

สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดผสมด้วยยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) BLENDED WITH NATURAL RUBBER-*GRAFT*-
POLY(ACRYLIC ACID)



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

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดผสมด้วยยางธรรมชาติ-

กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

โดย

น.ส.ธมลวรรณ อุดมกิจปัญญา

สาขาวิชา

ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.กาวิ ศรีกุลกิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.กาวิ ศรีกุลกิจ)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทร์ศิริ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์)

ชมลวรรณ อุดมกิจปัญญา : สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดผสมด้วยยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด. (PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) BLENDED WITH NATURAL RUBBER-GRAFT-POLY(ACRYLIC ACID)) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ภาวี ศรีกุลกิจ

วัตถุประสงค์ของงานนี้ คือ การปรับปรุงสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยการเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด โดยยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดถูกเตรียมจากน้ำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน โดยใช้กรดอะคริลิกร้อยละ 50, 70 และ 90 โดยน้ำหนักเนื้อยางแห้ง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์แทรนสฟอร์มสเปกโทรสโกปี พบว่า พอลิอะคริลิกแอซิดถูกกราฟต์อยู่บนสายโซ่ของยางธรรมชาติแล้ว จากนั้นยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดที่เตรียมได้ถูกนำไปผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดที่ปริมาณต่างๆ (ร้อยละ 10, 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก) โดยใช้เครื่องผสมแบบปิด และขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบด้วยเครื่องฉีดแบบ จากการทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่าการเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกลงในพอลิแล็กติกแอซิด ส่งผลต่อค่าความทนแรงกระแทก และการยืดตัว ณ จุดขาด โดยที่เมื่อมีปริมาณยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกเพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาด เพิ่มขึ้น แต่ความทนแรงดึง และยังมีสมบัติการคืนตัวเมื่อเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิก ดังนั้นพอลิเมอร์ผสม 70/30 พอลิแล็กติกแอซิดผสมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิก 70 มีความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาดสูงสุด (11.3 กิโลจูลต่อตารางเมตร และร้อยละ 11.05 ตามลำดับ) จากการทดสอบสมบัติทางความร้อน พบว่าการเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดลงในพอลิแล็กติกแอซิดส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิแล็กติกแอซิดเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณการเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิก ร้อยละ 40 จะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีเสถียรภาพทางความร้อนดีที่สุด ส่วนพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดลงในพอลิแล็กติกแอซิดนั้น พบว่าไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิเปลี่ยนคล้ายแก้ว และอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก แต่ส่งผลให้อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็นเพิ่มขึ้น และส่งผลให้ปริมาณผลึกลดลงเหลือ จากงานวิจัยนี้พบว่าการเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิก เป็นการช่วยปรับปรุงความเหนียว และเสถียรภาพทางความร้อนให้กับพอลิแล็กติกแอซิด

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6072142023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: natural rubber, poly(lactic acid), poly(acrylic acid), polymer blends

Thamolwan Udomkitpanya : PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) BLENDED WITH NATURAL RUBBER-GRAFT-POLY(ACRYLIC ACID). Advisor: Assoc. Prof. KAWEE SRIKULKIT, Ph.D.

The aim of this study was to improve the mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) (PLA) by blending with natural rubber-graft-poly(acrylic acid) (NR-g-PAA). The NR-g-PAA was prepared from natural rubber latex via emulsion polymerization using acrylic acid at 50,70 and 90 wt% of dried rubber content (DRC) at 80 °C for 3h. The result from FT-IR spectra confirmed that poly(acrylic acid) (PAA) grafting onto NR backbone. After that, NR-g-PAA was blended with PLA by using internal mixer. The ratios of PLA/NR-g-PAA was as follows: 90/10, 80/20, 70/30 and 60/40 wt ratio. Injection molding was carried out with an injection machine to obtain a specimen for testing. The results showed that adding NR-g-PAA into PLA caused enhancement in the impact strength and elongation at break. Whereas the increasing amount of NR-g-PLA in PLA blend reduces the tensile strength and Young's modulus. The 70/30 PLA/NR-g-PAA70 showed the highest impact strength and elongation at break (11.3 kJ/m² and 11.05% respectively). Thermal properties showed that adding NR-g-PAA into PLA caused improvement in thermal stability when increasing amount of NR-g-PAA. The 60/40 PLA/NR-g-PAA showed the greatest thermal stability (401 °C). It was found that the addition of NR-g-PLA did not affect glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_m) of polymer blends. Whereas, the increasing amount of NR-g-PAA increased cold crystallization temperature (T_{cc}) of PLA to 113 °C and affect the degree of crystallinity (X_c) of PLA reduced to 16%. From the results, the addition of NR-g-PAA led to an improvement of PLA toughness and thermal stability.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature

Academic Year: 2019 Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน ทั้งคำแนะนำทางวิชาการ ความเอื้อเฟื้อเพื่อดำเนินเครื่องมือ วัสดุดิบและสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือและแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่างๆ เป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

รองศาสตราจารย์ ดร.กาวี ศรีกุลกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสผู้วิจัยในการทำวิจัยครั้งนี้ รวมทั้งให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และสนับสนุนในการทำจัดหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย ตลอดจนการช่วยเหลือเอาใจใส่ดูแล และจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์เป็นอย่างดีมาโดยตลอด

รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ ที่สละเวลามาเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทศิริ ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช และรองศาสตราจารย์เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร ที่สละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ทำวิจัย

รุ่นพี่ เพื่อน บุคลากร ในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่คอยให้คำปรึกษาและช่วยเหลือเอื้อเฟื้อตลอดการเรียนและการทำวิทยานิพนธ์เป็นอย่างดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุน และคอยให้กำลังใจในการทำวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสรสรสร้างวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

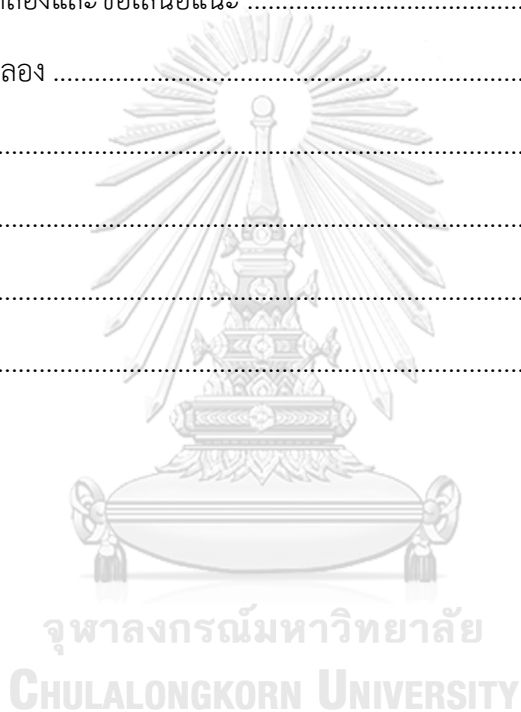
ธมลวรรณ อุดมกิจปัญญา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 พลาสติกชีวภาพ (Bioplastic).....	3
2.2 พอลิแล็กติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA).....	3
2.2.1 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด.....	4
2.2.2 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด	5
2.3 พอลิเมอร์ผสม (polymer blend).....	5
2.4 ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR).....	6
2.4.1 สมบัติของยางธรรมชาติ	6
2.5 การดัดแปรยางธรรมชาติ.....	7
2.5.1 การดัดแปรยางธรรมชาติโดยไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่	7
2.5.2 การเพิ่มหมู่อะตอมผ่านปฏิกิริยาการเพิ่มหรือการแทนที่บริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลยาง .	8

2.5.3. การกราฟต์หมู่ฟังก์ชัน/พอลิเมอร์ บนสายโซ่โมเลกุลยาง	9
2.6 กรดอะคริลิก (acrylic acid)	9
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
บทที่ 3 การทดลอง	11
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	11
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	11
3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด	
11	
3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน.....	11
3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ	12
3.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	12
3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด.....	12
3.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม	13
3.3.3 การเตรียมชิ้นงาน	14
3.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์	15
3.3.5 การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	16
3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน.....	17
3.3.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา.....	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	20
4.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด.....	20
4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR.....	20
4.1.2 การหาปริมาณการกราฟต์ของ NR-g-PAA	21
4.1.3 การหาปริมาณเจลของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด	22
4.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	25

4.2.1 ความทนแรงกระแทก.....	26
4.2.2 สมบัติความทนแรงดึง.....	27
4.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน.....	29
4.3.1 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA	29
4.3.2 การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC.....	32
4.4 สันฐานวิทยา	35
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	38
5.1 สรุปผลการทดลอง	38
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	39
บรรณานุกรม.....	40
ภาคผนวก.....	43
ประวัติผู้เขียน	69



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3-1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด	13
ตารางที่ 3-2 แสดงสัดส่วนองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม	14
ตารางที่ 4-1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่วิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR.....	21
ตารางที่ 4-2 ตำแหน่งเลขคลื่น พื้นที่ใต้กราฟ และอัตราส่วนการดูดกลืนของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด	21
ตารางที่ 4-3 น้ำหนักก่อน และหลังแช่โกลูอิน และปริมาณเจล ของ NR-g-PAA.....	22
ตารางที่ 4-4 สมบัติเชิงกลของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA	25
ตารางที่ 4-5 อุณหภูมิการสลายตัวของ PLA, NR, NR-g-PAA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA.	29
ตารางที่ 4-6 สมบัติทางความร้อนของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA	33

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2-1 โครงสร้างเคมีแบบ ดี-แล็กติกแอซิด และแอล-แล็กติกแอซิด	4
รูปที่ 2-2 ปฏิบัติการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด	4
รูปที่ 2-3 โครงสร้างเคมีของยางธรรมชาติ	6
รูปที่ 2-4 โครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นวงแหวน	7
รูปที่ 2-5 การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน	8
รูปที่ 2-6 การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน	8
รูปที่ 2-7 การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาคลอรีเนชัน	9
รูปที่ 2-8 โครงสร้างเคมีของกรดอะคริลิก	9
รูปที่ 3-1 การเตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด.....	13
รูปที่ 3-2 เครื่องผสมแบบปิด.....	14
รูปที่ 3-3 เครื่องฉีดแบบ	15
รูปที่ 3-4 เครื่องฟูเรียร์แทรนสฟอร์มมอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	15
รูปที่ 3-5 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล	16
รูปที่ 3-6 เครื่องทดสอบความทนกระแทก.....	17
รูปที่ 3-7 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน	18
รูปที่ 3-8 เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์.....	19
รูปที่ 3-9 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด	19
รูปที่ 4-1 FT-IR สเปกตรัมของ NR และ NR-g-PAA.....	20
รูปที่ 4-2 ปริมาณการกราฟต์พอลิอะคริลิกแอซิด จากการทดสอบ FT-IR ของ NR-g-PAA.....	22
รูปที่ 4-3 ปริมาณเจลของ NR-g-PAA	23
รูปที่ 4-4 ปฏิบัติการสังเคราะห์ NR-g-PAA	24
รูปที่ 4-5 สมบัติความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม	26

รูปที่ 4-6 ค่าความทนแรงดึงยืด (tensile strength) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA 27

รูปที่ 4-7 ยังส์มอดุลัส (Young’s modulus) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA..... 27

รูปที่ 4-8 การยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA..... 28

รูปที่ 4-9 กราฟ TGA ของ NR และ NR-g-PAA..... 30

รูปที่ 4-10 กราฟ DTG ของ NR และ NR-g-PAA 30

รูปที่ 4-11 กราฟ TGA ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50..... 31

รูปที่ 4-12 กราฟ DTG ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50..... 31

รูปที่ 4-13 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50 34

รูปที่ 4-14 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการเย็นตัวของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50 34

รูปที่ 4-15 สัณฐานวิทยาของ PLA..... 35

รูปที่ 4-16 สัณฐานวิทยาของขั้นตอนทดสอบพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA 36

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ปัจจุบันพลาสติกชีวภาพ (bioplastics) หรือพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics) ได้ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากพลาสติกทั่วไปย่อยสลายได้ยากในธรรมชาติ ทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid)) เป็นพลาสติกชีวภาพที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจาก มีสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับพลาสติกฐานปิโตรเลียม (petroleum based plastics) นอกจากนี้ ยังเป็นพลาสติกที่ผลิตจากวัสดุชีวมวล (biomass) ที่สามารถย่อยสลายได้ในภาวะที่เหมาะสม ถึงแม้จะมีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่พอลิแล็กติกแอซิดยังมีข้อจำกัดในการใช้งาน คือ มีความเปราะ ดังนั้น การผสมพอลิแล็กติกแอซิดกับวัสดุที่มีความเหนียวจะช่วยปรับปรุงความเปราะของพลาสติกได้ ยางธรรมชาติ (natural rubber) เป็นวัสดุจากธรรมชาติที่หาได้ง่ายและราคาถูก รวมทั้งมีความยืดหยุ่นสูง มีสมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลเชิงพลวัตที่ดี ด้วยสมบัติที่ดีดังกล่าวทำให้ยางธรรมชาติได้ถูกนำมาใช้ปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ งานวิจัยนี้จึงมีแนวความคิดที่จะนำยางธรรมชาติมาผสมกับพอลิแล็กติกแอซิด อย่างไรก็ตาม พอลิแล็กติกแอซิดไม่สามารถผสมเข้ากันได้กับยางธรรมชาติเนื่องจากมีสภาพขั้วที่แตกต่างกัน ดังนั้น จึงได้นำยางธรรมชาติมาดัดแปรโครงสร้างโดยการกราฟต์ด้วยกรดอะคริลิก (acrylic acid) แล้วนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ไปผสมกับพอลิแล็กติกแอซิดด้วยเครื่องผสมระบบปิด (internal mixer) และขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบด้วยกระบวนการฉีดแบบ (injection molding) โดยจะทำการทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์

1. ส่งเคราะห์ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดภายใต้ภาวะที่เป็นเลเท็กซ์
2. ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของพอลิเล็กทิกแอซิด/ยาง

ธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้พอลิเมอร์ผสมของพอลิเล็กทิกแอซิด/ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดที่มีความเหนียวเพิ่มขึ้น



บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 พลาสติกชีวภาพ (Bioplastic)

พลาสติกชีวภาพ หมายถึงพลาสติกที่ผลิตจากวัสดุจากธรรมชาติ (bio-base) และ/หรือวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) ในปัจจุบันได้มีการแบ่งชนิดของพลาสติกชีวภาพได้ 3 กลุ่ม ดังนี้ [1]

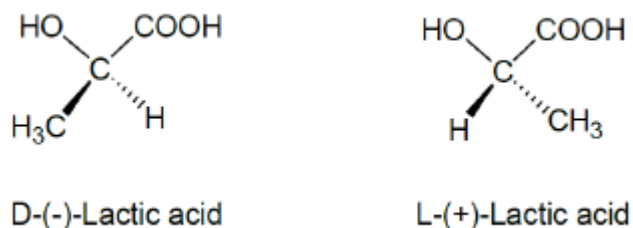
1. พลาสติกชีวภาพจากทรัพยากรทดแทน (renewable-resource-based bioplastics) เป็นพลาสติกที่สังเคราะห์ได้จากพืชและสัตว์ หรือทรัพยากรทดแทนต่างๆ เช่น แป้ง (starch) เซลลูโลส (cellulose) โปรตีน (proteins) ไคโตซาน (chitosan) ลิกนิน (lignin) พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เป็นต้น

2. พลาสติกชีวภาพจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม (petroleum-based bioplastics) เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เช่น พอล리카โพลแลคโตน (polycaprolactone, PCL) พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท (polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT) เป็นต้น

3. พลาสติกชีวภาพจากแหล่งผสม (bioplastics from mixed sources) เป็นพลาสติกที่สังเคราะห์ได้จากทรัพยากรทดแทน และผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เช่น พอลิไตรเมทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(trimethylene terephthalate), PTT) เป็นต้น

2.2 พอลิแล็กติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA)

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยสังเคราะห์ได้จากวัสดุธรรมชาติ เช่น ข้าวโพดและมันสำปะหลัง ทำให้ได้เป็นกรดแล็กติก (lactic acid) ซึ่งมีมอนอเมอร์ 2 แบบ คือ ดี-แล็กติกแอซิด (D-lactic acid) และ แอล-แล็กติกแอซิด (L-lactic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2-2 เมื่อนำไปผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่อไปจะได้เป็นพอลิแล็กติกแอซิด โดยสัดส่วนมอนอเมอร์ของแล็กติกแอซิดจะส่งผลต่อสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด [2-4]

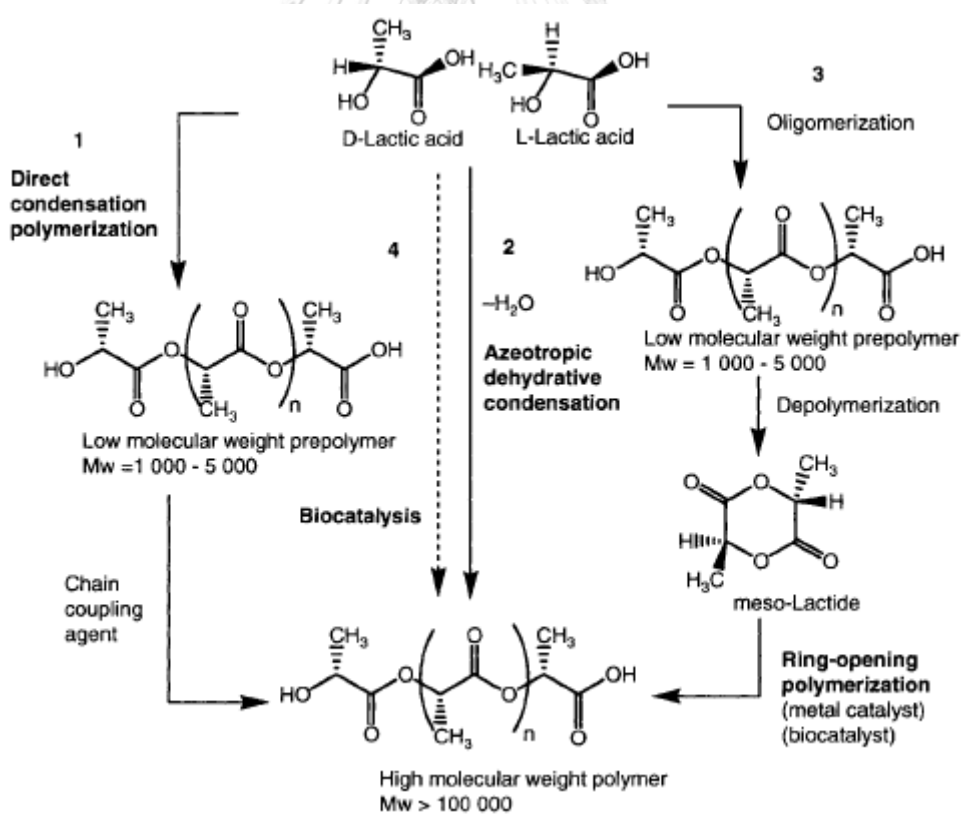


รูปที่ 2-1 โครงสร้างเคมีแบบ ดี-แล็กติกแอซิด และแอล-แล็กติกแอซิด [2-4]

2.2.1 การสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด

การเตรียมพอลิแล็กติกแอซิดสามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ 3 วิธี ดังนี้ [5]

1. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยตรง (direct condensation polymerization)
2. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอะซีโอโทรปิก (azeotropic polymerization)
3. ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization)



รูปที่ 2-2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิด [2-4]

2.2.2 สมบัติของพอลิแล็กติกแอซิด

ความเป็นผลึกของพอลิแล็กติกแอซิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนโครงสร้างของมอนอเมอร์ หากมีสัดส่วนของแอล-แล็กติกแอซิดมากกว่าร้อยละ 90 พอลิเมอร์จะมีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semicrystalline polymer) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนของดี-แล็กติกแอซิดเพิ่มขึ้นจะมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์ที่มีรูปร่างไม่แน่นอน (amorphous polymer) มากขึ้น ทำให้กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดมีการปรับสัดส่วนของมอนอเมอร์เพื่อให้ใช้งานได้กว้างขวางและเหมาะสมกับการใช้งาน

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเทอร์ มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) อยู่ในช่วง 50 - 65 องศาเซลเซียส และมีค่าอุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature, T_m) อยู่ในช่วง 170 - 230 องศาเซลเซียส สมบัติเด่นของพอลิแล็กติกแอซิด คือ สมบัติเชิงกลดี มีมอดูลัสและความแข็งแรงสูง โปร่งใส ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานได้ง่าย แต่พอลิแล็กติกแอซิดมีข้อจำกัด คือ มีลักษณะแข็งและค่อนข้างเปราะ ทำให้มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานบางอย่าง การปรับปรุงความเปราะนี้มีหลากหลายวิธีแต่วิธีที่ได้รับความนิยม คือ การผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความเหนียวและการยึดตัวที่ดีกว่า เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและต้นทุนต่ำ

2.3 พอลิเมอร์ผสม (polymer blend)

พอลิเมอร์ผสม หรืออัลลอยด์ (alloys) คือ การนำพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดเป็นต้นไปมาผสมกันเพื่อปรับปรุงสมบัติ โดยการนำสมบัติเด่นของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมาผสมกันให้เหมาะสมกับการใช้งานมากขึ้น โดยไม่ต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ พอลิเมอร์เบลนด์แบ่งออกได้เป็น 3 ลักษณะ [6, 7]

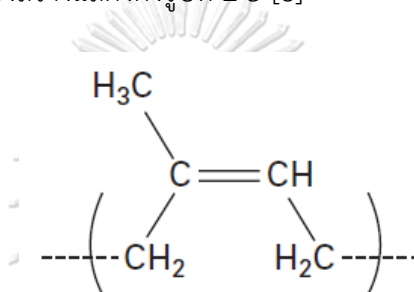
1. พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ (miscible polymer blend) เป็นพอลิเมอร์ผสมจากพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกัน ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่ผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งพอลิเมอร์ผสมนี้จะแสดงค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) เพียงค่าเดียว และสมบัติขึ้นกับอัตราส่วนของการผสม

2. พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันได้บางส่วน (partly compatible polymer blend) เป็นพอลิเมอร์ผสมจากพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างทางเคมีแตกต่างกัน ทำให้เกิดการแยกเฟส ซึ่งจะมีพอลิเมอร์ที่ใช้ในปริมาณมากกว่าเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous matrix phase) และแสดงสมบัติเด่นกว่าพอลิเมอร์ที่มีปริมาณน้อยกว่าเป็นเฟสกระจาย (dispersed phase) สมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของพอลิเมอร์ หากกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอจะส่งผลให้สมบัติพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น

3. พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ (immiscible polymer blend) เป็นพอลิเมอร์ผสมที่พอลิเมอร์นั้นไม่เข้ากันเลย เกิดการแยกเฟสอย่างชัดเจน ทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมนี้แย่ง และพอลิเมอร์ผสมนี้จะไม่แสดงค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเพียงแค่ว่าเดียว แต่จะขึ้นค่าของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่ผสม

2.4 ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR)

ยางธรรมชาติส่วนมากเป็นยางที่ได้จากต้นพืชในสกุล *Hevea brasiliensis* ซึ่งมีต้นกำเนิดมาจากกลุ่มน้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีสูตรทางเคมีคือ C_5H_8 มีชื่อเรียกว่า ไอโซพรีน (isoprene) และมีการจัดเรียงตัวโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นแบบ *cis*-1,4-polyisoprene มีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2-3 [8]



รูปที่ 2-3 โครงสร้างเคมีของยางธรรมชาติ [8]

2.4.1 สมบัติของยางธรรมชาติ

1. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยมด้านความทนต่อแรงดึง แม้จะไม่ได้เติมสารเสริมแรง และมีความยืดหยุ่นสูงมาก จึงเหมาะสำหรับการใช้งาน และผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย ยางรัดของ เป็นต้น

2. ความยืดหยุ่น (elasticity) ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง โดยสามารถกลับคืนสู่รูปร่างที่มีขนาดเท่าเดิม หรือใกล้เคียงได้อย่างรวดเร็วหลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง หรือได้รับแรงกระทำจากภายนอก

3. ยางธรรมชาติมีสมบัติความทนต่อการฉีกขาดสูง ทั้งที่อุณหภูมิต่ำสูง ดังนั้นในกระบวนการผลิตสามารถดึงขึ้นงานออกจากแม่พิมพ์ได้ขณะร้อน เช่น การผลิตกระเป๋าน้ำร้อนแบบยาง ยางที่ใช้ต้องมีความทนต่อการฉีกขาดที่อุณหภูมิสูง

4. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง มีการสะสมความร้อนภายใน (heat build-up) ที่เกิดขณะใช้งานต่ำ และมีสมบัติการเหนียวติดที่ดี จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

5. ยางธรรมชาติจัดเป็นวัสดุไม่มีขี้ผึ้งไม่ละลายในตัวทำละลายมีขี้ผึ้ง แต่สามารถเกิดการบวมตัวหรือละลายได้ในสารละลายอินทรีย์บางชนิด แต่ยางธรรมชาติที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink) แล้วจะไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายได้ แต่อาจจะมีการบวมตัวเล็กน้อย ดังนั้นการตัดแปรรยางธรรมชาติด้วยการเชื่อมขวางช่วยเพิ่มความทนทานต่อสารเคมีให้ยางธรรมชาติ

6. ยางธรรมชาติมีความต้านทานกระแสไฟฟ้าได้ดี มีค่าความต้านทานกระแสไฟฟ้า 10^{15} ohms-cm จึงเหมาะสำหรับผลิตวัสดุฉนวนไฟฟ้า

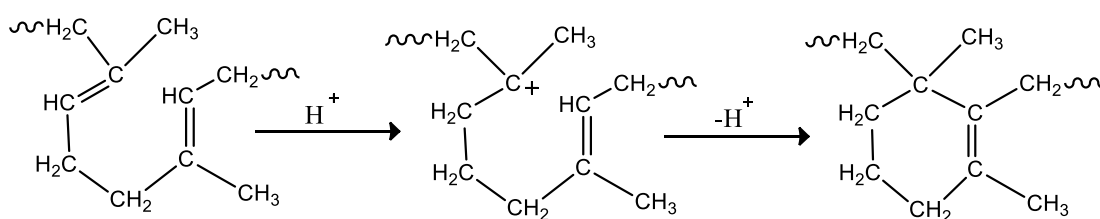
7. ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง ทำให้แปรรูปเป็นชิ้นงานได้ยาก ดังนั้นก่อนนำไปแปรรูปเป็นชิ้นงานต้องทำการบดขย้างเพื่อให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงก่อน ینگที่ได้จะนิ่มและขึ้นรูปได้ง่าย และจากสมบัติความทนต่อการฉีกขาดที่อุณหภูมิต่ำสูงที่ดี ไหลได้ง่าย จึงทำให้สามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการแบบอัดได้

2.5 การตัดแปรรยางธรรมชาติ

การตัดแปรรยางธรรมชาติเพื่อปรับปรุงและเพิ่มสมบัติของยางธรรมชาติ สามารถทำได้ในรูปแบบของน้ำยาง สารละลายยาง และยางแห้ง ประเภทของการตัดแปรรยางธรรมชาติสามารถแบ่งได้ 3 แบบ ดังนี้ [9, 10]

2.5.1 การตัดแปรรยางธรรมชาติโดยไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่

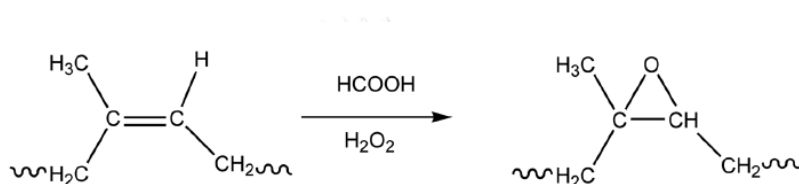
การตัดแปรรโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งพันธะคู่ในโมเลกุลโดยที่ไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่บนโครงสร้าง เช่น การเกิดปฏิกิริยาเป็นวงแหวน (cyclization) และการเกิดปฏิกิริยาตัดสายโซ่โมเลกุล (depolymerization)



รูปที่ 2-4 โครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นวงแหวน [9, 10]

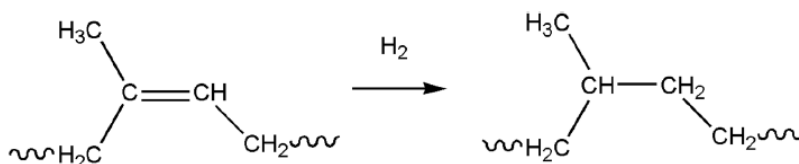
2.5.2 การเพิ่มหมู่อะตอมผ่านปฏิกิริยาการเพิ่มหรือการแทนที่บริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลยาง การตัดแปรมอเลกุลของยางธรรมชาติโดยการเพิ่มหมู่เคมีบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ โดยผ่านกลไกของปฏิกิริยาการเติม (addition reaction) หรือปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reaction) ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งพันธะคู่ ตัวอย่างการตัดแปรมายางธรรมชาติในกลุ่มนี้ เช่น

2.5.2.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) การตัดแปรมายางธรรมชาติด้วยวิธีนี้เป็น การเติมอะตอมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งพันธะคู่ เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ (epoxide ring)



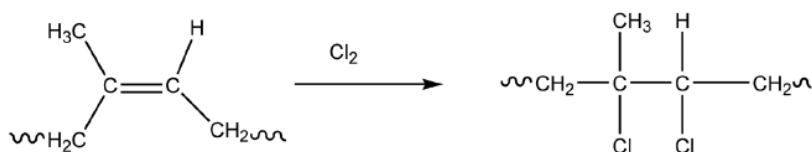
รูปที่ 2-5 การตัดแปรมายางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน [9, 10]

2.5.2.2 ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR) เตรียมโดยการนำยางธรรมชาติมาเติมตัวทำละลาย แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน



รูปที่ 2-6 การตัดแปรมายางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [9, 10]

2.5.2.3 ยางธรรมชาติคลอรีเนต (chlorinated natural rubber, CNR) เตรียมโดยการนำยางธรรมชาติมาเติมตัวทำละลาย แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับก๊าซคลอรีน



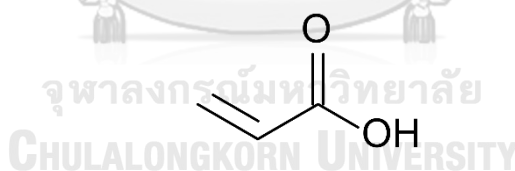
รูปที่ 2-7 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาคลอรีนชัน [9, 10]

2.5.3. การกราฟต์หมู่ฟังก์ชัน/พอลิเมอร์ บนสายโซ่โมเลกุลยาง

กระบวนการตัดแปรงโครงสร้างยางธรรมชาติ โดยการนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ หรือพอลิเมอร์ เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ ซึ่งสมบัติของยางธรรมชาติที่ตัดแปรงจะมีสมบัติร่วมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิเมอร์

2.6 กรดอะคริลิก (acrylic acid)

กรดอะคริลิก หรือ 2-โพรพานอิกแอซิด (2-propanoic acid) มีโครงสร้างเคมีดังรูปที่ 2-8 เป็นกรดไม่อิ่มตัว (unsaturated acid) นิยมใช้ในรูปของเอสเทอร์ (ester) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิอะคริลิกแอซิด (poly(acrylic acid)) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว (surface coating) ซึ่งพอลิอะคริลิกแอซิดมีสมบัติความต้านทานต่อสารเคมีและสิ่งแวดล้อมสูง กรดอะคริลิกมีจุดเดือดที่ 141 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลวที่ 13.5 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นเท่ากับ 1.040 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [11]



รูปที่ 2-8 โครงสร้างเคมีของกรดอะคริลิก [11]

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Pongtanayut และคณะ [12] ทดลองผสมพอลิเล็กทริกแอซิดกับยางธรรมชาติในอัตราส่วนต่างๆ (100/0, 90/10, 80/20 และ 70/30 โดยน้ำหนัก) ด้วยเครื่องผสมระบบปิด และขึ้นรูปขึ้นทดสอบด้วยกระบวนการอัดแบบ (compression molding) จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า มีอนุภาคของยางขนาดเล็กกระจายอยู่ในวัฏภาคของพอลิเล็กทริกแอซิด และอนุภาคของยางมีขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณของยางที่เพิ่มขึ้นนั้น แสดงได้ว่าวัฏภาคทั้งสองไม่เข้ากัน ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการทดสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry)

และจากผลของการทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่า ยังสัมมอดูลัส และความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่าของพอลิเล็กทิกแอซิดล้วน หากแต่มีการยืดตัว ณ จุดขาดสูงกว่า อย่างไรก็ตาม การใส่ยางธรรมชาติปริมาณ 10% ในพอลิเล็กทิกแอซิด สามารถกระจายตัวได้ดีที่สุดในวัฏภาคพอลิเล็กทิกแอซิด

Dechatiwong และคณะ [13] ทดลองผสมพอลิเล็กทิกแอซิดกับยางธรรมชาติ โดยใช้ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate), PMMA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากัน (compatibilizer) พอลิเล็กทิกแอซิดกับยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมระบบปิด และขึ้นรูปขึ้นทดสอบด้วยกระบวนการอัดแบบ และจากผลการทดสอบ พบว่า การผสมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ 3 phr และพอลิเมทิลเมทาคริเลต 1 phr มีผลทำให้ทั้งความทนแรงกระแทก ความแรงดึง และการยืดตัว ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

Pongsathit และคณะ [14] เตรียมยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) เพื่อนำไปผสมกับพอลิเล็กทิกแอซิด จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีความทนแรงกระแทกมากกว่าพอลิเล็กทิกแอซิดล้วนอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้น ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์สามารถใช้เป็นสารดัดแปรความทนแรงกระแทก (impact modifier) ให้กับพอลิเล็กทิกแอซิดได้เป็นอย่างดี

Zhang และคณะ [15] เตรียมยางธรรมชาติกราฟต์พอลิบิวทิลอะคริเลต (poly(butyl acrylate)) เพื่อนำไปผสมกับพอลิเล็กทิกแอซิด จากผลการทดลอง พบว่า พอลิเล็กทิกแอซิดเข้ากันได้ดีกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิบิวทิลอะคริเลต จึงมีผลทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความยืดหยุ่น และความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นมากกว่าการผสมพอลิเล็กทิกแอซิดกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร

Taheri และคณะ [16] เตรียมยางสไตรีนบิวทาไดอีน (styrene butadiene rubber) กราฟต์พอลิอะคริลิกแอซิดเพื่อนำไปผสมกับพอลิยูรีเทน (polyurethane) จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดสามารถเข้ากันได้ดี เนื่องจากสภาพผิวของยางสไตรีนบิวทาไดอีนเพิ่มขึ้น จึงมีผลทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความทนแรงดึง ยังสัมมอดูลัส และการยืดตัว ณ จุดขาด สูงกว่าการผสมพอลิยูรีเทนกับยางสไตรีนบิวทาไดอีนที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร ดังนั้น ยางสไตรีนบิวทาไดอีนกราฟต์พอลิอะคริลิกแอซิดสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนได้มากกว่ายางสไตรีนบิวทาไดอีนที่ไม่ได้ดัดแปร

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำยางธรรมชาติข้น (concentrated natural rubber latex) เข้มข้นร้อยละ 60 จากการยางแห่งประเทศไทย
2. เม็ดพอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เกรด 4043D จากบริษัท เนเจอร์เวิร์ค (Nature work)
3. กรดอะคริลิก (acrylic acid, $C_3H_4O_2$) เข้มข้นร้อยละ 99 จากบริษัท โลบา (Loba)
- โพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์โซเดียมเพอร์ออกไซด์ (potassium peroxydisulfate, KPS) จากบริษัท คิว เคมีคอล (Qchemical)
4. เทอร์ริก 16เอ (Terric 16A) จากการยางแห่งประเทศไทย
5. เมทานอล (methanol, CH_3OH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 จากบริษัท อาร์ซีไอ แล็บสแกน (RCI labscan)
6. โทลูอีน (toluene) เกรด AR จากบริษัท คิว เคมีคอล (Qchemical)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด
 1. ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 500 และ 2000 มิลลิลิตร
 2. หลอดหยดสาร (dropper)
 3. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
 4. เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (hotplate stirrer)
 5. ตู้อบสาร (oven)
- 3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน
 1. เครื่องบดผสมแบบปิด (internal mixer) ของบริษัท Chareon TUT company รุ่น MX500-D75L90 (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
 2. เครื่องฉีดแบบ (injection molding machine) ของบริษัท Sumitomo รุ่น SG50M ขนาด 40 ตัน

3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ

1. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) ของบริษัท Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet 6700-FT-IR (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2. เครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก (impact tester) ของบริษัท Gotech (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
3. เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) ของบริษัท Tinius Olsen (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
4. เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน, ทีจีเอ (thermogravimetric analyzer, TGA) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
5. เครื่องดีพีเพอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC 3+ (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
6. กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของบริษัท JOEL รุ่น JSM-6480LV (คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

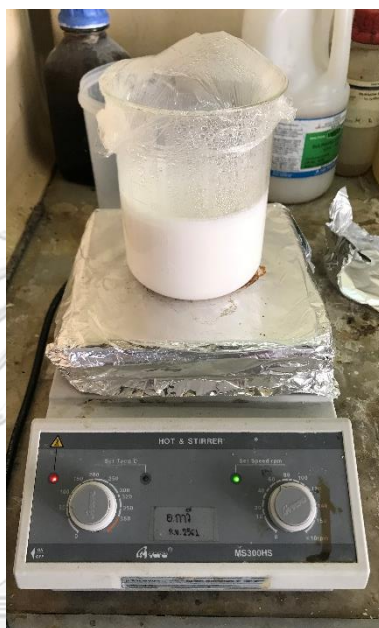
3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

นำน้ำยางธรรมชาติที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 60 มาเจือจางด้วยน้ำให้เหลือปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 20 จากนั้นเติมเทอร์ริก 16เอ ปริมาณ 3 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเนื้อยางร้อยละ 20 (parts per hundred of rubber, phr) เพื่อป้องกันน้ำยางจับตัว ปั่นกวนโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กและให้ความร้อนบนเครื่องกวนสารละลายและให้ความร้อน จนกระทั่งน้ำยางมีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จึงเติมโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟตร้อยละ 1 ของปริมาณเนื้อยางแห้ง ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 30 นาที จึงเริ่มหยดกรดอะคริลิก ปริมาณแสดงดังตารางที่ 3-1 อย่างช้าๆโดยใช้เวลาหยดประมาณ 10-15 นาที พร้อมทั้งปั่นกวนตลอดเวลา ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นตกตะกอนน้ำยางด้วยเมทานอล แล้วรีดให้เป็นแผ่นบางๆ ล้างเนื้อยางด้วยน้ำให้เป็นกลาง นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

ตารางที่ 3-1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

สารเคมี	ปริมาณ
น้ำยางข้น (กรัม)	100
เทอร์ริก 16เอ (ส่วนโดยน้ำหนักต่อเนื้อยางร้อยละ)	3
โพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (ร้อยละ ของปริมาณเนื้อยางแห้ง)	1
กรดอะคริลิก (ร้อยละ ของปริมาณเนื้อยางแห้ง)	50,70 และ 90



รูปที่ 3-1 การเตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

3.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมของ PLA/NR-g-PAA ผ่านกระบวนการผสมแบบหลอมเหลว (melt compound) ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (รูปที่ 3-2) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของโรเตอร์ 45 รอบ/นาที นำเม็ดพอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำพอลิแล็กติกแอซิดมาบดหลอมเหลวในเครื่องผสมแบบปิดเป็นเวลา 3 นาที หลังจากนั้นใส่ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดแล้วบดผสมต่อจนครบ 10 นาที

ตารางที่ 3-2 แสดงสัดส่วนองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม

สารตัวอย่าง	องค์ประกอบ	
	PLA (wt%)	NR-g-PAA (wt%)
PLA	100	-
PLA/NR-g-PAA		
90/10	90	10
80/20	80	20
70/30	70	30
60/40	60	40



รูปที่ 3-2 เครื่องผสมแบบปิด

3.3.3 การเตรียมชิ้นงาน

นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยเครื่องฉีดแบบ (รูปที่ 3-3) โดยใช้อุณหภูมิการฉีด 165 – 170 องศาเซลเซียส อุณหภูมิแม่พิมพ์ 35 องศาเซลเซียส ความดันในการฉีด 140 บาร์ และเวลาในการหล่อเย็นในแม่แบบ 23 วินาที



รูปที่ 3-3 เครื่องฉีดแบบ

3.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์

3.3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

พิสูจน์เอกลักษณ์ของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดด้วยโหมด attenuated total reflectance (ATR-FTIR) (รูปที่ 3-4) ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) $4000-400\text{ cm}^{-1}$ และทำการวิเคราะห์หาปริมาณการกราฟต์ของพอลิอะคริลิกแอซิด ตามสมการที่ (1) [14]

$$\text{อัตราส่วนการดูดกลืน (absorbance ratio, Ar)} = T_{\text{C=O}} / T_{\text{C-H}} \quad (1)$$

$T_{\text{C=O}}$ คือ ปริมาณความเข้มข้นของ C=O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1740 cm^{-1}

$T_{\text{C-H}}$ คือ ปริมาณความเข้มข้นของ C-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1371 cm^{-1}



รูปที่ 3-4 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

3.3.4.2 การวิเคราะห์ปริมาณเจลของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

การหาปริมาณเจลของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิดด้วยการแช่ในโทลูอีนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 สัปดาห์ (เก็บไว้ในที่มืด) หลังจากนั้นกรองเพื่อแยกเจลออก แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำน้ำหนักของยางไปคำนวณตามสมการ (2) [14]

$$\text{ปริมาณเจล (gel content)} = (m_1/m_0) \times 100 \quad (2)$$

m_1 คือ น้ำหนักของยางหลังการแช่โทลูอีน

m_0 คือ น้ำหนักของยางก่อนการแช่โทลูอีน

3.3.5 การทดสอบสมบัติเชิงกล

3.3.5.1 สมบัติความทนแรงดึง

นำชิ้นทดสอบขนาดตามมาตรฐาน ASTM D638 ชนิดที่ 1 ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) (รูปที่ 3-5) เพื่อหาความทนแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และค่ายังส์มอดุลัส โดยกำหนดภาวะการทดสอบดังนี้ ขนาด load cell เท่ากับ 5 กิโลนิวตัน และอัตราเร็วในการดึงคงที่ที่ 10 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3-5 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล

3.3.5.2 สมบัติความทนแรงกระแทก

นำชิ้นทดสอบขนาดตามมาตรฐาน ASTM D256 ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก (impact tester) (รูปที่ 3-6) เพื่อหาความทนแรงกระแทก โดยกำหนดภาวการณ์ทดสอบดังนี้ บากขึ้นงานแบบไอซอด (Izod notch) ค้อนขนาด 2.75 จูล ความเร็วค้อน 3.45 เมตรต่อวินาที



รูปที่ 3-6 เครื่องทดสอบความทนกระแทก

3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

3.3.6.1 เสถียรภาพทางความร้อน

ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermal gravimetric analyzer, TGA) (รูปที่ 3-7) ผลที่ได้จากการทดสอบคือ อุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature) ทำโดยการนำชิ้นงานหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัม ใส่ลงภาชนะที่ทำจากอะลูมินา ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล (gas flow rate) 40 มิลลิเมตร/นาที และอัตราการให้ความร้อน (heating rate) 10 องศาเซลเซียส/นาที



รูปที่ 3-7 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน

3.3.6.2 พฤติกรรมทางความร้อน

ทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) (รูปที่ 3-8) ทำได้โดยนำสารหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัม วางบนจานอะลูมิเนียมที่อยู่ภายใต้เตาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ โดยภาวะที่ใช้ในการทดสอบ แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนั้น ขั้นที่ 1 ให้ความร้อนเริ่มต้นจาก 25 องศาเซลเซียส จนถึง 200 องศาเซลเซียส ขั้นที่ 2 ลดอุณหภูมิจาก 200 องศาเซลเซียส จนถึง 25 องศาเซลเซียส ขั้นที่ 3 ให้ความร้อน เริ่มต้น 25 องศาเซลเซียส จนถึง 200 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน และอัตราการเย็นตัว 3 องศาเซลเซียส/นาที ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization temperature, T_{cc}) และ อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (crystalline melting temperature, T_m)



รูปที่ 3-8 เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

3.3.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

3.3.5.1 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชิ้นทดสอบความทนแรงกระแทกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รูปที่ 3-9) ทำโดยนำชิ้นงานทดสอบติดบนแท่นวางชิ้นทดสอบแล้วฉาบด้วยทองคำเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าให้กับชิ้นงานและป้องกันการสะสมอิเล็กตรอนบนผิวชิ้นทดสอบ ทำการทดสอบที่กำลังขยาย 300 เท่า



รูปที่ 3-9 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

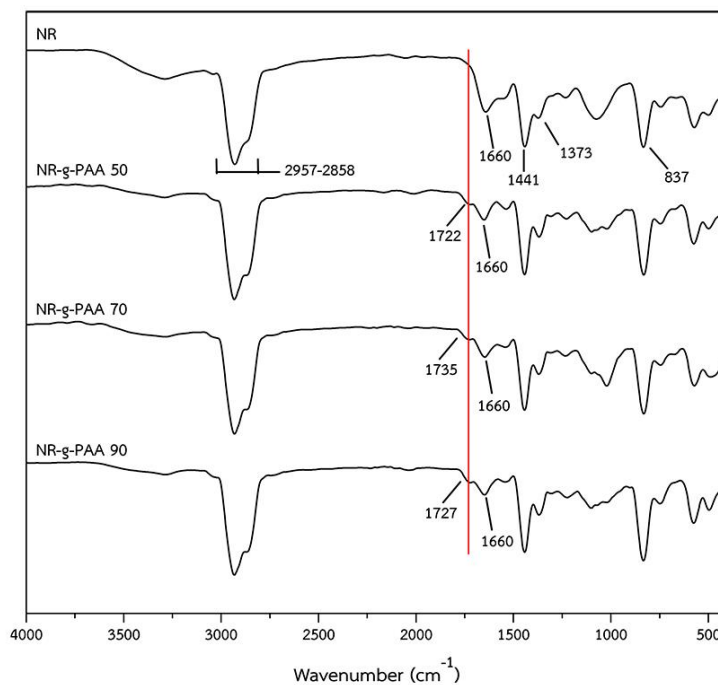
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

รูปที่ 4-1 แสดง FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด (NR-g-PAA)



รูปที่ 4-1 FT-IR สเปกตรัมของ NR และ NR-g-PAA

จากรูปที่ 4-1 พบว่าพีกเอกลักษณ์ของ NR ปรากฏที่เลขคลื่น 2957-2858, 1660, 1441, 1373 และ 837 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงหมู่ C-H stretching, C=C stretching, C-H bending ของ CH₂, C-H bending ของ CH₃ และ C=C bending ตามลำดับ [14, 17-19] (แสดงดังตารางที่) ซึ่งพีกเอกลักษณ์ของ NR-g-PAA ปรากฏที่เลขคลื่น 1722 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงหมู่ C=O stretching ของหมู่คาร์บอนิลของกรดอะคริลิก [14, 17, 20] ดังนั้นจากสเปกตรัมสามารถยืนยันได้ว่า NR-g-PAA สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติชั้นผ่านกระบวนการ พอลิเมอร์โรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion

polymerization) และเป็นการยืนยันได้ว่า พอลิอะคริลิกแอซิด ได้ถูกกราฟต์อยู่บนสายโซ่ของ NR แล้ว

ตารางที่ 4-1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่วิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR

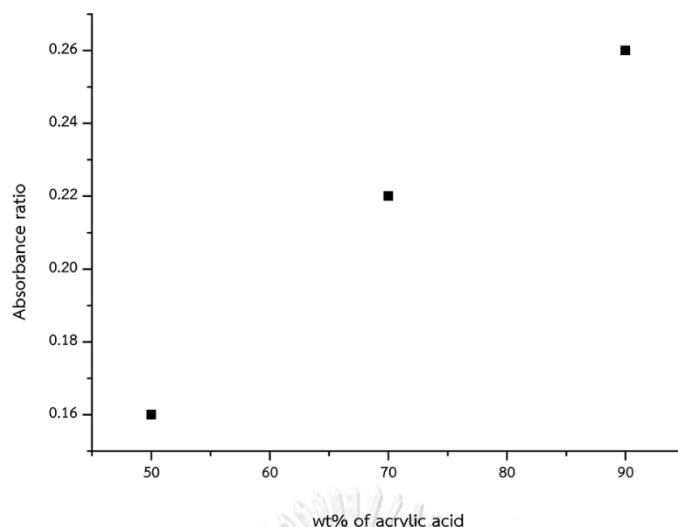
Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group
2957	C-H stretching of CH ₃
2917	C-H stretching of CH ₂
2858	C-H stretching of CH
1722	C=O stretching (acrylic acid)
1660	C=C stretching
1441	C-H bending of CH ₂
1371	C-H bending of CH ₃
837	C=C bending

4.1.2 การหาปริมาณการกราฟต์ของ NR-g-PAA

ตารางที่ 4-2 และรูปที่ 4-2 แสดงพื้นที่ใต้กราฟ และอัตราส่วนการดูดกลืนคลื่นที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของ NR และNR-g-PAA

ตารางที่ 4-2 ตำแหน่งเลขคลื่น พื้นที่ใต้กราฟ และอัตราส่วนการดูดกลืนของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

Samples	Wavenumber (cm ⁻¹)	Peak area	Absorbance ratio
NR-g-PAA50	1372	3.5491	0.16
	1742	0.5509	
NR-g-PAA70	1371	3.2431	0.22
	1748	0.7275	
NR-g-PAA90	1372	3.3841	0.26
	1741	0.8784	



รูปที่ 4-2 ปริมาณการกราฟต์ของพอลิอะคริลิกแอซิด จากการทดสอบ FT-IR ของ NR-g-PAA

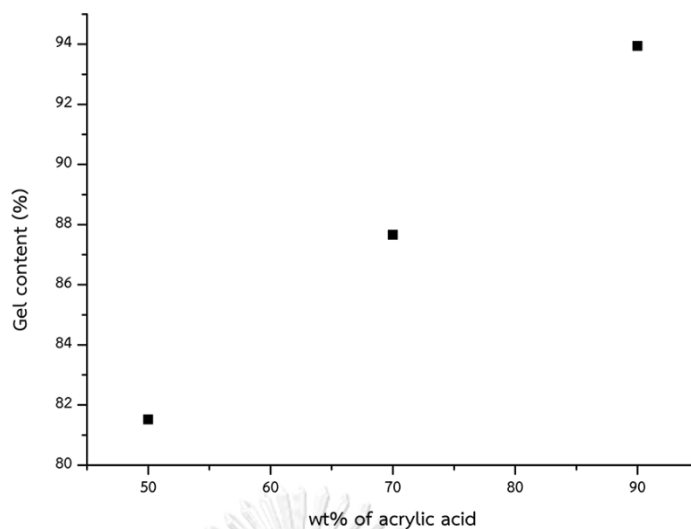
การหาปริมาณการกราฟต์ของพอลิอะคริลิกแอซิด โดยการเปรียบเทียบค่าอัตราส่วนการดูดกลืน (A_r) ของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 1740 cm^{-1} ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนของ C=O ของหมู่คาร์บอนิลในพอลิอะคริลิกแอซิด และค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 1371 cm^{-1} ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนของ C-H ของยางธรรมชาติ โดยมีค่าดังแสดงในตารางที่ 4-2 และรูปที่ 4-2 พบว่าเมื่อมีการเติมกรดอะคริลิกจะทำให้มีอัตราส่วนการดูดกลืนสูงขึ้น ซึ่งการที่อัตราส่วนการดูดกลืนมีค่าสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อเทียบกันระหว่าง ค่าการดูดกลืนคลื่น 1371 cm^{-1} กับ 1740 cm^{-1} ค่าการดูดกลืนของ C=O นั้นมีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ C-H และจะสูงที่สุดที่ปริมาณการเติมกรดอะคริลิก ร้อยละ 90 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีปริมาณการกราฟต์ของพอลิอะคริลิกบนยางธรรมชาติมากที่สุด

4.1.3 การหาปริมาณเจลของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

ตารางที่ 4-3 และ รูปที่ 4-3 แสดงน้ำหนักของ NR-g-PAA ก่อนและหลังแช่โทลูอีน และปริมาณเจลของ NR-g-PAA

ตารางที่ 4-3 น้ำหนักก่อน และหลังแช่โทลูอีน และปริมาณเจล ของ NR-g-PAA

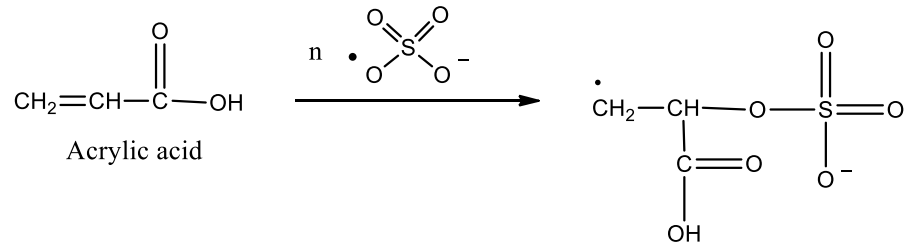
Samples	W_0 (g)	W (g)	Gel content (%)
NR-g-PAA50	0.3740	0.3049	81.52
NR-g-PAA70	0.3800	0.3331	87.66
NR-g-PAA90	0.5299	0.4978	93.94



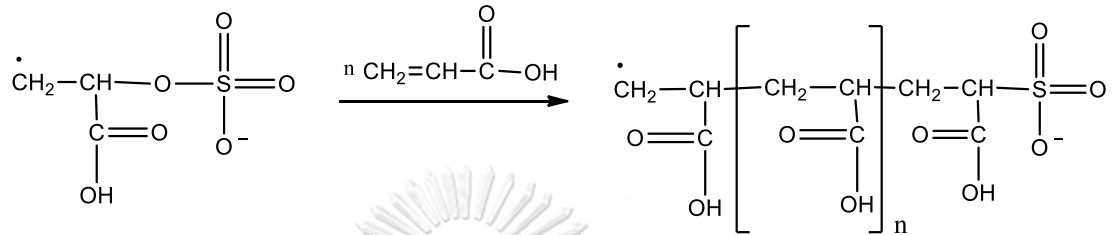
รูปที่ 4-3 ปริมาณเจลของ NR-g-PAA

จากการทดสอบเพื่อหาปริมาณเจลโดยนำ NR-g-PAA ไปแช่ในโทลูอีนแล้วนำน้ำหนักมาคำนวณเพื่อหาปริมาณเจล ดังแสดงในตารางที่ 4-3 และรูปที่ 4-3 จะพบว่าปริมาณของเจลนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของกรดอะคริลิก และปริมาณเจลสูงที่สุดคือที่ปริมาณกรดอะคริลิกร้อยละ 90 ปริมาณเจลที่เพิ่มขึ้นเป็นสิ่งที่บ่งชี้ได้ว่าโครงสร้างมีความเป็นขั้วที่เพิ่มขึ้น [14, 21] โดยปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4-4 ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาการกราฟต์กรดอะคริลิกแอซิดลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ ซึ่งเริ่มจากการแตกตัวของกรดอะคริลิก และยางธรรมชาติก่อน จากนั้นกรดอะคริลิกก็ทำปฏิกิริยากันเองจนกลายเป็นพอลิอะคริลิกแอซิด สุดท้ายแล้วพอลิอะคริลิกแอซิดจะไปกราฟต์กับยางธรรมชาติ

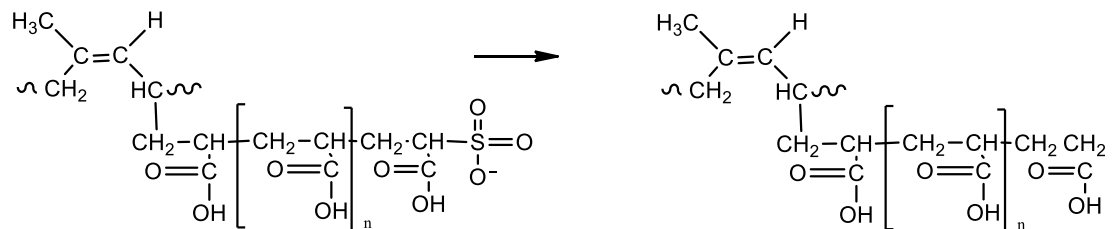
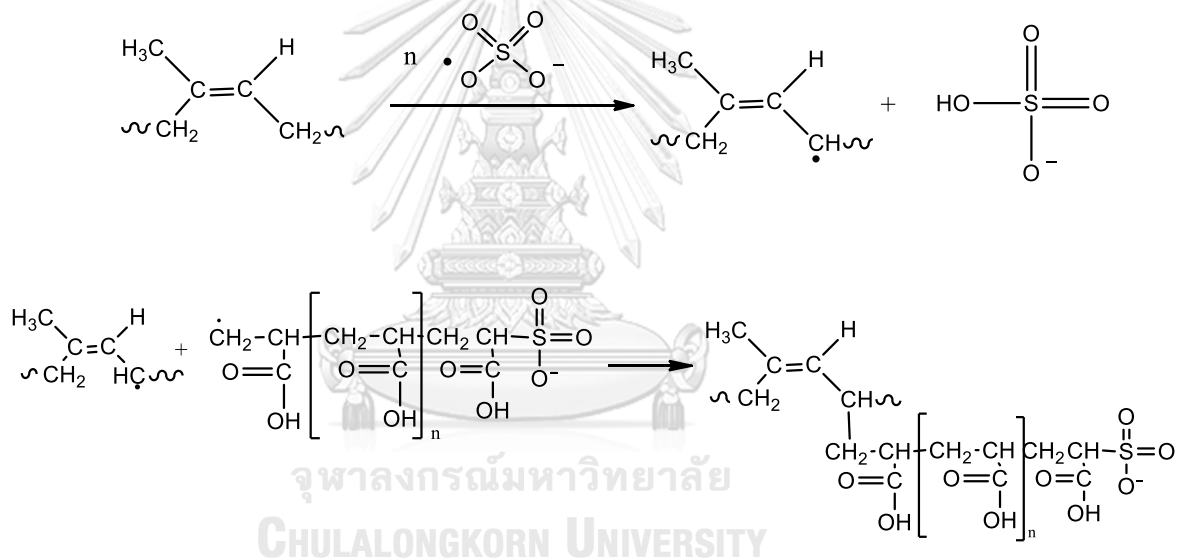
Initiation



Propagation



Termination



Natural rubber-graft-poly(acrylic acid)

รูปที่ 4-4 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ NR-g-PAA

4.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล

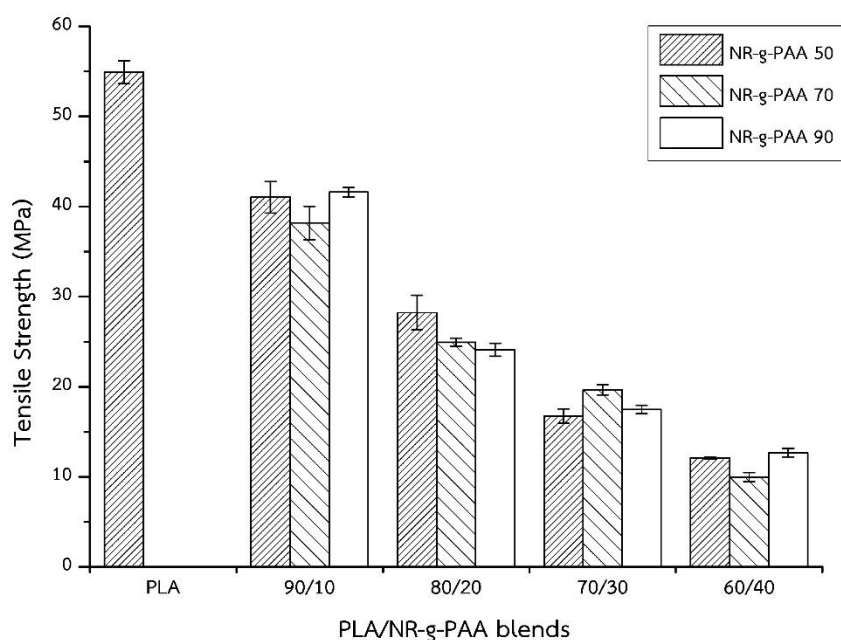
ตารางที่ 4-4 แสดงค่าความทนแรงกระแทก (impact strength) ค่าความทนแรงดึง (tensile strength) ค่ายังส์มอดุลัส (Young's modulus) และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

ตารางที่ 4-4 สมบัติเชิงกลของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

samples	impact strength (kJ/m ²)	tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	elongation at break (%)
PLA	2.6 ± 0.32	54.93 ± 1.27	1710.10 ± 20.77	4.45 ± 0.33
PLA/NR-g-PAA50				
90/10	6.5 ± 0.54	41.04 ± 1.76	1364.87 ± 47.67	3.83 ± 0.18
80/20	7.4 ± 0.19	28.87 ± 2.02	1102.03 ± 244.47	11.47 ± 3.09
70/30	7.8 ± 0.45	16.74 ± 0.79	967.22 ± 64.47	9.33 ± 0.70
60/40	6.1 ± 0.22	12.06 ± 0.11	743.58 ± 19.41	7.24 ± 1.10
PLA/NR-g-PAA70				
90/10	5.9 ± 0.29	38.18 ± 1.87	1458.34 ± 133.36	5.63 ± 0.04
80/20	7.9 ± 0.71	24.95 ± 0.54	1101.37 ± 279.94	6.40 ± 0.25
70/30	11.3 ± 0.69	19.54 ± 0.73	786.53 ± 33.68	11.05 ± 1.98
60/40	8.3 ± 0.61	9.97 ± 0.54	685.17 ± 139.98	7.25 ± 0.15
PLA/NR-g-PAA90				
90/10	6.6 ± 0.22	41.59 ± 0.53	1333.31 ± 23.05	5.42 ± 0.59
80/20	5.9 ± 0.20	24.09 ± 0.71	1393.59 ± 139.47	12.55 ± 0.88
70/30	9.0 ± 0.85	17.46 ± 0.47	1021.22 ± 10.26	6.26 ± 0.59
60/40	7.3 ± 0.22	12.67 ± 0.47	578.01 ± 96.56	6.41 ± 0.33

4.2.1 ความทนแรงกระแทก

รูปที่ 4-5 แสดงสมบัติความทนแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

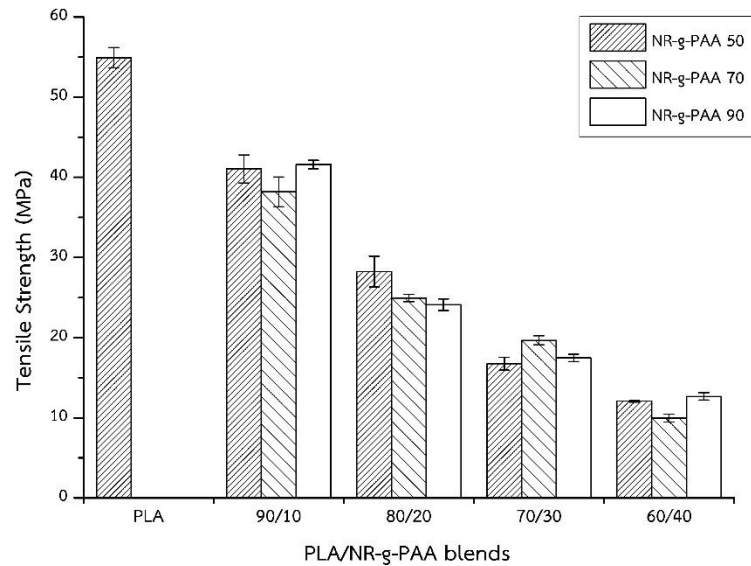


รูปที่ 4-5 สมบัติความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม

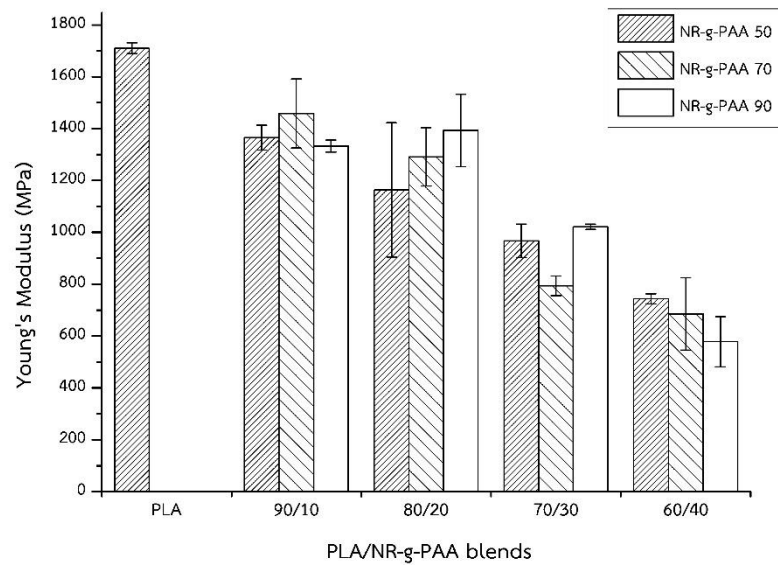
จากตารางที่ 4-4 และรูปที่ 4-5 พบว่า PLA แสดงพฤติกรรมแบบแข็งเปราะโดยเห็นได้จากค่าความทนแรงกระแทกที่มีค่า 2.6 kJ/m^2 เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) สูง (ประมาณ 50 องศาเซลเซียส) ทำให้ในสถานะที่ทำการทดสอบ PLA จึงมีความเปราะ ดังนั้นเมื่อมีการเติม NR-g-PAA ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นและเหนียว เนื่องจากมี T_g ต่ำ (ประมาณ -40 องศาเซลเซียส) จะส่งผลต่อความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม จากตารางที่ และรูปที่ พบว่าเมื่อปริมาณของ NR-g-PAA เพิ่มขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA มีค่าความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น เนื่องจาก NR-g-PAA เป็นวัสดุที่ช่วยดูดซับแรงกระแทกให้กับพอลิเมอร์ผสม [22, 23] โดยที่พอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/NR-g-PAA70 ให้ค่าความทนแรงกระแทกสูงสุด (11.3 kJ/m^2) ซึ่งมีค่ามากกว่า PLA ประมาณ 300% แต่เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ NR-g-PAA ถึงร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมนั้นลดลง อาจเป็นเพราะปริมาณที่มากเกินไปของ NR-g-PAA ทำให้มีการเกาะกลุ่มกัน ยางจึงมีอันตรกิริยากับ PLA ลดลงส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาคกับ PLA

4.2.2 สมบัติความทนแรงดึง

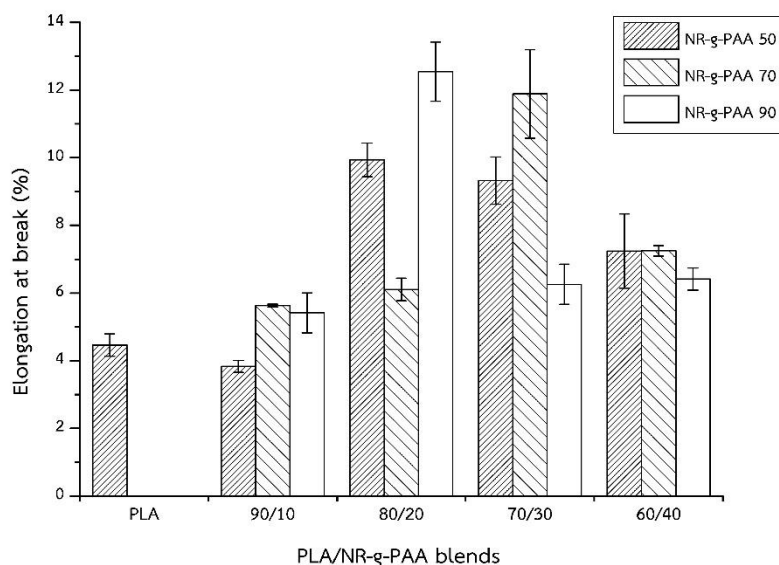
รูปที่ 4-6 รูปที่ 4-7 และรูปที่ 4-8 แสดงค่าความทนแรงดึงยืด (tensile strength) ยั่งส์มอดุลัส (Young's modulus) และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA



รูปที่ 4-6 ค่าความทนแรงดึงยืด (tensile strength) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA



รูปที่ 4-7 ยั่งส์มอดุลัส (Young's modulus) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA



รูปที่ 4-8 การยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

จากตารางที่ 4-4 รูปที่ 4-6 และรูปที่ 4-7 พบว่า PLA มีค่าความทนแรงดึง และยังสัมมอดูล์สูง คือ 29.93 และ 1710 MPa ตามลำดับ แต่เมื่อผสม NR-g-PAA พบว่า ค่าความทนแรงดึงยืดและยังสัมมอดูล์มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ NR-g-PAA ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก NR-g-PAA เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง แต่มีค่าความทนแรงดึง และมอดูล์ต่ำ และทำให้ความเป็นผลึกของ PLA ลดลง [12] ดังนั้น การเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับ PLA ที่เป็นพอลิเมอร์เชิงเปราะ เป็นผลทำให้ค่าความทนแรงดึงและยังสัมมอดูล์ของพอลิเมอร์ผสมลดลง เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง PLA กับ 60/40 PLA/NR-g-PAA90 พบว่า ค่าความทนแรงดึงและยังสัมมอดูล์ลดลงประมาณ 76% และ 66% ตามลำดับ

ความแข็งแรงของ PLA เป็นข้อจำกัดในการนำ PLA ไปใช้งานจากตารางที่ 4-4 และรูปที่ 4-8 พบว่าค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ของ PLA คือ 4.45% แต่เมื่อผสม PLA/NR-g-PAA พบว่าค่าการยืดตัว ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ NR-g-PAA ที่เพิ่มขึ้น โดยที่การเติม NR-g-PAA ร้อยละ 20 ให้ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดมากที่สุด ซึ่งมีความมากกว่า PLA ประมาณ 150% เนื่องจาก NR-g-PAA เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่น เมื่อผสมกับ PLA ที่มีความแข็งแรงแล้วจะทำให้วัฏภาคของ NR-g-PAA เป็นส่วนที่ทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์เคลื่อนตัวได้ง่ายขึ้น และเคลื่อนตัวได้มากขึ้น [12] และเป็นผลมาจากความเป็นผลึกที่ลดลงของพอลิเมอร์ด้วย แต่เมื่อมีปริมาณของ NR-g-PAA มากขึ้นถึง ร้อยละ 40 จะเห็นได้ว่าการยืดตัว ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

นี้มีค่าลดลง เนื่องมาจากการที่มีปริมาณ NR-g-PAA มากเกินไปทำให้เกิดการรวมตัวกัน และแยกวัฏภาคกับ PLA

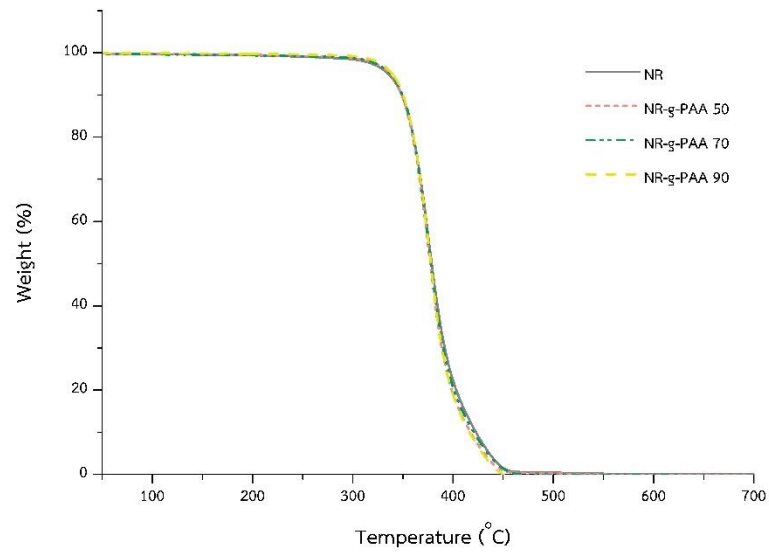
4.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

4.3.1 เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

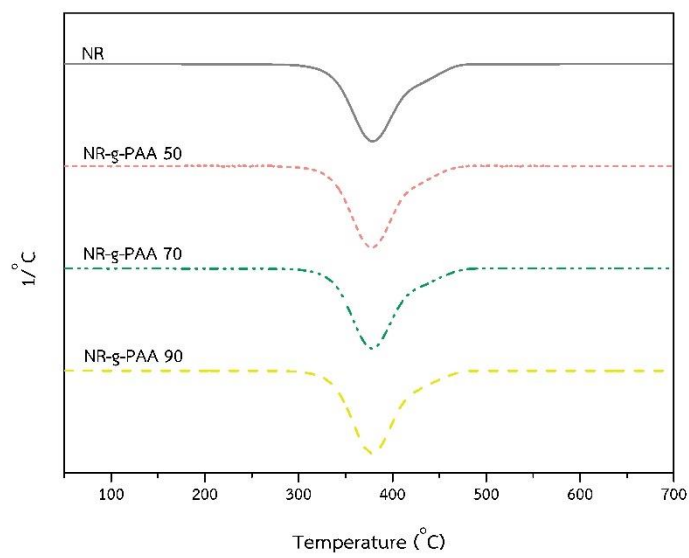
ตารางที่ 4-5 แสดงอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_{onset}) อุณหภูมิสลายตัวสูงสุด (T_{max}) และอุณหภูมิสลายตัวสุดท้าย (T_{endset}) ของ PLA, NR, NR-g-PAA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA ตามลำดับ

ตารางที่ 4-5 อุณหภูมิการสลายตัวของ PLA, NR, NR-g-PAA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

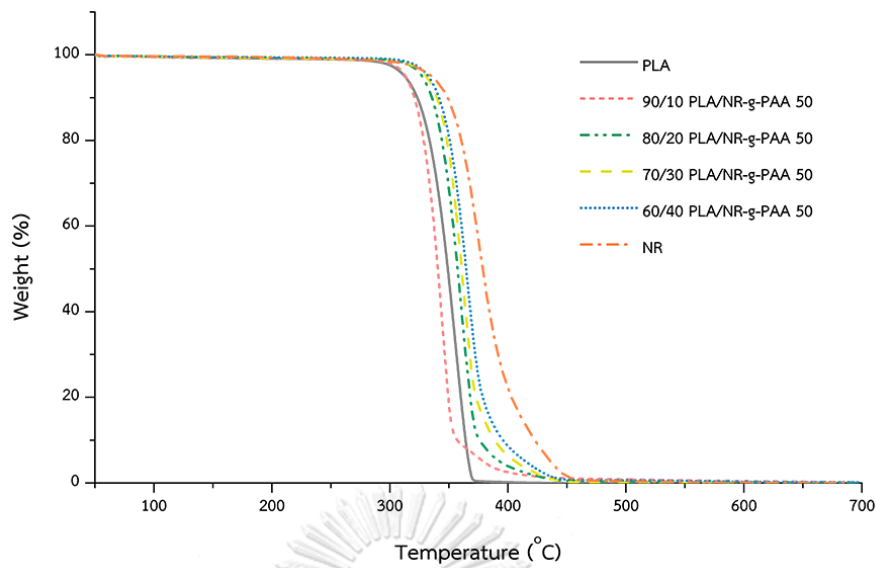
samples	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{endset} (°C)
PLA	313	352	388
NR	332	376	425
NR-g-PAA50	332	375	421
NR-g-PAA70	333	375	422
NR-g-PAA90	334	376	422
PLA/NR-g-PAA50			
90/10	319	345	355
80/20	330	361	376
70/30	325	360	396
60/40	326	363	401
PLA/NR-g-PAA70			
90/10	333	362	380
80/20	333	363	378
70/30	335	362	376
60/40	323	359	397
PLA/NR-g-PAA90			
90/10	336	366	383
80/20	328	358	373
70/30	322	356	392
60/40	322	358	399



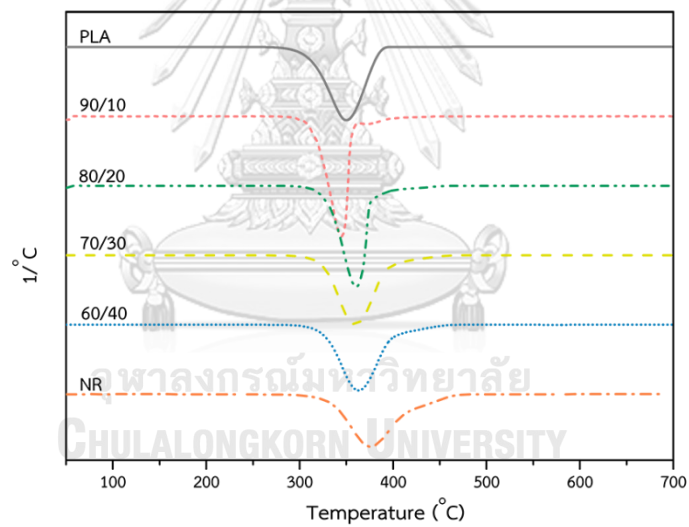
รูปที่ 4-9 กราฟ TGA ของ NR และ NR-g-PAA



รูปที่ 4-10 กราฟ DTG ของ NR และ NR-g-PAA



รูปที่ 4-11 กราฟ TGA ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50



รูปที่ 4-12 กราฟ DTG ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50

จากตารางที่ 4-5 รูปที่ 4-9 และรูปที่ 4-10 พบว่าการสลายตัวของ NR มีการสลายตัว 1 ชั้น โดยมี T_{onset} เท่ากับ 332 องศาเซลเซียส มี T_{max} เท่ากับ 376 องศาเซลเซียส และมี T_{endset} เท่ากับ 425 องศาเซลเซียส ส่วน NR-g-PAA นั้นมีการสลายตัว 1 ชั้นเช่นเดียวกัน อีกทั้งยังมี T_{onset} , T_{max} , และ T_{endset} ไม่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับ NR แล้ว ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การทำปฏิกิริยากากราฟต์ PAA ลงบนสายโซ่ของ NR นั้นไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการสลายตัวของ NR

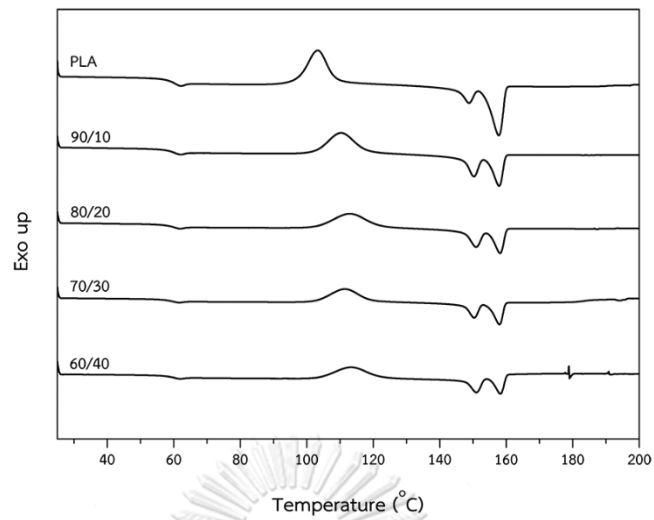
จากตารางที่ 4-5 และรูปที่ 4-11 พบว่า PLA มีการสลายตัว 1 ชั้น โดยมี T_{onset} เท่ากับ 313 องศาเซลเซียส มี T_{max} เท่ากับ 352 องศาเซลเซียส และมี T_{endset} เท่ากับ 388 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA มีการสลายตัว 1 ชั้นเช่นเดียวกัน โดยมี T_{onset} ในช่วง 319-336 องศาเซลเซียส มี T_{max} ในช่วง 345-363 องศาเซลเซียส และมี T_{endset} ในช่วง 355-401 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติม NR-g-PAA ลงใน PLA ทำให้ T_{onset} , T_{max} และ T_{endset} ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA อาจเกิดจากการที่มี NR-g-PAA จะช่วยทำให้พอลิเมอร์มีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น จะเห็นได้ชัดจาก T_{max} ที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และจากรูปที่ 4-12 พบว่าการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมมีช่วงที่กว้างขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA อาจเป็นผลมาจาก NR-g-PAA มีเสถียรภาพทางความร้อน และมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวสูงกว่า PLA ทำให้ช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PLA ได้ [18] โดยที่ปริมาณการเติม NR-g-PAA ร้อยละ 40 แสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมได้ดีที่สุด

4.3.2 การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC

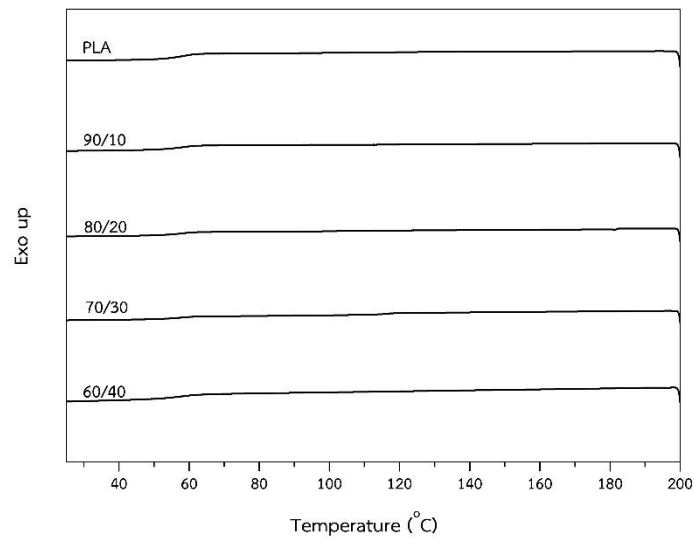
ตารางที่ 4-6 แสดงพฤติกรรมทางความร้อนในเทอมของอุณหภูมิเปลี่ยนคล้ายแก้ว (T_g), อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization temperature, T_{cc}), และอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก (crystalline melting temperature, T_m) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

ตารางที่ 4-6 สมบัติทางความร้อนของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

samples	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
PLA	62	103	148	158
PLA/NR-g-PAA50				
90/10	62	110	150	158
80/20	61	112	151	158
70/30	62	111	150	158
60/40	61	113	151	158
PLA/NR-g-PAA70				
90/10	62	110	150	158
80/20	60	112	151	158
70/30	60	112	151	158
60/40	54	113	149	158
PLA/NR-g-PAA90				
90/10	62	111	150	158
80/20	61	113	151	158
70/30	62	121	151	-
60/40	61	119	151	-



รูปที่ 4-13 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50



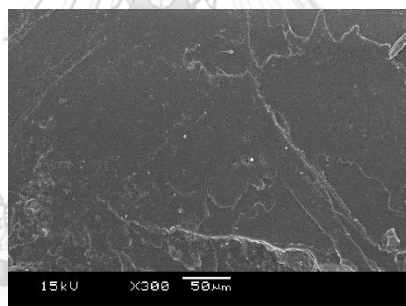
รูปที่ 4-14 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการเย็นตัวของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA50

จากตารางที่ 4-6 และรูปที่ 4-13 พบว่า PLA มี T_g เท่ากับ 62 องศาเซลเซียส T_c เท่ากับ 103 องศาเซลเซียส มี T_m เท่ากับ 148 และ 158 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติม NR-g-PAA พบว่าค่า T_g มีแนวโน้มที่จะลดลง เนื่องจาก NR-g-PAA มีความยืดหยุ่นสูง จึงทำให้สายโซ่ของ PLA เกิดการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น ส่วน T_{cc} มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ NR-g-PAA ที่เติมเข้าไป และพิก T_{cc} มีความ

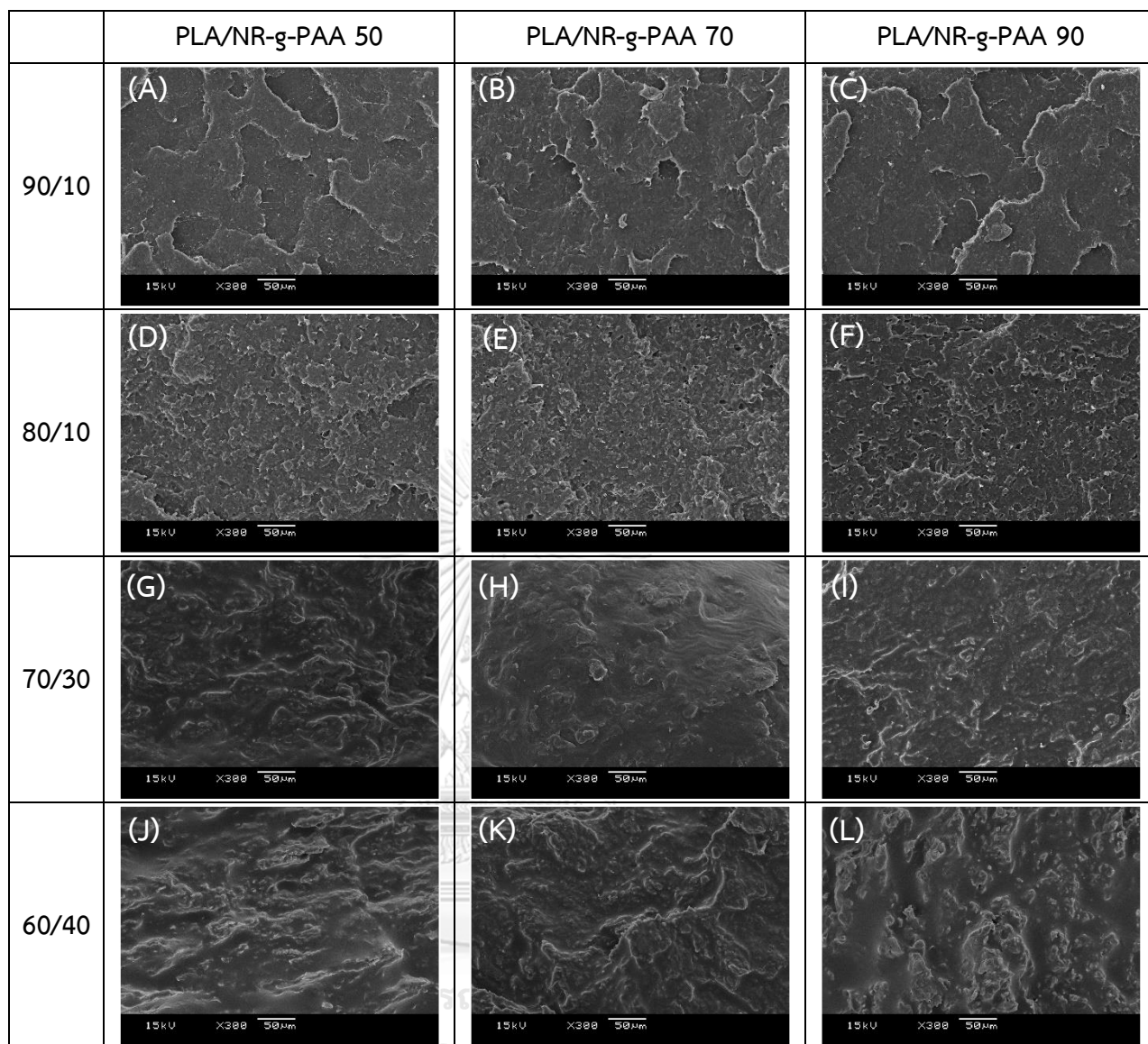
กว้างเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจากการเติม NR-g-PAA เข้าไป ทำให้ไปขัดขวางเกิดผลึกของ PLA การเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมจึงยากขึ้น [12, 14, 17] จากกราฟจะเห็นได้ว่าพีคของ T_m และ T_{cc} มีขนาดที่ลดลงตามปริมาณของ NR-g-PAA ที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากความเป็นผลึกที่ลดลงของพอลิเมอร์ผสมจากการเติมยางลงไป เพราะความเป็นอสัณฐานของยางเข้าไปขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA นอกจากนี้ T_m ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA ปรากฏสองตำแหน่ง เนื่องมาจาก PLA มีผลึกที่แตกต่างกัน 2 ผลึก คือ ผลึกแบบเบต้าและแอลฟา [12] เมื่อปริมาณของ NR-g-PAA เพิ่มขึ้นมีแนวโน้มที่ T_m จะปรากฏเพียงตำแหน่งเดียว อาจเกิดจากที่ปริมาณของ NR-g-PAA ที่มากเกินไปทำให้การเกิดผลึกของ PLA ไม่สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

4.4 สัณฐานวิทยา

รูปที่ 4-15 และรูปที่ 4-16 แสดงสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักจากการทดสอบความทนแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของชิ้นงาน



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
รูปที่ 4-15 สัณฐานวิทยาของ PLA
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4-16 สัณฐานวิทยาของชั้นทดสอบพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

จากรูปที่ 4-15 พบว่าพื้นผิวที่แตกหักของ PLA มีลักษณะเรียบ ซึ่งเป็นลักษณะการแตกหักของวัสดุที่มีความเปราะ [12, 17] โดยจากรูปที่ 4-16 พบว่าหลังจากเติม NR-g-PAA แล้วที่ปริมาณ ร้อยละ 10 ลักษณะรอยแตกมีความขรุขระเล็กน้อย แต่ยังไม่เห็นรูปร่างของยาง ที่ปริมาณ ร้อยละ 20 รอยแตกมีความขรุขระเพิ่มขึ้น เริ่มเห็นอนุภาคของยางที่กระจายอยู่ในชั้นทดสอบ มีลักษณะเป็นหลุมเล็กๆ กระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน นอกจากนี้ยังเริ่มมองเห็นเส้นใยที่เกิดจากการยึดของชิ้นงาน ที่ปริมาณ ร้อยละ 30 และ 40 รอยแตกมีความขรุขระอย่างมาก มองเห็นรูปร่างของยางอย่างชัดเจน และพบว่าอนุภาคของยางไม่ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอภายในชั้นทดสอบ แต่มีการรวมกลุ่มกันเป็นก้อน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบค่าความทนแรงกระแทกที่พอลิเมอร์ผสม

PLA/NR-g-PAA มีค่าความทนแรงกระแทกมากกว่า PLA เพราะมีวิถุภาคของยางช่วยดูดซับแรงกระแทก [24] นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการผสม PLA กับ NR-g-PAA นั้นไม่ใช่การผสมที่เข้ากันอย่างสมบูรณ์ แต่ก็สามารถบอกได้ว่า NR-g-PAA นั้นเป็นสารเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิก สามารถเตรียมผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน โดยใช้โพแทสเซียมออกไซด์ไฮดรอกไซด์เป็นสารริเริ่ม (initiator) และใช้กรดอะคริลิกในปริมาณร้อยละ 50, 70 และ 90 โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง ซึ่งปฏิกิริยาดำเนินที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และปฏิกิริยาดำเนิน 3 ชั่วโมง และสามารถยืนยันผลการสังเคราะห์ได้จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและปริมาณการกราฟต์ด้วยเทคนิค FT-IR

2. พอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA สามารถเตรียมผ่านกระบวนการผสมแบบปิด และขึ้นรูปโดยเครื่องฉีดแบบได้ พบว่าการเติม NR-g-PAA จะช่วยเพิ่มความเหนียว และความทนแรงกระแทกให้กับ PLA โดยอัตราส่วนผสม 70/30 เป็นปริมาณที่มีค่าความทนแรงกระแทกสูงที่สุด หากเติมในปริมาณที่มากกว่านี้จะทำให้ค่าความทนแรงกระแทกลดลง นอกจากปรับปรุงค่าความทนแรงกระแทกแล้ว การยืดตัว ณ จุดขาด ยังมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติม NR-g-PAA โดยปริมาณที่ให้ค่าสูงสุดคืออัตราส่วนผสม 80/20 เมื่อมีปริมาณเพิ่มขึ้นทำให้ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดลดลง ส่วนความทนแรงดึง และยังสัมพันธ์มีค่าลดลงจาก PLA ตามปริมาณ NR-g-PAA ที่เพิ่มขึ้น

3. ผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน พบว่า การเติม NR-g-PAA ส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจาก NR มีเสถียรภาพมากกว่า PLA ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น

3. ผลการศึกษสมบัติทางความร้อน พบว่า การเติม NR-g-PAA ส่งผลให้ T_g ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลง แต่ T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสมนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ NR-g-PAA เพิ่มขึ้น และพบว่าพีกของ T_{cc} มีความกว้างมากขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA ด้วย ส่วน T_m ของพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น แต่ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อเทียบกับ PLA โดยปริมาณผลึกลดลงตามปริมาณ NR-g-PAA ที่เพิ่มขึ้น

4. ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยา พบว่า ลักษณะพื้นผิวการแตกหักของ PLA เป็นแบบเรียบ เมื่อผสม NR-g-PAA เข้ากับ PLA ทำให้ลักษณะพื้นผิวแตกหักแบบขรุขระ สามารถยืนยันได้ว่า NR-g-PAA สามารถช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทก

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทดลองเติมสารเสริมแรงเข้าไปในพอลิเมอร์ผสม เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เบนโทไนท์ (bentonite) และนาโนซิลิกา (nano silica) เป็นต้น เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุ
2. ทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพของวัสดุภายใต้ภาวะที่ควบคุม



บรรณานุกรม

- [1] Reddy, M.M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S.K., and Mohanty, A.K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. Progress in Polymer Science 38(10-11) (2013): 1653-1689.
- [2] Plackett, D. and Vázquez, A. Natural polymer sources. in Green Composites, pp. 123-153, 2004.
- [3] Farah, S., Anderson, D.G., and Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. Advanced Drug Delivery Reviews 107 (2016): 367-392.
- [4] และอุตสาหกรรมต่อเนื่อง, ก.ก.น. พลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ: Polylactic acid (PLA) [Online]. Available from: ocsb.go.th/upload/bioindustry/fileupload/9757-9874.pdf
- [5] Kalia, S. and Avérous, L. Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications. 2011.
- [6] Niaounakis, M. Blending. in Biopolymers: Processing and Products, pp. 117-185, 2015.
- [7] Qin, Y. Applications of advanced technologies in the development of functional medical textile materials. in Medical Textile Materials, pp. 55-70, 2016.
- [8] Puskas, J.E., Chiang, K., and Barkakaty, B. Natural rubber (NR) biosynthesis: perspectives from polymer chemistry. in Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, pp. 30-67, 2014.
- [9] สถาบันพลาสติก. การดัดแปรยางธรรมชาติทางเคมี [Online]. 2549. Available from: 61.19.101.204/box/ELib_Document/3751/การดัดแปรยางธรรมชาติทางเคมี.pdf
- [10] ภิญโญ วงษ์ทอง and สุดา เกียรติกำจรวงศ์. การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยวิธีทางเคมี. วารสารวิจัยและพัฒนา มจร. 4 (2560): 491-508.
- [11] Ohara, T., et al. Acrylic Acid and Derivatives. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011.
- [12] Pongtanayut, 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] Wuthipong Dechatiwong Na Ayuttaya , S.P. Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Natural Rubber Blend Using Epoxidized Natural Rubber and Poly(methyl methacrylate) as Co-compatibilizers. Macromolecular Research 22 (2014): 686-692.
- [14] Pongsathit, S. and Pattamaprom, C. Irradiation grafting of natural rubber latex with maleic anhydride and its compatibilization of poly(lactic acid)/natural rubber blends. Radiation Physics and Chemistry 144 (2018): 13-20.
- [15] Chunmei Zhang , Changzhen Man, Yonghao Pan , Weiwei wang , Long Jiang , Yi Dan. Toughening of Polylactic acid with Natural Rubber grafted with Poly(butyl acrylate). Polymer International 60 (2011): 1548-1555.
- [16] Shahed Taheri , Yones Hassani, Gity Mir Mohamad Sadeghi , Fathollah Moztarzadeh , Mei-Chun Li. Graft Copolymerization of Acrylic Acid on to Styrene Butadiene Rubber (SBR) to Improve Morphology and Mechanical Properties of SBR/Polyurethane Blend. Applied Polymer Science 133 (2016): 43699.
- [17] Klinkajorn, J. and Tanrattanakul, V. Compatibilization of poly(lactic acid)/epoxidized natural rubber blend with maleic anhydride. Journal of Applied Polymer Science 137(3) (2019).
- [18] Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. Effect of glycidyl methacrylate-grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends. Journal of Applied Polymer Science 125(1) (2012): 745-754.
- [19] Sookprasert, P. and Hinchiranan, N. Morphology, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) (PLA)/natural rubber (NR) blends compatibilized by NR-graft-PLA. Journal of Materials Research 32(4) (2017): 788-800.
- [20] Faibunchan, P., Pichaiyut, S., Chueangchayaphan, W., Kummerlöwe, C., Venneman, N., and Nakason, C. Influence type of natural rubber on properties of green biodegradable thermoplastic natural rubber based on poly(butylene succinate). Polymers for Advanced Technologies 30(4) (2019): 1010-1026.
- [21] Nakason, C., Kaesaman, A., and Supasanthitikul, P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. Polymer Testing 23(1) (2004): 35-41.

- [22] Thepthawat, A. and Srikulkit, K. Improving the properties of polylactic acid by blending with low molecular weight polylactic acid-g-natural rubber. 54(12) (2014): 2770-2776.
- [23] Ayutthaya, W.D.N. and Poompradub, S.J.M.R. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend using epoxidized natural rubber and poly(methyl methacrylate) as co-compatibilizers. 22(7) (2014): 686-692.
- [24] Rosli, N.A., Ahmad, I., Anuar, F.H., and Abdullah, I. Mechanical and thermal properties of natural rubber-modified poly(lactic acid) compatibilized with telechelic liquid natural rubber. Polymer Testing 54 (2016): 196-202.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การเตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิอะคริลิกแอซิด

ตารางที่ ก-1 สูตรการเตรียม NR-g-PAA

สารเคมี	อัตราส่วน	ปริมาณ (กรัม)
น้ำยางชั้น 60% DRC	1 ส่วน	200
Terric 16A เข้มข้นร้อยละ 10	3 phr	36
โพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์	0.1 %wt	0.12
กรดอะคริลิก เข้มข้นร้อยละ 99	50, 70 และ 90 %wt	60, 84 และ 108

1. วิธีการคำนวณการเจือจางน้ำยางธรรมชาติและปริมาณการเติม terric 16A

การเตรียม NR-g-PAA จากน้ำยางธรรมชาติชั้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งร้อยละ 60 (60% DRC) ต้องเจือจางน้ำยางชั้นเป็น 20% DRC ด้วยการเติมน้ำก่อนการเกิดปฏิกิริยา การคำนวณแสดงดังนี้

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

2. วิธีการคำนวณปริมาณการเติมโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์และกรดอะคริลิกที่ใช้เตรียม NR-g-PAA ในงานวิจัย

- การเติมโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง
คิดเป็น $120 \text{ กรัมยาง} \times 0.1 / 100 = 0.12 \text{ กรัม}$
ดังนั้น เติมโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ = 0.12 กรัม
- การเติมกรดอะคริลิก ร้อยละ 50 โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง
คิดเป็น $120 \text{ กรัมยาง} \times 50 / 100 = 60 \text{ กรัม}$
ดังนั้น เติมกรดอะคริลิก = 60 กรัม

- การเติมกรดอะคริลิก ร้อยละ 70 โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง
คิดเป็น $120 \text{ กรัมยาง} \times 70 / 100 = 84 \text{ กรัม}$
ดังนั้น เติมกรดอะคริลิก = 84 กรัม
- การเติมกรดอะคริลิก ร้อยละ 90 โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง
คิดเป็น $120 \text{ กรัมยาง} \times 90 / 100 = 108 \text{ กรัม}$
ดังนั้น เติมกรดอะคริลิก = 108 กรัม



ภาคผนวก ข

สมบัติเชิงกล

ตารางที่ ข-1 สมบัติเชิงกลของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PLA	2.4	55.13	1732.88	4.18
	2.6	54.43	1719.40	4.26
	2.8	53.58	1703.38	4.50
	2.7	56.58	1684.73	4.91
	3.1	56.97	1759.24	5.13
ค่าเฉลี่ย	2.6	54.93	1710.10	4.46
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.32	1.27	20.77	0.33
90/10 PLA/NR-g-PAA50	7.2	38.17	1294.35	3.93
	6.0	41.93	1416.60	4.05
	5.9	42.65	1400.498	3.60
	6.7	41.78	1360.20	3.88
	6.7	40.66	1352.71	3.69
ค่าเฉลี่ย	6.5	41.04	1364.87	3.83
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.54	1.76	47.67	0.18

ตารางที่ ข-2 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA (ต่อ)

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
80/20 PLA/ NR-g-PAA50	7.4	30.45	1262.88	9.36
	7.2	27.10	1357.83	10.18
	7.7	30.76	918.19	16.06
	7.3	27.14	869.22	10.26
	7.4	29.87	1216.30	11.23
ค่าเฉลี่ย	7.4	28.87	1102.03	11.47
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.19	2.01	244.47	3.09
70/30 PLA/ NR-g-PAA50	8.1	17.34	996.73	10.10
	7.4	16.11	1007.81	8.90
	8.4	16.01	870.95	8.59
	7.6	17.48	993.38	9.72
	7.4	16.65	793.24	8.01
ค่าเฉลี่ย	7.8	16.74	967.22	9.33
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.45	0.79	64.47	0.70

ตารางที่ ข-3 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA (ต่อ)

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
60/40 PLA/ NR-g-PAA50	6.3	12.03	737.27	6.98
	6.0	11.93	743.20	6.13
	6.3	12.19	770.04	7.08
	6.2	12.09	723.83	8.76
	5.8	11.68	721.31	5.20
ค่าเฉลี่ย	6.1	12.06	743.58	7.24
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.22	0.11	19.41	1.10
90/10 PLA/ NR-g-PAA70	5.4	39.38	1625.91	5.63
	6.0	38.35	1332.67	5.69
	6.0	39.51	1371.81	5.60
	5.7	35.48	1502.97	5.61
	6.0	34.80	1417.22	5.10
ค่าเฉลี่ย	5.9	38.18	1458.34	5.63
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.29	1.87	133.36	0.039

ตารางที่ ข-4 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA (ต่อ)

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
80/20 PLA/ NR-g-PAA70	8.5	24.28	1316.89	6.58
	7.1	24.99	1369.16	6.05
	7.3	25.60	868.55	6.37
	8.7	24.94	850.89	6.59
	8.0	25.22	1125.11	5.97
ค่าเฉลี่ย	7.9	24.95	1101.37	6.40
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.71	0.54	279.94	0.25
70/30 PLA/ NR-g-PAA70	10.2	18.52	765.24	8.54
	11.9	19.13	836.77	11.43
	11.1	20.24	770.31	10.87
	11.8	19.58	773.82	13.36
	11.5	20.18	793.63	11.88
ค่าเฉลี่ย	11.3	19.37	786.54	11.05
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.69	0.72	33.68	1.99

ตารางที่ ข-5 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA (ต่อ)

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
60/40 PLA/ NR-g-PAA70	8.5	10.08	742.54	7.08
	8.6	9.43	525.63	7.30
	8.6	10.39	787.35	7.37
	7.2	24.94	753.64	7.05
	8.5	25.22	639.29	9.30
ค่าเฉลี่ย	8.3	9.97	685.17	7.25
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.61	0.49	139.97	0.15
90/10 PLA/ NR-g-PAA90	6.7	42.28	1331.63	4.58
	6.5	42.11	1335.91	3.81
	6.4	41.52	1360.98	5.43
	6.8	40.79	1304.70	4.30
	6.8	40.11	1322.20	5.24
ค่าเฉลี่ย	6.6	41.67	1333.31	4.53
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.22	0.68	23.05	0.68

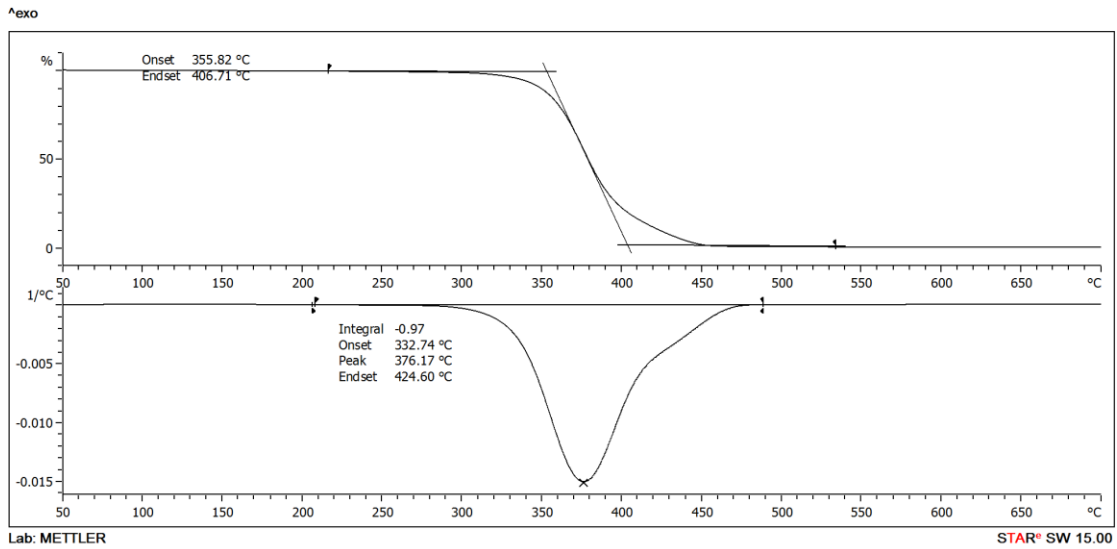
ตารางที่ ข-5 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA (ต่อ)

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
80/20 PLA/ NR-g-PAA90	5.8	24.12	1156.04	12.89
	6.0	24.91	1414.50	13.47
	6.2	24.55	1410.99	13.13
	5.7	23.79	1473.22	11.33
	5.8	23.07	1513.18	11.80
ค่าเฉลี่ย	5.9	24.09	1393.59	12.55
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.20	0.71	139.47	0.88
70/30 PLA/ NR-g-PAA90	9.5	17.50	1032.93	6.12
	8.9	16.78	1023.44	7.00
	9.7	17.81	1008.06	6.34
	7.8	17.74	1020.43	5.56
	6.6	16.66	1034.95	5.67
ค่าเฉลี่ย	9.0	17.46	1021.22	6.26
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.85	0.47	10.26	0.59

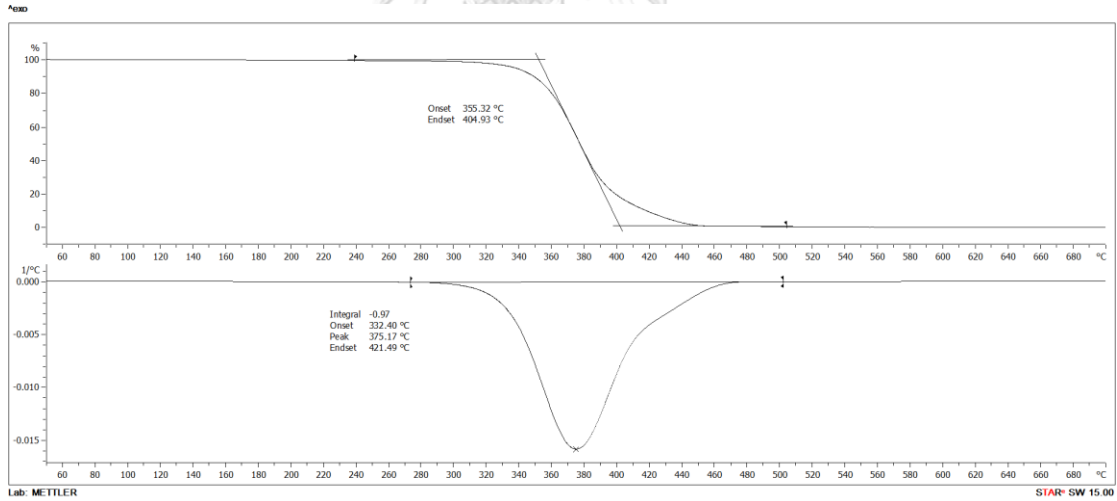
ตารางที่ ข-6 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PAA (ต่อ)

Sample	Impact Strength (kJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
60/40 PLA/ NR-g-PAA90	7.4	12.20	592.01	6.02
	7.3	12.70	542.32	6.72
	7.0	12.18	501.52	6.67
	7.4	13.06	739.24	6.11
	7.6	13.20	514.94	6.55
ค่าเฉลี่ย	7.3	12.67	578.01	6.41
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.22	0.47	96.56	0.33

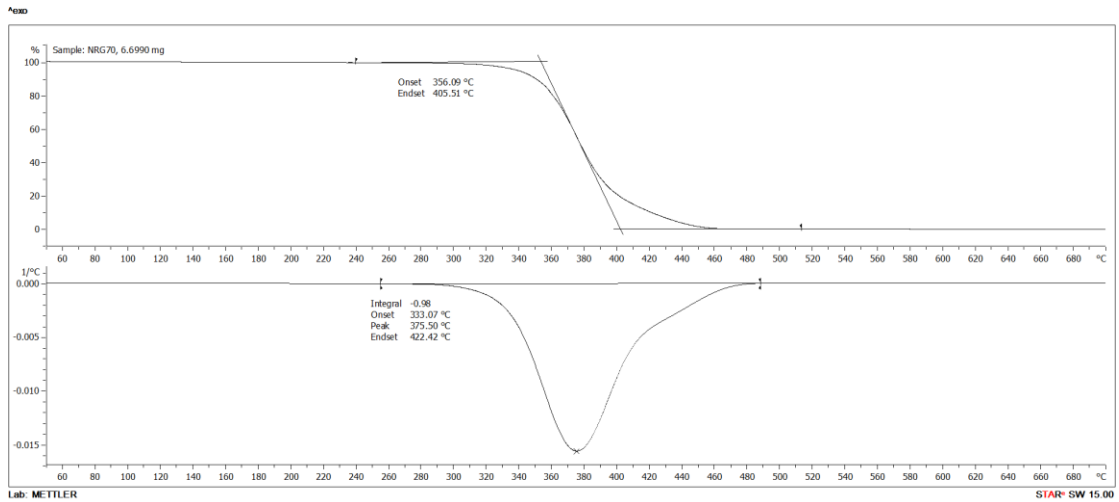
ภาคผนวก ค
เทอร์โมแกรมจากเทคนิค TGA



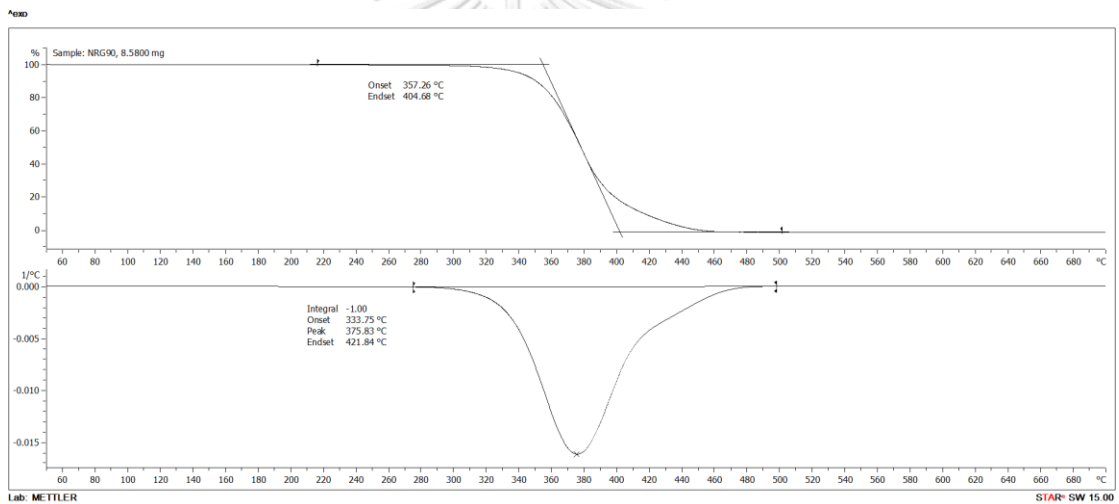
รูปที่ ค-1 TGA เทอร์โมแกรมของ NR



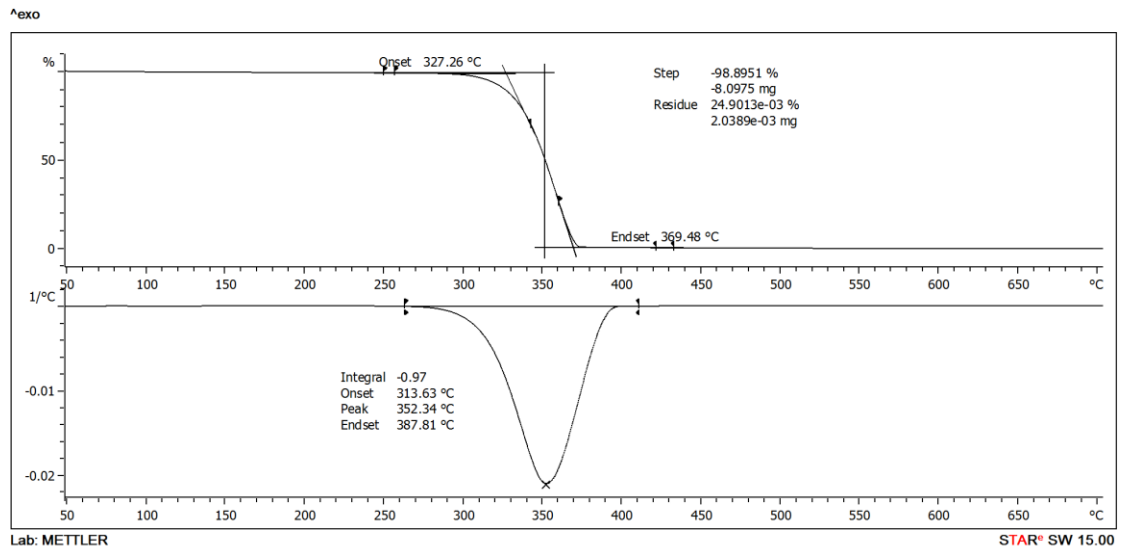
รูปที่ ค-2 TGA เทอร์โมแกรมของ NR-g-PAA50



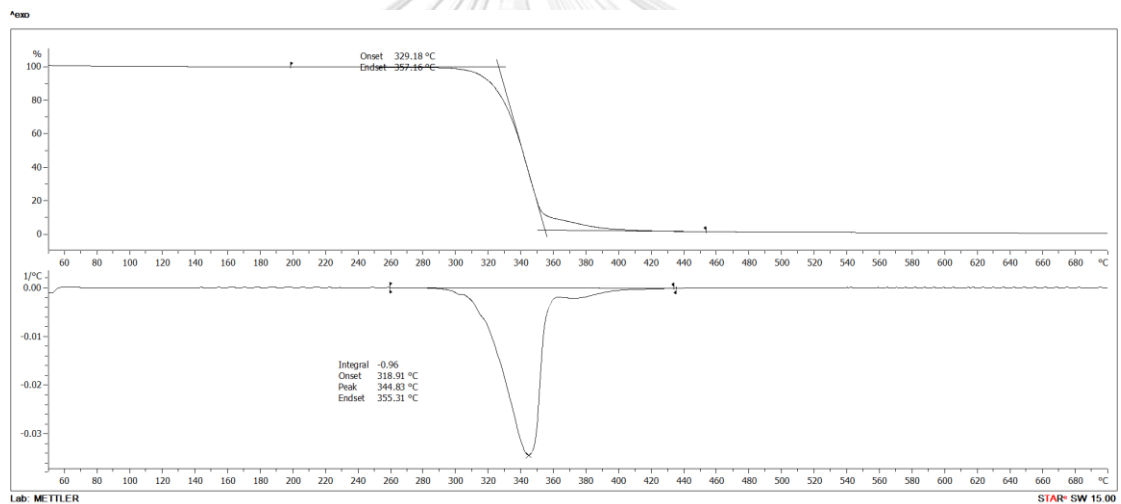
รูปที่ ค-3 TGA เทอร์โมแกรมของ NR-g-PAA70



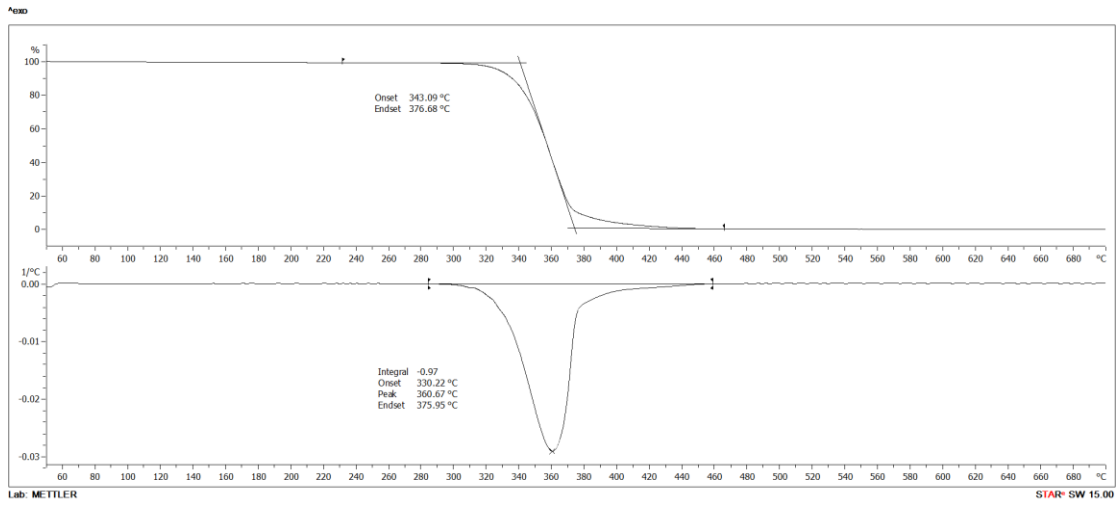
รูปที่ ค-4 TGA เทอร์โมแกรมของ NR-g-PAA90



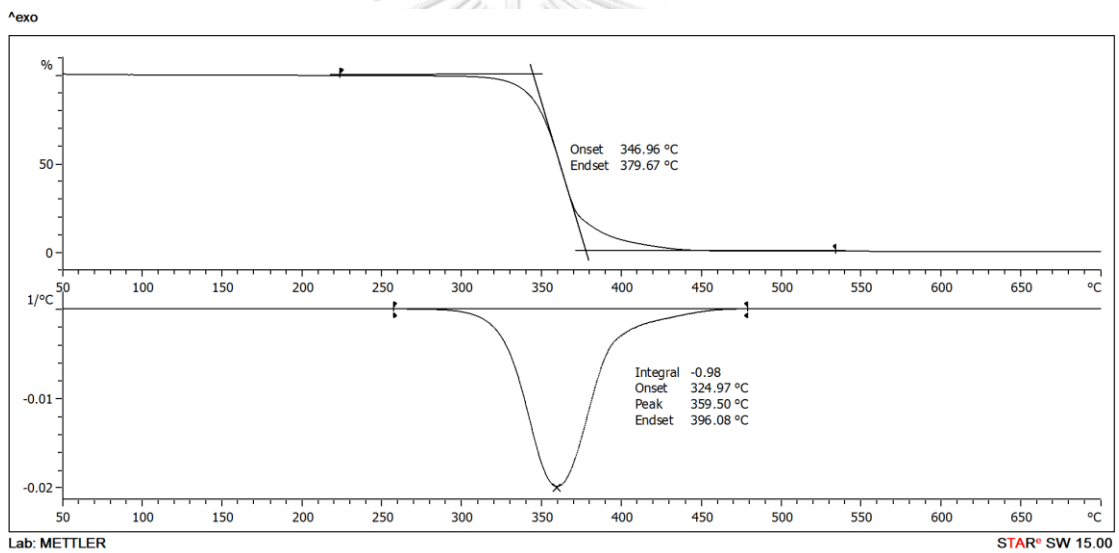
รูปที่ ค-5 TGA เทอร์โมแกรมของ PLA



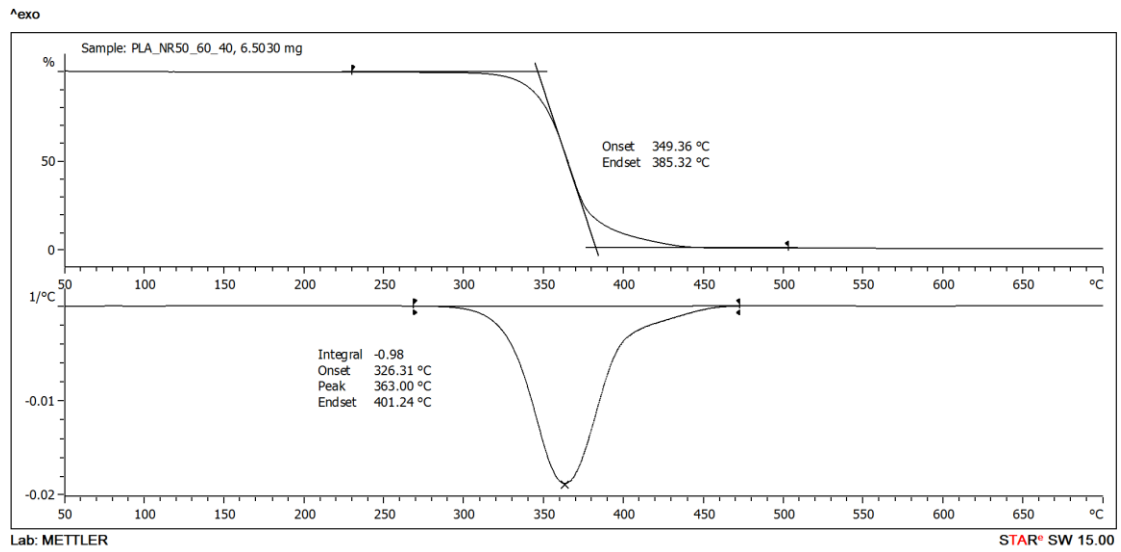
รูปที่ ค-6 TGA เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/NR-g-PAA50



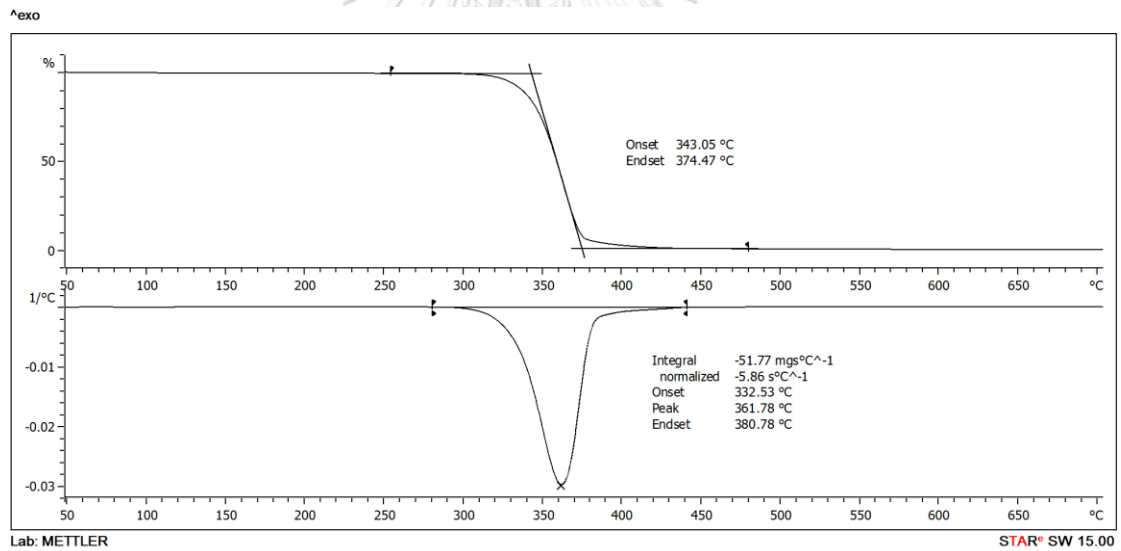
รูปที่ ค-7 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/NR-g-PAA50



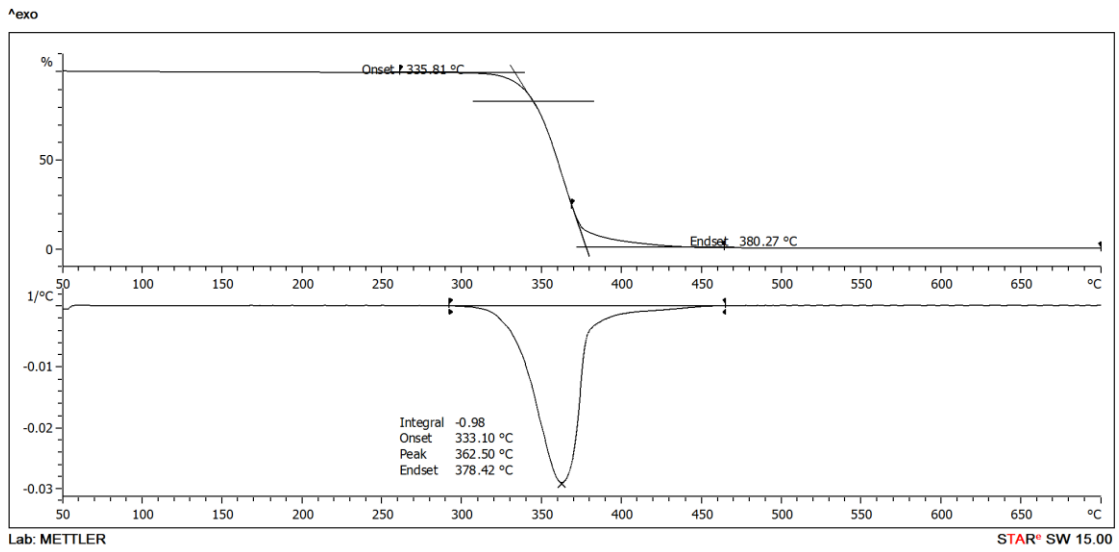
รูปที่ ค-8 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/NR-g-PAA50



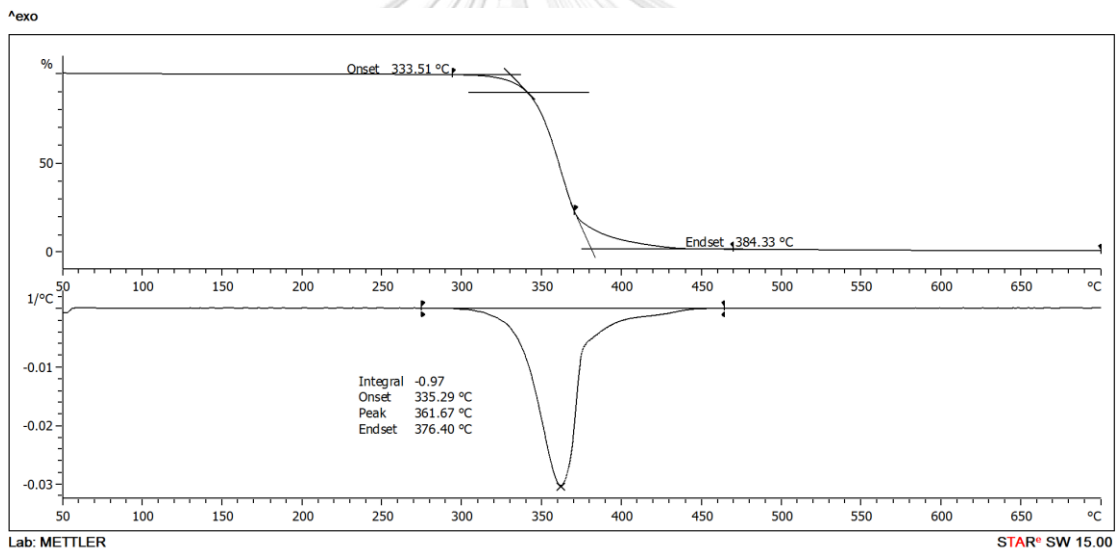
รูปที่ ค-9 TGA เทอร์โมแกรมของ 60/40 PLA/NR-g-PAA50



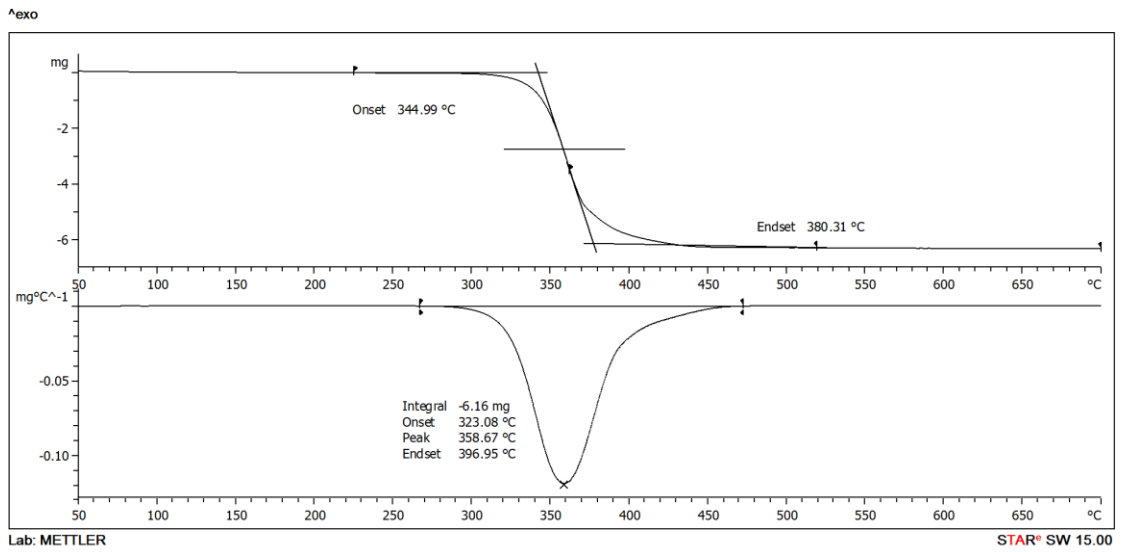
รูปที่ ค-10 TGA เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/NR-g-PAA70



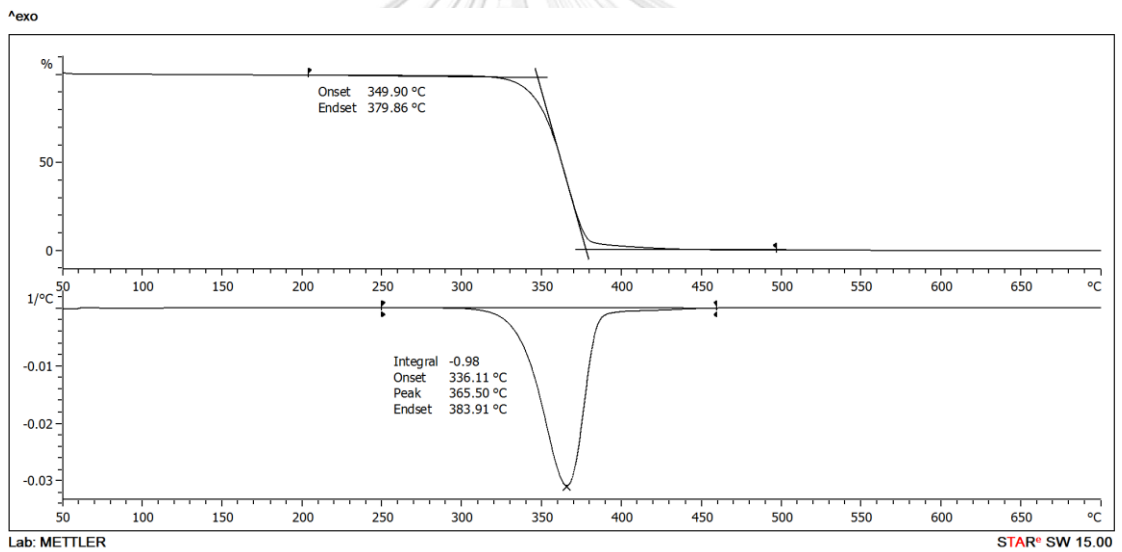
รูปที่ ค-11 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/NR-g-PAA70



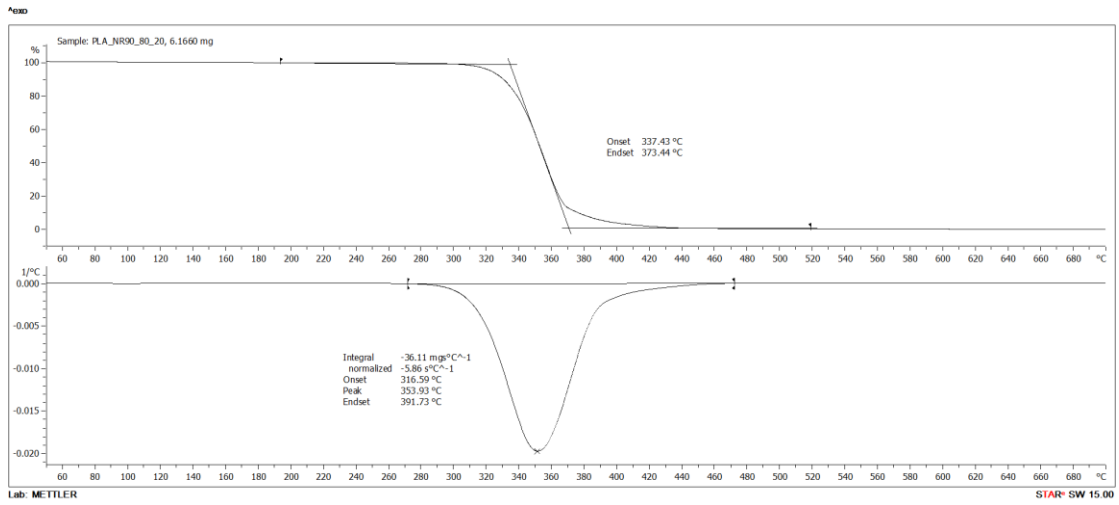
รูปที่ ค-12 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/NR-g-PAA70



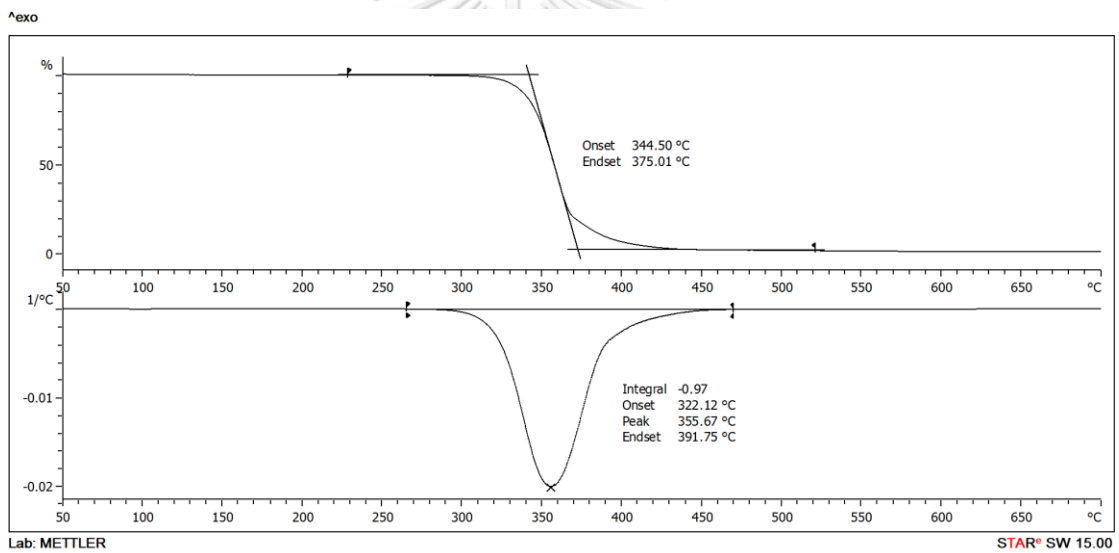
รูปที่ ค-13 TGA เทอร์โมแกรมของ 90/40 PLA/NR-g-PAA70



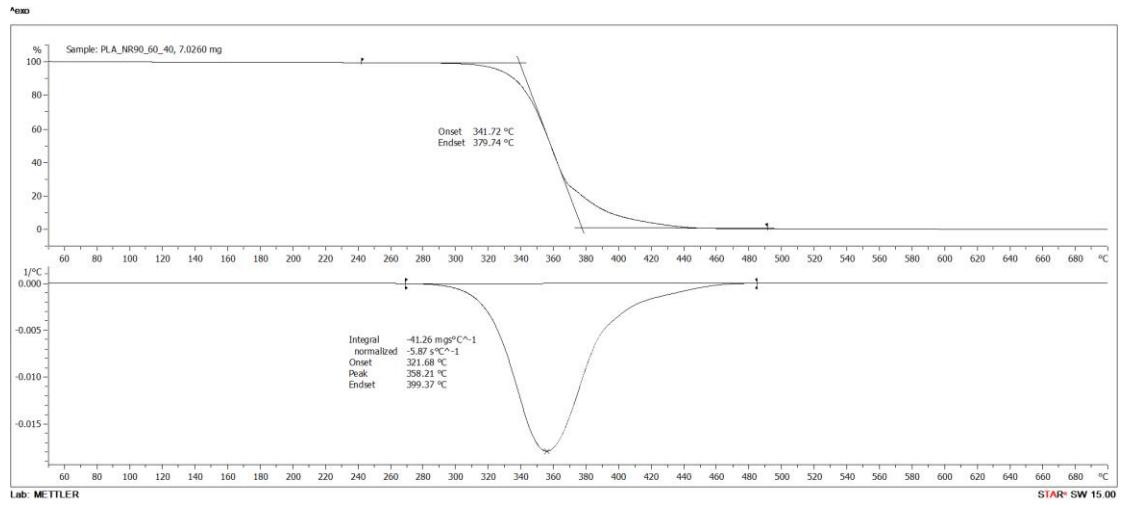
รูปที่ ค-14 TGA เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/NR-g-PAA90



รูปที่ ค-15 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/NR-g-PAA90



รูปที่ ค-16 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/NR-g-PAA90

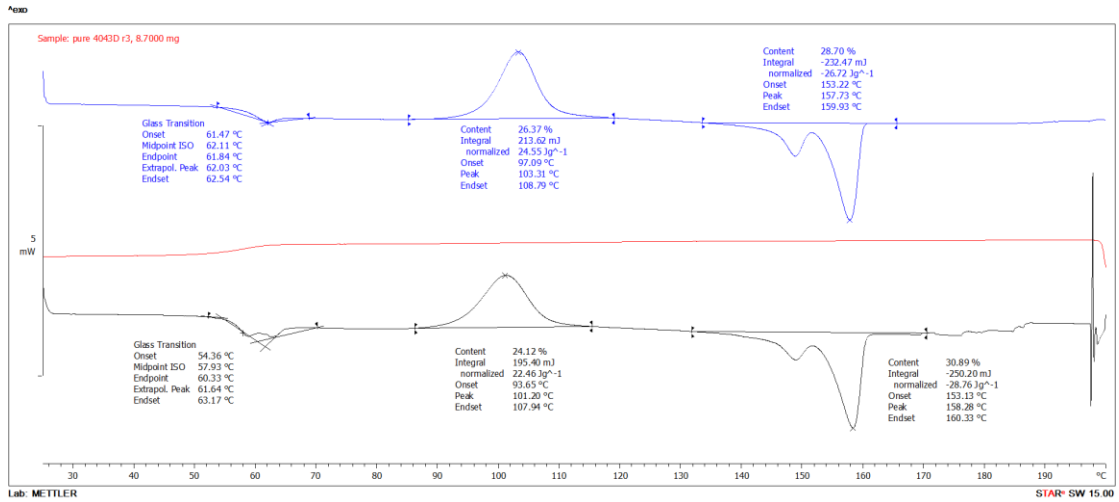


รูปที่ ค-17 TGA เทอร์โมแกรมของ 60/40 PLA/NR-g-PAA90

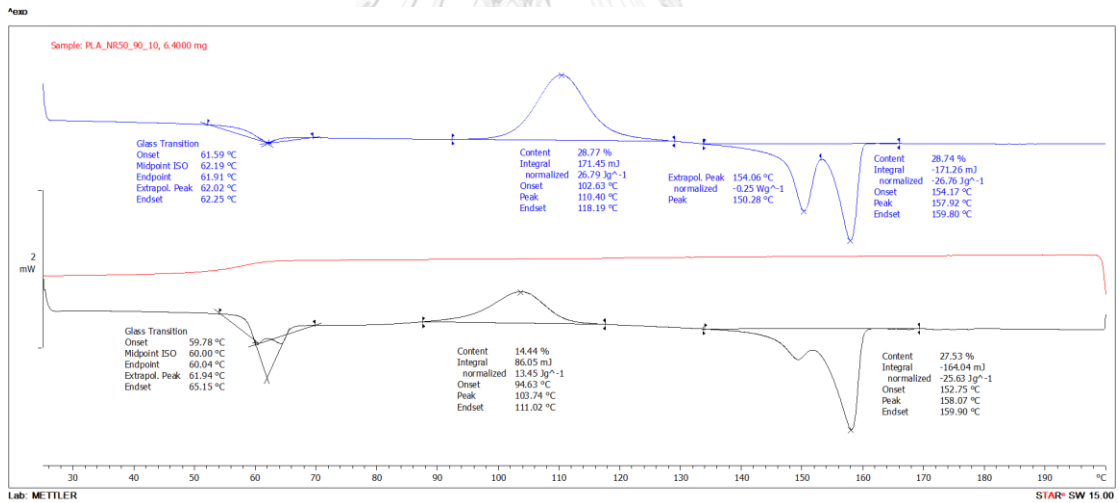


ภาคผนวก ง

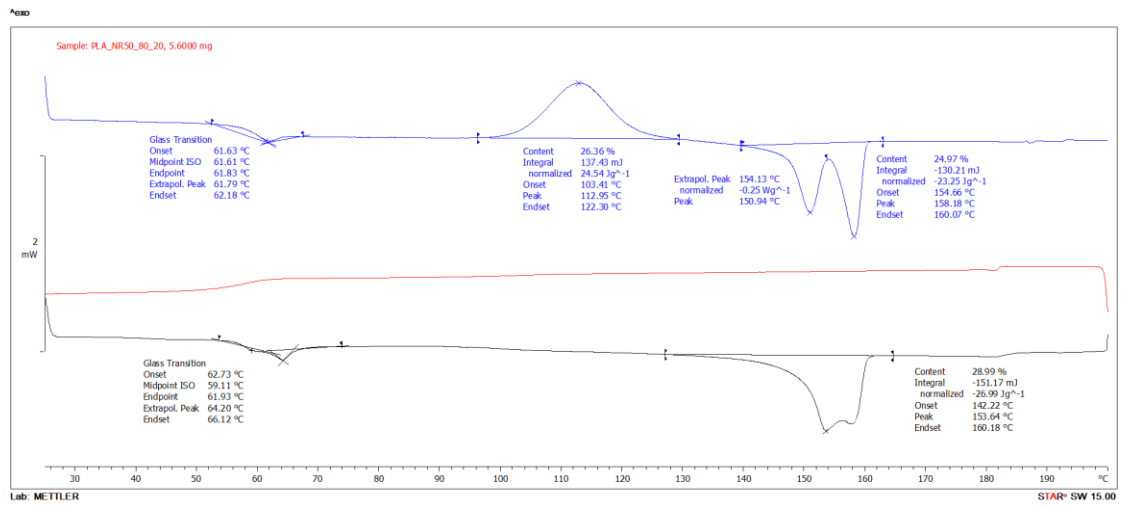
เทอร์โมแกรมจากเทคนิค DSC



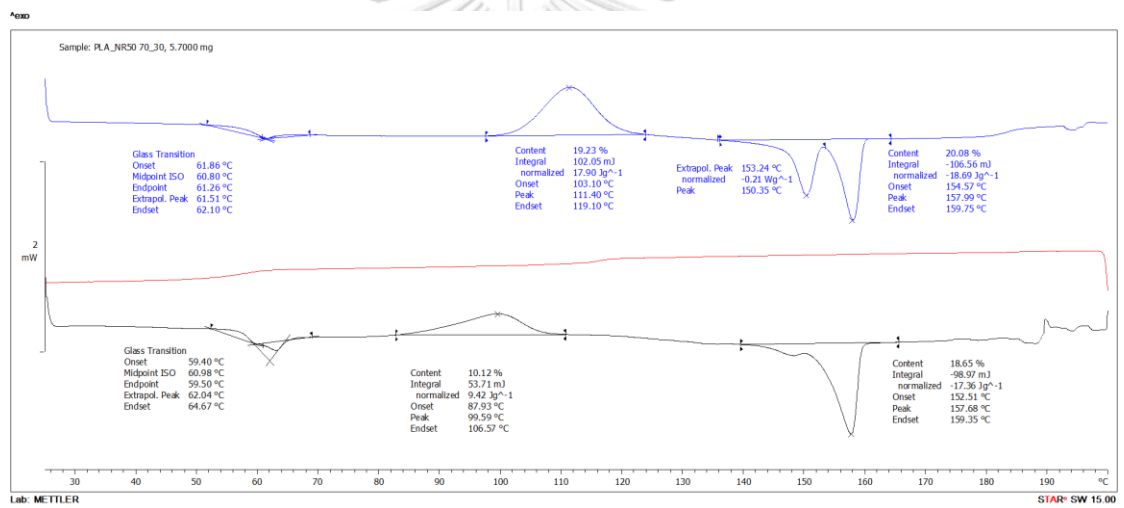
รูปที่ ง-1 เทอร์โมแกรมของ PLA



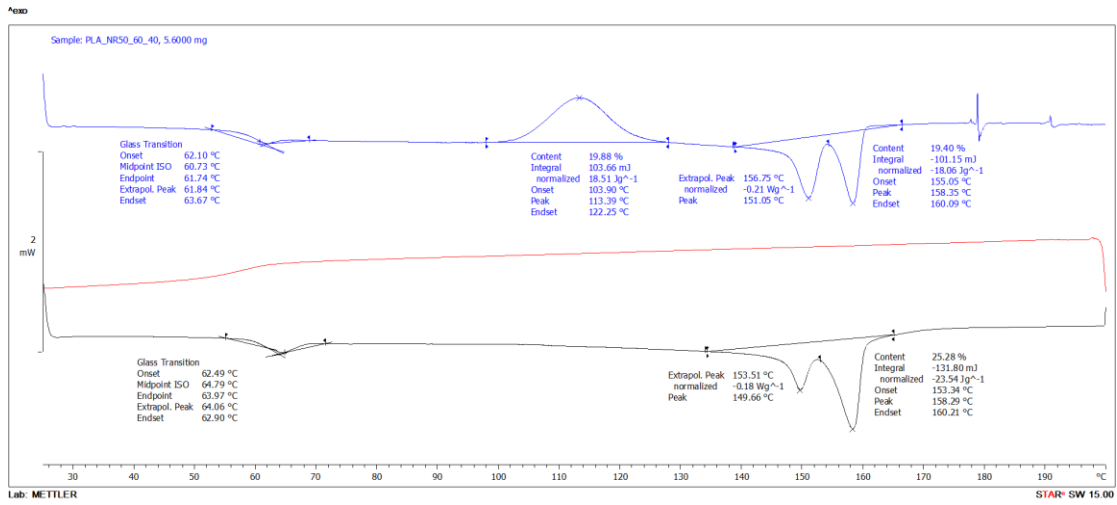
รูปที่ ง-2 เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/NR-g-PAA50



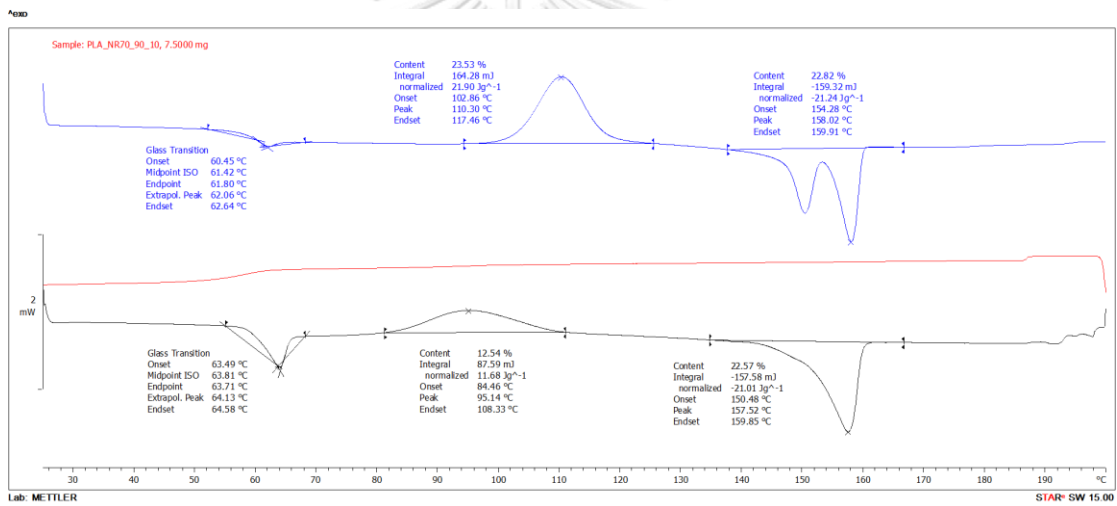
รูปที่ ง-3 เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/NR-ϒ-PAA50



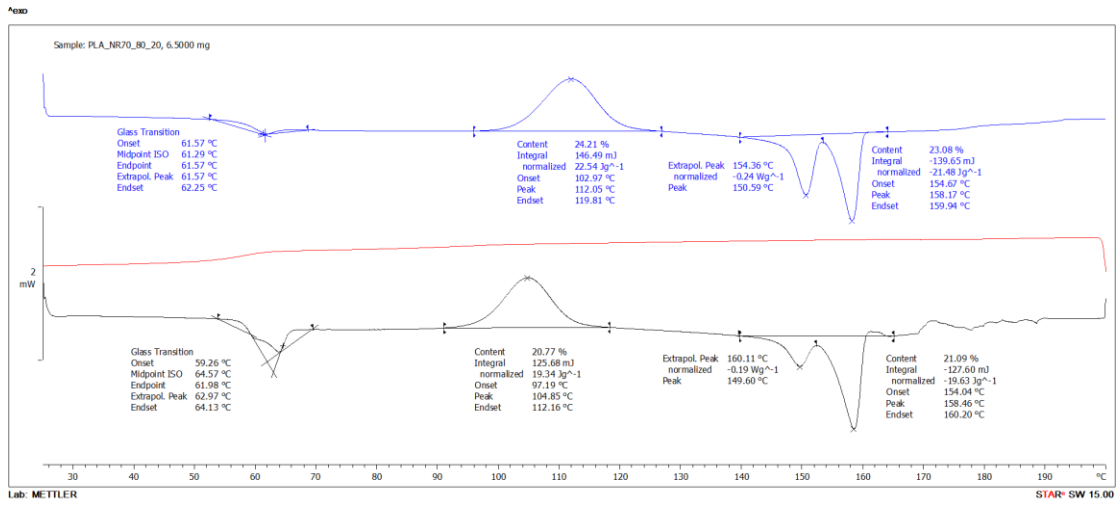
รูปที่ ง-4 เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/NR-ϒ-PAA50



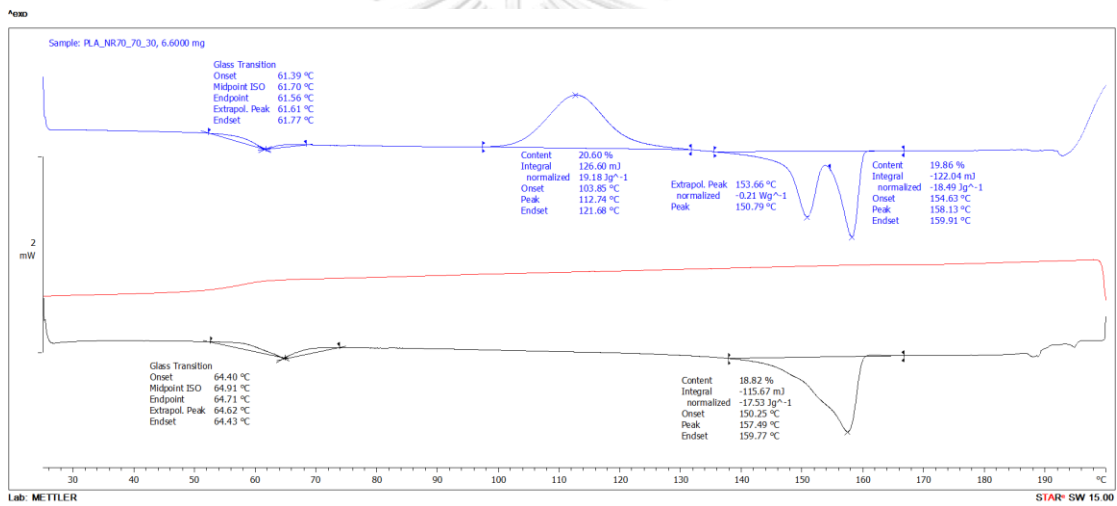
รูปที่ ง-5 เทอร์โมแกรมของ 60/40 PLA/NR- γ -PAA50



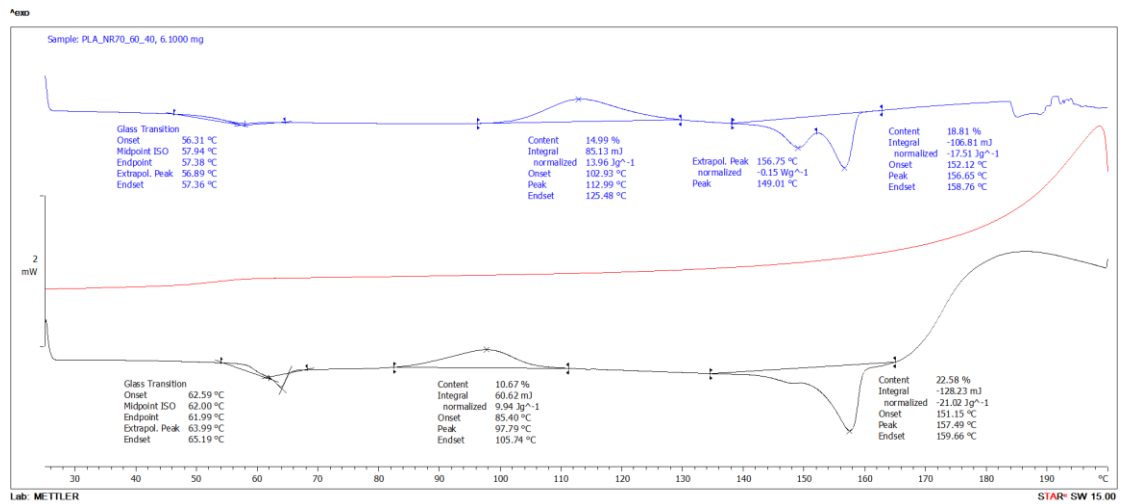
รูปที่ ง-6 เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/NR- γ -PAA70



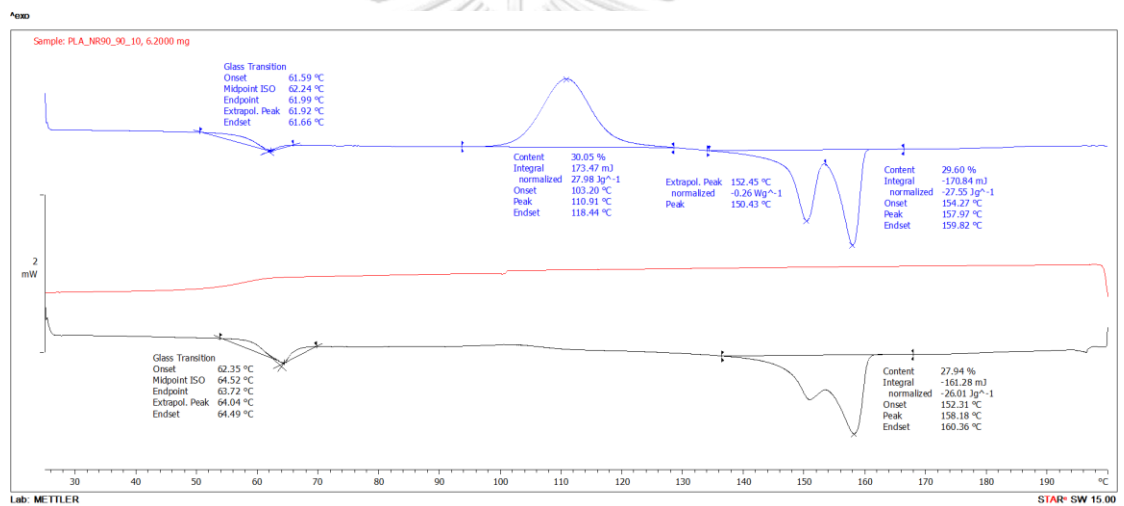
รูปที่ ง-7 เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/NR- α -PAA70



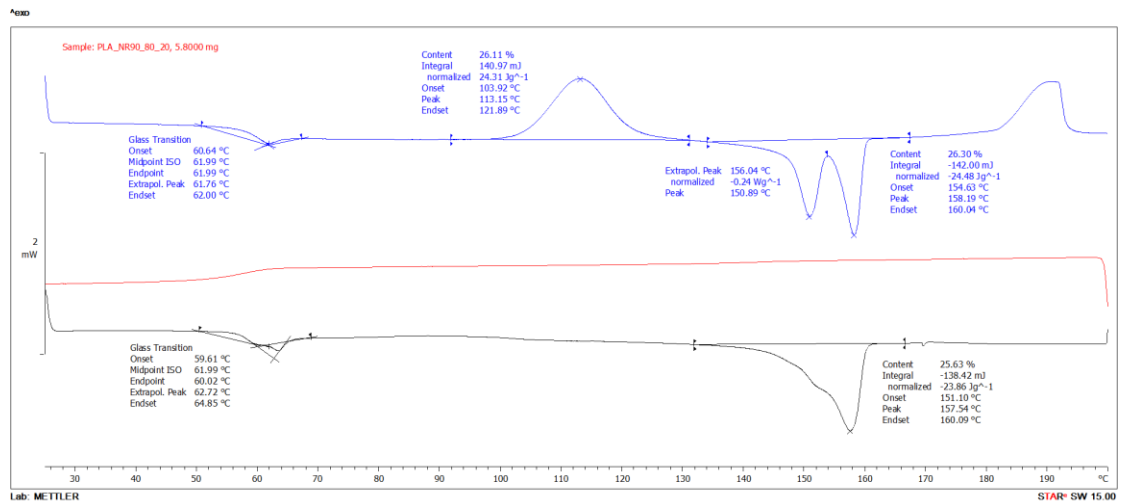
รูปที่ ง-8 เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/NR- α -PAA70



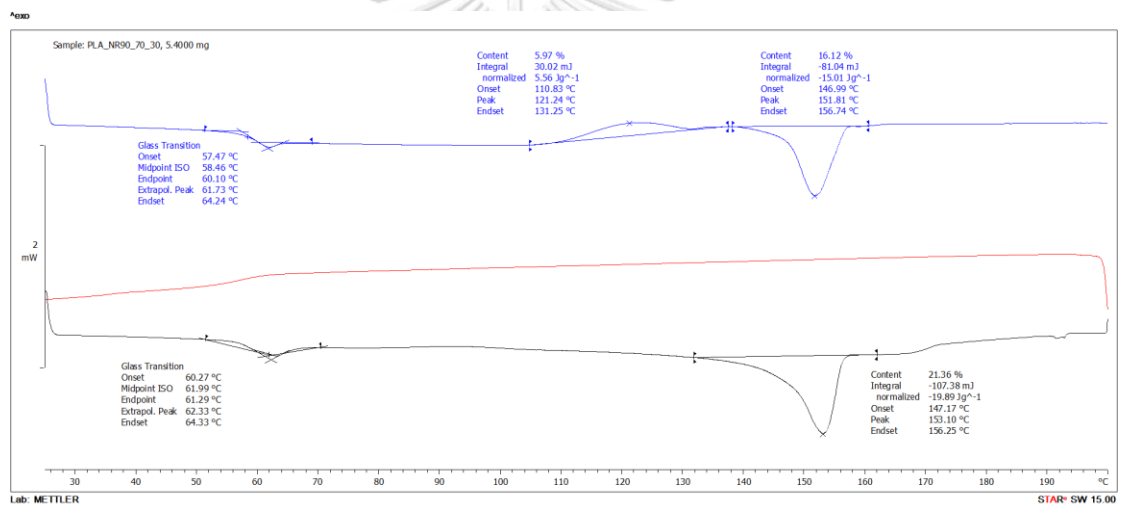
รูปที่ ง-9 เทอร์โมแกรมของ 60/40 PLA/NR-g-PAA70



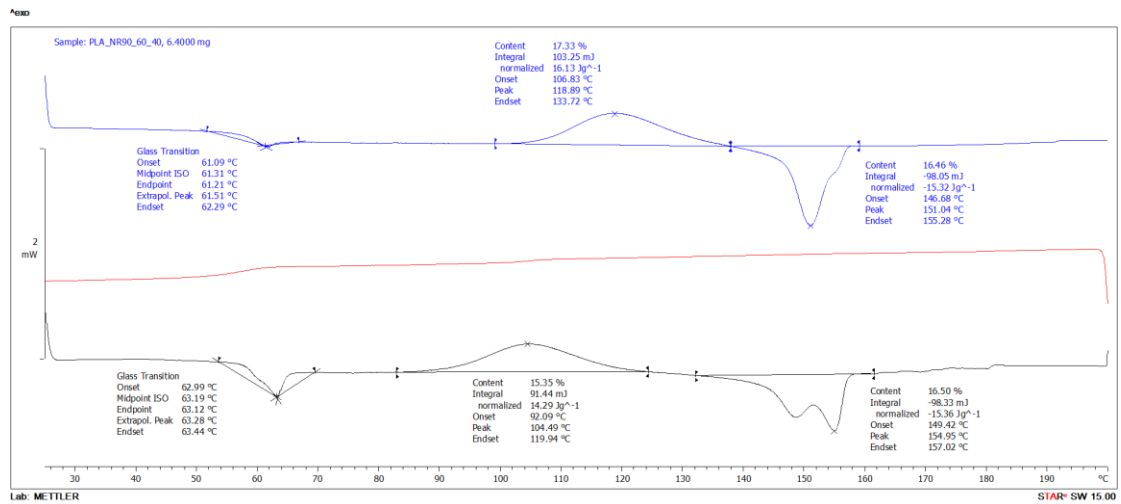
รูปที่ ง-10 เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/NR-g-PAA90



รูปที่ ง-11 เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/NR-g-PAA90



รูปที่ ง-12 เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/NR-g-PAA90



รูปที่ ง-13 เทอร์โมแกรมของ 60/40 PLA/NR-g-PAA90



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ฉมลวรรณ อุดมกิจปัญญา
วัน เดือน ปี เกิด	10 กรกฎาคม 2538
สถานที่เกิด	กรุงเทพฯ
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	199/11 หมู่บ้านไลฟ์บางกอกบลูเลอวาร์ด ถนนพหลโยธินสาย 4 ตำบลกระทุ่มล้ม อำเภอสองพี่น้อง จังหวัดนครปฐม 73220
ผลงานตีพิมพ์	2019 International Conference Functional Materials ณ มหาวิทยาลัยเซนไต เมืองเซนไต จังหวัดมิยาเกะ ประเทศญี่ปุ่น ในหัวข้อ Properties of Poly(lactic acid) Blended with Natural Rubber-graft-Poly(acrylic acid)