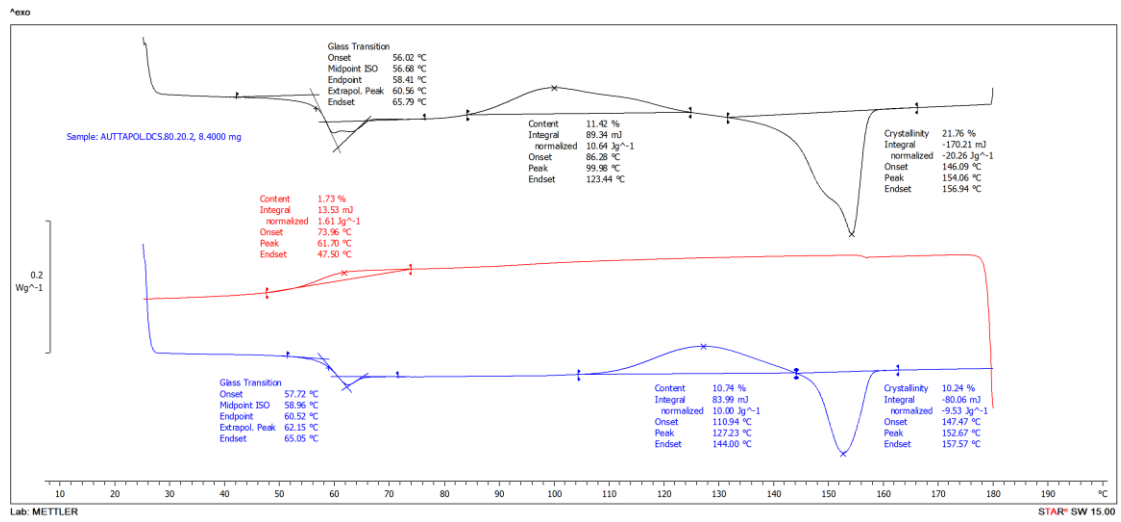
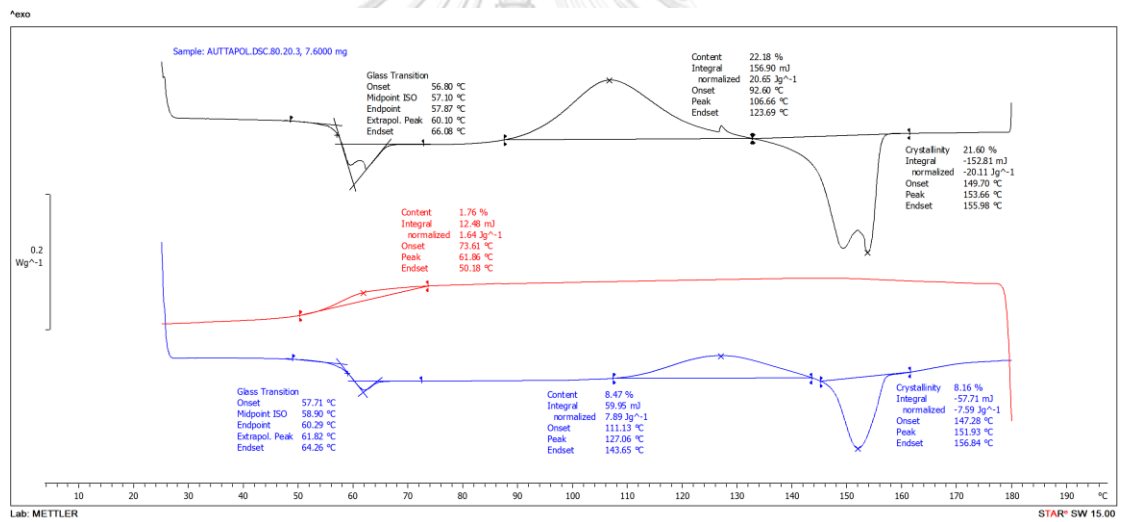
รูปที่ ง-4 DSC เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/ENR

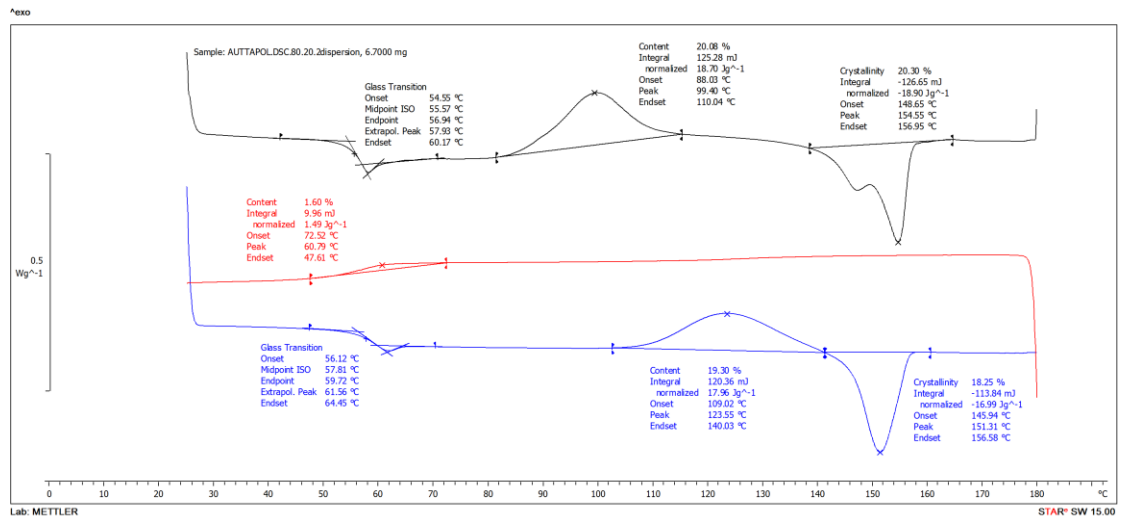


รูปที่ ง-5 DSC เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/ENR

รูปที่ ง-6 DSC เทอร์โมแกรมของ 80/20/1 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub>



รูปที่ ง-7 DSC เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub>รูปที่ ง-8 DSC เทอร์โมแกรมของ 80/20/3 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub>



รูปที่ ง-9 DSC เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 PLA/ENR/nSiO<sub>2</sub> latex mixing



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายอรรถพล มงคลวัย เกิดเมื่อวันที่ 12 กันยายน พ.ศ. 2537 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ในปีการศึกษา 2558 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สหสาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2559

การนำเสนอผลงานจากวิทยานิพนธ์ มีดังนี้

2018 The 3rd International Conference on Applied Engineering, Materials and Mechanics ณ เมืองโอกินาวา ประเทศญี่ปุ่น ในหัวข้อ Preparation and Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Natural Rubber/Nano-Silica Composites



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY