



การศึกษาผลของการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตลงบนโมเลกุลของยาง ที่มีต่อ
คุณลักษณะการผสม ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ

โดย

นางสาวศิริินภา ฉลอม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2559

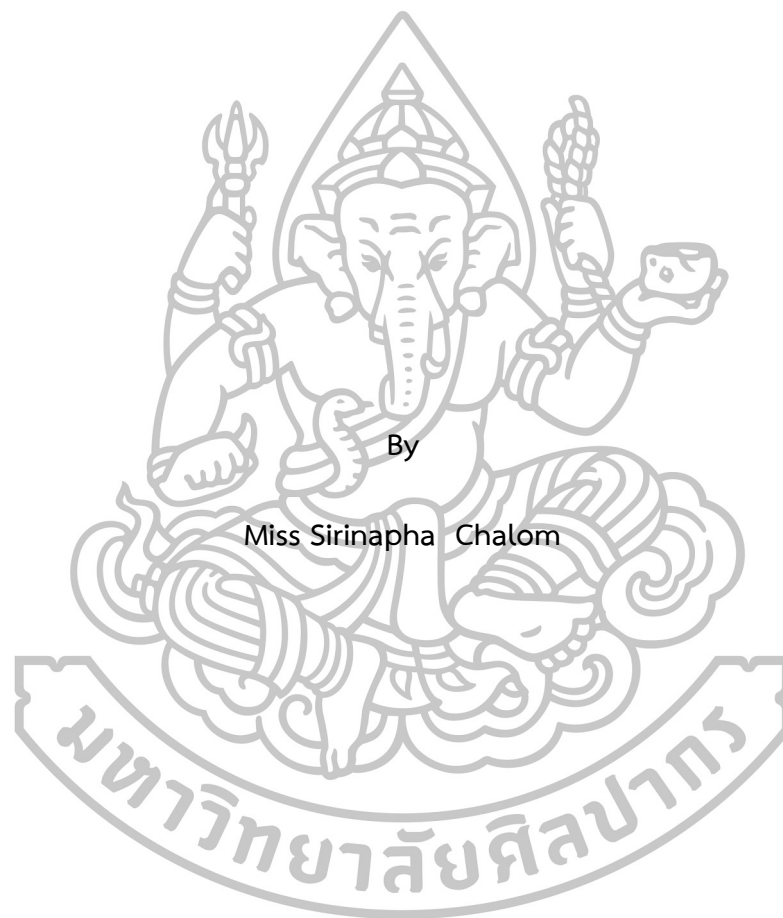
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาผลของการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตลงบนโมเลกุลของยาง ที่มีต่อ
คุณลักษณะการผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2559
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

STUDY ON THE EFFECT OF GLYCIDYL METHACRYLATE GRAFTING ON NATURAL
RUBBER MOLECULE ON BLENDING OF POLY (LACTIC ACID) AND NATURAL RUBBER



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Engineering Program in Polymer Science and Engineering
Department of Materials Science and Engineering
Graduate School, Silpakorn University
Academic Year 2016
Copyright of Graduate School, Silpakorn University

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “การศึกษาผลของการกราฟต์ไกล
ซิติล เมธาโครเลตลงบนโมเลกุลของยาง ที่มีต่อคุณลักษณะการผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและ
ยางธรรมชาติ” เสนอโดย นางสาวศรินภา ฉลอม เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ธารทัศน์วงศ์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐณี โล่ห์พัฒนานนท์

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชูศักดิ์ พูนสวัสดิ์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐณี โล่ห์พัฒนานนท์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น)

...../...../.....

57402213: สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ :พอลิเมอร์เบลนด์ พอลิแลคติกแอซิด การกราฟต์ด้วยไกลซิديل เมธาไครเลต

ศรินภา ฉลอม : การศึกษาผลของการกราฟต์ไกลซิديل เมธาไครเลตลงบน โมเลกุลของยาง ที่มีต่อ คุณลักษณะการผสม ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ : ผศ.ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น และ ผศ.ดร.ณัฐณี โล่ห์พัฒนานนท์. 150 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยไกลซิديل เมธาไครเลต (Glycidyl methacrylate; GMA) ต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR โดยใน ขั้นตอนแรกศึกษาความสามารถในการกราฟต์ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ในระบบสารละลาย พบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อการกราฟต์ของ GMA ได้แก่ ปริมาณของ GMA ปริมาณของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide; BPO) อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์สูงสุดของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยไกลซิديل เมธาไครเลต เท่ากับ 14.26% และยางธรรมชาติอีพอกไซด์กราฟต์ด้วยไกลซิديل เมธาไครเลต เท่ากับ 12.14% ในสภาวะการสังเคราะห์ที่ ปริมาณ GMA 20%wt ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา BPO 5%wt อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 120 นาที จากนั้น ศึกษาสัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลทางไดนามิก และสมบัติการไหลของ พอลิเมอร์ผสม การศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่า PLA/NR ที่เติม NR-g-GMA และ PLA/ENR ที่เติม ENR-g-GMA ส่งผลให้เฟสกระจายมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีไม่เติม แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์มีความเข้ากันได้มากขึ้น เมื่อพิจารณาสมบัติทางความร้อนซึ่งทดสอบด้วยเทคนิค DSC พบว่า ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการประพุดตัวเป็นสารช่วยก่อผลึกของอนุภาค ยางในพอลิเมอร์ผสม ทั้งยังพบว่า ผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมที่เกิดขึ้นมีการเกิดขึ้นแบบสเฟียรูไลต์ เช่นเดียวกันกับ PLA บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่าเสถียรภาพทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค TGA ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนขณะทำการหลอมผสม จากการศึกษา สมบัติเชิงกล พอลิเมอร์ผสมที่เติม NR-g-GMA และ ENR-g-GMA จะมีความสามารถในการดึงยืด และ ความสามารถในการรับแรงกระแทกดีขึ้น เห็นได้ชัดใน PLA/NR อัตราส่วน 80/20 เมื่อเติม NR-g-GMA มีความสามารถในการดึงยืดสูงกว่า PLA 40 เท่า และสูงกว่า PLA/NR อัตราส่วนเดียวกันที่ไม่มี NR-g-GMA 30 เท่า ในกรณีของสมบัติเชิงกลทางไดนามิก จากการทดสอบด้วยเทคนิค DMA พบว่า เมื่อเติม NR-g-GMA และ ENR-g-GMA ค่า T_g ของ PLA และยาง มีการเลื่อนเข้าใกล้กัน แสดงให้เห็นถึงการผสมมีความ เข้ากันได้เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้การศึกษาสมบัติการไหลพบว่า ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง เมื่อ ปริมาณของยางเพิ่มมากขึ้น จากความสามารถในการประพุดตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์ของโมเลกุลยางในพอลิ เมอร์ผสม ยิ่งไปกว่านั้น จาก Cole-Cole diagram สามารถยืนยันได้ว่า NR-g-GMA และ ENR-g-GMA สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA/NR และ PLA/ENR ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.

57402213: MAJOR: (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

KEY WORD: POLYMER BLEND/ POLYLACTIC ACID/ GMA GRAFTING

SIRINAPHA CHALOM: STUDY ON THE EFFECT OF GLYCIDYL METHACRYLATE GRAFTING ON NATURAL RUBBER MOLECULE ON BLENDING OF POLY (LACTIC ACID) AND NATURAL RUBBER. THESIS ADVISORS: ASST. PROF. CHANCHAI THONGPIN, AND ASST. PROF. NATINEE LOPATTANANON, Ph.D. 150 pp.

This work aims to study the influence of GMA grafting on rubber molecule of PLA/NR and PLA/ENR blends. In first part, grafting ability of GMA on NR and ENR by solution graft co-polymerization was studied. It was found that grafting conditions affected grafting efficiency i.e. GMA content, BPO content, temperature and time. The maximum value for degree of GMA grafting was 14.26% for NR-g-GMA and 12.14% for ENR-g-GMA when 20%wt of GMA, 5%wt of BPO, temperature of 80 °C and time of 120 min were employed. Morphology, thermal properties, mechanical properties, dynamic mechanical properties and rheological properties of PLA/NR and PLA/ENR blends were investigated. The morphologies of PLA/NR with NR-g-GMA and PLA/ENR with ENR-g-GMA exhibited smaller size of more uniform dispersed phase than those without NR-g-GMA. This showed that the blends were more compatible. The thermal properties, crystallization ability of PLA in PLA/NR and PLA/ENR blend was found to increase as indicated by DSC analysis. However, PLA crystal in the blends was still in spherulite forming, similar to the pure PLA. Thermal stability of both blend systems comparing between with and without NR-g-GMA and ENR-g-GMA systems was also decreased because the thermal degradation of PLA during mixing in the internal mixer. Considering mechanical properties, the addition of NR-g-GMA and ENR-g-GMA in blends significantly improved elongation at break and impact strength. 80/20 PLA/NR blend with NR-g-GMA showed higher elongation at break over 40 and 30 times when compared with neat PLA and PLA/NR without NR-g-GMA, respectively. For the case of dynamic mechanical properties, there was a slight shift in T_g of PLA and rubber to temperatures closed to each other. This confirmed the better compatibility of blending using NR-g-GMA and ENR-g-GMA. Rheology properties showed that complex viscosity decreased when content of rubber was increased. This could be due to the plasticization effect of rubber particles. Moreover, the study of Cole-Cole diagram affirmed a better compatibility of PLA and NR as well as ENR when using NR-g-GMA and ENR-g-GMA. This result suggested that the NR-g-GMA and ENR-g-GMA were effective compatibilizers.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University

Student's signature.....

Academic Year 2016

Thesis Advisor's signature 1. 2.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น อาจารย์ที่ปรึกษา และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐินี โล่ห์พัฒนานนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่คอยให้คำแนะนำและ ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย ซึ่งแนะแนวทางในการวิเคราะห์ผลการทดลอง ตลอดจน การตรวจสอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เพื่อให้มีความถูกต้องอย่างละเอียดจนสามารถทำวิทยานิพนธ์ ฉบับสำเร็จลงได้อย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ หัวหน้าภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากร รวมทั้งขอขอบพระคุณ ผู้ช่วย ศาสตราจารย์ ดร.ชูศักดิ์ พูนสวัสดิ์ เป็นอย่างสูงที่ให้ข้อเสนอแนะและสละเวลาในการสอบ วิทยานิพนธ์ นอกจากนี้ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่าน ที่คอยสั่งสอน ให้ความรู้แก่ ข้าพเจ้าทั้งตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน จึงขอขอบพระคุณทุกท่านไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และ เทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับการให้ความอนุเคราะห์ทุนในการทำ วิจัย สถานที่ในการดำเนินงาน รวมถึงเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ

ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ สำหรับการอำนวยความสะดวกในด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการ ดำเนินงานวิจัย รวมถึงเจ้าหน้าที่สำนักงานภาควิชาทุกท่านในด้านเอกสารและการเงิน

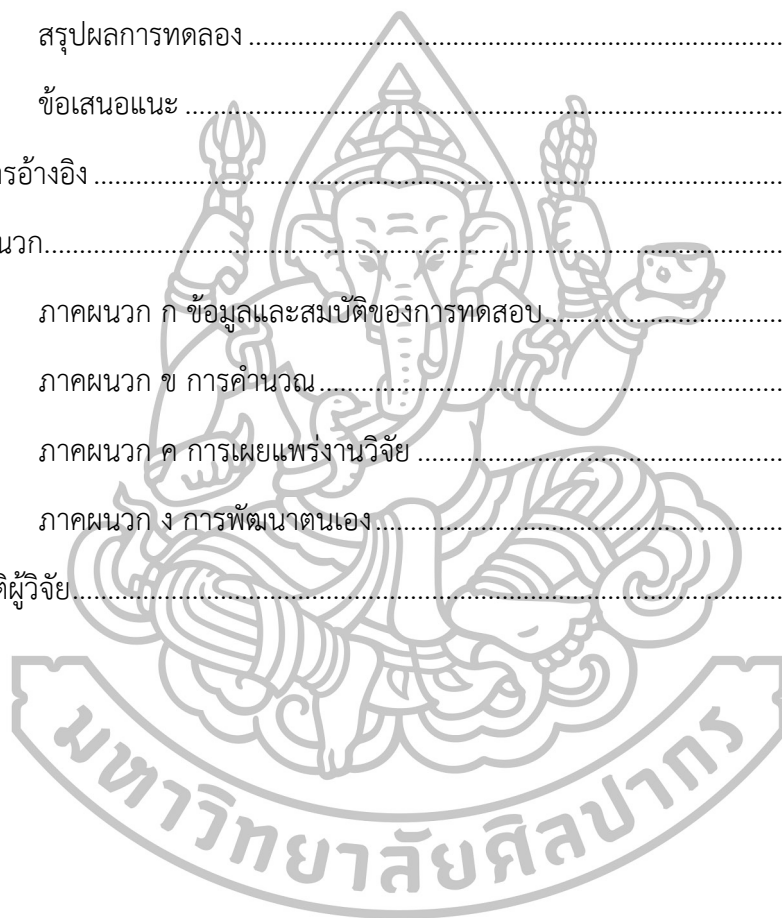
ขอขอบคุณเพื่อน พี่ และน้องปริญญาโท ที่คอยให้การช่วยเหลือและให้คำปรึกษาจน งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงกำลังใจที่มีให้ตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงคนในครอบครัว ที่ให้อบรมสั่งสอนและ ให้การเลี้ยงดู รวมถึงเป็นกำลังใจและให้คำปรึกษาทำให้สามารถแก้ปัญหาและผ่านอุปสรรค ต่างๆ จนกระทั่งงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย.....	4
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
บทที่	
1 บทนำ	1
ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	4
ขอบเขตของการวิจัย	4
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
ประโยชน์ที่ได้รับ	6
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ.....	7
พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid) ; PLA)	9
ยางธรรมชาติ (Natural Rubber ; NR).....	13
ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber ; ENR)	18
พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blends)	21
กลไกความเข้ากันได้ (Compatibility mechanism).....	22
วิธีการผสมเข้ากันได้ (Method of compatibilization).....	24
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	37
วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	37
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	39
เครื่องมือวิเคราะห์.....	39
วิธีดำเนินงานวิจัย	40

4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	45
	การเตรียมโกลซิติล เมธาโครเลตกราฟต์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ และยาง	
	ธรรมชาติอีพอกซีไดซ์	45
	การศึกษาระบบผสม PLA/NR, PLA/ENR และอิทธิพลของ compatibilizer	58
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	105
	สรุปผลการทดลอง	109
	ข้อเสนอแนะ	111
	รายการอ้างอิง	112
	ภาคผนวก.....	118
	ภาคผนวก ก ข้อมูลและสมบัติของการทดสอบ.....	119
	ภาคผนวก ข การคำนวณ.....	127
	ภาคผนวก ค การเผยแพร่งานวิจัย	131
	ภาคผนวก ง การพัฒนาตนเอง.....	145
	ประวัติผู้วิจัย.....	138



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2. 1	สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดเกรดต่างๆ (Nature Works)..... 10
3. 1	แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย 41
4. 1	แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ PLA, NR, ENR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/ENR..... 66
4. 2	สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 72
4. 3	สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 78
4. 4	แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/ENR 103
ตารางผนวก	
	หน้า
ก. 1	ผลของปริมาณ GMA ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA 120
ก. 2	ผลของปริมาณ BPO ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA 120
ก. 3	ผลของอุณหภูมิใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA 121
ก. 4	ผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA 121
ก. 5	แสดงน้ำหนักและพลังงานที่ทำให้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เกิดการแตกขาด จากการทดสอบด้วยเทคนิค Drop Weight Impact Testing 124

สารบัญรูปภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1	แผนภาพการแบ่งประเภทและตัวอย่างของพอลิเอสเทอร์ 8
2.2	โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด 9
2.3	วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด 9
2.4	โครงสร้างยางธรรมชาติ 14
2.5	โครงสร้างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 18
2.6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติกับเปอร์ออกไซด์ 20
2.7	ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโมโนเลกุลยางธรรมชาติโดยไซครอดพอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 20
2.8	SEM micrograph ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR..... 26
2.9	สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR ที่ได้จากการทดสอบการดึงยืด 27
2.10	SEM micrograph ของพอลิเมอร์ผสม a) PET/PP 80/20, b) PET/PP 50/50, c) PET/PP-g-GMA 80/20 และ d) PET/PP-g-GMA 50/50..... 28
2.11	IR spectra ของ a) NR, b), c) และ d) คือ NR ที่ถูกกราฟต์ด้วย MA ความเข้มข้น 3, 5 และ 9 phr ตามลำดับ 29
2.12	ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกราฟต์ด้วย MA a) ความเข้มข้นของ MA, b) ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา, c) อุณหภูมิ และ d) เวลาในการทำปฏิกิริยา..... 30
2.13	IR spectra ของ a) DPNR, b) DPNR-g-MA at 80°C และ c) DPNR-g-MA 31
2.14	¹ H NMR spectra ของ DPNR-g-MA โดยอัตราส่วน MA:BPO:DPNR เท่ากับ 9:6:85 (wt%) อุณหภูมิ 80 °C เวลา 8 h 31
2.15	กลไกการเกิดการกราฟต์ของ MA บนโมเลกุลของ DPNR ที่อาจเกิดขึ้น 32
2.16	กลไกการเกิดการเชื่อมขวางขณะสังเคราะห์ DPNR-g-MA ที่อาจเกิดขึ้น 33
2.17	สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA โดย (◆) GNR60; (■) GNR100 34
2.18	SEM micrograph ของพอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA..... 35

ภาพที่	หน้า
3.1	โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid))..... 37
3.2	โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (Natural Rubber) 37
3.3	โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxide Natural Rubber) 38
3.4	โครงสร้างทางเคมีของไกลซิديل เมธาไครเลต (Glycidyl methacrylate) 38
3.5	โครงสร้างทางเคมีของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide) 38
4.1	แสดง FTIR spectra ของ GMA, NR, ENR, NR-g-GMA และ ENR-g-GMA 46
4.2	แสดง ¹ H NMR spectra ของ NR และ NR-g-GMA 48
4.3	แสดง ¹ H NMR spectra ของ ENR และ ENR-g-GMA 49
4.4	แสดงการกราฟต์ของ GMA บนโมเลกุลของยางที่อาจเกิดขึ้น 51
4.5	แสดงปริมาณ GMA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 52
4.6	แสดงปริมาณ BPO ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 54
4.7	แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 55
4.8	แสดงอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 56
4.9	แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ได้จากการหลอมผสมแบบภายใน ที่ อัตราส่วนต่างๆ (กำลังขยาย 1500 เท่า) 59
4.10	แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ได้จากการหลอมผสมแบบภายใน ที่อัตราส่วนต่างๆ (กำลังขยาย 1500 เท่า) 60
4.11	แสดงอันตรกิริยาระหว่าง PLA กับ ENR 61
4.12	แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แตกหักจากการทดสอบดึงยืด ที่ อัตราส่วนต่างๆ (กำลังขยาย 1500 เท่า) 61
4.13	แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่แตกหักจากการทดสอบดึงยืด ที่ อัตราส่วนต่างๆ (กำลังขยาย 1500 เท่า) 62
4.14	แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวของสายโซ่โมเลกุล PLA 63
4.15	แสดง TGA thermograms ของ PLA, NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR 64
4.16	แสดง Derivative thermograms ของ PLA, NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR 64

ภาพที่	หน้า
4.17 แสดง TGA thermograms ของ PLA, ENR และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR	65
4.18 แสดง Derivative thermograms ของ PLA, ENR และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR.....	65
4.19 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA.....	71
4.20 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA	71
4.21 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA	74
4.22 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA	74
4.23 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA.....	77
4.24 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA	77
4.25 แสดง Polarized optical micrograph ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR	81
4.26 แสดง Polarized optical micrograph ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR	82
4.27 แสดง Stress – Strain Curve ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR	84
4.28 แสดง Stress – Strain Curve ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR.....	85
4.29 แสดง Young’s Modulus ของ PLA เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR.....	86
4.30 แสดง Tensile Strength ของ PLA เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR.....	89
4.31 แสดง %Elongation at Break ของ PLA เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR.....	91

ภาพที่	หน้า
4.32 แสดง Drop Weight Impact Failure Energy ของ PLA เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR	94
4.33 แสดง Storage Modulus (E') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR.....	97
4.34 แสดง Loss Modulus (E'') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR	100
4.35 แสดงค่า tan delta ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR.....	102
4.36 แสดงค่าความหนืดเชิงซ้อน (η^*) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR (ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส)	105
4.37 แสดง Cole-Cole Diagram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR.....	107
ภาพผนวก	หน้า
ก.1 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด.....	122
ก.2 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด.....	122
ก.3 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด.....	123
ก.4 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด.....	123
ก.5 แสดงค่า Melt Storage Modulus (G') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR	125
ก.6 แสดงค่า Melt Storage Modulus (G') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR	125
ก.7 แสดงค่า Melt Loss Modulus (G'') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR.....	126
ก.8 แสดงค่า Melt Loss Modulus (G'') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR.....	126

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันการใช้พลาสติกในชีวิตประจำวันกำลังมีบทบาทสำคัญ และการใช้พลาสติกเริ่มมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องจากจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้น และส่งผลไปถึงปัญหาขยะจากพลาสติกที่ไม่สามารถกำจัดได้ในสิ่งแวดล้อม การที่มีพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายและค้างอยู่ในธรรมชาตินั้นได้ส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศน์ หรือแม้กระทั่งการกำจัดด้วยการเผาไหม้ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตเช่นกัน การเลือกใช้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจทางหนึ่งที่จะช่วยในการลดปัญหาขยะพลาสติกที่มีมากเกินไป ดังนั้นในปัจจุบันพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางธรรมชาติจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ซึ่งพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางธรรมชาตินี้ สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทโดยพิจารณาจากแหล่งที่มา คือ พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางธรรมชาติที่มาจากผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมี (petroleum-based biodegradable plastics) และพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางชีวภาพ (bio-based biodegradable plastics)

โดยพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางชีวภาพ มีความน่าสนใจในการนำมาใช้ทดแทนพอลิเมอร์จากปิโตรเลียม เนื่องจากพลาสติกเกือบทั้งหมดนั้นล้วนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ ซึ่งเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดสิ้นไป ไม่สามารถเกิดขึ้นใหม่ทดแทนได้ในระยะเวลาอันสั้น อีกทั้งกระบวนการผลิตและการทำลายยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้เกิดมลภาวะในหลายๆ ด้าน เช่น ปัญหาโลกร้อนและขยะพลาสติก เป็นต้น โดยกลุ่มของพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติที่กำลังได้รับความสนใจมากในขณะนี้คือ พอลิเมอร์ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ ได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid หรือ PLA) พอลิคาร์โปแลคโตน (polycaprolactone หรือ PCL) พอลิบิวทิลินซัคซิเนต (polybutylene succinate หรือ PBS) พอลิบิวทิลิน เทเรฟทาเลต (polybutylene terephthalate หรือ PBT) และพอลิบิวทิลินซัคซิเนตโคอะดิเพต (poly(butylene succinate-co-adipate) หรือ PBSA) เป็นต้น สำหรับพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวาง คือ พอลิแลคติกแอซิด พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ในธรรมชาติที่มีอุณหภูมิการหลอมเหลวสูง ซึ่งอุณหภูมิการหลอมเหลวอยู่ที่ประมาณ 160 ถึง 180 องศาเซลเซียส สมบัติที่ดีของพอลิแลคติกแอซิดคือ มีสมบัติเชิงกลที่ดี และสามารถ

ย่อยสลายได้ทางธรรมชาติ แต่อย่างไรก็ตาม พอลิแลคติกแอซิดนั้นยังคงมีข้อจำกัดสำหรับการใช้งาน ในบางด้าน เช่น มีความยืดหยุ่นต่ำ แข็งเปราะ และมีการสลายตัวทางความร้อนได้ง่าย ดังนั้นจึงมีการศึกษาการปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด การปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดนั้นสามารถทำได้หลายวิธีอาทิเช่น การเติมสารเติมแต่ง การทำพอลิเมอร์ผสม การทำโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (co polymerization) ซึ่งขึ้นกับสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จากวิธีการที่กล่าวมานั้น การผสมพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เพื่อให้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้นเป็นวิธีที่ง่ายและสามารถทำได้ในขั้นตอนเดียว แต่พบว่าพอลิเมอร์คู่ผสมที่นำมาผสมกันมีปัญหาความเข้ากันได้ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม การที่จะนำพอลิเมอร์มาผสมกันเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นนั้นจำเป็นต้องพิจารณาองค์ประกอบต่างๆของ พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันด้วย อาทิ เช่น โครงสร้างและคุณสมบัติของพอลิเมอร์แต่ละชนิด รวมทั้งความสามารถในการเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ ดังนั้นเพื่อที่จะขยายการใช้ประโยชน์ของ พอลิแลคติกแอซิด โดยใช้เทคนิคการผสมกับพอลิเมอร์อื่นๆ ทั้งที่เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ และพอลิเมอร์ที่ได้จากทรัพยากรธรรมชาติเพื่อที่จะพยายามเพิ่มสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด ปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด และยังได้รับวัสดุใหม่ขึ้นมาอีกด้วย ซึ่งเทคนิคดังกล่าวมีความเป็นไปได้ในการปรับปรุงสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิด

โดยวัสดุที่นิยมนำมาผสมเพื่อเพิ่มความเหนียวให้กับ พอลิแลคติกแอซิด คือ ยาง เนื่องจากยางนั้นมีความยืดหยุ่นที่สูง ยางธรรมชาติ (Natural Rubber ; NR) ก็เป็นอีกรูปแบบหนึ่งที่มีความนิยมในการนำมาใช้งาน เนื่องจาก ยางธรรมชาติเป็นยางที่มีสมบัติเด่นด้านความเหนียวที่ดี, สมบัติด้านการขึ้นรูปที่ดี, ความร้อนสะสมในขณะการใช้งานต่ำ เป็นต้น

เมื่อพิจารณางานวิจัยที่ผ่านมา Pongtanayut Kriangkrai, Thongpin Chanchai และ Santawitee Onuma[1] ได้ทำการผสม PLA กับ NR และ พอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber ; ENR) โดยทำการศึกษาศูนย์ฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกล พบว่า พอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติสามารถช่วยเพิ่มความเหนียว และลดความเปราะของพอลิแลคติกแอซิดได้จากการทดสอบความสามารถในการดึงยึดพอลิเมอร์ผสม แต่อย่างไรก็ตามพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ ไม่สามารถเข้ากันได้ ทำให้เกิดการรวมตัวของเนื้อยาง ไม่เกิดการกระจายตัวในการผสม จากการศึกษาศูนย์ฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งส่งผลให้การเพิ่มความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดเกิดขึ้นได้ไม่เต็มที่เท่าที่ควร ทั้งในกรณีของพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ในบางอัตราส่วนของการผสม เกิดการลดลงของความสามารถในการดึงยึด แสดงให้เห็นการลดลงของความเหนียวจากความไม่เข้ากันของพอลิ

เมอร์ผสม ดังนั้น การจะทำพอลิเมอร์ผสมที่ทำให้มีความสามารถในการเข้ากันได้ที่ดี จำเป็นจะต้องมีการใช้สารเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ (compatibilizer) กับพอลิเมอร์ผสม

งานวิจัยของ Mariano Precella และ Donatella Chionna[2] ได้ทำการผสม พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate); PET) กับพอลิโพรไพลีน (Polypropylene; PP) โดยทำการกราฟต์ไกลซิديل เมธาไครเลต (Glycidyl methacrylate; GMA) ลงบนสายโซ่ของพอลิโพรไพลีน โดยจากการศึกษาสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ผสม มีการแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของการผสม จากการกระจายตัวของพอลิโพรไพลีน ซึ่งเป็นเฟสกระจายตัวนั้นเกิดขึ้นได้ดี ซึ่งจะทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกับพอลิโพรไพลีน ที่มีความเข้ากันดีขึ้นแสดงให้เห็นว่า พอลิโพรไพลีนกราฟต์ไกลซิديل เมธาไครเลตสามารถประพฤติตัวเป็นสารเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้สำหรับพอลิเมอร์ผสมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกับพอลิโพรไพลีนได้

อย่างไรก็ตาม งานวิจัยของ Nakason Charoen และคณะ [3] รวมทั้ง Pinyo Wongthong และคณะ [4] ที่มีการแสดงให้เห็นว่า โดยทั่วไป ยางธรรมชาตินั้น นิยมนำมาทำการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride; MA) ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ ซึ่งจะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ในสภาวะที่แตกต่างกันตามการทดลอง โดยปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ได้แก่ ความเข้มข้นของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ รวมทั้งอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอีกด้วย

นอกจากนี้ งานวิจัยของ Thiraphattaraphun Linda และคณะ [5] แสดงให้เห็นว่า ยางธรรมชาติเมื่อนำมาผ่านกระบวนการกราฟต์ด้วยเมทิล เมธาคริเลต (Methyl Methacrylate; MMA) จะทำให้ความสามารถในการผสมของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิล เมธาคริเลต (Poly(methyl methacrylate); PMMA) เพิ่มมากขึ้น จากการศึกษาด้วยสัญญาณวิทยาและความสามารถในการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสม โดยเมทิล เมธาคริเลตที่ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ จะทำหน้าที่เสมือนเป็นสารเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิล เมธาคริเลต ทำให้พอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิล เมธาคริเลตมีความเข้ากันได้เป็นอย่างดี

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษา ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของ ไกลซิديل เมธาไครเลตลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ เพื่อช่วยในการทำหน้าที่เสมือนสารเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิด ซึ่งเป็นการปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด โดยทำการทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลทางเทอร์โมไดนามิก สมบัติการไหล และสัญญาณวิทยา ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นศึกษาการเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของผสมพอลิแลคติกแอซิด กับยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยไกลซิديل เมธาไครเลต เพื่อนำไปสู่การปรับสัดส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้ได้สมบัติที่ต้องการและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางมากยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของไกลซีดิล เมธาโครเลตบนยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์
- 2) ศึกษาความสามารถในการเข้ากันได้ และสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่ผ่านการกราฟต์ด้วยไกลซีดิล เมธาโครเลต

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1) การกราฟต์ สายโซ่โมเลกุลของยาง ทำในสภาวะสารละลาย โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide; BPO) เป็นสารกระตุ้นให้เกิดการกราฟต์
- 2) ยางที่ใช้ทำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ จะใช้ทั้ง NR และ ENR ที่มีการปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน 25%
- 3) ปริมาณการผสมที่จะศึกษา อัตราส่วนในการผสมคือ PLA:NR(ENR)=100:0, 90:10, 80:20 และ 70:30
- 4) ระบบการผสมคือการหลอมผสมในระบบปิด

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1) ศึกษาค้นคว้าข้อมูลเบื้องต้น
- 2) รวบรวมข้อมูลที่สำคัญและสอดคล้องกับงานวิจัย
- 3) ออกแบบและวางแผนการสำหรับงานวิจัย
- 4) เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 5) ดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 2 ตอนดังนี้

ตอนที่ 1 ศึกษาความสามารถในการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาโครเลตลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ โดยวิธีการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยสภาวะสารละลาย (Solution Grafted Copolymerization) โดยใช้ไทลูอินป็นตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์ ใช้ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide ; BPO) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาในการสังเคราะห์

- กำจัดสิ่งเจือปนในยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ โดยทำการ Masticate NR (หรือ ENR) ด้วยเครื่อง two roll mill ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20

นาที่ จากนั้นนำ NR (หรือ ENR) ที่ได้ 100 กรัม ไปละลายในโทลูอีน 1 ลิตรที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง จากนั้นตกตะกอนยางที่ได้ด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- ทำการกราฟต์ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง โดยการละลายยางที่กำลังเจือปนแล้วลงในโทลูอีนภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจนในอุณหภูมิที่ทำการศึกษา จากนั้นทำการเติม GMA และ BPO ลงไปในระบบ รอจนครบเวลาที่ตั้งไว้โดยยังคงอุณหภูมิตามเดิม จากนั้นพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นตกตะกอนยางที่ได้ด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำยางที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิคเครื่องฟลูอริเยอร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ; FTIR) และโปรตอน-นิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ; ^1H NMR) พร้อมทั้งคำนวณหาปริมาณการกราฟต์ของ GMA ด้วยการไตเตรต

ตอนที่ 2 ศึกษาการผสม PLA กับ NR และ PLA กับ ENR แบบหลอมผสม แล้วศึกษาผลของ GMA ที่ถูกกราฟต์ลงบนยาง โดยผสมกับ PLA/NR และ PLA/ENR ซึ่งในทางธรรมชาติ หรือทางธรรมชาติที่ออกซิไดซ์ที่ใช้ในการผสม จะมีส่วนประกอบของ NR-g-GMA หรือ ENR-g-GMA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมในปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม เปรียบเทียบกับ PLA/NR และ PLA/ENR ที่ไม่มีส่วนประกอบของ NR-g-GMA หรือ NR-g-GMA ในอัตราส่วนนั้นๆ โดยอัตราส่วนที่ใช้ในการผสม คือ PLA:NR เท่ากับ 100:0, 90:10, 80:20 และ 70:30

- ทำการหลอมผสมพอลิเมอร์ผสมด้วยการหลอมผสมระบบปิดที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที แล้วทำการศึกษาสัมพันธวิทยา สมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลทางไดนามิก และสมบัติเชิงการไหลของพอลิเมอร์ผสม

- 6) วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย
- 7) จัดทำรายงานผลงานวิจัย
- 8) เสนอผลงานวิจัย
- 9) การสอบโครงการวิจัย
- 10) บทความวิจัย

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1) สามารถเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยไกลซีดิล เมธาไครเลต และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ กราฟต์ด้วยไกลซีดิล เมธาไครเลตได้
- 2) ทราบความสัมพันธ์ของการกราฟต์ด้วยไกลซีดิล เมธาไครเลตลงบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่ส่งผลต่อความเข้ากันได้ในการผสมของพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ
- 3) สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดจากพอลิเมอร์ผสม โดยนำพอลิแลคติกแอซิดผสมกับระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตได้
- 4) สามารถเผยแพร่ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยสู่สาธารณะชน เพื่อให้เกิดแนวทางในการพัฒนางานวิจัยอื่นๆ และเกิดการพัฒนาระดับอุตสาหกรรมต่อไป



บทที่ 2

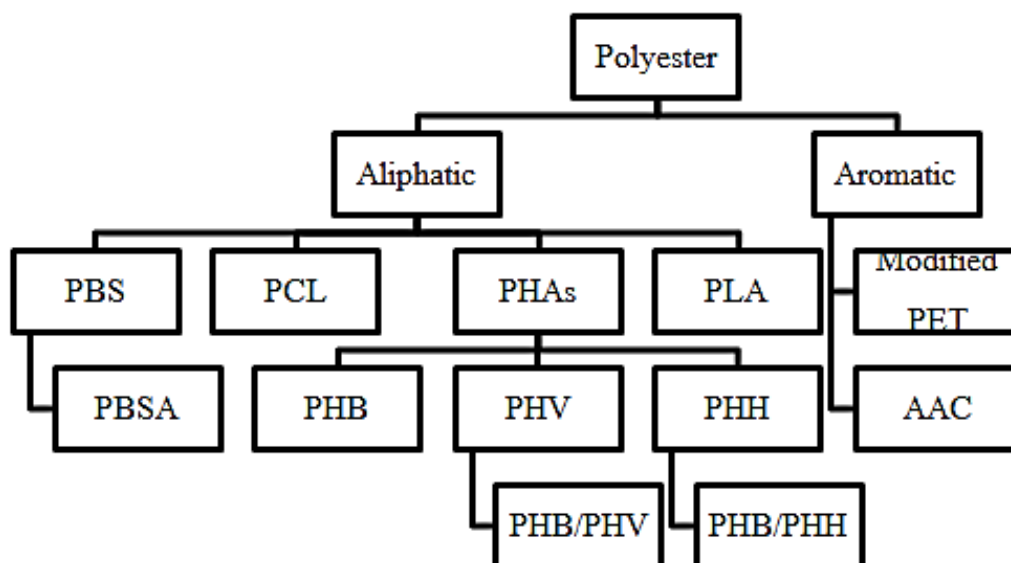
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [6]

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เป็นพลาสติกย่อยสลายได้ชนิดหนึ่งที่มีกลไกการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ และแบคทีเรียในธรรมชาติ เมื่อย่อยสลายหมดแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ มวลชีวภาพ ก๊าซมีเทน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการเจริญเติบโตและดำรงชีวิตของพืช รวมถึงมันสำปะหลังและข้าวโพด ที่เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ดังนั้นวงจรของพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพจึงมีรูปแบบคือ มีสมบัติในการใช้งานเช่นเดียวกับพลาสติกโดยทั่วไป แต่จะมีความแตกต่างกันตรงที่เมื่อทิ้งพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนี้ไปเป็นขยะ และอยู่ในสภาวะที่เหมาะสมคือ มีแบคทีเรียและเอนไซม์ พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นก็เกิดการย่อยสลายได้ ซึ่งผู้บริโภคบางรายที่กลัวว่าพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพนี้จะเกิดการย่อยสลายไปในขณะที่ใช้งาน โดยทำให้อายุการใช้งานสั้น และไม่คุ้มค่าในการใช้งานนั้น ไม่ต้องกังวลในจุดนี้อีกต่อไป

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่รู้จักกันดี ได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid หรือ PLA) พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (polyhydroxyalkanoate หรือ PHA) พอลิคาร์โปแลคโตน (polycaprolactone หรือ PCL) พอลิบิวทีลินซัคซิเนต (polybutylene succinate หรือ PBS) ฯลฯ โดยพอลิเมอร์ที่มีการศึกษาวิจัย และนำมาผลิตเพื่อใช้ประโยชน์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลัก คือ พอลิเมอร์ที่มีส่วนผสมของแป้ง (polysaccharide) และพอลิเอสเตอร์ (polyester)

พอลิเอสเตอร์ จัดเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เนื่องจากประกอบด้วยพันธะเอสเตอร์อยู่ในสายโซ่เป็นจำนวนมาก ซึ่งพันธะนี้มีความแข็งแรงน้อย สามารถแตกตัวได้ง่ายโดยทำปฏิกิริยากับน้ำ (hydrolysis) ดังนั้นจึงสามารถย่อยสลายเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงได้ นอกจากนี้ พอลิเอสเตอร์ยังสามารถจำแนกตามส่วนประกอบของสายโซ่ได้เป็น 2 ประเภท คือ อะลิฟาติก และอะโรมาติก พอลิเอสเตอร์ (aliphatic and aromatic polyester) ในปัจจุบันมีการผลิตพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ในกลุ่มนี้หลายชนิด ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ซึ่งส่วนใหญ่เป็นประเภท aliphatic polyester เพราะสายโซ่มีความเหมาะสมต่อการสลายพันธะดีกว่าในส่วนของ aromatic polyester จะต้องทำการปรับปรุงโครงสร้างให้เหมาะสมขึ้น โดยอาจต่อสายโซ่กับ aliphatic polyester ให้เป็นโคพอลิเมอร์ก่อนจึงจะสามารถย่อยสลายได้



ภาพที่ 2.1 แผนภาพการแบ่งประเภทและตัวอย่างของพอลิเอสเตอร์[6]

หมายเหตุ

PHA- polyhydroxyalkanoates

PHB - polyhydroxybutyrate,

PHH – polyhydroxyhexanoate

PHV- polyhydroxyvalerate

PLA - polylactic acid,

PCL - polycaprolactone

PBS - polybutylene succinate

PBSA - polybutylene succinate-co-adipate

AAC - Aliphatic-Aromatic copolyesters

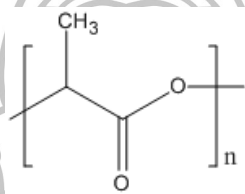
PET - polyethylene terephthalate

Aliphatic polyester ประกอบด้วยพอลิเมอร์ 4 ประเภทใหญ่ๆ คือ polybutylene succinate (PBS), polycaprolactone (PCL), polyhydroxyalkanoates (PHA), polylactic acid (PLA) ซึ่งพอลิเมอร์ 2 ชนิดแรกต้องใช้น้ำมันจากปิโตรเคมี ส่วน PLA สามารถใช้วัตถุดิบที่ทดแทนได้จากธรรมชาติ แต่ยังคงอาศัยปฏิกิริยาเคมีในการสังเคราะห์สายโซ่ของพอลิเมอร์ในขั้นตอนสุดท้าย ขณะที่ PHA เป็นพอลิเมอร์ตระกูลเดียวที่กระบวนการสังเคราะห์ทั้งหมดเกิดขึ้นในจุลินทรีย์ โดยปัจจุบันมีการนำพอลิเมอร์เหล่านี้มาใช้ทางการค้า และมีการผลิตผลิตภัณฑ์ออกสู่ตลาด

ข้างแล้วคือ PLA ที่สามารถนำไปทดแทนพลาสติกประเภทบรรจุภัณฑ์ เช่น ขวดน้ำทำจากพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต

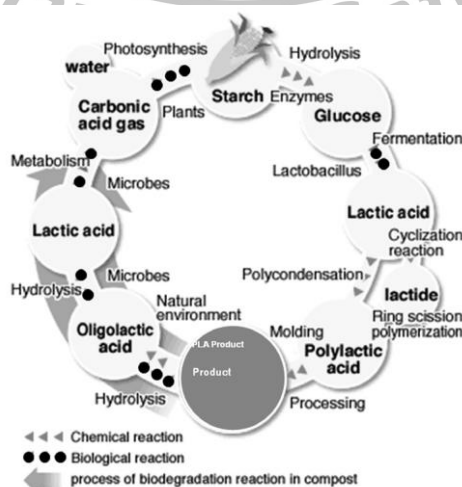
2.2 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid) ; PLA) [7]

พอลิแลคติกแอซิด เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดหนึ่งจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเตอร์ที่มีสายตรง (Aliphatic polyester) สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาล ดังนั้นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง ข้าวสาลีหรืออ้อย จึงสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้ ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนได้ใหม่อย่างต่อเนื่อง โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิดแสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด[7]

พอลิแลคติกแอซิดจัดเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) สามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการผลิตที่ใช้กันทั่วไป เช่น การฉีดขึ้นรูป (Injection molding) การอัดขึ้นรูป (Compression molding) การอัดรีด (Extrusion) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) เป็นต้น และภายหลังการใช้งาน ผลิตภัณฑ์จากพอลิแลคติกแอซิด สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เมื่อนำไปฝังกลบในดินโดยใช้ระยะเวลาอันสั้นเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี



ภาพที่ 2.3 วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด[7]

พอลิแลคติกแอซิด มีลักษณะใส และมีความแวววาวสูง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารเติมแต่งที่ใช้ พอลิแลคติกแอซิดมีสมบัติเชิงกล และสามารถนำไปใช้งานได้เช่นเดียวกับพอลิเมอร์พื้นฐานทั่วไปที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก พอลิแลคติกแอซิดสามารถกักเก็บกลิ่น และรสชาติได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง ในขณะที่ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี มีความคงทนต่อการกระแทก (impact strength) ต่ำ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride ; PVC) ที่ไม่มีการเติมสารเสริมสร้างพลาสติก มีความแข็งแรง ความคงทนต่อการกระแทก และความยืดหยุ่นใกล้เคียงกับ PET นอกจากนี้พอลิแลคติกแอซิดยังมีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิสไตรีน และสามารถนำไปดัดแปรให้มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนหรือพอลิโพรไพลีน ดังนั้นพอลิแลคติกแอซิดจึงสามารถนำไปปรับปรุงสมบัติพื้นฐานทั้งด้านการขึ้นรูปและการใช้งานได้เช่นเดียวกับพลาสติกโอเลฟินส์ที่ผลิตจากกระบวนการทางปิโตรเคมี ซึ่งสมบัติของพอลิแลคติกที่ผลิตเพื่อการค้าได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดเกรดต่างๆ (NatureWorks) [8-11]

สมบัติของพอลิเมอร์	มาตรฐานการทดสอบ	Extrusion	Injection	Oriented film
			2003D	3051D
Tensile Strength at break	D882	53.1MPa (D638)	9000 MPa (D638)	-
Tensile yield Strength	D882	60MPa (D638)	48.3 MPa (D638)	MD:16kpsi TD:21kpsi
Tensile Modulus	D882	3447.37 MPa (D638)	-	MD:480kpsi TD:560kpsi
Tensile Elongation	D882	6.00%	3.5% (D638)	MD:160% TD:100%
Notched Izod Impact	D256	0.0128 kJ/m	16.0J/m	Spencer Impact 2.5 joule
Heat Distortion Temperature	E2092	55	55	54

ผู้ผลิตและชื่อเกรดทางการค้า [11] ได้แก่

- บริษัท FKUR ชื่อเกรด Bio-flex® S9533
- บริษัท BIOTECH ชื่อเกรด Bioplast® 105 และ Bioplast® 2149
- บริษัท NatureWorks ชื่อเกรด Ingeo2003D, Ingeo3001D, Ingeo3051D, Ingeo3251D, Ingeo3801x, Ingeo4032D, Ingeo4042D, Ingeo4060, Ingeo5051x, Ingeo6060D, Ingeo6201D, Ingeo6202D, Ingeo6204D, Ingeo6251D, Ingeo6302D, Ingeo6350D, Ingeo6400D, Ingeo6751D, Ingeo7000D, Ingeo7032D
- บริษัท Natureplast ชื่อทางการค้าและเกรด NPC102, NPC201, NPC202
- บริษัท Futerro ชื่อเกรด PLA extrusion grade, PLA fiber melt spinning grade, PLA injection grade
- บริษัท Minima ชื่อเกรด FT1, GP1003, GP1025, GP3002

2.2.1 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิด[12]

ความบริสุทธิ์เชิงแสง (Optical purity) ของพอลิแลคติกแอซิดส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลว (Barrier properties) พอลิแลคติกแอซิดที่มีสัดส่วนของแอล-ไอโซเมอร์สูงกว่า 90% และมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-crystalline polymer) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีดี-ไอโซเมอร์ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น จะมี optical purity ต่ำลงและมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) นอกจากนี้อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting Temperature ; T_m) อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition temperature ; T_g) และระดับความเป็นผลึกมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของแอล-ไอโซเมอร์ที่ลดลงด้วย สัดส่วนของไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้พอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีสมบัติได้หลากหลาย จึงสามารถปรับให้รองรับความต้องการการใช้งานได้กว้างขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น พอลิเอทิลีน เทเรพทาเลต (PET) และพอลิสไตรีน (PS) พอลิแลคติกแอซิดมีความใสและมีสมบัติทางกายภาพที่สมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกัน

สมบัติการละลาย

การละลายของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์และระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) พอลิแลคติกแอซิดไม่ละลายในน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่น เฮกเซน (Hexane) และเฮปเทน (Heptane) ตัวทำละลายที่ดีสำหรับ พอลิแลคติกแอซิดที่มี optical purity สูง (Poly(L-lactic acid),

PLLA) ได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคลอรีเนตและฟลูออรีเนต (Chlorinated or fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (Dioxane) ไดออกโซเลน (Dioxolane) และฟูเรน (Furane) ราซิมีคโพลิแลคติกแอซิด (Poly(rac-lactic acid) นอกจากละลายได้ในตัวทำละลายสำหรับโพลิแลคติกแอซิดที่มี optical purity สูงที่ได้กล่าวแล้วข้างต้นยังละลายได้ในอะซิโตน (Acetone) ไพริดีน (Pyridine) เอทิลแลกเตท (Ethyl lactate) เอทิลอะซิเตท (Ethyl acetate) เตตระไฮโดรฟูเรน (Tetrahydrofuran) ไชลีน (Xylene) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide) เอ็น,เอ็น-ไดเมทิลฟอร์มามิด (N,N-dimethylformamide) และเมทิลเอทิลคีโตน (Methyl ethyl ketone)

สมบัติทางกายภาพและเชิงกล

โพลิแลคติกแอซิดมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.25 และที่ไม่ผ่านการดึงยืด (Unoriented PLA) มีความเปราะมากแต่มีความแข็งเกร็ง (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง เมื่อนำไปผ่านการดึงยืด (Oriented) จะมีสมบัติใกล้เคียงกับโพลิเอทิลีนเทเรพทาเรต (Polyethylene terephthalate, PET) แต่ดีกว่า โพลิสไตรีนที่ผ่านการดึงยืด (Oriented PS) มอดูลัสแรงดึงและแรงดัด (Tensile and flexural moduli) ของ โพลิแลคติกแอซิดมีค่าสูงกว่าโพลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) โพลีโพรไพลีน (PP) และโพลิสไตรีน (PS) แต่ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) มีค่าต่ำกว่าโพลิเมอร์ชนิดอื่นๆ

สมบัติทางความร้อน

โพลิแลคติกแอซิดมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ค่อนข้างสูงกว่า เทอร์โมพลาสติกทั่วไป อุณหภูมิกลาสทรานสิชันมีค่าขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนระหว่างอีแนนชิโอ-เมอร์ โดยพบว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลการผสมแอล-อีแนนชิโอ-เมอร์เข้ากับดี-อีแนนชิโอ-เมอร์ ทำให้อุณหภูมิกลาสทรานสิชันมีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราส่วนระหว่างแอลและดีใกล้เคียงกันมากขึ้น เช่น อัตราส่วนระหว่างแอลต่อดีเป็น 50:50 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันมีแนวโน้มลดลงมากที่สุด

พฤติกรรมกลาสทรานสิชันของโพลิแลคติกแอซิดยังขึ้นอยู่กับประวัติทางความร้อน (Thermal history) ของโพลิเมอร์อีกด้วย อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ของโพลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับ optical purity ของโพลิเมอร์ด้วยเช่นกัน อุณหภูมิหลอมเหลวสูงสุดที่พบในโพลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสง (ทั้ง PLLA และ PDLA) มีค่าประมาณ 180 องศาเซลเซียส และมีค่าเอนทัลปี 40-50 จูลต่อกรัม อุณหภูมิหลอมเหลวของโพลิเมอร์มีค่าลดลงหากในโครงสร้างมีปริมาณของดีแลคไทด์เป็นองค์ประกอบเพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิหลอมเหลวลดลงได้มากถึง 50 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ปริมาณมี

โพลีแลคไทด์ (meso-lactide) เพิ่มขึ้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยทั่วไปอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าอยู่ในช่วง 130-160 องศาเซลเซียส

สมบัติต้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลว (Barrier properties)

สมบัติต้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลวของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ทั่วไปที่ใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ เช่น พอลิสไตรีนหรือพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ค่าสัมประสิทธิ์การยอมให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกซิเจนและไนโตรเจนผ่านได้ของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) มีค่าน้อยกว่าพอลิสไตรีน (PS) แต่สูงกว่าพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต (PET) ส่วนกรณีการยอมให้น้ำซึมผ่านได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ พอลิแลคติกแอซิดยังมีสมบัติป้องกันการแพร่ผ่านของกลิ่นได้ดี

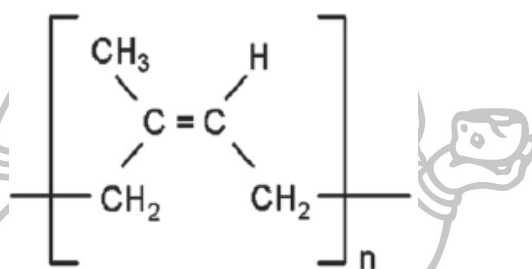
2.3 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber ; NR)[13]

ยางธรรมชาติส่วนมากเป็นยางที่ได้มาจากต้นยาง Hevea Brazilliensis ซึ่งมีต้นกำเนิดจากกลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ น้ำยางสดที่กรีดยได้จากต้นยางมีลักษณะสีขาวขุ่นและมีเนื้อยางแห้ง (dry rubber) ประมาณ 30% แขนงลอยอยู่ในน้ำ ถ้านำน้ำยางที่ได้นี้ ไปผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) จนกระทั่งได้น้ำยางที่มีปริมาณยางแห้งเพิ่มขึ้นเป็น 60% เรียกว่า น้ำยางข้น (concentrated latex) การเติมสารแอมโมเนียลงไปจะช่วยรักษาสภาพของน้ำยางข้นให้เก็บไว้ได้นาน น้ำยางข้นส่วนหนึ่งจะถูกส่งออกสู่ตลาดต่างประเทศ ส่วนที่เหลือจะถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมถุงมือยางและถุงยางอนามัย แต่เมื่อนำน้ำยางสดที่กรีดยได้จากต้นยางมาเติมกรดเพื่อให้ อนุภาคน้ำยางจับตัวกันเป็นของแข็งแยกตัวจากน้ำ จากนั้นก็รีดยางให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีด (two-roll mill) และนำไปตากแดดเพื่อไล่ ความชื้นก่อนจะนำไปอบรมควันที่อุณหภูมิประมาณ 60-70°C เวลา 3 วัน เราก็จะได้ยางแผ่นรมควัน

นอกจากยางแผ่นรมควันแล้ว อุตสาหกรรมส่วนใหญ่เริ่มเปลี่ยนมาใช้ยางแท่งหรือยางก้อนเป็นวัตถุดิบ ทั้งนี้เนื่องจากยางแท่ง เป็นยางมีคุณภาพที่สม่ำเสมอกว่ายางแผ่นรมควัน ผ่านการทดสอบและจัดชั้นเพื่อรับรองคุณภาพตามหลักวิชาการ วัตถุดิบของการผลิตยางแท่ง ได้แก่ น้ำยางหรือยางแผ่นขึ้นอยู่กับเกรดของยางแท่งที่ต้องการผลิต เช่น ถ้าต้องการผลิตยางแท่งเกรด STR 5L ซึ่งมีสีจางมาก จำเป็นต้องใช้น้ำยางเป็นวัตถุดิบ หรือถ้าต้องการผลิตยางแท่งเกรด STR 20 ซึ่งเป็นเกรดที่มีสีเจือปนสูงและมีสีเข้มก็อาจใช้ยางแผ่นหรือขี้ยางเป็นวัตถุดิบ ส่วนกระบวนการผลิตยางแท่งค่อนข้างจะยุ่งยากต้องอาศัยเครื่องจักรที่มีราคาแพงและต้องมีการควบคุมคุณภาพอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นราคายางแท่งจึงสูงกว่ายางแผ่นรมควัน

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-polyisoprene กล่าวคือ มี isoprene (C_5H_8) โดยที่ n มีค่าตั้งแต่ 15-20,000 เนื่องจากส่วนประกอบของยางธรรมเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว

ดังนั้นยางจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขี้้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้น โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อถูกยืด จึงสามารถเกิดผลึก (crystal) ได้ การเกิดผลึกเนื่องจาก อุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นยางก็จะอ่อนลงและกลับสู่สภาพเดิม ในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดี นั่นคือยางจะมีความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนต่อการฉีกขาด (tear resistance) และความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) สูง



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างยางธรรมชาติ[13]

ในหนึ่งหน่วยของไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และมีหมู่แอลฟาเมทธิลีน (α -methylene) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น พันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยางจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นสำหรับการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน อย่างไรก็ตาม พันธะคู่นี้ยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ได้อีก เช่น ออกซิเจน หรือโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ หรืออาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน คลอรีนหรือไฮโดรเจนคลอไรด์ เป็นต้น ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยาง (ที่ตำแหน่งพันธะคู่) กับสารเคมี ต่างๆ เหล่านี้ จะสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโดยทั่วไป ยางธรรมชาติ มีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ที่อุณหภูมิต่ำ โมเลกุลของยางบางส่วนสามารถจัดเรียงตัวได้อย่างค่อนข้างเป็นระเบียบ ยางจึงสามารถเกิดผลึก (crystalline) ได้

การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำหรือที่เรียกว่า “low temperature crystallization” จะพบในกรณี ที่เก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน โดยยางจะมีอัตราเร็วในการตกผลึกสูงสุดที่อุณหภูมิต่ำประมาณ -26 องศาเซลเซียส การตกผลึกที่อุณหภูมินี้ จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น ทำให้ไม่สามารถนำยางไปผสมให้เข้ากับสารเคมีหรือสารตัวเติมอื่นๆ ได้ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลึกที่เกิดขึ้นก็จะถูกทำลาย ยางจะอ่อนตัวลงและกลับสู่ สภาพเดิม ด้วยเหตุนี้ประเทศในเมืองหนาวจึงต้องนำยางธรรมชาติมาอบที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 50-70 องศาเซลเซียส เพื่อให้ยางอ่อนตัวก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป

ยางธรรมชาติ ยังสามารถการเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว หรือที่เรียกว่า “strain-induced crystallization” จะพบเมื่อยางถูกยืดจนมีความยาวมากกว่าความยาวตั้งต้นประมาณ 2-3 เท่า การเกิดผลึกเนื่องมาจากการยืดตัวของยางจะทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขีดถูสูงกว่ายางสังเคราะห์

ลักษณะเด่นอีกอย่างของยางธรรมชาติ คือ ความยืดหยุ่น (elasticity) ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำหมดไป ยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) อย่างรวดเร็ว ยางธรรมชาติยังมีสมบัติดีเยี่ยมด้านการเหนียวติดกัน (tack) ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบ (assemble) ชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์

อย่างไรก็ตามยางดิบจะมีขีดจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำ และลักษณะทางกายภาพไม่เสถียรขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง กล่าวคือ ยางจะอ่อนนุ่มและเหนียวเหนอะเมื่อร้อน แต่จะแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้การใช้งาน จำเป็นต้องมีการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และสารตัวเร่งต่างๆ หลังจากการบดผสม ยางผสมหรือยางคอมพาวด์ (rubber compound) ที่ได้จะนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน กระบวนการนี้เรียกว่า วุลคาไนเซชัน (vulcanization) ยางที่ผ่านการขึ้นรูปนี้ เราเรียกว่า “ยางสุกหรือยางคงรูป” (vulcanizate) ซึ่งสมบัติของยางคงรูปที่ได้นี้จะเสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนักและมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น

ยางธรรมชาติถูกนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เนื่องจาก

- ยางธรรมชาติมีสมบัติดีเยี่ยมในด้านการทนต่อแรงดึง (tensile strength) แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรงและมีความยืดหยุ่นสูงมาก จึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย ยางรัดของ
- ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงไดนามิก (dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่น (elasticity) สูง ในขณะที่มีความร้อนภายใน (heat build-up) ที่เกิดขณะใช้งานต่ำและมีสมบัติการเหนียวติดกัน (tack) ที่ดี จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน หรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น
- ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) สูงทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางกระเปาะน้ำร้อน เพราะในการแกะชิ้นงานออกจากเบ้าในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องดึงชิ้นงานออกจากเบ้าพิมพ์ในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีค่าความทนต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง

แม้ว่ายางธรรมชาติจะมีสมบัติที่ดีเหมาะสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย แต่ยางธรรมชาติก็มีข้อเสียหลัก คือ การเสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อน เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ (double bond) อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซนโดยมีแสงแดดและความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด (สารในกลุ่มของสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (antidegradants)) เพื่อยืดอายุการใช้งาน นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังทนต่อสารละลายไม่มีขั้ว น้ำมัน และสารเคมีต่ำ จึงไม่สามารถใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับสิ่งต่างๆ ดังกล่าว

2.3.1 สมบัติของยางธรรมชาติ[13]

ความยืดหยุ่น (elasticity) สมบัติความยืดหยุ่นเป็นลักษณะเด่นอีกประการหนึ่งของยางธรรมชาติ กล่าวคือยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์แล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไป ยางจะกลับคืนสู่ รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) ได้อย่างรวดเร็วความเหนียวติดกัน (tack) ยางธรรมชาติ (ในสภาพที่ยังไม่คงรูป) มีสมบัติติดเยี่ยมในด้านความเหนียว ติดกันซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์ เป็นต้น

ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถดกผลึกได้ง่าย เมื่อถูกดึงยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย (~ 20 MPa หรือสูงกว่านั้น) การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงขึ้นซึ่งสมบัตินี้จะแตกต่าง จากยางสังเคราะห์ซึ่งส่วนใหญ่ที่มีค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำจึงไม่สามารถนำไปใช้งาน ในทางวิศวกรรมได้นอกจากจะมีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วยเท่านั้น

ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการฉีกขาด สูงมากที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยทำให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางสูงขึ้น

สมบัติเชิงไดนามิก (dynamic properties) ยางธรรมชาติมีสมบัติไดนามิกที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำ ในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานต่อการล้าตัว (fatigue resistance) ที่สูงมากอีกด้วย

สมบัติความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูงแต่ยังด้อยกว่ายาง SBR เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ พบว่ายางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูอยู่ในกลุ่มที่สูงมาก

ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation) ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนสูงมาก โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง 10^{15} หรือ 10^{16} ohm.cm

ความทนทานต่อของเหลวและสารเคมี (liquid and chemical resistance) เนื่องจากองค์ประกอบของยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้น ยางจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน และโทลูอีน เป็นต้น ความสามารถในการละลายนี้จะลดลง เมื่อเกิดการวัลคาไนซ์ เนื่องจาก การเชื่อมโยงทางเคมีเป็นโครงสร้างตาข่ายสามมิติในยางวัลคาไนซ์ในยางจะไปขัดขวางกระบวนการละลายของยาง ยางวัลคาไนซ์จึงเพียงแต่เกิดการบวมในตัวทำละลายเท่านั้น อย่างไรก็ตาม การบวมตัวของยางดังกล่าวจะทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง ด้วยเหตุนี้ ยางธรรมชาติจึงไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่างๆ แต่ยางจะทนต่อ ของเหลวที่มีขั้ว เช่น อะซิโตน หรือแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังทนกรดและด่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนกรดไนตริกและกรดกำมะถันเข้มข้น

การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด เนื่องจากยางธรรมชาติ มีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน (เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน) โดยมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นยางธรรมชาติจึงถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อยางถูกยึดและได้รับโอโซนนานๆ จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมากที่บริเวณพื้นผิวในทิศตั้งฉากกับทิศทางการยืดตัวของยาง ด้วยเหตุนี้ ในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด เช่น สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (anti-degradant) และไข (wax) เพื่อยืดอายุการใช้งานของยางธรรมชาติ

การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) ยางธรรมชาติยังคงรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ

Compression set คือ ค่าที่บ่งบอกความสามารถของยางในการรักษาสมบัติความยืดหยุ่นของยาง หลังจากการได้รับแรงกดเป็นระยะเวลาหนึ่ง โดยยางธรรมชาติมีค่า compression set ค่อนข้างต่ำทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามค่า compression set ที่อุณหภูมิต่ำของยางธรรมชาติจะสูงขึ้น เนื่องจากยางอาจเกิดการตกผลึกทำให้ความยืดหยุ่นของยางเริ่มสูญเสียไป ในขณะที่ค่า compression set ที่อุณหภูมิสูงของยางธรรมชาติจะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากยางธรรมชาติไม่ทนต่อความร้อน ยางจึงเกิดการเสื่อมสภาพซึ่งจะส่งผลให้สมบัติ compression set ด้อยลง

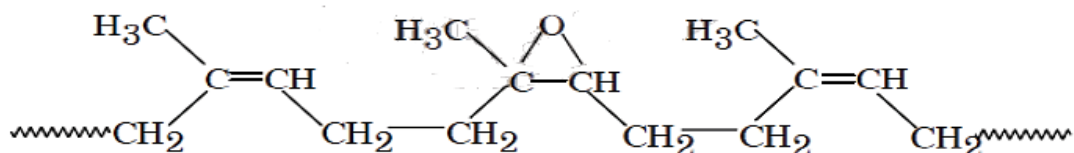
การกระด้าง (rebound resilience) ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระด้างสูง (สูงกว่ายางชนิดอื่นๆ ทั้งหมด ยกเว้นยาง BR) และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างยางจะสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนน้อย (มี hysteresis ต่ำ) ยางธรรมชาติจึงมีความร้อนสะสมต่ำเมื่อถูกใช้งานในเชิง

ไดนามิกยางชนิดนี้จึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางรถบรรทุกหรือ ยางล้อเครื่องบิน เพราะหากใช้ยางที่มีความร้อนสะสมสูงก็อาจทำให้ยางเกิดการระเบิดได้ง่าย

อุณหภูมิของการใช้งาน (service temperature) ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ที่ อุณหภูมิตั้งแต่ -55 องศาเซลเซียส จนถึง 70 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม หากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิ ต่ำนานๆ ยางอาจเกิด การตกผลึกซึ่งจะทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่นไป แต่เมื่ออุณหภูมิ ที่งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่างๆ ก็จะต้องลดลงเนื่องจากความร้อนทำให้ยางเสื่อมสภาพ ในบางกรณี ที่ มีการออกสูตรผสมเคมียางได้อย่างเหมาะสม (มีการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไป) ยาง ธรรมชาติอาจสามารถนำไปใช้งานได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงถึง 90 องศาเซลเซียส หรืออาจสูงถึง 100 องศาเซลเซียส (ในกรณี ที่ยางได้รับอุณหภูมิสูงเป็นช่วงๆ เท่านั้น)

2.4 ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber ; ENR)[13]

ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (ENR) เป็นยางธรรมชาติที่เปลี่ยนโครงสร้างโดยใช้สาร ประเภทกรดเปอร์ออกซ์ (peroxy acid) ซึ่งได้จากการใช้กรดร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ยกตัวอย่างเช่น การใช้กรดฟอร์มิก (formic acid) ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะได้เป็น กรดเปอร์ ฟอริก (performic acid) โดยยาง ENR ที่ได้จะมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลทำให้ยาง ธรรมชาติมีความเป็นขี้ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์[13]

ยาง ENR เป็นยางที่ได้จากการเติมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยาง ตรงบริเวณพันธะ คู่เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์โดยผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) โดยมีร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ตั้งแต่ร้อยละ 10-50 ยาง ENR ที่ได้จึงมีความเป็นขี้สูงกว่ายางธรรมชาติทั่วไป ยาง ENR นั้น จะมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลเข้มกว่ายางธรรมชาติปกติ ซึ่งสามารถเตรียมได้จากนำยางและยางแห้ง โดย มีการผลิตขึ้นเพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น เช่น ทำให้ยางมีความเป็นขี้ มากขึ้น สามารถทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ได้ดีขึ้น สามารถทนต่อ โอโซน และการซึมผ่าน ของอากาศได้ดี เพราะพันธะคู่ในโครงสร้างยางธรรมชาติมีปริมาณน้อยลง อย่างไรก็ตามจะมีสมบัติ บางประการที่ด้อยกว่ายางธรรมชาติ เช่น มีความยืดหยุ่นต่ำลง และหากนำไปวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

ยางจะไม่ทนต่อความร้อน ยาง ENR มักใช้ในอุตสาหกรรมกาว หรือ สารยึดติด รองเท้า สี และยางรถยนต์ เป็นต้น

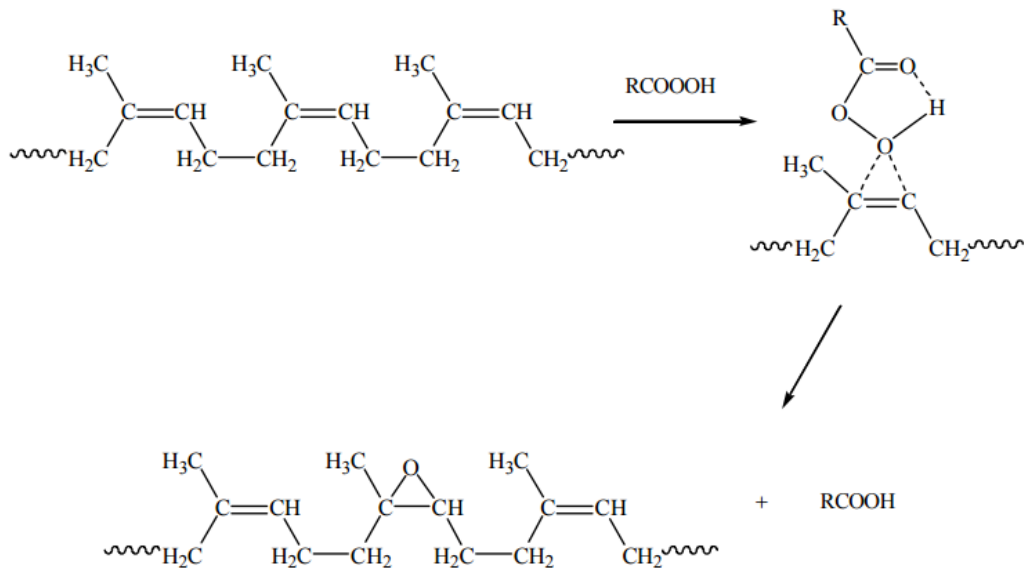
ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์สามารถเตรียมได้จากการดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยผ่าน ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน (Epoxidation) ทำให้เกิดวงแหวนอีพอกไซด์หรือวงแหวนออกซิเรน (Oxirane ring) ตรงตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุลยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถปรับปรุงหรือเพิ่มสมบัติความทนต่อน้ำมัน และความต้านทานต่อการซึมผ่านของอากาศ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติ ในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้แพร่หลายมาก จากการศึกษาพบว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR-50) สามารถทนต่อน้ำมันและต้านทานต่อการซึมผ่านของอากาศได้เทียบเท่ากับยางสังเคราะห์บางชนิด เช่น ยางคลอโรพรีนและยางบิวไทล นอกจากนี้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ยังสามารถเกิดการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลในขณะที่ตั้งยัดเป็นผลึกได้เช่นเดียวกับยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปลงโมเลกุลทำให้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีความต้านทานต่อแรงดึง

2.4.1 ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน

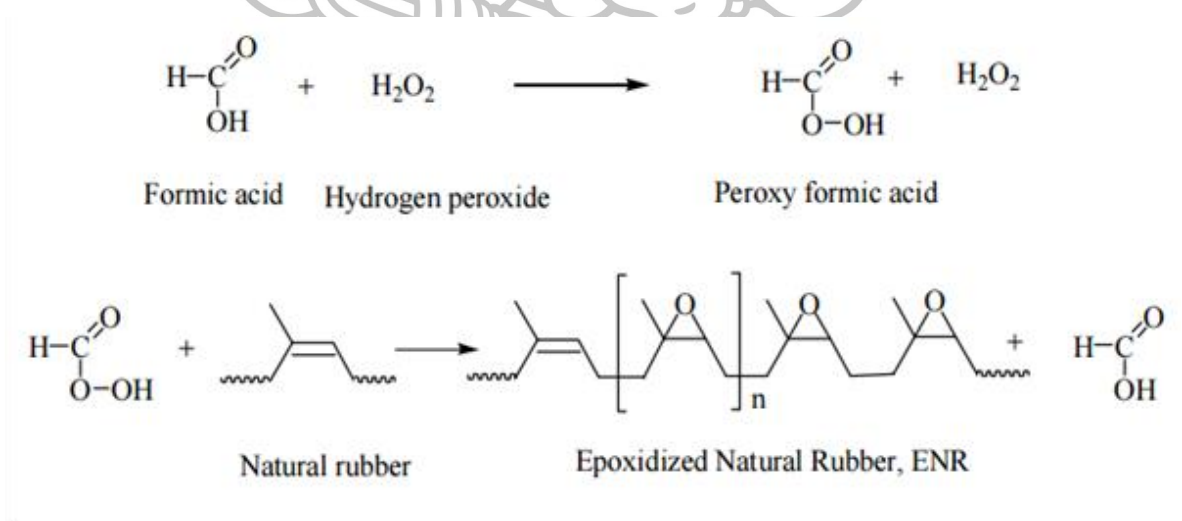
การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันเริ่มต้นครั้งแรกในปี ค.ศ 1922 แต่ยังไม่มีการผลิตในเชิงการค้า และการใช้งานยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ยังไม่เป็นที่นิยม จนกระทั่งปี ค.ศ 1980 ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งในสถานะสารละลายและสถานะที่เป็นน้ำยางแต่ในเชิงการค้ามักจะผลิตในสถานะน้ำยาง โดยใช้วิธีการเติมกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งทำให้เกิดเปอร์ฟอร์มิกในระหว่างปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน (in-situ Performic epoxidation) โดยควบคุมสถานะในการเตรียมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์น้ำยางธรรมชาติที่นำมาใช้จะต้องนำมาทำให้มีความเสถียรต่อกรดเสียก่อน โดยการเติมสารช่วยเพิ่มความเสถียรชนิดที่ไม่มีประจุ (Non-ionic surfactant) จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส นำชนิดน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่ได้มาปรับสภาพให้เป็นกลาง หลังจากนั้นจับตัวด้วยเมธานอล ล้างด้วยน้ำแล้วอบแห้งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้สามารถใช้กรดเปอร์ออกซี (Peroxy acid) หรือเปอร์แอซิด (Peracid) ในการทำปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันในสถานะน้ำยาง โดยกลไกปฏิกิริยาเริ่มจากการเกิดแรงดึงดูดของขั้วลบตรงตำแหน่งพันธะคู่ ทำให้เกิดสถานะทรานซิชันไบไซคลิก (Bicyclic transition state) หลังจากนั้นเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ได้โมเลกุลที่มีหมู่อีพอกไซด์และกรด กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของยางธรรมชาติกับเปอร์แอซิดแสดงปฏิกิริยาดังภาพที่ 2.6

กรดที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ได้แก่ เปอร์ออกซิติก หรือกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งในการทดลองอาจจะเตรียมเปอร์ออกไซด์ก่อน หรืออาจจะใช้แบบการเกิดเปอร์ออกไซด์ในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (in-situ Epoxidation) ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโมเลกุลยางธรรมชาติโดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แสดงปฏิกิริยาดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติกับเปอร์ออกไซด์[13]



ภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโมเลกุลยางธรรมชาติ
โดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์[13]

ปฏิกิริยาการออกซิเดชันไดอินอิลาสโตเมอร์โดยใช้เปอร์ออกไซด์และเปอร์แอซิดซึ่งสารรีเอเจนต์ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

1. เปอร์แอซิดและไฮโดรเปอร์ออกไซด์

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิไอโซพรีนสามารถใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ในการออกซิไดซ์ ขณะที่พอลิบิวตะไดอินใช้ เทอร์ท-บิวทิล ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (t-Butyl hydroperoxide) และใช้ไดออกโซโมลิบดินัม บิส อะซิโตนเอต Dioxomolybdenum bis (acetyl acetonate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2. การใช้เปอร์แอซิดโดยตรง

ในกรณีของยางบิวตะไดอินและยางธรรมชาติ เปอร์แอซิดที่ใช้สำหรับการออกซิไดซ์คือ กรดเปอร์ออกซี เบนโซอิก (Peroxy benzoic acid) ทั้งในสภาวะสารละลายหรือในสภาวะน้ำยาง ในกรณีการออกซิไดซ์ยางไดอิน ซิส และ ทรานสปอลิไอโซพรีน สไตรีนบิวตะไดอิน (SBR) บิวตะไดอิน (BR), พอลิคลอโรพรีน (CR), Ethylene propylene diene rubber (EPDM) มีการใช้ Monoperphthalic acid สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันเปอร์แอซิดที่นิยมใช้ คือ กรดเปอร์อะซิติก มีการใช้เปอร์แอซิดในการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติในสภาวะน้ำยาง และในกระบวนการออกซิเดชันของบิวตะไดอินกับกรดเปอร์อะซิติกที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แสตรียเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของอิลาสโตเมอร์ทั้งในสภาวะสารละลายและสภาวะน้ำยาง

2.4.2 สมบัติของยางธรรมชาติออกซิไดซ์[13]

ยางธรรมชาติออกซิไดซ์จะมีสภาพความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์ที่มีในโครงสร้างโมเลกุล ส่วนความสามารถในการละลายของยางธรรมชาติออกซิไดซ์ขึ้นอยู่กับระดับของการเกิดออกซิเดชัน และชนิดของตัวทำละลายซึ่งยางธรรมชาติออกซิไดซ์สามารถละลายได้ง่ายขึ้นหากมีการบดขยักก่อน ตัวทำละลายที่เหมาะสมได้แก่ โทลูอีน คลอโรฟอร์ม และเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) เป็นต้น การเกิดหมู่ไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 1 เปอร์เซ็นต์โมล บนโมเลกุลยางธรรมชาติ จะทำให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, Tg) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าในกรณีที่เกิดการเปิดวงแหวนไฮดรอกไซด์จะมีช่วงของการทรานซิชันที่กว้าง การเปลี่ยนแปลงของค่าอุณหภูมิลายแก้วจะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ

สมบัติเด่นของยางธรรมชาติออกซิไดซ์ ได้แก่ ทนทานต่อน้ำมัน ทนทานต่อน้ำมัน เสริมประสิทธิภาพได้ด้วยซิลิกา มีความต้านทานต่อการหมุนต่ำ การหน่วง และ การติดประสาน

2.5 พอลิเมอร์ผสม (Polymer blends) [14]

การทำพอลิเมอร์ผสมเป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่นิยมใช้กันมาก โดยการนำพอลิเมอร์ 2 ชนิด ซึ่งอยู่ในสถานะที่เป็นของไหล ได้แก่ สารละลาย (solution) หรือสารหลอมเหลว (molten) มาผสมให้อยู่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน (blending) ได้เป็นพอลิเมอร์ผสม (polymer blend) ซึ่งมีสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมารวมกัน แต่การผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ต่างชนิดกันนั้น โดยธรรมชาติแล้วจะเป็นไปได้ยาก ดังนั้น พอลิเมอร์ผสมที่ได้จึงไม่เป็นสารละลายของแข็งที่แท้จริง และพบว่าเมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นของแข็ง พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งจะกระจายอยู่ในเนื้อเมทริกซ์ที่ต่อเนื่อง (continuous matrix) ของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ทั้งนี้การกระจายตัวดังกล่าวต้องเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ มิฉะนั้นจะทำให้เกิดเป็นข้อบกพร่องของผลิตภัณฑ์ และส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมต่ำกว่าของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ได้ ดังนั้นจึงต้องพิจารณาถึงสภาพความเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน ซึ่งบางชนิดสามารถเข้ากันได้ดี บางชนิดไม่สามารถเข้ากันได้ เนื่องจากโครงสร้างสายโซ่ต่างกันจึงไม่สามารถกระจายตัวอย่างอิสระเกิดการแยกชั้น นอกจากนี้ยังมีปัจจัยทางพลังงานที่ทำให้พอลิเมอร์ 2 ชนิดเข้ากันได้ นั่นคือ พลังงานที่ใช้ในการผสมผสานโมเลกุลหรือสายโซ่ของพอลิเมอร์ เช่น การดูดกลืนพลังงานความร้อนของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่ต่างกัน

การผสมกันของพอลิเมอร์ สามารถจำแนกได้ 2 ลักษณะ ดังนี้

1. การผสมโดยมีปฏิกิริยาเคมีมาเกี่ยวข้อง (Reactive blending) ในวิธีการนี้ พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกันได้ เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิคาร์บอเนตและพอลิเอไมด์ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิสไตรีนและพอลิโพรไพลีนออกไซด์
2. การผสมโดยไม่มีปฏิกิริยาเคมีมาเกี่ยวข้อง (Non-reactive blending) การผสมวิธีนี้สามารถทำได้ง่ายและไม่ยุ่งยาก โดยใช้เครื่องมือในการผสม เช่น เครื่องอัดรีด (extruder) หรือ เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ซึ่งเครื่องมือประเภทนี้จะทำให้เกิดแรงเฉือนเพิ่มขึ้นในระหว่างการผลิตทำให้พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันเกิดการกระจายตัวมากขึ้น ส่งผลให้การผสมมีประสิทธิภาพดีขึ้น

2.5.1 กลไกความเข้ากันได้ (Compatibility mechanism)

พอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่จะให้สมบัติที่ค่อนข้างต่ำโดยเฉพาะสมบัติเชิงกล ทั้งนี้เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสที่ต่ำและความเค้นสะสมจากเฟสกระจายในเมทริกซ์ ดังนั้น เพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ในการผสม จึงนิยมใช้สารช่วยผสมหรือการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีใน

ระหว่างการผสม (in-situ chemical reaction) เพื่อปรับปรุงแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม เพื่อให้ได้โครงสร้างสัณฐานวิทยาและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่เหมาะสม

การนำพอลิเมอร์ต่างชนิดกันมาผสมกันเพื่อนำไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามต้องการนั้น ส่วนใหญ่จะมีสมบัติด้อยลงโดยเฉพาะสมบัติเชิงกล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความเปราะและไม่แข็งแรง เนื่องจากมีแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัส (interfacial adhesion) ของเฟสกระจายตัว (disperse phase) กับเมทริกซ์ (matrix) ต่ำ และมีความเค้นสะสม (stress concentration) เกิดขึ้นทำให้เกิดข้อจำกัดในการนำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ดังนั้น จึงนิยมใช้สารช่วยผสม (compatibilizer) หรือทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีในระหว่างการผสมเพื่อปรับปรุงแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสของพอลิเมอร์เพื่อให้ได้สัณฐานวิทยาและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่เหมาะสม โดยทั้งสัณฐานวิทยาและแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสจะมีความสำคัญมากในการช่วยถ่ายโอนแรงในระหว่างการใช้งานทั้งนี้สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์จะขึ้นกับภาวะที่ได้รับในระหว่างกระบวนการผสม เช่น เครื่องผสม อัตราการผสม อุณหภูมิของการผสม นอกจากนี้ยังขึ้นกับสมบัติการไหลของแต่ละองค์ประกอบในการผสมรวมถึงแรงตึงผิวขององค์ประกอบในขณะหลอมเหลวอีกด้วย

สมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นกับอัตราส่วนของแต่ละองค์ประกอบ รวมทั้งสมบัติของแต่ละองค์ประกอบ ลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละองค์ประกอบ (ลักษณะคล้ายแก้ว หรือยาง หรือพอลิเมอร์กึ่งผลึก) สถานะทางเทอร์โมไดนามิกของการผสม และการจัดเรียงโมเลกุล การจัดเรียงตัวหรือสัณฐานวิทยาของแต่ละเฟสในพอลิเมอร์ผสมจะมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง สัณฐานวิทยาอาจมีลักษณะของดิสเพอร์สเฟสกระจายอยู่ในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง โดยดิสเพอร์สเฟสจะมีลักษณะเป็นทรงกลม แผ่น หรือเส้นใย

โดยสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการผสม จะขึ้นกับอัตราส่วนของ การผสมอัตราส่วนของความหนืดในแต่ละองค์ประกอบแรงตึงผิว และสภาวะของการผสม โดยองค์ประกอบที่มีเป็นจำนวนมากกว่าจะมีแนวโน้มเป็นเมทริกซ์หรือเป็นเฟสหลัก โดยขนาดของดิสเพอร์สเฟส หรือเฟสกระจายตัวจะถูกควบคุมจากการแตกตัวเป็นหยดของดิสเพอร์สเฟส หรือเฟสกระจายตัว (Drop breakup) และการรวมกลุ่ม (coalescence) ของดิสเพอร์สเฟส หรือเฟสกระจายตัว โดยการเปลี่ยนแปลงนี้จะขึ้นกับชนิดของเครื่องผสม แรงตึงผิวระหว่างผิวสัมผัส ลักษณะการไหลแต่ละองค์ประกอบ นอกจากนี้รูปร่างของดิสเพอร์สเฟสอาจถูกเปลี่ยนแปลงจากทรงกลมเป็นเส้นใยจากการไหลแบบยืดดึงที่บริเวณหัวตาย หรือจากทรงกลมเป็นแผ่นจากการยืดดึง 2 ทิศทาง ในกระบวนการเป่า เป็นต้น

ในการผสมพอลิเมอร์ 2 ชนิด เข้าด้วยกันนั้น ส่วนใหญ่แล้วพอลิเมอร์ดังกล่าวมักไม่เข้ากันโดยจะแยกเป็น 2 เฟส ตามหลักของเทอร์โมไดนามิก ซึ่งสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมนั้นจะ

ขึ้นกับอัตราส่วนการผสม สมบัติการไหลของแต่ละองค์ประกอบ และภาวะในการผสมกล่าวคือ พอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนน้อยดีสเพอร์สเฟสจะกระจายอยู่ในเฟสหลัก โดยอาจมีรูปร่างเป็นทรงกลม เส้นใย หรือแผ่น ทั้งนี้ขึ้นกับภาวะของการขึ้นรูปและเมื่อเพิ่มอัตราส่วนผสมขึ้น ดีสเพอร์สเฟสจะกระจายเพิ่มมากขึ้นและถ้าเพิ่มอัตราส่วนผสมต่อไปดีสเพอร์สเฟสจะเกิดการกลับเฟส (phase inversion) เปลี่ยนเป็นเฟสหลัก โดยก่อนถึงจุดนี้สัมพันธวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการกลับเฟสทั้ง 2 เฟส เรียกรูปการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ว่าการเกิดเฟสต่อเนื่องร่วม (co-continuous) ตัวอย่างของการกลับเฟสนี้สามารถเห็นได้จากการสังเคราะห์ (high impact polystyrene, HIPS) โดยในช่วงแรกเฟสของยางจะเป็นเฟสหลัก แต่เมื่อสิ้นสุดการสังเคราะห์แล้วพอลิสไตรีนจะเป็นเฟสหลัก

2.5.2 วิธีการผสมเข้ากันได้ (Method of compatibilization)

เทคนิคที่ใช้ในการผสมเพื่อความสามารถในการเข้ากันได้ และทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติตามต้องการนั้นมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี โดยแต่ละวิธีอาจมีความเกี่ยวข้องกัน ดังนั้น การเลือกใช้ขึ้นกับผู้ผลิตเป็นหลัก โดยจะพิจารณาจากต้นทุนเป็นสำคัญ เทคนิคเหล่านี้ คือ

2.5.2.1 การพิจารณาสภาพการผสมเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิก (Thermodynamic miscibility)

ความสามารถในการเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิก เป็นหลักการที่ได้มีการนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการผลิตทางการค้า โดยหลักการดังกล่าวนี้ขึ้นกับสมดุลระหว่างเอนทัลปีและเอนโทรปีของการผสมที่มีต่อพลังงานเสรีของการผสม (free energy of mixing) การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของการผสมสามารถแสดงได้ดังสมการ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

โดยที่	ΔG	คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของการผสม
	ΔH	คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการผสม
	ΔS	คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการผสม
	T	คือ อุณหภูมิ (K)

2.5.2.2 การเติมกราฟต์หรือบล็อกโคพอลิเมอร์ (Addition of block or graft copolymer)

การเติมบล็อกหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับคามนิยมในการผสมเพื่อความสามารถในการเข้ากันได้ บล็อกโคพอลิเมอร์จะได้รับความนิยมมากกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ โดยเฉพาะบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยบล็อกของพอลิเมอร์ที่เหมือนกับพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน โดยโคพอลิเมอร์ที่ใช้ต้องมีโครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลที่เหมาะสมที่จะไปอยู่ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์แต่ละชนิด

โครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิเมอร์จะมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพของการเป็นสารช่วยผสม จากการตรวจสอบประสิทธิภาพของสารช่วยผสม โดยการทดสอบสมบัติความทนแรงดึง สามารถสรุปผลได้ดังนี้

- บล็อกโคพอลิเมอร์มีประสิทธิภาพมากกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์
- ไตบล็อกโคพอลิเมอร์มีประสิทธิภาพมากกว่าไตรบล็อกโคพอลิเมอร์
- ไตบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยบล็อกที่มีความยาวลดหลั่นลงมามีประสิทธิภาพสูงกว่าไตบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีความยาวเท่ากัน

2.5.2.3 การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือส่วนที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Addition of functional/reactive polymer)

การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเพื่อทำหน้าที่เป็นสารช่วยผสม บ่อยครั้งเป็นการนำพอลิเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่งที่จะทำการผสมมาดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชัน หรือส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวต้องสามารถเกิดปฏิกิริยา หรือมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เช่น พันธะไฮโดรเจน กับพอลิเมอร์ชนิดที่สอง กระบวนการดัดแปรพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันสามารถทำได้ในเครื่องปฏิกรณ์หรือโดยผ่านกระบวนการอัดรีด ตัวอย่างเช่น มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟต์บนสายโซ่ของพอลิโอเลฟินส์ โดยหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับหมู่อะมิโนของพอลิเอไมด์ได้ ทั้งนี้พอลิโอเลฟินส์กราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์จัดเป็นสารช่วยผสม ที่ได้รับความนิยมทางการค้าและมีราคาไม่แพงนัก

2.5.2.4 การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ไรเซชันในระหว่างการผสม (In-situ grafting polymerization)

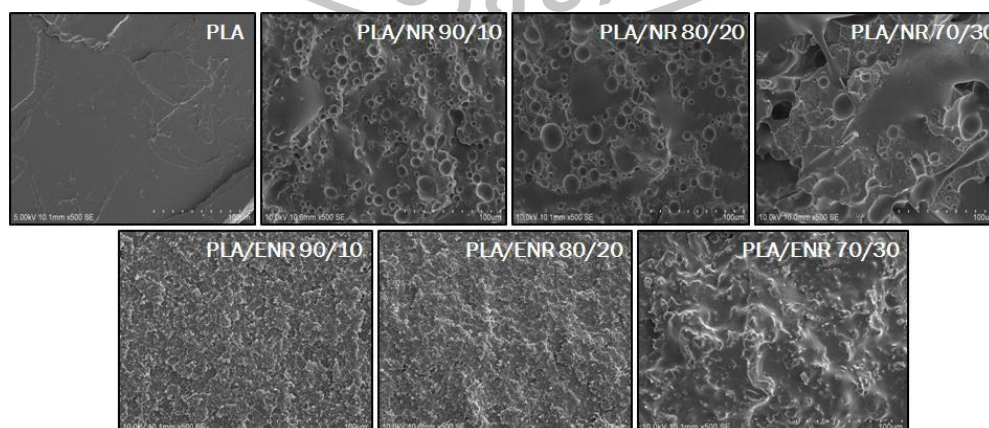
การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ไรเซชันในระหว่างการผสม หรือ reactive blending เป็นวิธีใหม่ที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ให้เข้ากันได้ โดยต่างจากวิธีอื่นๆ คือ องค์ประกอบที่ทำการผสมจะถูกนำมาดัดแปรเพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งได้

โดยไม่จำเป็นต้องเติมสารช่วยผสม ตัวอย่างเช่น การผสมระหว่างพอลิคาร์บอเนตกับพอลิเอสเทอร์ แม้ว่าในบางครั้งการผสมแบบไม่ต่อเนื่องสามารถนำมาใช้กับการผสมแบบ reactive blending ได้ แต่การใช้กระบวนการผสมแบบต่อเนื่อง เช่น การอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder) และการอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) ก็ได้รับความนิยมเช่นกัน เพราะกระบวนการดังกล่าวสามารถควบคุมอุณหภูมิ และสิ่งที่ไม่ต้องการจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้ดีกว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการผสม อาจมีได้ดังนี้

- เกิดกราฟต์หรือบล็อกโคพอลิเมอร์ จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีในพอลิเมอร์ ซึ่งอาจกระตุ้นได้โดยการเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ระหว่างการผสม
- เกิดบล็อกโคพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน (interchange reaction) ที่สายโซ่โมเลกุลหลักของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน ซึ่งส่วนใหญ่จะเกิดกับพอลิเมอร์ชนิดควบแน่น
- เกิดการขาดและรวมกันใหม่ของแต่ละโมเลกุล เพื่อสร้างบล็อกหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยกระบวนการดังกล่าวจะเกิดภายใต้สภาวะที่แรงเฉือนสูง
- ส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

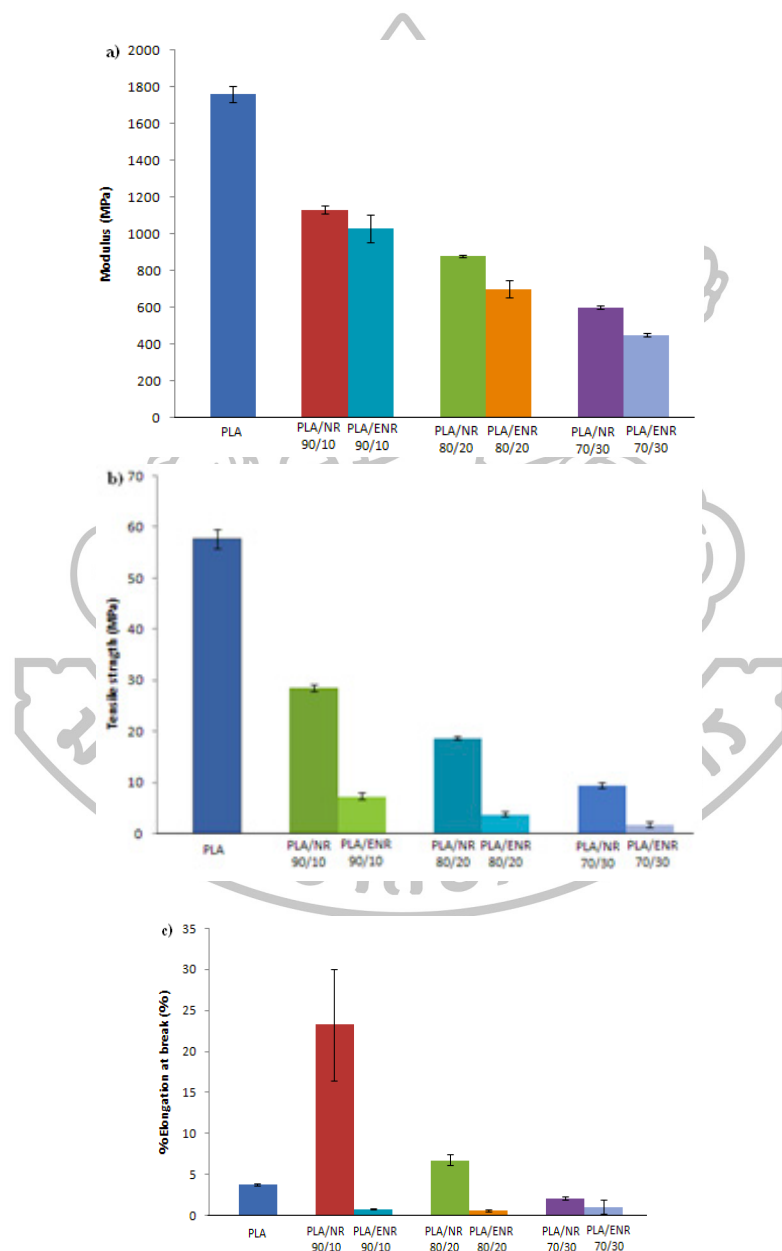
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Pongtanayut, Kiangkrai, Thongpin Chanchai และ Santawitee Onuma [1] ได้ทำการผสมพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid); PLA) กับยางธรรมชาติ (Natural Rubber; NR) และ พอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber; ENR)



ภาพที่ 2.8 SEM micrograph ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR[1]

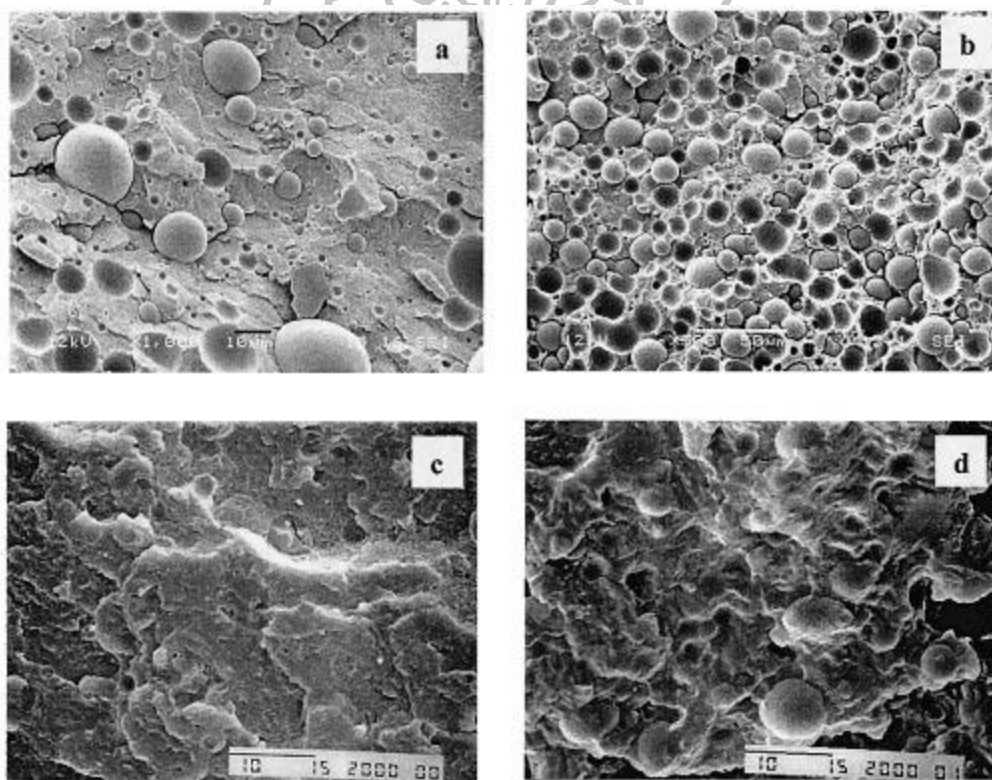
และทำการตรวจสอบสัญญาณวิทยา พฤติกรรมการเกิดผลึก ความเสถียรทางความร้อน และสมบัติเชิงกลจากการทดลองพบว่าเฟสของยาง NR มีการกระจายตัวในเฟสต่อเนื่องของ PLA ที่เป็นเมทริกซ์หลัก โดยอยู่ในรูปของ small droplet เมื่อเพิ่มปริมาณของยาง NR จะส่งผลให้ droplet มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตาม การเข้ากันบางส่วนระหว่าง PLA และยาง ENR จะทำให้มีพื้นที่ผิวที่หยาบ นอกจากนี้เสถียรภาพทางความร้อนมีการลดลงสำหรับการผสมของยางทั้งคู่ เนื่องจากสารสลายตัวทางความร้อนของ PLA ขณะทำการหลอมผสม



ภาพที่ 2.9 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR ที่ได้จากการทดสอบการดึงยืด[1]

ในกรณีของความยืดหยุ่นของ PLA นั้นจะเพิ่มขึ้น โดยจะสัมพันธ์กับการผสมด้วยยาง NR โดยที่ยาง NR 10% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม จะเห็นว่าให้คุณสมบัติที่ดีที่สุด เนื่องจากปริมาณ NR ในพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณน้อย ทำให้ small droplet ของ NR ที่เกิดขึ้นยังมีขนาดที่ไม่ใหญ่มาก ส่วนที่ปริมาณยาง NR มากขึ้นจะสังเกตได้ว่า ความสามารถในการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสม จะมีค่าลดลง ในกรณีการเติมยาง ENR จะลดความสามารถในการเกิดผลึก มีเสถียรภาพต่อความร้อน ลดลงและมี Tensile properties ที่ลดลง รวมทั้งความสามารถในการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสมด้วย ซึ่งเกิดเนื่องจากการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน ขณะที่การหลอมผสม

งานวิจัยของ Mariano Precella, Donatella Chionna[2]ได้ทำการศึกษาการกราฟต์ด้วยไกลซิديل เมทาคริเลต (Glycidyl methacrylate; GMA) ลงบนโพลีโพรไพลีน (Polypropylene; PP) ในสถานะอนุภาคแบบหลอมโดยการใช้ Brabender internal mixer ซึ่งเป็นการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ในสถานะแห้ง ไม่มีการใช้สารละลาย โดยกระบวนการเกิดการกราฟต์จะเกิดขึ้นหลังจากการเติมสารริเริ่มปฏิกิริยา นอกจากนี้ ยังทำการเติมมอนอเมอร์ร่วม (สไตรีน) เพื่อใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดการกราฟต์

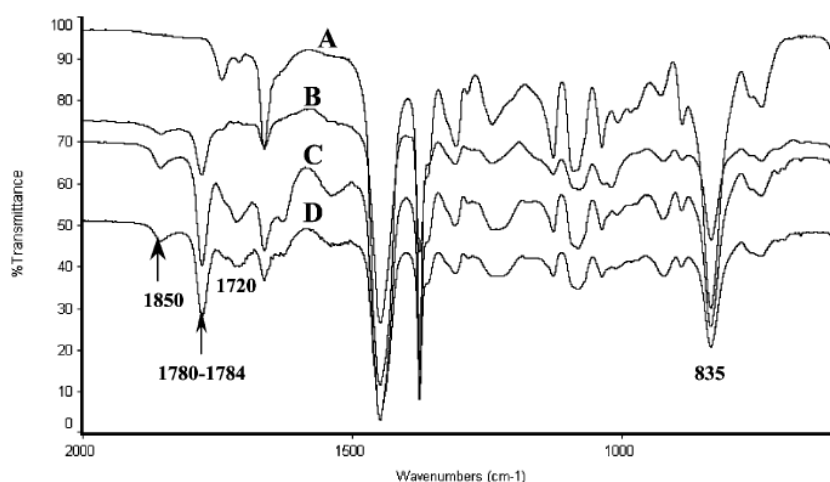


ภาพที่ 2.10 SEM micrograph ของพอลิเมอร์ผสม a) PET/PP 80/20, b) PET/PP 50/50, c) PET/PP-g-GMA 80/20 และ d) PET/PP-g-GMA 50/50 [2]

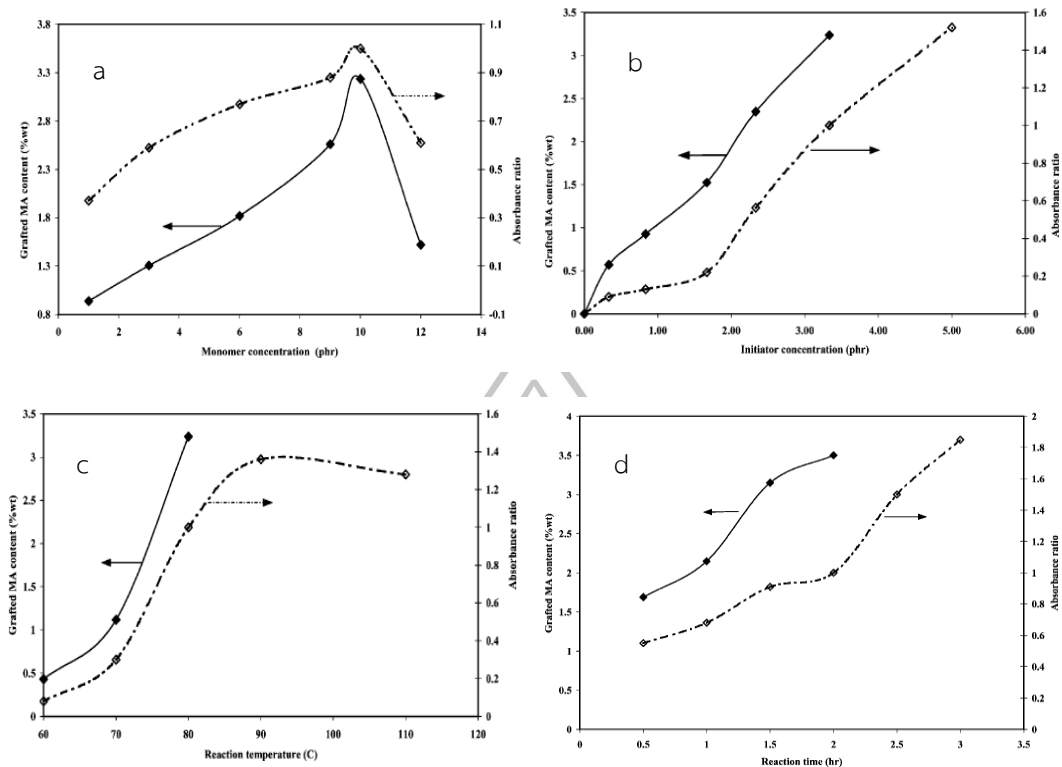
ทำการทดสอบความเหนียว พฤติกรรมทางความร้อน และสมบัติการไหลขณะหลอมของ PP-g-GMA โดยการศึกษาปริมาณการเกิดการกราฟต์ของ GMA จากนั้นทำการผสมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate); PET) ด้วย PP และ PP-g-GMA นำไปทดสอบด้วยเทคนิค SEM และ DSC

จากการศึกษาพบว่าสัดส่วนวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PET/PP-g-GMA (อัตราส่วน 80/20) มีการเพิ่มขึ้นของเฟสการกระจายตัวในขนาด 0.6 ไมครอนเพิ่มมากขึ้น รวมทั้งยังเกิดการยึดติดที่ผิวหน้า ซึ่งแสดงให้เห็นการเข้ากันที่มากกว่า non-compatibilized PET/PP คือไม่มีการกราฟต์ด้วย GMA ลงบน PP ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การกราฟต์ PP ด้วย GMA จะทำให้มีปลายสายโซ่ที่มีหมู่คาร์บอกซิลเกิดขึ้น ดังนั้นจึงเป็นการเพิ่มความเข้ากันได้ในการผสมของพอลิเมอร์ผสม PET/PP

Nakason Charoen และคณะ[3] ได้ทำการศึกษา กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ (NR-g-MA) หรือที่เรียกว่า maleated natural rubber (MNR) ซึ่งทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นสารละลาย โดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย และ Benzoyl peroxide (BPO) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ แบบอนุมูลอิสระ (free radical graft copolymerization) โดยจะทำการศึกษาผลของ ความเข้มข้น มอนอเมอร์ ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณของ MA ที่ถูกกราฟต์จะทำการตรวจสอบโดยเทคนิคการไตเตรตหมู่กรดคาร์บอกซิลิก จากแอนไฮไดรด์ และทดสอบด้วยเทคนิค IR ซึ่งจากเทคนิค IR นี้ จะทำให้เกิดพีคที่ตำแหน่ง $1780-1784\text{ cm}^{-1}$, 1854 cm^{-1} , 835 cm^{-1} ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดการกราฟต์ของ MA ลงในโมเลกุลของ NR



ภาพที่ 2.11 IR spectra ของ a) NR, b), c) และ d) คือ NR ที่ถูกกราฟต์ด้วย MA ความเข้มข้น 3, 5 และ 9 phr ตามลำดับ[3]

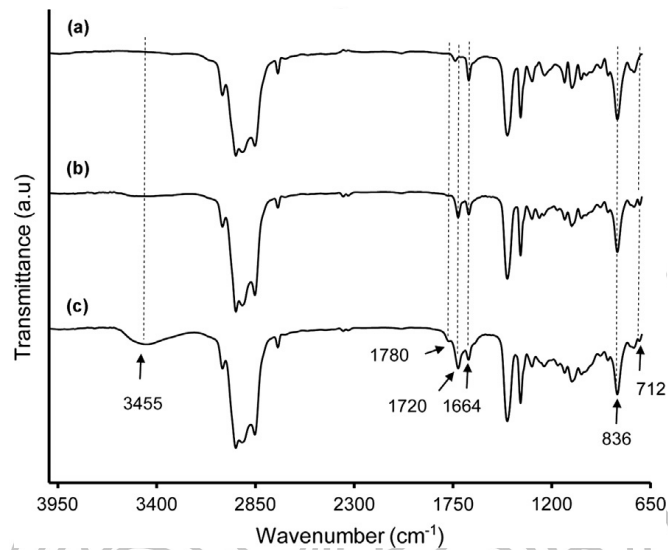


ภาพที่ 2.12 ปัจจัยที่ส่งผลต่อการกราฟต์ด้วย MA a) ความเข้มข้นของ MA, b) ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา, c) อุณหภูมิ และ d) เวลาในการทำปฏิกิริยา[3]

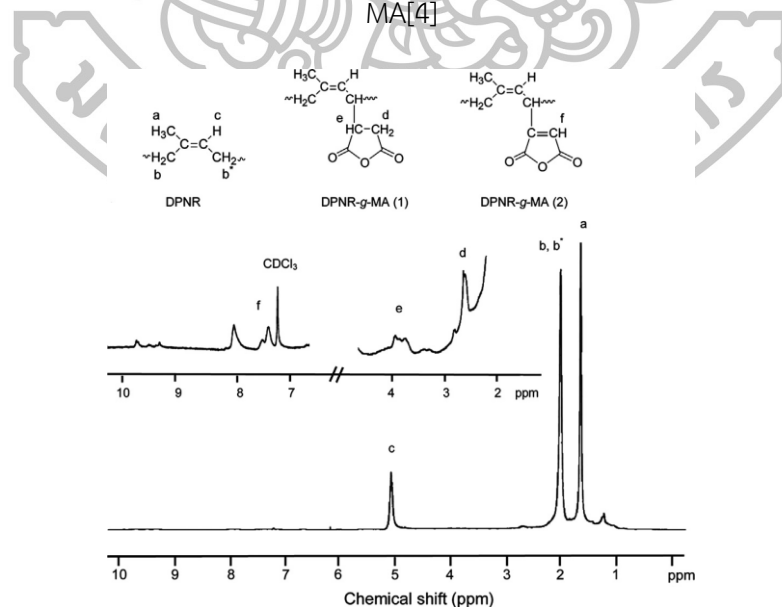
นอกจากนี้ จะพบว่าปริมาณของ MA จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ MA ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยปริมาณของ MA ที่ถูกกราฟต์จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์และความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา (>3.0 phr), ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิ (>80 °C) และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (>2.0 h) จะเป็นการเพิ่มระดับการกราฟต์ของ MA นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิกการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature : Tg) ของ MNR จะมีค่ามากกว่า NR โดยการเพิ่มขึ้นของ Tg นั้นจะสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของปริมาณของ MA ที่ถูกกราฟต์ในกราฟต์โคพอลิเมอร์อีกด้วย

Pinyo Wongthong และคณะ[4] ได้ทำการศึกษา การปรับเปลี่ยนยางธรรมชาติ (natural rubber; NR) ผ่านกระบวนการกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ (maleic anhydride; MA) ซึ่งเนื่องจาก มาเลอิก แอนไฮไดรด์ สามารถปรับปรุงความชอบน้ำของยางธรรมชาติ และสามารถปรับปรุงให้ยางธรรมชาตินำไปใช้งานได้กว้างขึ้น แต่ประสิทธิภาพการกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์นั้น ยังมีประสิทธิภาพในการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ต่ำ รวมทั้งยังเป็นเจลในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งเป็นที่ไม่พึงประสงค์สำหรับการสังเคราะห์ ในงานนี้ จึงเป็นการนำเสนอเทคนิค ซึ่งทำการพัฒนาในการดำเนินการในขั้นตอนย่อยคือการทำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

(deproteinized NR : DPNR) ก่อนที่จะดำเนินการกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ ด้วยกระบวนการและเทคนิคที่แตกต่างกัน พอลิเมอไมโครอิมัลชันถูกนำมาใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ และทำการศึกษาลักษณะของปริมาณสารริเริ่มและความเข้มข้นของมอนอเมอร์, อุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อ ประสิทธิภาพการเกิดการกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ ส่วนการเกิดเจลจะถูกตรวจสอบและเปรียบเทียบผลการเกิดปฏิกิริยา สำหรับยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (deproteinized NR : DPNR) และยางธรรมชาติ

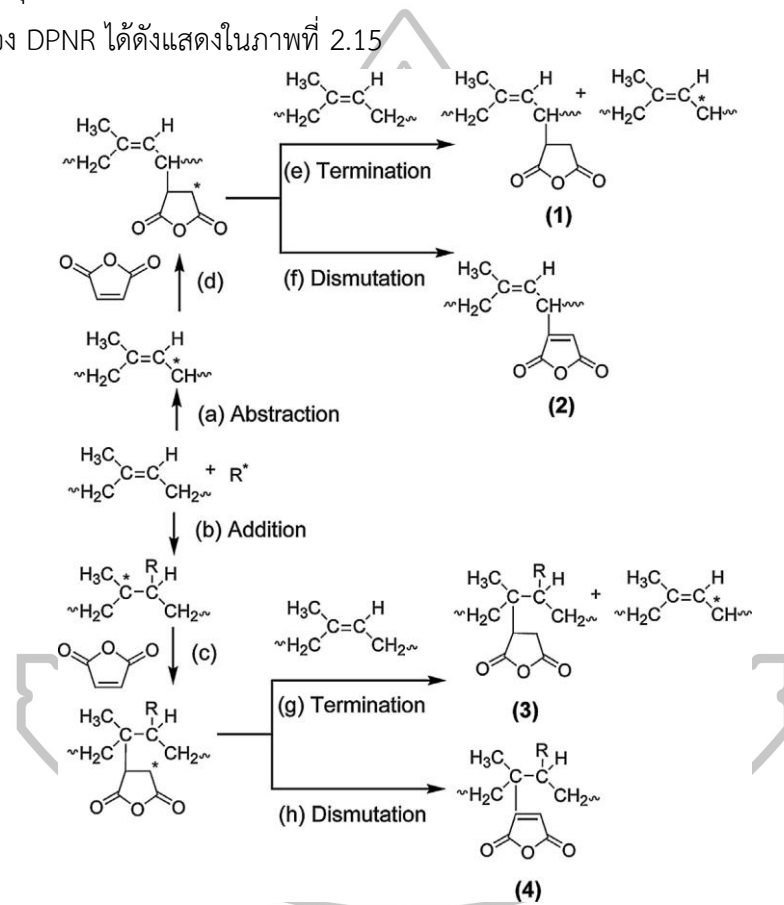


ภาพที่ 2.13 IR spectra ของ a) DPNR, b) DPNR-g-MA at 80 องศาเซลเซียส และ c) DPNR-g-MA[4]



ภาพที่ 2.14 ^1H NMR spectra ของ DPNR-g-MA โดยอัตราส่วน MA:BPO:DPNR เท่ากับ 9:6:85 (wt%) อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 8 h[4]

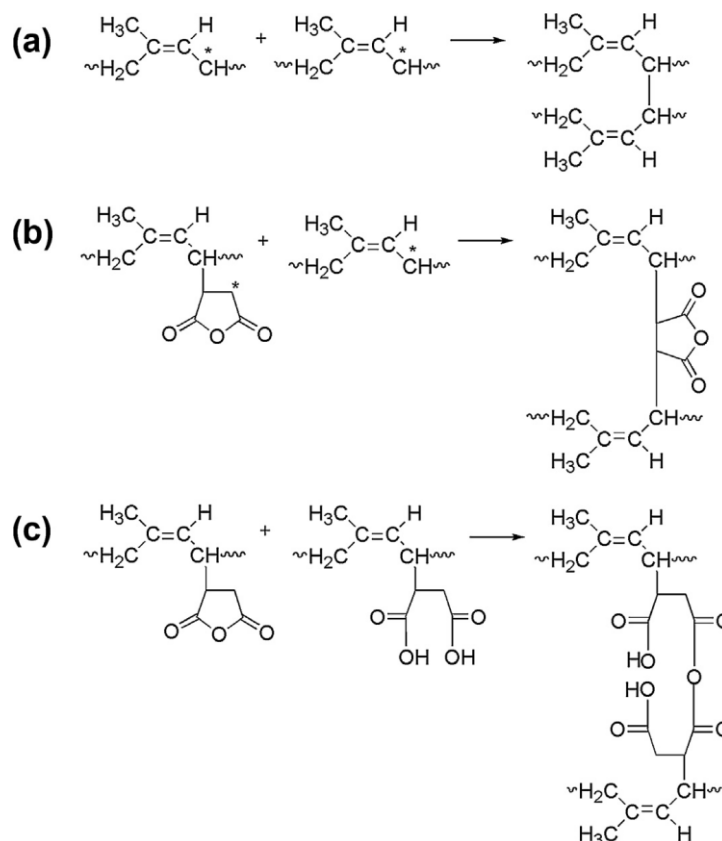
จากภาพที่ 2.13 พบว่า พีคจาก IR spectra สามารถบ่งบอกการเกิดการกราฟต์ของ MA บนโมเลกุลของ NR ได้เพียงคร่าวๆ เท่านั้น จากตำแหน่งเลขคลื่นที่ 1780 cm^{-1} จำเป็นต้องมีการทดสอบด้วย $^1\text{H NMR}$ เพิ่มเติม ดังแสดงผลในภาพที่ 2.14 ซึ่งพบว่ามี การแสดงพีคที่ 2.01 และ 4.09 ppm ซึ่งเป็นพีคที่แสดงการสั้นของโปรตอนตำแหน่ง $\alpha\text{-CH}$ และ methylene ($\alpha\text{-องศาเซลเซียส} (=O)\text{-C}$) ซึ่งเกิดจากการกราฟต์ของ MA ลงบนโมเลกุลของ NR แสดงให้เห็นว่ามีการกราฟต์ของ MA เกิดขึ้นในโมเลกุลของ DPNR โดยสามารถคาดเดาตำแหน่งและกลไกการเกิดการกราฟต์ของ MA ลงบนโมเลกุลของ DPNR ได้ดังแสดงในภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 กลไกการเกิดการกราฟต์ของ MA บนโมเลกุลของ DPNR ที่คาดว่าน่าจะเกิดขึ้น[4]

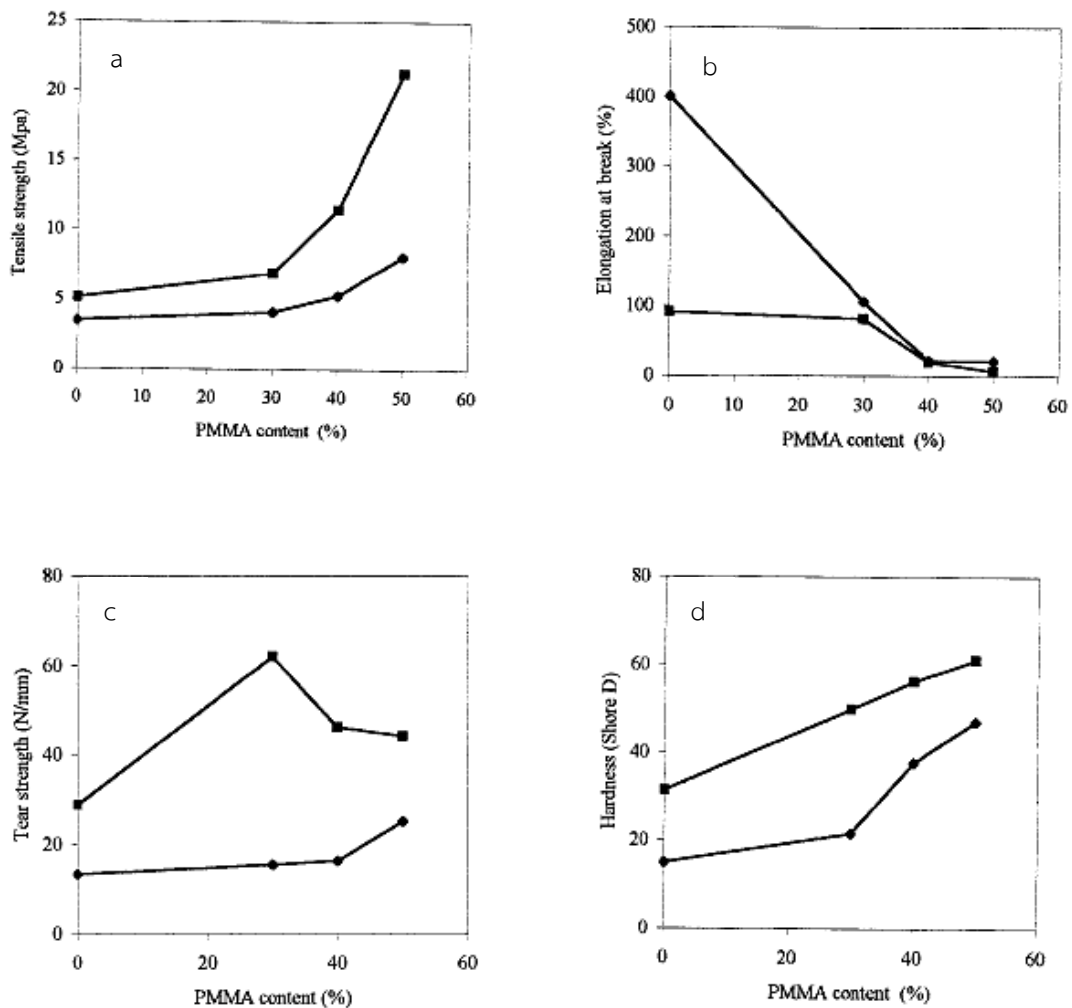
นอกจากนี้ผลการศึกษายังพบว่าการทำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมีนัยสำคัญที่สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ และลดปริมาณเจล โดยการกลไกการเกิดเจลเนื่องจากความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ของสายโซ่โมเลกุลจากความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการ termination ภายในระบบการสังเคราะห์ ดังแสดงในภาพที่ 2.16 โดยพบว่าการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของ DPNR-g-GMA นั้น มีเปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยาสูงสุด เท่ากับ 29% ของกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ ลงบนสายโซ่ยางซึ่งเกิดขึ้นใน

รูปของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ ในอัตราส่วน DPNR : MA : สารริเริ่ม เป็น 85 : 9 : 6 (% โดยน้ำหนัก) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง



ภาพที่ 2.16 กลไกการเกิดการเชื่อมขวางขณะสังเคราะห์ DPNR-g-MA ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น[4]

Linda Thiraphattaraphun และคณะ[5] ได้ทำการศึกษาการกราฟต์เมทิล เมทาคริเลต (methyl methacrylate; MMA) ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาริเริ่ม กระบวนการสังเคราะห์เกิดขึ้นในรูปแบบของการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) โดยอนุโมลที่เกิดขึ้นบนสายโซ่ของยางจะเป็นตัวรับมอนอเมอร์ในการเกิดปฏิกิริยา สันฐานวิทยาของยางธรรมชาติที่ถูกกราฟต์ (GNR) ถูกศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (transmission electron microscopy) และถูกยืนยันว่าเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติที่ถูกกราฟต์ด้วยเมทิล เมทาคริเลต จากนั้นทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์, ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา, อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา และประสิทธิภาพการกราฟต์ของ GNR ถูกทดสอบโดยเทคนิคการสกัด พอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติ กราฟต์เมทิล เมทาคริเลตกับพอลิเมทิล เมทาคริเลต (NR-g-MMA/PMMA) ถูกเตรียมขึ้นโดยระบบการผสมแบบหลอม

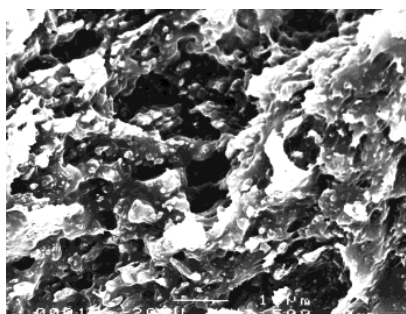


ภาพที่ 2.17 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA โดย (◆) GNR60; (■) GNR100[5]

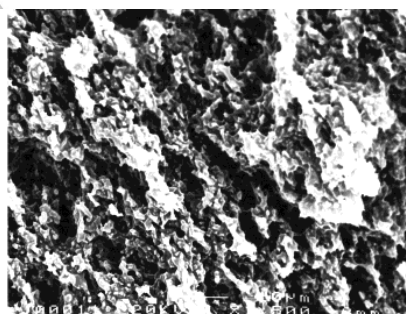
ภาพที่ 2.17 แสดงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมพบว่า พอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA ที่ผสมด้วย GNR100 ซึ่งหมายถึง NR ที่สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย MMA 100 phr ซึ่งจะมีค่าความแข็ง (hardness) ของพอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA มากกว่าที่ผสมด้วย GNR60 เนื่องจากสายโซ่ของ PMMA ในตำแหน่งของการกราฟต์ บนโมเลกุลของ NR และคงยังเป็นบริเวณที่แสดงความแข็งให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ เช่นเดียวกับกับกรณีของความสามารถในการดึงยืด พบว่า พอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA ที่ผสมด้วย GNR100 มีค่า Elongation at Break น้อยกว่า ที่ผสมด้วย GNR60 ซึ่งเนื่องจากในอัตราส่วนของ PMMA ที่น้อยๆ เห็นว่า NR ในระบบยังคงแสดงความยืดหยุ่นให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ แต่สายโซ่ของ PMMA ในตำแหน่งของการกราฟต์ บนโมเลกุลของ NR ยังเป็นบริเวณที่คงแสดงความแข็งให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ ที่ GNR100 จึงมีค่า Elongation at Break น้อยกว่า

อย่างไรก็ตามจะพบว่า Tensile Strength และ Tear Strength มีค่ามากขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มสมบัติเชิงกลของ NR ได้

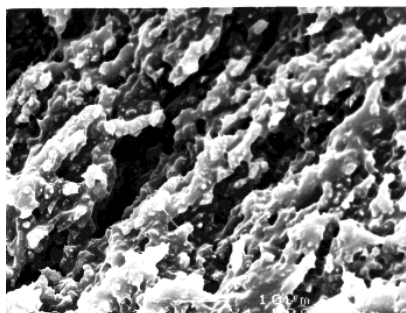
นอกจากนี้พฤติกรรมการแตกหักของ GNR/PMMA แสดงให้เห็นว่า ความต้านทานแรงดึง แรงฉีกขาดและความแข็งที่เพิ่มขึ้นขึ้นอยู่กับปริมาณของ PMMA และเมื่อทำการทดสอบพื้นผิวที่แตกหักด้วยเทคนิค scanning electron microscopy พบว่าการเกิดการกราฟต์ จะทำหน้าที่เป็นตัวแทนสัมผัสและให้การยึดเกาะที่ดีระหว่างสองชั้นตอนของการผสมผสานพอลิเมอร์ผสมให้มีความเข้ากันเพิ่มมากขึ้น



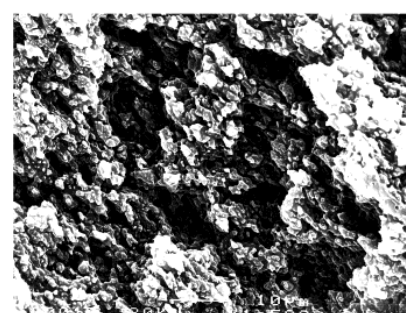
GNR60/PMMA (70/30)



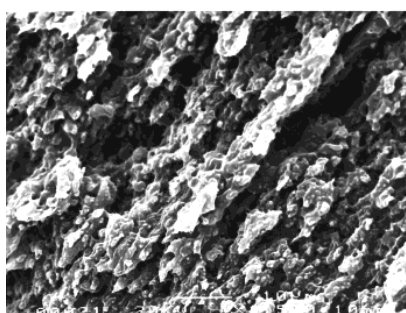
GNR100/PMMA (70/30)



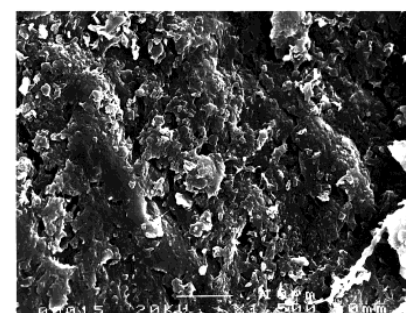
GNR60/PMMA (60/40)



GNR100/PMMA (60/40)



GNR60/PMMA (50/50)



GNR100/PMMA (50/50)

ภาพที่ 2.18 SEM micrograph ของพอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA[5]

จากภาพที่ 2.18 แสดง SEM micrograph ของพอลิเมอร์ผสม GNR/PMMA ที่อัตราส่วนต่างๆ จากการทดสอบด้วยเทคนิคการทดสอบการดึงยืด (Tensile Testing) พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของ PMMA ในพอลิเมอร์ผสม จะทำให้เกิดช่องว่างจากการทดสอบลดลง และเมื่อเปรียบเทียบผิวจากการแตกหักพบว่า พอลิเมอร์ผสมที่ผสมด้วย GNR100 จะให้ผิวแตกหักที่เรียบมากกว่า GNR60 ในอัตราส่วนเดียวกัน เนื่องจาก ความสามารถในการเกิดการกราฟต์ของ MMA บนโมเลกุลของ NR โดยพอลิเมอร์ผสมที่ผสมด้วย GNR100 จะแสดงให้เห็นการแยกกันของสองเฟสของพอลิเมอร์ผสมน้อยกว่าในกรณีของ GNR60 โดยข้อสังเกตนี้แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ระหว่าง NR กับ PMMA ที่เพิ่มขึ้นจากความสามารถในการประพุดิตัวเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของ MMA ที่กราฟต์บนโมเลกุลของยางทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้เพิ่มสูงขึ้น



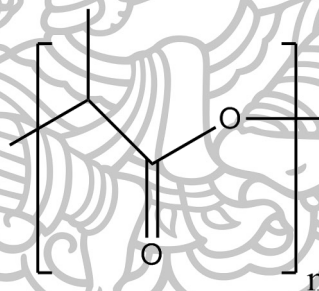
บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาความสามารถในการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ โดยการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยการละลาย ตอนที่สองเป็นการศึกษาการศึกษาผลของความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้สำหรับพอลิเมอร์ผสม

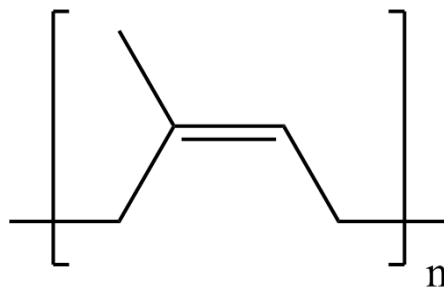
3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1) พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เกรด Extrusion (4043D) จากบริษัท NatureWorks LLC จำกัด ประเทศไทย



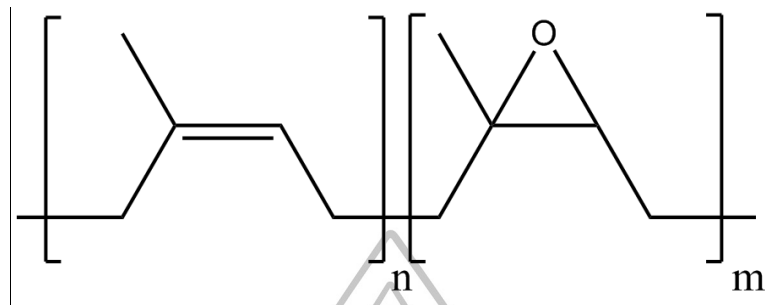
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid))

2) ยางธรรมชาติ (Natural Rubber; NR) เกรด STR 5L จาก บริษัท ถาวรอุตสาหกรรมยางพารา(1982) จำกัด ประเทศไทย



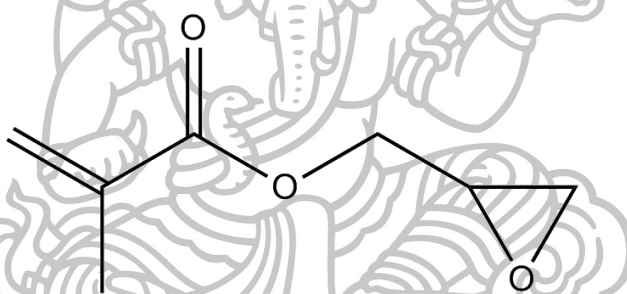
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

3) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber; ENR) เกรด ENR25 จาก บริษัท ถาวรอุตสาหกรรมยางพารา(1982) จำกัด ประเทศไทย



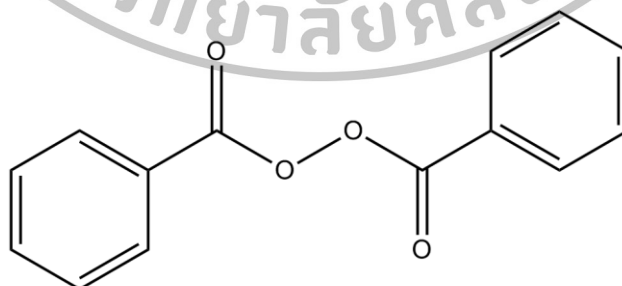
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber)

4) โกลซิديل เมธาไครเลต (Glycidyl methacrylate; GMA) จากบริษัท Sigma-Aldrich Co. LLC. ประเทศไทย



ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของโกลซิديل เมธาไครเลต (Glycidyl methacrylate)

5) เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide; BPO) จากบริษัท Sigma-Aldrich Co. LLC. ประเทศไทย



ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1) เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) รุ่น ML-D12L28 บริษัท เจริญทัศน์ ประเทศไทย เพื่อใช้สำหรับตัดสายโซ่ตามเลกุลของยางให้สั้นลง ในขั้นตอนการกำจัดสิ่งเจือปนภายในยางธรรมชาติ

2) เครื่องหลอมผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) รุ่น MX 105-D47055 Duisburg บริษัท เจริญทัศน์ ประเทศไทย เพื่อใช้สำหรับการผสมพอลิเมอร์ PLA/NR และ PLA/ENR

3) เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (Compression molding) รุ่น FOR LP-5-50 บริษัท Labtech engineering ประเทศไทย เพื่อเตรียมชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกล

4) เครื่องแก้วสำหรับใช้ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์โดยการกราฟต์ด้วยไกลซิديل เมธาไครเลต ได้แก่ ขวดสามคอแก้วกลม ขวดรูปขมพู ปีกเกอร์ คอนเดนเซอร์ไส้เกลียว อุปกรณ์รีฟลักซ์ หลอดหยดสาร ปีเปตต์ กระบอกตวง

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1) เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) รุ่น vertex 70 บริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี สำหรับวิเคราะห์การเกิดการกราฟต์ของ GMA

2) เครื่อง Nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) รุ่น Avance 400 บริษัท Bruker ประเทศเยอรมนี สำหรับวิเคราะห์การเกิดการกราฟต์ของ GMA

3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning electron microscope (SEM) รุ่น S-3400N บริษัท Hitachi ประเทศญี่ปุ่น ใช้สำหรับศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

4) เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) รุ่น DSC1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

5) เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น TGA/DSC1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ สำหรับวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม

6) เครื่อง Universal testing machine (UTM) รุ่น 5969 บริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา เพื่อทดสอบการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสม

7) เครื่อง Falling Dart Impact tester รุ่น GBD-L, บริษัท GBPI Packaging Test Instruments Co.Ltd ประเทศจีน เพื่อทดสอบสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม

8) เครื่อง Dynamic mechanical analyzer (DMA) รุ่น GABO MODEL: EPLEXOR QC 25 บริษัท Anton Paar ประเทศเยอรมนี สำหรับการทดสอบสมบัติทางไดนามิก

9) เครื่อง Plate & Plate Rheometer รุ่น MRC500 บริษัท Anton Paar ประเทศเยอรมนี สำหรับทดสอบสมบัติเชิงการไหลของพอลิเมอร์ผสม

10) เครื่อง Optical Microscope (OM) รุ่น Optika B-600 MET-Nikon บริษัท MMT Engineering Co. LTD. ประเทศไทย สำหรับศึกษาการเกิดผลึกแบบ spherulite ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม

3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต (NR-g-GMA) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต (ENR-g-GMA)

1) กำจัดสิ่งเจือปนในยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ โดยทำการ Masticate NR (หรือ ENR) ด้วยเครื่อง two roll mill ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำ NR (หรือ ENR) ที่ได้ 100 กรัม ไปละลายในโทลูอีน 1 ลิตรที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง จากนั้นตกตะกอนยางที่ได้ด้วยอะซิโตน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2) ทำการกราฟต์ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง โดยการละลายยางที่กำจัดสิ่งเจือปนแล้วลงในโทลูอีนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในอุณหภูมิที่ทำการศึกษา จากนั้นทำการเติม GMA และ BPO ลงไปในระบบ รอจนครบเวลาที่ตั้งไว้โดยยังคงอุณหภูมิตามเดิม จากนั้นนำพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นตกตะกอนยางที่ได้ด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3) นำยางที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ที่ได้ไปทดสอบการเกิดการกราฟต์ด้วยเทคนิค FTIR และ ^1H NMR พร้อมทั้งคำนวณหาปริมาณการกราฟต์ของ GMA ด้วยการไตเตรตดังสมการ[3]

$$GMA(\%) = \frac{(V_1 - V_0)N}{W} \times 142 \times 100 \quad (\text{สมการที่ 1})$$

เมื่อ GMA(%) คือเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA บนโมเลกุลยาง, V_0 คือ ปริมาณของ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ Blank Test ในหน่วยลิตร, V_1 คือ ปริมาณของ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบตัวอย่าง(l), N คือ ความเข้มข้นของ NaOH (mol/L), W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ทดสอบในหน่วยกรัม และ 142 คือ มวลโมเลกุลของ GMA (g/mol)

3.4.2 การศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ

1) อบพอลิเมอร์ที่ใช้ได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด (PLA) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงก่อนทำการผสม รวมทั้งอบยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนทำการผสม

2) ผสม PLA/NR และ PLA/ENR ในเครื่องหลอมผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) โดยใช้อุณหภูมิในการผสม คือ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที

- สัดส่วนของการผสม PLA/NR และ PLA/ENR ได้แก่ 100:0, 90:10, 80:20 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยกรณีที่มี NR-g-GMA หรือ ENR-g-GMA จะใช้ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม

- สัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สัญลักษณ์	ความหมาย
PLA90NR10	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ NR 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA80NR20	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ NR 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA70NR30	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ NR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA90NR5C5	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสัดส่วนของ NR 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ NR-g-GMA 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA80NR15C5C	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสัดส่วนของ NR 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ NR-g-GMA 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA70NR25C5	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสัดส่วนของ NR 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ NR-g-GMA 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 3.1(ต่อ) แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สัญลักษณ์	ความหมาย
PLA90ENR10	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ ENR 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA80ENR20	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ ENR 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA70ENR30	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ ENR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA90ENR5C5	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสัดส่วนของ ENR 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ ENR-g-GMA 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA80ENR15C5	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสัดส่วนของ ENR 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ ENR-g-GMA 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
PLA70ENR25C5	พอลิเมอร์ผสมที่มีสัดส่วนของ PLA 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสัดส่วนของ ENR 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีสัดส่วนของ ENR-g-GMA 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

3) ขึ้นรูปชิ้นงานด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ทำการอัดย้ำ 2 นาที และใช้ความดันเท่ากับ 500 psi

4) ทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

- ทดสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) โดยชิ้นงานที่ศึกษามาจากชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูป แล้วนำไปหักในไนโตรเจนเหลว และทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองคำ

- ทดสอบอุณหภูมิกการหลอมผลึก และอุณหภูมิกการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 20 ถึง 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อหนึ่งนาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน และคำนวณปริมาณผลึกได้ดังสมการ[15]

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^o} \times 100 \times \frac{1}{fraction} \quad (\text{สมการที่ 2})$$

เมื่อ X_c คือปริมาณความเป็นผลึก, ΔH_m คือปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกต่อหนึ่งหน่วย, ΔH_{cc} คือปริมาณความร้อนที่ทำให้เกิดการตกผลึก, และ ΔH_m^o คือปริมาณความร้อนซึ่งใช้ในการหลอมเหลวผลึกที่สมบูรณ์

- ทดสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ที่อุณหภูมิ 50 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อหนึ่งนาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน
- ทดสอบสมบัติการดึงยืดด้วยเครื่อง Universal tensile testing ตามมาตรฐาน ASTM D638 น้ำหนักในการดึง 5 kN และความเร็วในการดึง 50 มิลลิเมตรต่อนาที
- ทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทกด้วยเครื่อง Falling Dart Impact tester (ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 1709 / ISO 7765) ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบมีน้ำหนัก 5 กรัม และความหนา 0.1 มิลลิเมตร
- ทดสอบสมบัติทางไดนามิคด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) คือ
 - การทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (Temperature scan) ที่อุณหภูมิ -80 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส โดยทดสอบในรูปแบบการให้แรงบิด (torsion) มีความถี่เชิงมุมในการหมุน 10 rad/s ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบมีความยาว 20.0 มิลลิเมตร ความกว้าง 10.0 มิลลิเมตร และความหนา 2.0 มิลลิเมตร
 - ทดสอบสมบัติเชิงการไหลด้วยโดยเครื่อง plate and plate rheometer แบบเปลี่ยนแปลงความถี่ (Frequency sweep) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ในช่วงความถี่ 0.1-100 เรเดียนต่อวินาที
 - ศึกษาลักษณะของการเกิดผลึกแบบ Spherulite เครื่อง Optical Microscope โดยศึกษาผลึก โดยเริ่มจากการให้ความร้อนเพื่อหลอมผลึกทั้งหมด จากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้อง ถึง 200 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อหนึ่งนาที แล้วทำการลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความ

ร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อหนึ่งนาทีก่อน และทำการคงอุณหภูมิที่ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที แล้วถ่ายภาพผลึกที่เกิดขึ้น



บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของกราฟต์ไกลซิไดล เมธาไครเลต (Glycidyl Methacrylate; GMA) บนสายโซ่ของยางธรรมชาติด้วยวิธีการสังเคราะห์ในระบบสารละลาย (Solution Graft Copolymerization) ต่อความสามารถในการเข้ากันได้ของ โพลีแลคติกแอซิด (Polylactic acid; PLA) กับยางธรรมชาติ (Natural Rubber; NR) และ โพลีแลคติกแอซิด (Polylactic acid; PLA) ผสมกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxydized Natural Rubber; ENR) ซึ่งเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติด้านความเหนียวของโพลีแลคติกแอซิด ในงานวิจัยทำการทดสอบสัญญาณวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลทางไดนามิก และสมบัติการไหล เพื่อนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติของโพลีแลคติกแอซิด โดยเฉพาะในด้านความเหนียว โดยการศึกษาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR จะศึกษาพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนเท่ากับ 90/10, 80/20 และ 70/30 ที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซิไดล เมธาไครเลต และ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กราฟต์ไกลซิไดล เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR ที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซิไดล เมธาไครเลต และ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กราฟต์ไกลซิไดล เมธาไครเลตโดยใช้ยางกราฟต์นี้ที่ปริมาณ 5% ของพอลิเมอร์ผสม

ตอนที่ 1 การเตรียม NR-g-GMA และ ENR-g-GMA

4.1.การศึกษาประสิทธิภาพในการเกิดการกราฟต์ด้วยระบบการละลาย

การสังเคราะห์ NR-g-GMA และ ENR-g-GMA ด้วยวิธีการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยระบบสารละลาย (Solution Graft Copolymerization) โดยใช้โทลูอีน (Toluene) เป็นตัวทำละลาย (Solvent) ในกระบวนการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide; BPO) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) โดยเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์นี้ แตกตัวด้วยความร้อน (thermal initiator) ซึ่งจะมีการแตกตัวที่อุณหภูมิระหว่าง 60 ถึง 90 องศาเซลเซียส เกิดการแตกตัวจะเกิดที่ตำแหน่งพันธะระหว่างออกซิเจนกับออกซิเจน แล้วให้อนุมูลอิสระ (free radical) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อไป ปัจจัยที่ศึกษาในการทดลองตอนนี้ได้แก่ อิทธิพลของปริมาณ GMA ปริมาณ BPO อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ต่อการเกิดการกราฟต์ GMA ลงบน

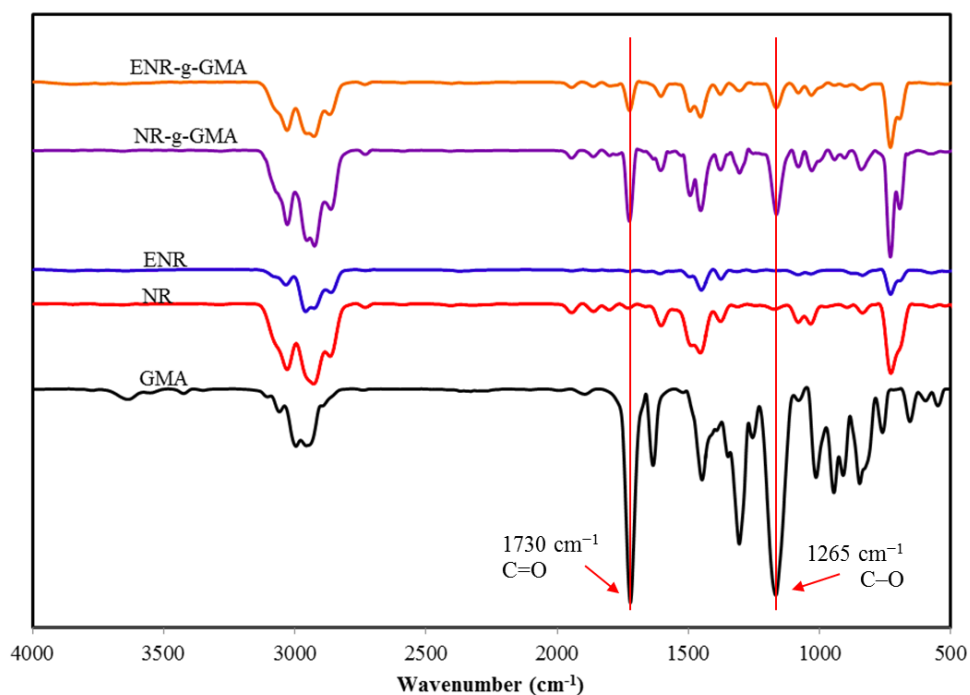
โมเลกุลของยาง ซึ่งก่อนหน้านี้ในงานวิจัยของ Punmanee Juntuek และคณะ[16] ได้ทำการสังเคราะห์ NR-g-GMA ในระบบ Solid State Polymerization โดยให้ปฏิกิริยาการกราฟต์เกิดในเครื่องหลอมผสมแบบภายใน ผลการทดลองในตอนนี้เป็นดังนี้

4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ NR-g-GMA และ ENR-g-GMA copolymer

พอลิเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาการกราฟต์ GMA ลงบนยางนั้น สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H NMR) เพื่อติดตามการเกิดการกราฟต์ของ GMA บนโมเลกุลของ NR และ ENR ตามลำดับ

4.1.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ NR-g-GMA และ ENR-g-GMA ด้วยเทคนิค FTIR

สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์นั้น จะใช้เทคนิค FTIR โดยในการเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบนั้น จะทำได้โดยการเตรียมแผ่น KBr จากการอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก แล้วหยดสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ NR-g-GMA และ ENR-g-GMA สำหรับทดสอบที่ละลายในโทลูอีน ซึ่งผ่านการอบแห้ง แล้วนำแผ่นชิ้นงานที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR โดยทำการทดสอบในช่วงเลขคลื่น (wave number) 4000 ถึง 600 cm^{-1}



ภาพที่ 4.1 แสดง FTIR spectra ของ GMA, NR, ENR, NR-g-GMA และ ENR-g-GMA

FTIR spectra ของ GMA, NR, ENR, NR-g-GMA และ ENR-g-GMA แสดงในภาพที่ 4.1 ซึ่งจากภาพจะสามารถสังเกต ความยาวคลื่นที่ตรงกับ vibrational mode ของ NR และ ENR

คือในกรณีของ NR และ ENR จะแสดง vibrational mode บริเวณเลขคลื่น 2925 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของ C-H จากหมู่ของ CH_2 และมี vibrational mode แสดงเอกลักษณ์ของโมเลกุลยางของโครงสร้าง cis-1,4-polyisoprene ซึ่งจะมีการสั่นแบบงอของพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน ($-\text{C}=\text{C}-$) ที่เลขคลื่น 834 cm^{-1} ซึ่งจะเกิดขึ้นทั้งในกรณีของ NR และ ENR

เมื่อพิจารณากรณี FTIR spectra ของ NR-g-GMA และ ENR-g-GMA พบว่านอกจากแสดงพีคเอกลักษณ์ของ NR และ ENR แล้วยังมีความยาวคลื่นที่ตรงกับ vibrational mode ที่เป็นเอกลักษณ์ของ GMA คือ ที่ประมาณเลขคลื่น 1730 cm^{-1} และที่เลขคลื่น 1265 cm^{-1} ซึ่งมาจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O และ C-O ตามลำดับ โดยเกิดจากการสั่นของพันธะ C=O ของ α,β -unsaturated esters ในโมเลกุลของ GMA เท่านั้น ขณะเดียวกัน NR-g-GMA และ ENR-g-GMA พบว่ายังแสดงการเกิด vibrational mode บริเวณ 2925 cm^{-1} จากการสั่นแบบยืดของ C-H จากหมู่ของ CH_2 จะเห็นได้ว่ายังมี vibrational mode ซึ่งมาจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O และ C-O ของ GMA ในโมเลกุลยางที่เกิดการกราฟต์ แสดงให้เห็นว่ามีการก่อดัวของ grafted copolymer เกิดขึ้น [3, 17]

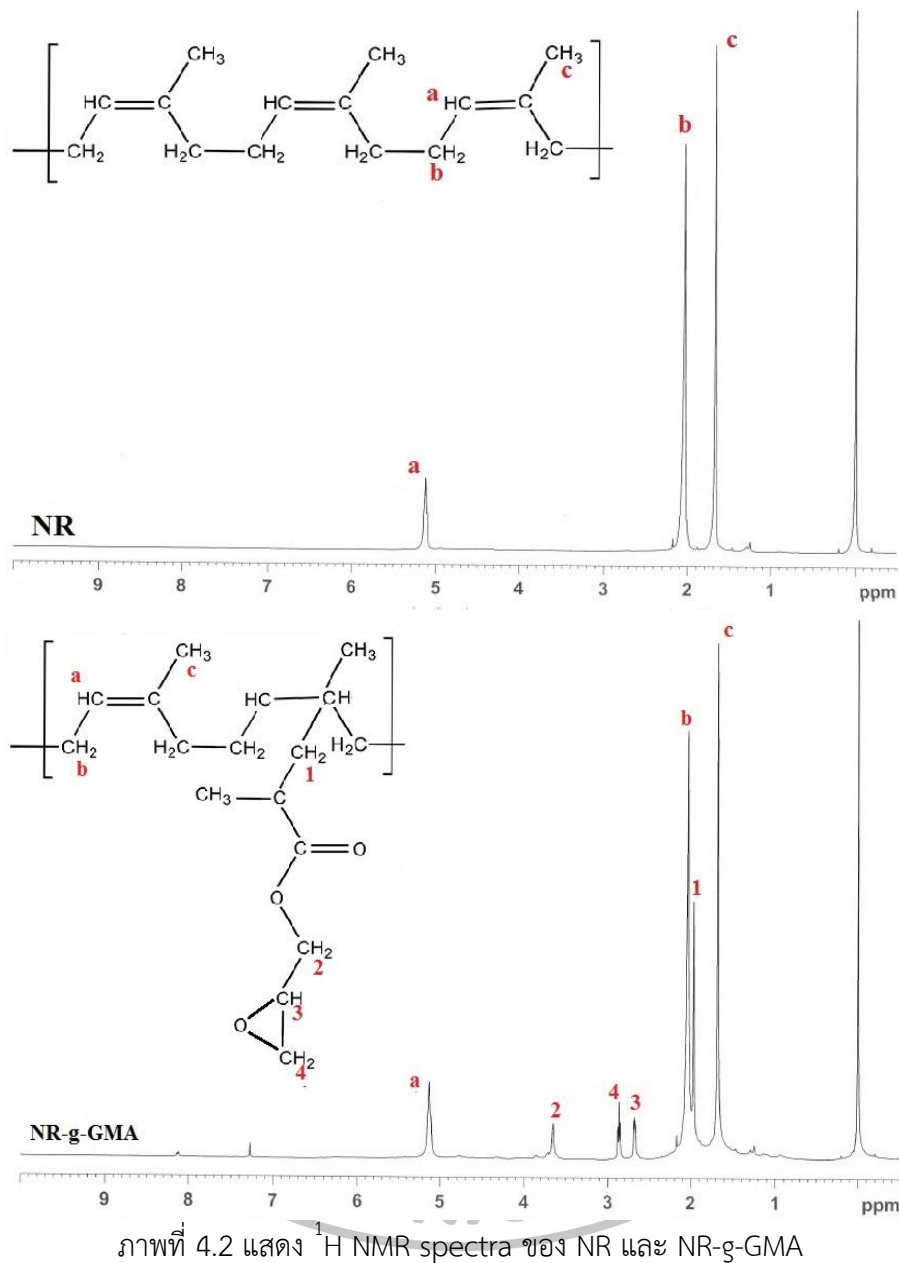
4.1.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี ด้วยเทคนิค ^1H NMR

สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์นั้น ผู้วิจัยได้ใช้เทคนิค ^1H NMR ร่วมด้วย โดยในการเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบนั้น เริ่มจากเตรียมตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ต้องการศึกษาปริมาณ 0.03 มิลลิกรัม ลงในหลอด NMR ที่ผ่านการทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว จากนั้นเติมตัวทำละลาย Deuterated chloroform (CDCl_3) ลงไปในหลอดให้มีความสูงประมาณ 1 นิ้ว แล้วนำหลอด NMR ไปทำการ sonicate ใน ultrasonic bath เพื่อให้พอลิเมอร์และตัวทำละลายผสมเข้าด้วยกัน จากนั้นจึงนำไปทดสอบด้วยเครื่อง NMR

โดย ^1H NMR spectra ของ NR และ NR-g-GMA แสดงในภาพที่ 4.2 ซึ่งแสดง chemical shift ที่ตำแหน่งต่างๆ ดังนี้

กรณี NR

ตำแหน่ง chemical shift ที่ 5.20 ppm แสดงถึงโปรตอนที่ติดอยู่กับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่ง $-\text{C}=\text{C}$ หรือเรียกว่า unsaturated methyne proton ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง a และ chemical shift ที่ 2.03 ppm แสดงถึงโปรตอนที่ติดอยู่กับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่ง $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ หรือเรียกว่า methylene protons ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง b รวมไปถึง chemical shift ที่ 1.82 ppm แสดงถึงโปรตอนที่ติดอยู่กับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่ง $-\text{CH}_3$ หรือเรียกว่า methylproton ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง c ซึ่งจะเห็นว่า chemical shift ที่ตำแหน่ง b และตำแหน่ง c มีความเข้มของพีคที่สูงเนื่องจากเป็นตำแหน่งการหมุน (spinning) เอกลักษณ์ของโมเลกุลยางที่มีโครงสร้างแบบ cis-1,4-polyisoprene [3, 18]



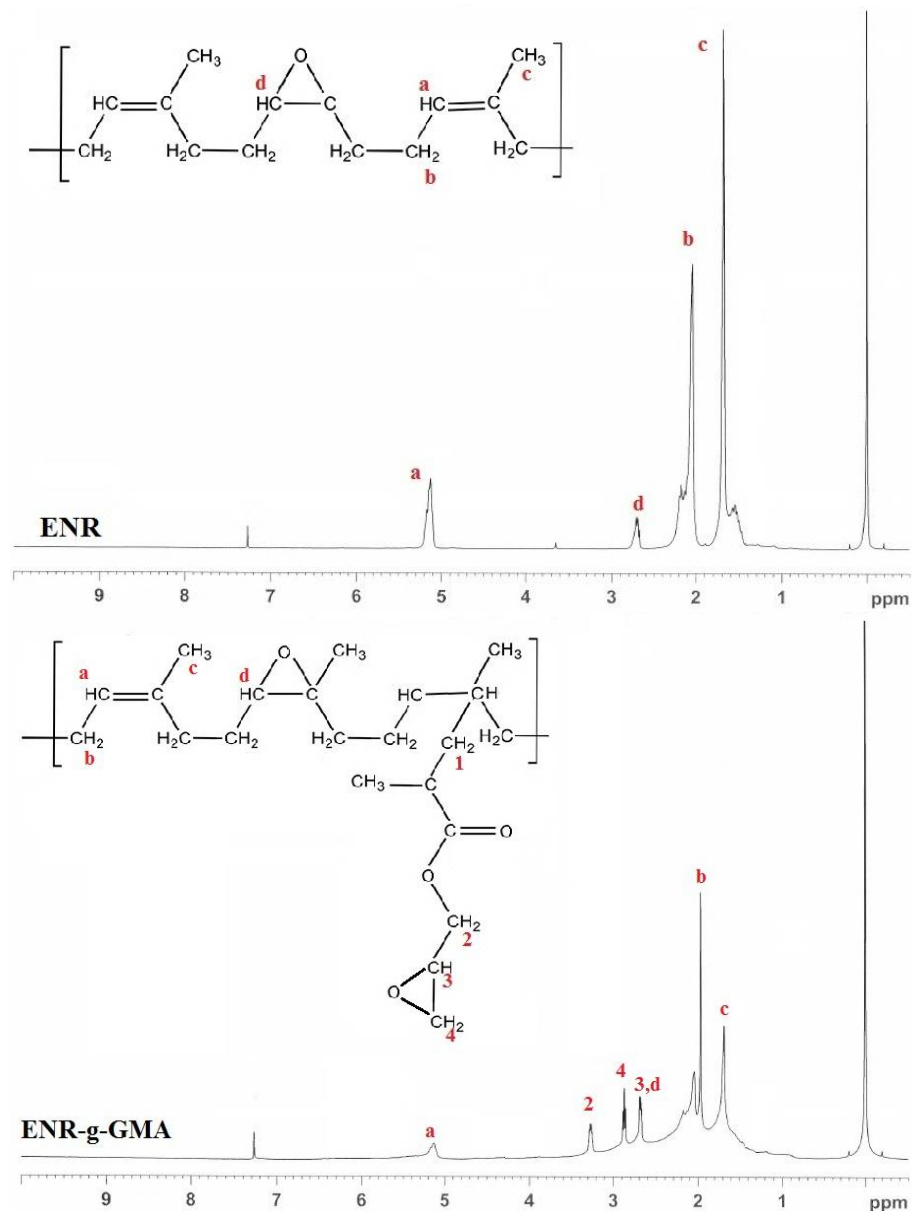
ภาพที่ 4.2 แสดง ^1H NMR spectra ของ NR และ NR-g-GMA

กรณี NR-g-GMA

จากภาพที่ 4.2 แสดง ^1H NMR spectra ของ NR-g-GMA นั้นพบว่า กรณี NR-g-GMA จะยังคงแสดงตำแหน่ง chemical shift ที่เป็นเอกลักษณ์ของโมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบ cis-1,4-polyisoprene ที่แสดง ณ ตำแหน่ง a, b และ c ดังแสดงในภาพ อย่างไรก็ตาม จะพบตำแหน่ง chemical shift ต่างๆ ที่ 1.96 ppm แสดงถึงการหมุนโปรตอนที่อยู่กับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่ง $-\text{CH}_2$ หรือ methylene protons ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง 1 บน ^1H NMR spectra ของ NR-g-GMA ที่ 3.64 ppm แสดงถึงการหมุนโปรตอนที่อยู่กับอะตอมของ $-\text{CH}_2-\text{O}$ หรือ methylenoxy protons ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง 2 ที่ 2.68 ppm แสดงถึงการหมุนโปรตอนที่อยู่

กับอะตอมของ $-CH-O$ หรือ methoxy protons ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง 3 และที่ 3.64 ppm แสดงถึงการหมุนโปรตอนที่อยู่ติดกับอะตอมของ $-CH_2-O$ ที่เป็น methoxy protons ในวงแหวนอีพอกไซด์ ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง 4 ซึ่ง chemical shift ตำแหน่งที่ 1 ถึง 4 นั้นอยู่ในโมเลกุลของ GMA [18] ดังแสดงในภาพที่ 4.2

โดย 1H NMR spectra ENR และ ENR-g-GMA แสดงในภาพที่ 4.3 ซึ่งแสดง chemical shift ที่ตำแหน่งต่างๆ ดังนี้



ภาพที่ 4.3 แสดง 1H NMR spectra ของ ENR และ ENR-g-GMA

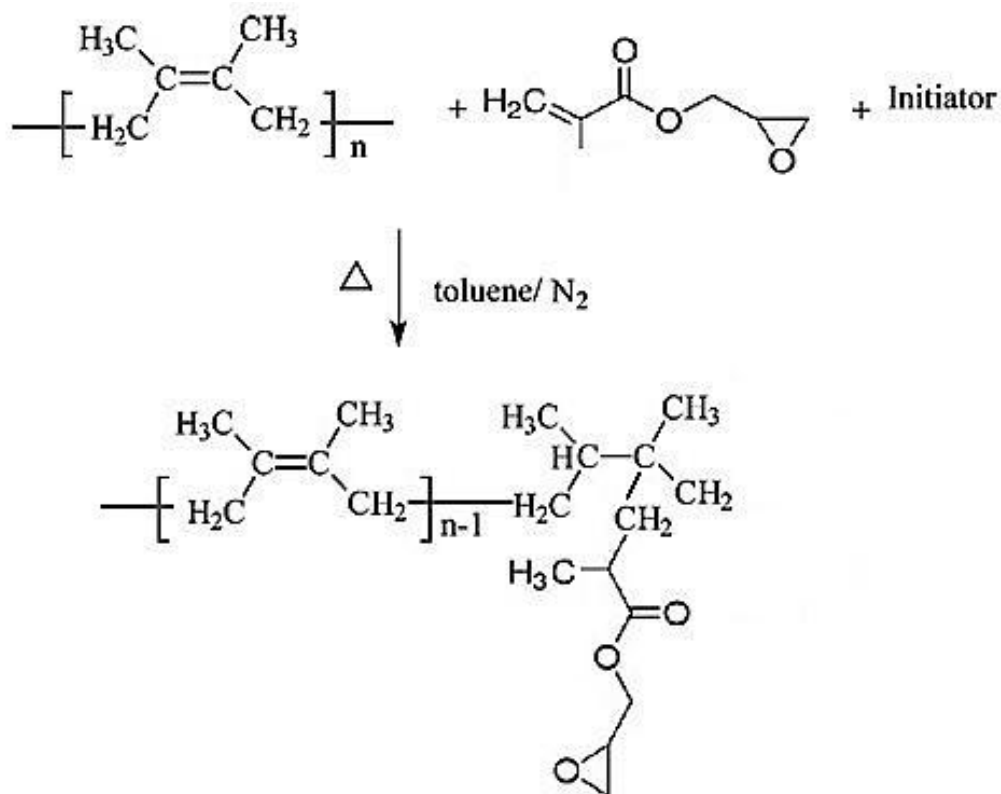
กรณี ENR

ตำแหน่ง chemical shift ที่ 5.20, 2.03 และ 1.82 ppm แสดงถึงโปรตอนที่ติดอยู่กับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่ง $-C=C$, $-CH_2-CH_2-$ และ $-CH_3$ ตามลำดับ ดังแสดงไว้ ณ ตำแหน่ง a, b และ c ซึ่งเป็น chemical shift ที่เป็นเอกลักษณ์ของโมเลกุลยางที่มีโครงสร้างแบบ cis-1,4-polyisoprene [3, 18] ดังแสดงในกรณีของ 1H NMR spectra ของ NR โดยจะสังเกตว่า ที่ตำแหน่ง b หรือที่ 2.03 ppm นั้น chemical shift ของ ENR ที่เกิดขึ้นมีความเข้มหรือความสูงของพีคน้อยกว่ากรณีของ NR แสดงให้เห็นว่า ENR มีความยาวของสายโซ่โมเลกุลสั้นกว่ากรณีของ NR [19, 20] นอกจากนี้ยังพบว่าตำแหน่ง chemical shift ที่ 2.69 ppm ณ ตำแหน่ง d แสดงถึงโปรตอนที่ติดอยู่กับอะตอมของคาร์บอนในตำแหน่งของ $-CH-O$ หรือเรียกว่า methoxy protons ในหมู่อีพอกไซด์ [21] ซึ่งมีอยู่ในโมเลกุลของ ENR

กรณี ENR-g-GMA

กรณีของ ENR-g-GMA พบว่า นอกจากจะมีการแสดง chemical shift ที่เป็นเอกลักษณ์ของโมเลกุล ENR ณ ตำแหน่ง a, b, c และ d แล้ว ยังคงแสดง chemical shift ที่เป็นเอกลักษณ์ของโมเลกุล GMA ณ ตำแหน่ง 1, 2, 3 และ 4 เช่นเดียวกันกับในกรณีของ NR-g-GMA ดังแสดงในภาพที่ 4.3

ดังนั้น การทดสอบด้วยเทคนิค 1H NMR นี้จะสามารถทำนายโครงสร้างของ NR-g-GMA และ ENR-g-GMA ได้ โดยปฏิกิริยาการกราฟต์ของ GMA บนโมเลกุลของ NR และ ENR นั้นเกิดขึ้นในตำแหน่งของพันธะคู่ ($C=C$) [3, 4] ในหน่วยซ้ำบางหน่วยในโมเลกุลของยาง ตามกลไกของปฏิกิริยาที่แสดงในภาพที่ 4.4 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตำแหน่งที่เกิดการกราฟต์ของ GMA คือตำแหน่งของพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน ดังนั้นการเกิดการกราฟต์ของ GMA ในโมเลกุลของ NR จึงสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ได้มากกว่า เนื่องจากการมีพันธะคู่ $C=C$ มากกว่า ENR นอกจากนี้ ความเป็นขั้วของ ENR ทำให้เกิดการกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ ENR เกิดขึ้นได้น้อยกว่ากรณีของ NR เนื่องจาก การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์โดยการใช้ออนุมูลอิสระสำหรับริเริ่มปฏิกิริยานั้น อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลหลักที่มีความมีขั้วต่ำได้ดี และนิยมเกิดปฏิกิริยาในบริเวณที่ไม่มีขั้ว [22, 23] ดังนั้น สายโซ่โมเลกุลที่มีขั้วสูงจะสามารถเกิดการพต์ลงบนสายโซ่โมเลกุลได้น้อยกว่าสายโซ่โมเลกุลที่มีขั้วต่ำ



ภาพที่ 4.4 แสดงการกราฟต์ของ GMA บนโมเลกุลของยางที่อาจเกิดขึ้น[3]

4.1.1.3 การคำนวณปริมาณ GMA ที่กราฟต์ลงบนโมเลกุลยาง

สำหรับการคำนวณหาปริมาณ GMA ที่กราฟต์อยู่บนโมเลกุลของยางนั้น สามารถหาค่าวิเคราะห์ได้โดยวิธีการไตเตรตด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ GMA ได้ แล้วทำการคำนวณปริมาณ GMA ที่กราฟต์ลงบนโมเลกุลยางดังสมการที่ 1

$$GMA(\%) = \frac{(V_1 - V_0)N}{W} \times 142 \times 100$$

กรณี NR-g-GMA

ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ NR-g-GMA = 10.25×10^{-3} ลิตร

ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ Blank Test = 0.2×10^{-3} ลิตร

ความเข้มข้นของ NaOH = 0.1 mol/l

น้ำหนักของ NR-g-GMA = 1.0 g

$$\text{เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA (\%)} = \frac{((10.25 - 0.2) \times 10^{-3}) \times (0.1)}{1.0} \times 142 \times 100$$

$$= 14.26\%$$

กรณี ENR-g-GMA

ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ NR-g-GMA = 8.75×10^{-3} ลิตร

ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ Blank Test = 0.2×10^{-3} ลิตร

ความเข้มข้นของ NaOH = 0.1 mol/l

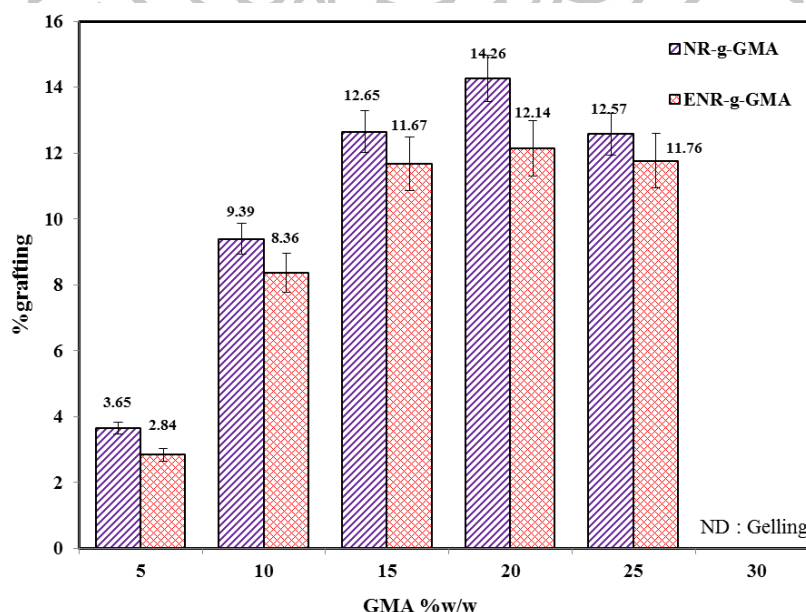
น้ำหนักของ NR-g-GMA = 1.0 g

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA (\%)} &= \frac{((8.75 - 0.2) \times 10^{-3}) \times (0.1)}{1.0} \times 142 \times 100 \\ &= 12.14\% \end{aligned}$$

จากการคำนวณหาปริมาณ GMA ที่กราฟต์อยู่บนโมเลกุลของยางนั้น สามารถบอกได้ว่า GMA สามารถกราฟต์ลงบนโมเลกุลของ NR ได้ 14.26% และ GMA สามารถกราฟต์ลงบนโมเลกุลของ ENR ได้ 12.14%

4.1.2 อิทธิพลของปริมาณ GMA ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA

ในการเตรียมยางที่กราฟต์ด้วย GMA นั้น ดำเนินการโดยทำการละลาย NR หรือ ENR 15 กรัม ในโทลูอีน 500 มิลลิลิตร ในการศึกษาผลของปริมาณ GMA ที่มีต่อปริมาณการกราฟต์นั้น สภาวะต่างๆ ได้แก่ ปริมาณสารริเริ่ม-อนุมูลที่ใช้สังเคราะห์ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาครั้งที่ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นอิทธิพลของปริมาณ GMA นั้นมีผลต่อปริมาณการเกิดกราฟต์ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.5

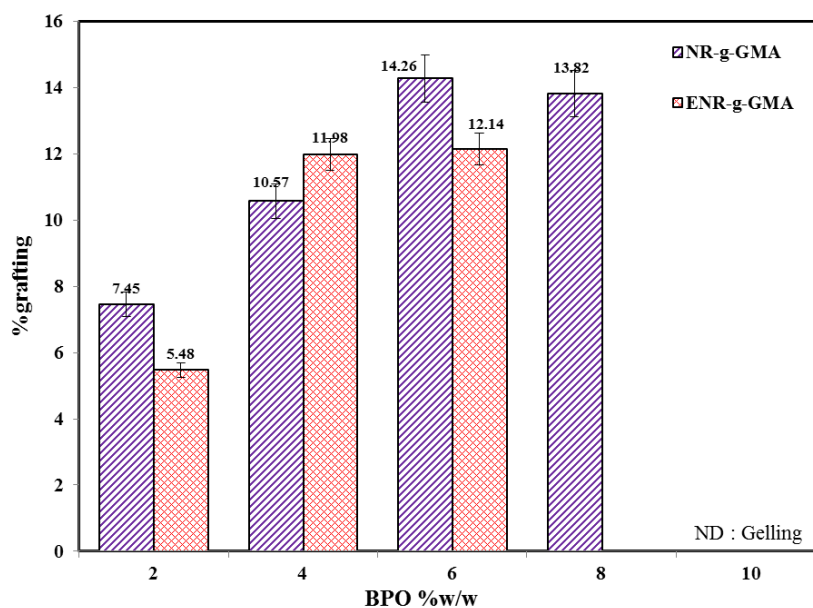


ภาพที่ 4.5 แสดงปริมาณ GMA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์

จากภาพที่ 4.5 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ GMA กับ เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง จากผลการกราฟต์แสดงให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ NR และ ENR มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ GMA ที่เติมลงในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่การเติม GMA ปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 5% เป็น 10% โดยน้ำหนัก เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ GMA เพิ่มขึ้นจาก 3.65% เป็น 9.39% ในโมเลกุลของยางธรรมชาติ และ เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ GMA เพิ่มขึ้นจาก 2.84% เป็น 8.36% ในโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกซี ไดซ์ อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ GMA เป็น 25% โดยน้ำหนัก การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของยางจะมีค่าลดลง โดยเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของ GMA นั้น อาจเกิดเนื่องมาจากการเกิด homopolymerization ของ GMA เป็น Poly(glycidyl methacrylate) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันกับปฏิกิริยาการเกิดกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ NR และ ENR นอกจากนี้เมื่อมีการเติม GMA 30% โดยน้ำหนักของปฏิกิริยา พบว่า วัฏภาคของยาง เกิดการเชื่อมขวางหลังจากเติมตัวริเริ่มลงในปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสังเกตได้จาก ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเกิดเป็นเจลขึ้นทันทีที่มีการเติมสารริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งเจลนี้ คือยางที่เกิดการเชื่อมขวาง และอยู่ในลักษณะที่บวมตัวในตัวทำละลาย toluene โดยงานวิจัยของ Nikolic Vladimir และคณะ[24] ได้ทำการศึกษา การกราฟต์เมธาคริลิก แอซิด (methacrylic acid) ลงบนโมเลกุลของแป้ง แล้วศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์พบว่า เมื่อมีการเติม เมธาคริลิก แอซิดในปริมาณสูง จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการเกิด homopolymerization เกิดเป็น poly(methacrylic acid) แข่งกันกับปฏิกิริยาการกราฟต์ เนื่องจากความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่สูง การเกิด polymerization ของ methacrylic acid จึงเกิดขึ้นได้ง่าย และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกราฟต์ให้สูงขึ้น จะทำให้ในระบบของการสังเคราะห์มีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของความหนืดและเกิดเป็นเจลขึ้นทันที ดังนั้นการกวนจะยุติลงและทำให้การสังเคราะห์หยุดตามไปด้วย ในการสังเคราะห์นี้จึงไม่สามารถระบุเปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยาได้ เช่นเดียวกัน

4.1.3 อิทธิพลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA

ในการเตรียมยางที่กราฟต์ด้วย GMA นั้น ดำเนินการโดยทำการละลาย NR หรือ ENR 15 กรัม ในโทลูอีน 500 มิลลิลิตร ในการศึกษาผลของปริมาณ BPO ที่มีต่อปริมาณการกราฟต์นั้น สภาวะต่างๆ ได้แก่ ปริมาณ GMA อุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาคงที่ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นอิทธิพลของปริมาณ GMA นั้นมีผลต่อปริมาณการเกิดกราฟต์ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.6



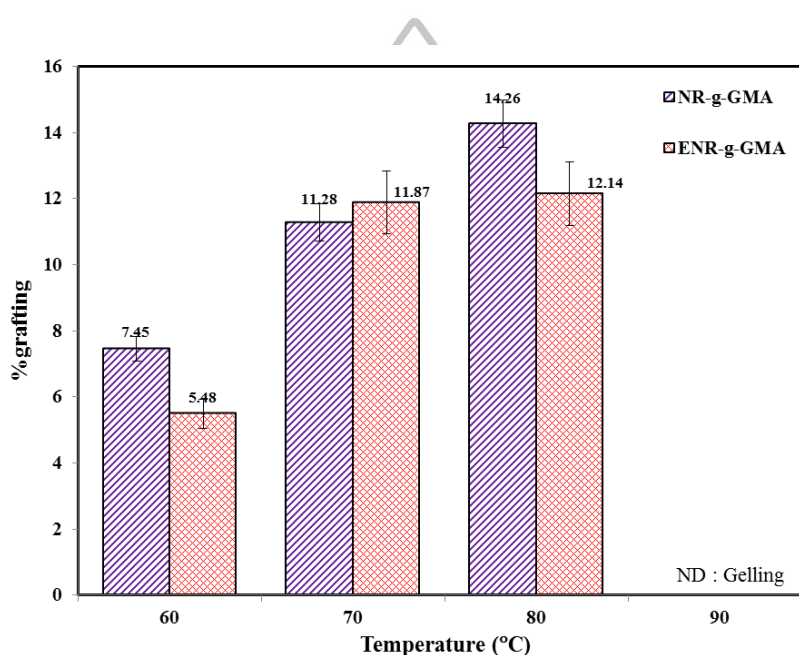
ภาพที่ 4.6 แสดงปริมาณ BPO ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์

จากภาพที่ 4.6 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ BPO กับ เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง จะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ NR และ ENR มีค่าเพิ่มขึ้น กล่าวคือ เมื่อปริมาณ BPO เพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 4% โดยน้ำหนัก ในกรณีของการสังเคราะห์ NR-g-GMA จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 7.45% เป็น 10.57% และกรณีของการสังเคราะห์ ENR-g-GMA เพิ่มขึ้นจาก 5.48% เป็น 11.98% และเมื่อเพิ่มปริมาณของ BPO เพิ่มขึ้นเป็น 8% โดยน้ำหนัก พบว่า %grafting = 0 จากการเกิดการเจล ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเกิดการ termination ของสายโซ่ที่เกิดจากการกราฟต์ที่กำลังเจริญเติบโต และการ termination ของอนุมูลอิสระจากโมเลกุลยาง โดยงานวิจัยของ Nikolic Vladimir และคณะ[24] ได้ทำการศึกษา การกราฟต์เมธาคริลิก แอซิด (methacrylic acid) ลงบนโมเลกุลของแป้ง แล้วศึกษาอิทธิพลของปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยา เมื่อปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ ได้แก่ BPO นั้น มีปริมาณมากขึ้น จะส่งผลให้เกิดเจล ซึ่งได้ทำการอธิบายไว้ว่าปรากฏการณ์การเกิดการเจลทันทีที่มีการทำปฏิกิริยานั้น อาจจะเป็นเพราะประสิทธิภาพของ BPO ที่มีส่วนร่วมในการทำให้เกิดปฏิกิริยา termination ของสายโซ่ที่เกิดจากการกราฟต์ที่กำลังเจริญเติบโต หรือการเกิดจากการสูญเสียอนุมูลอิสระจากการทำปฏิกิริยากันของอนุมูลอิสระเมื่อความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยามากเกินไป อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นหลังจากการแตกตัวของสารริเริ่มปฏิกิริยาหรืออนุมูลอิสระจากสายโซ่ที่เกิดจากการกราฟต์สามารถทำปฏิกิริยากันแล้วทำให้เกิดการสูญเสียอนุมูลอิสระได้ทั้งยังสามารถส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นในปฏิกิริยาทำให้ยางที่ได้จากการสังเคราะห์เกิดเป็นเจลในระหว่างการสังเคราะห์

4.1.4 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ

GMA

ในการเตรียมยางที่กราฟต์ด้วย GMA นั้น ดำเนินการโดยทำการละลาย NR หรือ ENR 15 กรัม ในโทลูอีน 500 มิลลิลิตร ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นสภาวะต่างๆ ได้แก่ ปริมาณ GMA ปริมาณสารริเริ่ม และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาคงที่ จากผลการทดลองแสดงให้เห็น อิทธิพลของปริมาณ GMA นั้นมีผลต่อปริมาณการเกิดกราฟต์ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.7



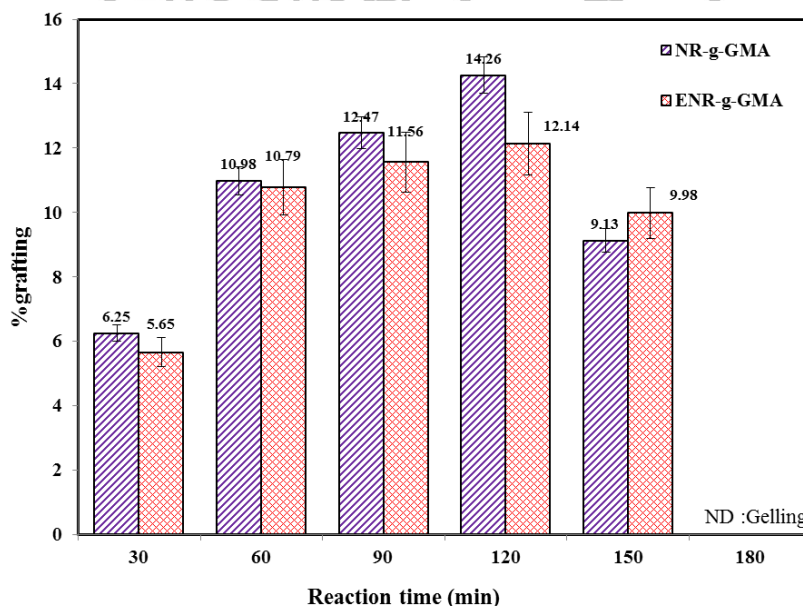
ภาพที่ 4.7 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์

จากภาพที่ 4.7 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา กับ เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง แสดงให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ NR และ ENR จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น กล่าวคือ ที่อุณหภูมิ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส การสังเคราะห์ NR-g-GMA จะมีเปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 7.45, 11.28 และ 14.26% ตามลำดับ และการสังเคราะห์ ENR-g-GMA จะมีเปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 5.48, 11.87 และ 12.14% ตามลำดับ โดยเปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟต์ของ GMA บนโมเลกุลของ NR และ ENR จะมีเปอร์เซ็นต์สูงสุดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แต่จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเปอร์เซ็นต์การเกิดกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ NR และ ENR จะมีค่าเท่ากับศูนย์จากการที่มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทันที ส่งผลให้เกิดเป็นเจล โดยงานวิจัยของ Men Yongjun และคณะ[25] ได้ทำการศึกษา การกราฟต์พอลิสไตรีน (polystyrene) ลงบนโมเลกุลของแป้ง แล้วศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การ

กราฟต์ พบว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ Starch-g-PS ที่อุณหภูมิต่ำสารริเริ่มปฏิกิริยา จะไม่มีการแตกตัวเป็น free radical ในช่วงเวลาสั้นๆ จึงไม่มีการเกิดอนุมูลอิสระเพียงพอในการทำปฏิกิริยากับ hydroxyl groups ของแป้ง ทำให้เปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์เกิดขึ้นได้น้อย แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ Starch-g-PS ที่อุณหภูมิสูงเกินไปอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียร นอกจากจะทำให้แป้งที่สังเคราะห์นั้นเกิดเป็นเจลแล้ว แป้งยังเกิดการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดงเข้มอีกด้วย ซึ่งจากผลการทดลองในภาพที่ 4.7 จะเห็นได้ว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสทำให้เปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์สูงที่สุด คือ NR-g-GMA เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 14.26% และ ENR-g-GMA เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 12.24% เนื่องจาก เป็นช่วงอุณหภูมิที่ทำให้ สารริเริ่มปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวและเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ดังนั้นเพื่อให้ได้ grafted copolymers ที่มีเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ที่สูง ทำให้จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

4.1.5 อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA

ในการเตรียมยางที่กราฟต์ด้วย GMA นั้น ดำเนินการโดยทำการละลาย NR หรือ ENR 15 กรัม ในโทลูอีน 500 มิลลิลิตร ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นสภาวะต่างๆ ได้แก่ ปริมาณ GMA ปริมาณสารริเริ่ม และอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาคงที่ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นอิทธิพลของปริมาณ GMA นั้นมีผลต่อปริมาณการเกิดการกราฟต์ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.8



ภาพที่ 4.8 แสดงอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์

จากภาพที่ 4.8 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยา กับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง แสดงให้เห็นว่า เปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ NR พบว่าเมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 30 นาทีมีเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 6.25% แต่เมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 120 นาที มีเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 14.26% และกรณีการกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลของ ENR นั้น เมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 30 นาทีมีเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 5.65% แต่เมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 120 นาที มีเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ของ GMA เท่ากับ 12.14% แสดงให้เห็นว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น GMA จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันในปริมาณที่มากขึ้น และเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์ก็จะสูงขึ้น

อย่างไรก็ตามเมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเป็น 150 นาที เปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์จะมีค่าลดลง โดยการลดลงของเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์นั้น อาจเนื่องมาจากความเข้มข้นของมอนอเมอร์และสารริเริ่มปฏิกิริยาลดลง โดยงานวิจัยของ Men Yongjun และคณะ[25]ได้ทำการศึกษา การกราฟต์พอลิสไตรีน (polystyrene) ลงบนโมเลกุลของแป้ง แล้วศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดการกราฟต์จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆใน 2 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยา แต่จะมีการลดลงและคงที่เมื่อระยะเวลาผ่านไป แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาการเกิด grafting จะมีประสิทธิภาพมากในช่วง 2 ชั่วโมงแรกที่เกิดปฏิกิริยา และจากนั้นเกิดการหยุดปฏิกิริยาขึ้น ซึ่งในช่วงระยะเวลานี้อาจเกิดเนื่องมาจาก การลดลงของความเข้มข้นของมอนอเมอร์และอนุมูลอิสระ (free radicals) ในระบบที่เกิดปฏิกิริยา และอาจเกิดการลดลงของบริเวณที่เป็นไปได้ที่สามารถเกิดการกราฟต์ ส่งผลให้ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันลดลงไปด้วย

นอกจากนี้เมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเป็น 180 นาที พบว่าเกิดการกลายเป็นเจลของยางที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยงานวิจัยของ Nikolic Vladimir และคณะ[24] ได้ทำการศึกษา การกราฟต์เมธาคริลิก แอซิด (methacrylic acid) ลงบนโมเลกุลของแป้ง แล้วศึกษาอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ พบว่า เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลานาน จะทำให้แป้งที่สังเคราะห์เกิดเจล โดยในงานวิจัยนี้ได้มีการอธิบายไว้ว่า การเกิดเจลนั้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระที่อยู่ภายในระบบของการสังเคราะห์อันได้แก่ ปฏิกิริยา termination ของสายโซ่ที่เกิดจากการกราฟต์ที่กำลังเจริญเติบโต แล้วส่งผลให้ให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ตอนที่ 2 การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

4.2. การศึกษาระบบผสม PLA/NR, PLA/ENR และอิทธิพลของ compatibilizer

การศึกษาพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพที่มาจากทรัพยากรธรรมชาติหมุนเวียนที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้กำลังได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง พอลิแลคติกแอซิด หรือ PLA อย่างไรก็ตาม PLA มีข้อจำกัดในเรื่องของสมบัติความเปราะ จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงสมบัติก่อนนำมาใช้งานในด้านอุตสาหกรรม โดยแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ คือ การผสมด้วยพอลิเมอร์ชนิดอื่น จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า งานวิจัยของ K. Pongtanayut และคณะ[1] ได้ทำการผสม PLA/NR และ PLA/ENR พบว่ายางธรรมชาติสามารถช่วยเพิ่มความเหนียว และลดความเปราะของ PLA ได้ แต่อย่างไรก็ตาม PLA กับยางธรรมชาติ ไม่สามารถเข้ากันได้ ทำให้เกิดการรวมตัวของเนื้อยาง และไม่เกิดการกระจายตัวในการผสม ส่งผลให้การเพิ่มความเหนียวของ PLA เกิดขึ้นได้ไม่ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จะมีการใช้ NR-g-GMA หรือ ENR-g-GMA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมในปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก แล้วเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/ENR ที่ไม่มีส่วนประกอบของ NR-g-GMA หรือ ENR-g-GMA โดยอัตราส่วนที่ใช้ในการผสม คือ PLA:NR เท่ากับ 90:10, 80:20 และ 70:30

4.2.1 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยา (Morphology)

1) ตัวอย่างจากการหักภายใต้สภาวะเย็นยิ่งยวด (Cryogenic Fractured)

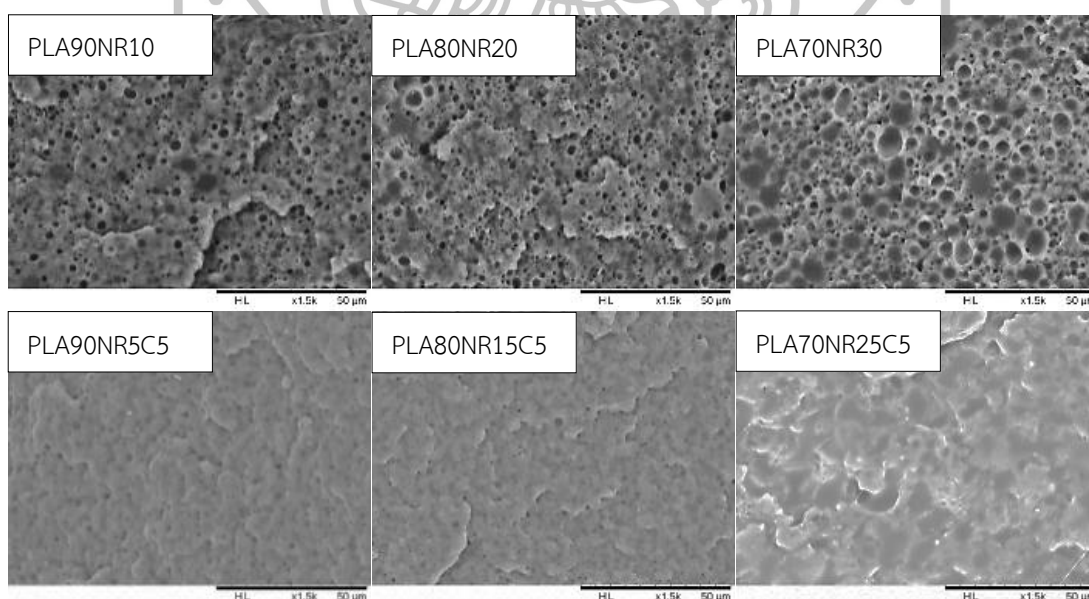
PLA ที่ผ่านการผสมแบบหลอมผสมกับยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ในเครื่องหลอมผสมแบบภายใน ได้เป็นพอลิเมอร์ผสม คือ PLA/NR และ PLA/ENR โดยจะถูกนำมาศึกษาลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา โดยผู้วิจัยจะนำพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาหักภายใต้สภาวะเย็นยิ่งยวด (Cryogenic Fractured) เคลือบผิวตัวอย่างด้วยทอง แล้วทดสอบผิวหน้าที่แตกหักด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยผลการทดลองได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4.9 ถึง 4.10

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

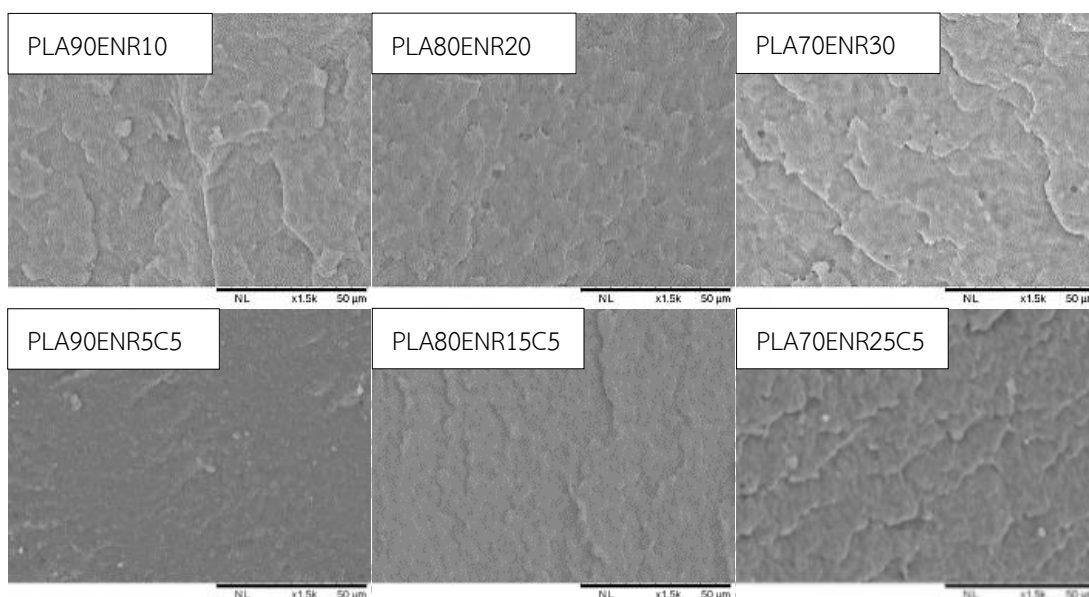
จากการศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการหลอมผสม โดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน ผลการทดสอบผิวหน้าจากการแตกหักภายใต้สภาวะเย็นยิ่งยวด ด้วยไนโตรเจนเหลว แสดงในภาพที่ 4.9 ถึง 4.10 พบว่า ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA ภูมิภาคของ NR มีการกระจายตัวในภูมิภาคต่อเนื่องของ PLA ซึ่งเป็นภูมิภาคหลัก โดยจะกระจายตัวให้เห็นเป็นช่องว่างขนาดต่างๆ โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของ NR จะส่งผลให้รูพรุนที่สังเกตเห็นมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.9 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLA ไม่สามารถผสมเข้ากันกับ NR ได้ เนื่องจาก ความมีขั้วของโมเลกุล ซึ่ง NR เป็นโครงสร้างที่มีความไม่มีขั้ว ในขณะที่ PLA เป็น

พอลิเมอร์ที่มีขี้ผึ้ง จึงมีส่วนให้เกิดการแยกวัฏภาคของ PLA กับ NR ขึ้นอย่างชัดเจน ดังที่งานวิจัยของ K. Pongtanayut และคณะ[1] ได้มีการอธิบายไว้ นอกจากนี้ จากงานวิจัยของ Bitinis N. และคณะ [26] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมจาก PLA กับ NR ด้วยเครื่องผสมแบบภายใน โดยการเติม NR ตั้งแต่ปริมาณ 0 ถึง 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม ทุกอัตราส่วนจะเกิดการแยกวัฏภาค ระหว่าง PLA กับ NR โดยที่มี PLA เป็นวัฏภาคหลัก และ NR เป็นวัฏภาครอง โดยการเติม NR ในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคยางที่กระจายตัว ในวัฏภาคของ PLA มีขนาดที่ใหญ่มากขึ้น[27] เช่นเดียวกันกับการทดลองในงานวิจัยนี้

กรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA พบว่าช่องว่างที่สามารถสังเกตได้ของ NR มีขนาดลดลง โดยแสดงให้เห็นเป็นผิวของการแตกหักที่เรียบมากขึ้น แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรงขึ้น เนื่องมาจากการมี NR-g-GMA ซึ่งสามารถประพฤติตัวเป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้จากการมีหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกันคือหมู่เอสเทอร์ (RCOOR') ทำให้พอลิเมอร์ผสม PLA/NR สามารถเข้ากันได้มากขึ้น จากความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาของ PLA กับ NR-g-GMA เช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ Mariano Precella และคณะ[2] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมจาก PET กับ PP ด้วยเครื่องผสมแบบภายใน ที่อัตราส่วน 80/20 โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างที่มี และ ไม่มีการใช้ PP-g-GMA พบว่า เมื่อมีการใช้ PP-g-GMA ส่งผลให้โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาเกิดการเปลี่ยนแปลง คือ ขนาดอนุภาคของ PP จะมีขนาดเล็กลง ทั้งยังสามารถกระจายตัวได้ดีมากยิ่งขึ้น ในวัฏภาคของ PET ทั้งนี้ เนื่องจาก PP-g-GMA สามารถเกิดอันตรกิริยากับ PLA ได้ดี



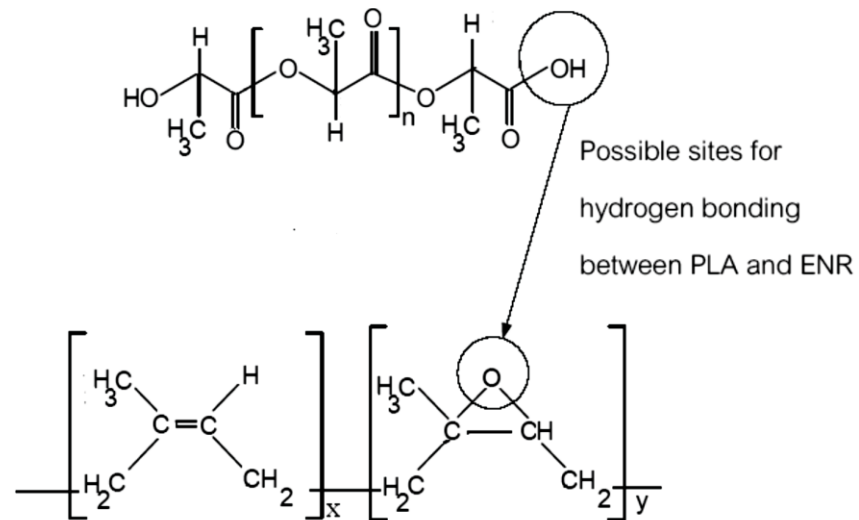
ภาพที่ 4.9 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ได้จากการหลอมผสมแบบภายใน ที่อัตราส่วนต่างๆ(กำลังขยาย 1500 เท่า)



ภาพที่ 4.10 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ได้จากการหลอมผสมแบบภายใน ที่อัตราส่วนต่างๆ (กำลังขยาย 1500 เท่า)

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

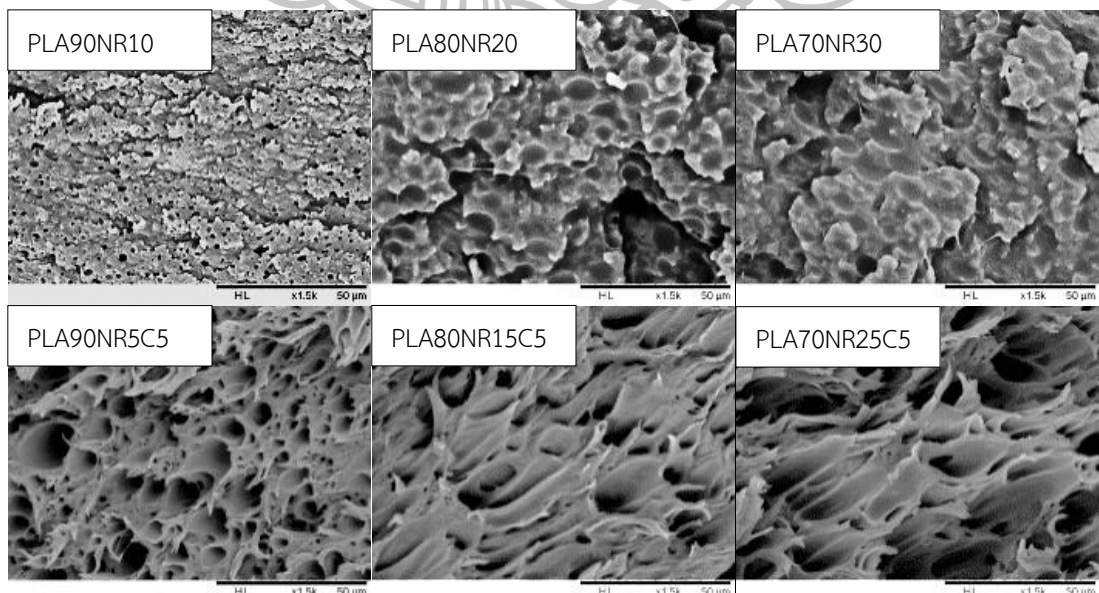
สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLL/ENR จะพบว่า โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จะมีความแตกต่างกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR อย่างเห็นได้ชัด คือ ผิวหน้าค่อนข้างเรียบ ไม่มีช่องว่างที่แสดงให้เห็นเช่นเดียวกับกรณีของ NR โดย K. Pongtanayut และคณะ [1] ได้มีการอธิบายถึงโครงสร้างสัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้ คือ ENR มีความเข้ากันได้กับ PLA มากกว่า NR เนื่องจาก ENR มีวงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) ซึ่งสามารถเข้ากันได้กับหมู่ไฮดรอกซิลใน PLA บางส่วน จากการเกิดอันตรกิริยาขึ้น[28] ดังแสดงในภาพที่ 4.11 อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการเติม ENR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จะพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ดังนั้นในการศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา ไม่สามารถบอกความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA ได้ จำเป็นต้องมีการศึกษาร่วมกับการศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาการหักภายใต้การดึงยืด (Tensile Fractured Surface) และ การศึกษาสมบัติเชิงกล (Mechanical Properties)



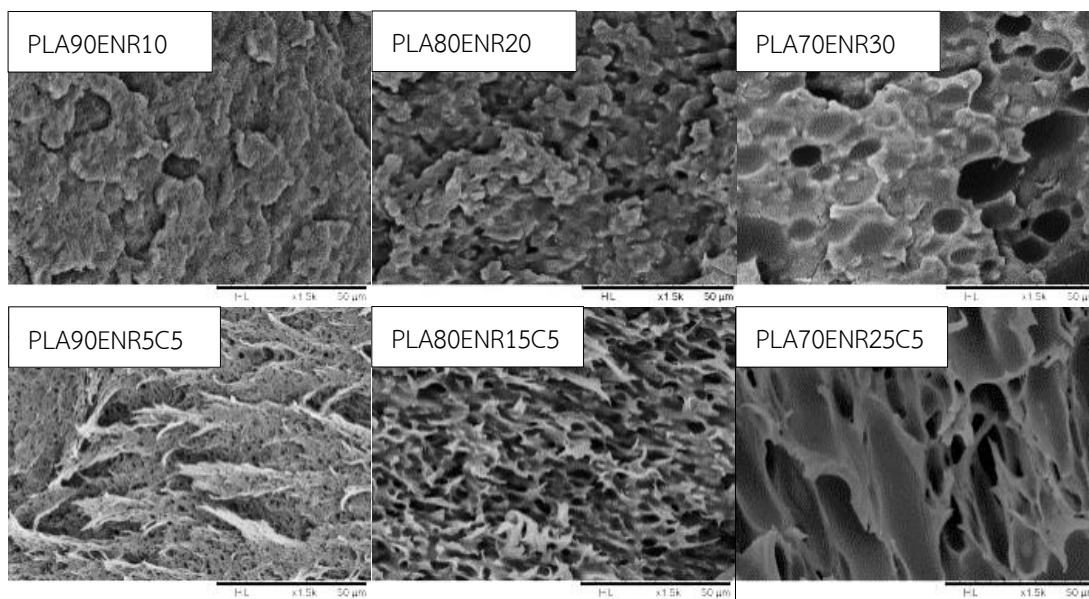
ภาพที่ 4.11 แสดงอันตรกิริยาระหว่าง PLA กับ ENR[28]

2) ตัวอย่างจากการหักภายใต้การดึงยืด (Tensile Fractured)

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR จะถูกนำมาศึกษาลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา โดยผู้วิจัยจะนำพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาการหักภายใต้การดึงยืด (Tensile Fractured) เพื่อศึกษาการเกิด การยืดออกของวัสดุภาค หรือการเกิด Yielding โดยผลการทดลองได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4.12 ถึง 4.13



ภาพที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แตกหักจากการทดสอบดึงยืด ที่อัตราส่วนต่างๆ (กำลังขยาย 1500 เท่า)



ภาพที่ 4.13 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่แตกหักจากการทดสอบดึงยืด ที่อัตราส่วนต่าง (กำลังขยาย 1500 เท่า)

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

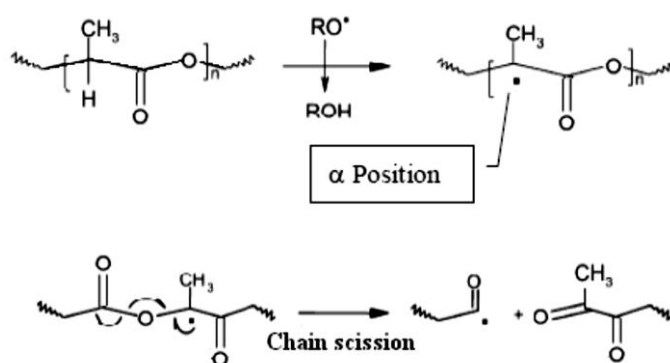
จากการศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการหลอมผสมโดยใช้เครื่องหลอมผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ผลการทดสอบผิวหน้าจากการแตกหักภายใต้การดึงยืด แสดงในภาพที่ 4.12 ถึง 4.13 พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA ภาพโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการดึงยัดนั้นจะมีรูพรุนเกิดขึ้น โดยขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นจะมีขนาดใหญ่มากขึ้น เมื่อปริมาณของ NR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการเติม NR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่า จะมีการเกิดการยึดออกของวัสดุภาค หรือการเกิด Yielding ขึ้น จากงานวิจัยของ Ismail Hanafi และคณะ[29] ได้ทำการศึกษาการเติม poly(propylene-ethylene-acrylic acid) หรือ PPEAA เพื่อทำหน้าที่เป็นสารเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง พอลิเมอร์ผสม NR/LLDPE ที่มีการเติมซี้ถ้า้แกลบเป็นสารเติมเต็ม พบว่า เมื่อมีการเติม PPEAA จะทำให้ โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม จากการแตกหักโดยการดึงยัดนั้น จะแสดงให้เห็น การยึดออกของวัสดุภาคเป็นเส้นอย่างเห็นได้ชัด หรือการเกิด Yielding ขึ้น โดยการยึดออกของวัสดุภาค หรือการเกิด Yielding นี้ เกิดจากอันตรกิริยาทุติยภูมิ (Secondary Interaction) ระหว่าง NR กับ LLDPE จากการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ เช่นเดียวกับกับในงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่า การเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ NR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง PLA กับ NR ขึ้นได้ พื้นผิวจากการแตกหักจึงเป็นการแตกหักแบบเหนียว ที่มีลักษณะของการเปลี่ยนแปลงแบบพลาสติกที่ค่อนข้างเสถียร และมีการเกิด Necking ขณะทำการดึงยืด ซึ่งสังเกตได้จากการเกิดเป็นลักษณะของ Fibril ที่ยึดตามแนวแรงที่ให้

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่า เป็นเช่นเดียวกันกับในกรณีของ PLA/NR กล่าวคือ พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA ภาพโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการตั้งยัดนั้นจะมีรูพรุนเกิดขึ้น โดยเมื่อปริมาณของ ENR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มสูงขึ้น ขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นจะมีขนาดใหญ่มากขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการเติม ENR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่า จะมีการเกิดการยึดออกของวัสดุภาค หรือการเกิด Yielding ขึ้น เช่นเดียวกับกับกรณีของ PLA/NR ที่เติม NR-g-GMA

4.2.2 เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal Stabilization) ของพอลิเมอร์ผสม

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า PLA นอกจากจะสามารถเกิดการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ [30] แล้วยังสามารถเกิดการสลายตัวได้อย่างรวดเร็วภายใต้การได้รับความร้อน หรือการได้รับความร้อนและแรงเฉือน และสามารถเกิดการสลายตัวได้อย่างรวดเร็วหากสภาวะดังกล่าวนี้มี ความชื้น กรด หรือแอลกอฮอล์เป็นตัวกระตุ้นโดยการสลายตัวทางความร้อน และการสลายตัวเชิงกล สามารถเกิดขึ้นได้ ขณะที่ทำการเตรียมตัวอย่างในเครื่องหลอมผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) เมื่อเกิดการสลายตัวขึ้น ความยาวของสายโซ่โมเลกุล PLA จะถูกตัดให้สั้นลง ซึ่งอาจเกิดได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) หรือแม้กระทั่ง ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) นอกจากนี้ การสลายตัวของ PLA อาจเกิดได้จากการที่มีมอนอเมอร์หลงเหลือ (Residual Monomer), สารประกอบโลหะอินทรีย์ (Residual Organometallic Compound) หรือแม้กระทั่งมีความชื้นอยู่ใน PLA เมื่อทำการเตรียมตัวอย่าง สามารถส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา Chain scission ของ PLA [26]

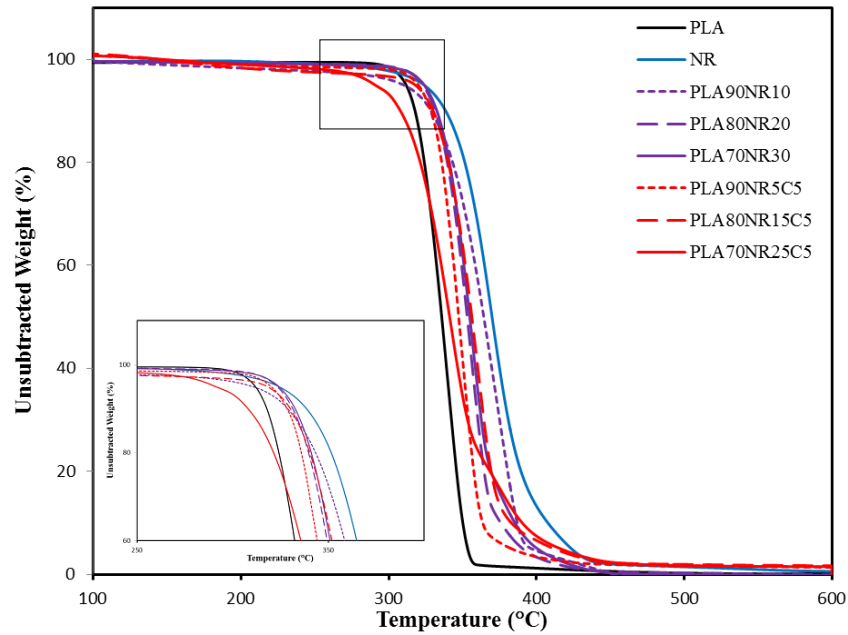


ภาพที่ 4.14 แสดงปฏิกิริยาการสลายตัวของสายโซ่โมเลกุล PLA[31]

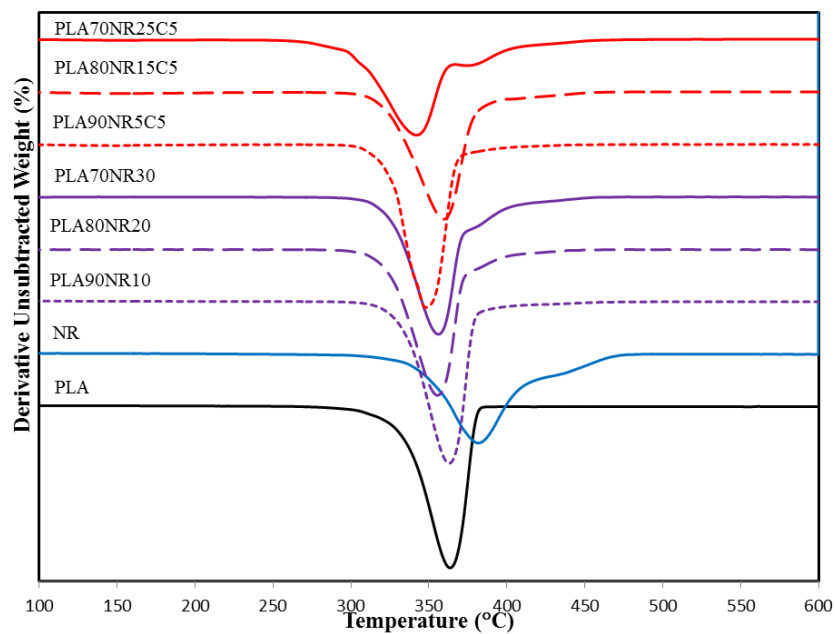
จากงานวิจัยของ K.Sungsanit[31]ได้นำเสนอกลไกการเกิดการสลายตัวของสายโซ่ PLA ไว้ดังภาพที่ 4.14 โดยในงานวิจัยของ K.Sungsanit นั้น ได้ทำการศึกษาสมบัติการไหลและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จาก PLA และ PEG ได้กล่าวว่า ในขณะที่เตรียมตัวอย่าง PLA ด้วย

กระบวนการอัดรีดทางความร้อน จะทำให้ PLA เกิดการสลายตัว ซึ่งสังเกตได้จาก น้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงอย่างมาก เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา Chain scission ขณะที่เตรียมตัวอย่าง

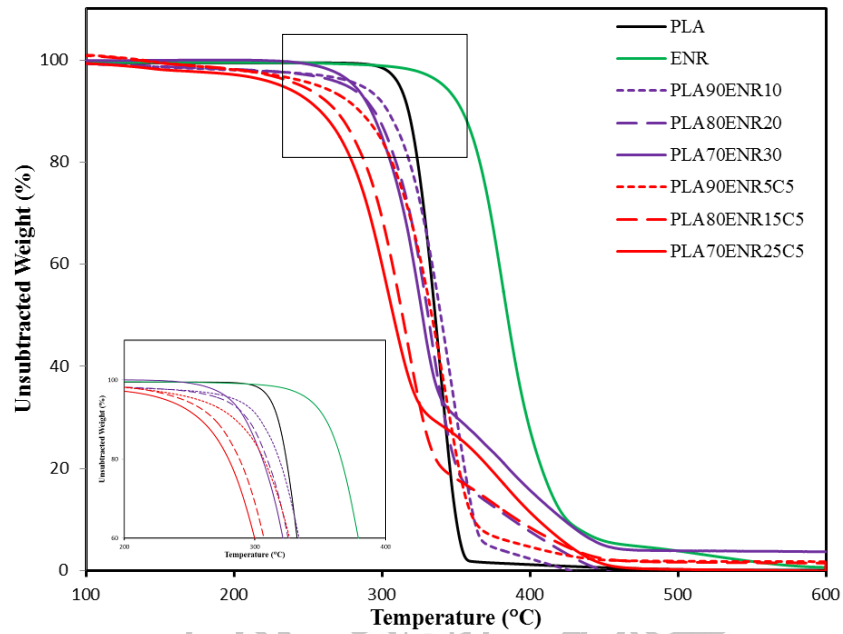
จากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR แสดงผลการทดสอบในภาพที่ 4.15 ถึง 4.18 และอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด (Rapidest Degradation Temperature; Inflect. Pt.) แสดงในตารางที่ 4.1



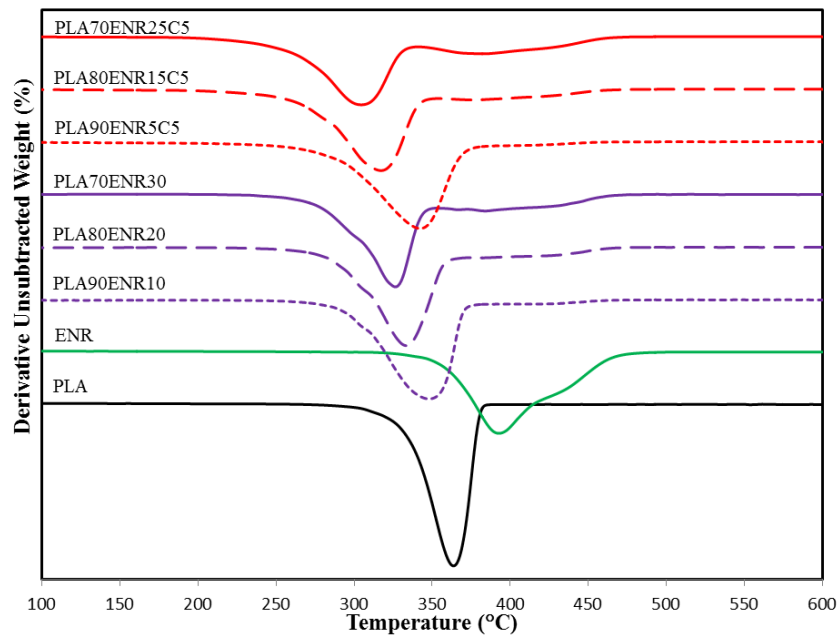
ภาพที่ 4.15 แสดง TGA thermograms ของ PLA, NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



ภาพที่ 4.16 แสดง Derivative thermograms ของ PLA, NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



ภาพที่ 4.17 แสดง TGA thermograms ของ PLA, ENR และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR



ภาพที่ 4.18 แสดง Derivative thermograms ของ PLA, ENR และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ PLA, NR, ENR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/ENR

Formulations	Peak result					
	1 st step			2 nd step		
	Onset (°C)	Inflect. Pt. (°C)	Endset (°C)	Onset (°C)	Inflect. Pt. (°C)	Endset (°C)
PLA	343.35	363.68	373.78	-	-	-
NR	357.84	382.25	412.67	-	-	-
ENR	369.99	391.44	430.59	-	-	-
PLA90NR10	343.04	362.68	374.23	-	-	-
PLA80NR20	337.06	357.14	370.27	-	-	-
PLA70NR30	337.88	357.21	370.92	404.07	404.77	425.91
PLA90NR5C5	334.51	348.54	363.74	-	-	-
PLA80NR215C5	339.99	362.19	377.74	-	-	-
PLA70NR3025C5	317.72	344.24	355.86	372.51	377.14	405.4
PLA90ENR10	316.95	349.41	364.42	364.42	417.30	453.79
PLA80ENR20	308.80	334.42	349.03	383.85	385.06	438.47
PLA70ENR30	302.99	329.11	337.40	374.13	385.36	435.37
PLA90ENR5C5	310.03	345.90	364.21	-	-	-
PLA80ENR15C5	286.13	319.23	334.50	367.31	377.61	432.91
PLA70ENR25C5	274.21	305.76	323.51	360.95	385.00	435.17

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

จาก TGA thermogram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.15 และ DTG แสดงในภาพที่ 4.16 พบว่า เมื่อมีการเติม NR ลงใน PLA จะทำให้พอลิเมอร์ผสมเกิดการสลายตัวเร็วขึ้น ได้สังเกตจากอุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัวจะลดลง แสดงให้เห็นถึง PLA สลายตัวได้เร็วขึ้น ระหว่างการได้รับความร้อนในการทดสอบด้วยเทคนิค TGA ทั้งนี้เนื่องจาก PLA ได้มีการเกิดการสลายตัวไปในระหว่างการผสมในเครื่องผสม สายโซ่โมเลกุลที่สั้นลงของ PLA ทำให้ความสามารถในการทนต่อความร้อนลดลงมากกว่า PLA บริสุทธิ์สำหรับกรณีที่มีการเพิ่มปริมาณ NR มากขึ้นเป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะสังเกตเห็นว่ามีการสลายตัว 2 ขั้นตอนอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวขั้นแรกจากการเกิด Chain scission ของ PLA และการสลายตัวของ NR

ในพอลิเมอร์ผสมตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า พอลิเมอร์ผสมมีอัตราการลดลงของ %Weight loss สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมอื่น นอกจากนี้ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม ภายใต้สภาวะการได้รับความร้อน อยู่ในช่วงที่แคบ กล่าวคือ อยู่ที่ประมาณ 30 องศาเซลเซียส ดังนั้น ที่ปริมาณการผสม NR ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้ PLA มีการสลายตัวเร็วที่สุด ซึ่งอาจมาจากเหตุผล 2 ประการ ดังที่อธิบายไว้แล้วในงานวิจัยของ Xichen Zhang และคณะ[32] คือ 1. ความชื้นที่มีอยู่ในยาง NR จะทำให้เกิดการสลายตัวตามปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 4.13 และ 2. กรดไขมันที่มีอยู่ในยาง อาจเป็นตัวกระตุ้นให้ PLA เกิดการสลายตัวได้มากขึ้น และเร็วขึ้น[32]

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA สำหรับเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมนั้น พบว่า พอลิเมอร์ผสมจะมีอุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัวเร็วมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีที่ไม่มีการเติม อย่างไรก็ตามจะพบว่าช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม ภายใต้สภาวะการได้รับความร้อน อยู่ในช่วงที่กว้างขึ้น กล่าวคือ ที่ปริมาณการผสม NR ปริมาณ 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวจะอยู่ที่ประมาณ 38 องศาเซลเซียส นั้นแสดงให้เห็นถึงการมีเสถียรภาพทางความร้อนที่มากขึ้นของพอลิเมอร์ผสมเมื่อมีการเติมสารเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ เนื่องจากผลของอันตรกิริยาของ PLA กับ NR ที่เกิดขึ้น ทำให้ PLA สามารถเข้ากันได้กับ NR ดังนั้นส่วนที่เข้ากันซึ่งมีวัฏภาคของ NR ที่มีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า PLA จึงปรากฏช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวที่กว้างขึ้น ดังที่มีการอธิบายในงานวิจัยของ Bitinis N. และคณะ[26]คือ พอลิเมอร์ผสม PLA/NRที่มีความเข้ากันได้นั้นจะส่งผลให้ช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวเป็นช่วงอุณหภูมิกว้าง เนื่องจากการมีอันตรกิริยาทุติยภูมิที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA กับ NR

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ ENR ต่างๆ เปรียบเทียบกับ PLA แสดงในภาพที่ 4.15 และ 4.16 เมื่อพิจารณาการสลายตัวทางความร้อนของ PLA พบว่า เกิดการสลายตัวทางความร้อนเพียงขั้นตอนเดียวเท่านั้น แต่สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่า จะเกิดการสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยการสลายตัวทางความร้อนในขั้นตอนแรก จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นการสลายตัวของ PLA และ PLA ที่ผสมกับ ENR ส่วนการสลายตัวทางความร้อนครั้งที่สอง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นการสลายตัวของวัฏภาค ENR ในพอลิเมอร์ผสม

พิจารณาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่า เมื่อปริมาณของ ENR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มมากขึ้น อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัว และอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด จะลดลงไปด้วย ซึ่งอาจเนื่องจากใน ENR อาจยังคงมีความชื้นและกรดที่หลงเหลือจากกระบวนการเตรียมยาง ENR ทำให้ขณะที่ทำการผสม ENR กับ PLA ด้วยกระบวนการหลอมผสม อาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยา Chain scission ของสายโซ่โมเลกุลของ PLA เนื่องจากปฏิกิริยา Hydrolysis

หรือแม้แต่ปฏิกิริยา Alcoholysis ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA ลดลง ส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ลดลง[33, 34]

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA สำหรับเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมนั้น พบว่า พอลิเมอร์ผสมจะมีอุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัวเร็วมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีที่ไม่มีการเติม อย่างไรก็ตามจะพบว่าช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม ภายใต้สภาวะการได้รับความร้อน อยู่ในช่วงที่กว้างขึ้น เช่นเดียวกันกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR กล่าวคือ ที่ปริมาณการผสม ENR ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวจะอยู่ที่ประมาณ 54 องศาเซลเซียส และที่ปริมาณการผสม ENR ปริมาณ 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวจะอยู่ที่ประมาณ 48 องศาเซลเซียส นั้นแสดงให้เห็นถึงการมีเสถียรภาพทางความร้อนที่มากขึ้นของพอลิเมอร์ผสม เนื่องจากผลของอันตรกิริยาของ PLA กับ ENR ที่เกิดขึ้น [26]

จากตารางที่ 4.1 พบว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR จะมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จาก PLA/ENR ซึ่งอาจเกิดจากความเข้ากันได้ของ ENR กับวัฏภาคหลักของ PLA ได้มากกว่าระบบ NR เนื่องจากการมีหมู่ Oxirane ring ที่อยู่ในโมเลกุลของ ENR สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ Hydroxyl ในโมเลกุลของ PLA ได้ ส่งผลให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ PLA กับสายโซ่โมเลกุลของ ENR ซึ่งอาจส่งผลให้ต้องใช้พลังงานความร้อนที่น้อยลง จึงจะทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการสลายตัว ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่เติมยาง ENR มีเสถียรภาพทางความร้อนที่น้อยกว่าระบบของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

4.2.3 พฤติกรรมการเกิดผลึก (Crystallization Behavior) ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม

1) ศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกและปริมาณผลึกด้วยเทคนิค DSC

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC นั้น นอกจากจะสามารถพิจารณาสมบัติทางความร้อน อันได้แก่ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass-Rubbery transition temperature; T_g) อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) ของผลึกของ PLA ยังสามารถศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกเมื่อได้รับความร้อน (cold crystallization) ของ PLA และปริมาณความเป็นผลึก (Crystallinity) ของพอลิเมอร์ผสมได้อีกด้วย โดยพิจารณาจากกราฟการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส ถึง 200 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที

First Heating Scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1 ผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 4.19 และ 4.20 รวมทั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบ แสดงในตารางที่ 4.2

- *Glass-Rubbery Transition Temperature* ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR: ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 สำหรับ PLA จะปรากฏ T_g ของ PLA ที่อุณหภูมิ 56.24 องศาเซลเซียส และเมื่อมีการผสม NR ลงใน PLA พบว่าจะทำให้ T_g ของ PLA มีค่าเพิ่มสูงขึ้น อยู่ที่ประมาณ 60 ถึง 61 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ยังแสดงให้เห็นลักษณะของ Relaxation ของโมเลกุลของ PLA เมื่อได้รับความร้อนในครั้งที่ 1 จากการดูดกลืนพลังงานเข้าไปเพื่อทำให้โมเลกุลของ PLA เกิดการสั่นไหว[35]

สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA พบว่า T_g ของ PLA จะมีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งการที่ T_g ของ PLA ลดลงนั้น เนื่องจากโมเลกุลของยางซึ่งโดยปกติจะมี T_g ที่ต่ำ สามารถเข้าไปมีอันตรกิริยากับโมเลกุลของ PLA ทำให้ PLA สั่นไหวได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ PLA ที่มีการสลายตัวบางส่วน ดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.2.2 ก็สามารถทำให้เกิดการสั่นไหวของโมเลกุลของ PLA เมื่อได้รับความร้อนได้ง่ายขึ้น[15, 26]

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR: ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 การเติม ENR ลงไปในพอลิเมอร์ผสมพบว่า T_g ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดย T_g ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณ ENR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามจะพบว่า เกิดลักษณะของ Relaxation ของโมเลกุลของ PLA จากการดูดกลืนพลังงานเข้าไปเพื่อทำให้โมเลกุลของ PLA เกิดการสั่นไหว [35] เช่นเดียวกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยการเกิด Relaxation ของโมเลกุลของ PLA นี้ อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการหลอมผสมพอลิเมอร์

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA ลงไปในพอลิเมอร์ผสมด้วย พบว่า T_g ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงน้อยกว่า T_g ของ PLA บริสุทธิ์และน้อยกว่ากรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยอาจเป็นผลมาจาก โมเลกุลของยาง ENR และสามารถเข้าไปมีอันตรกิริยากับโมเลกุลของ PLA ทำให้ PLA สั่นไหวได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ PLA ที่มีการสลายตัวบางส่วน ดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.2.2 เช่นเดียวกันกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR [15, 26]

- *Cold Crystallization* ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม

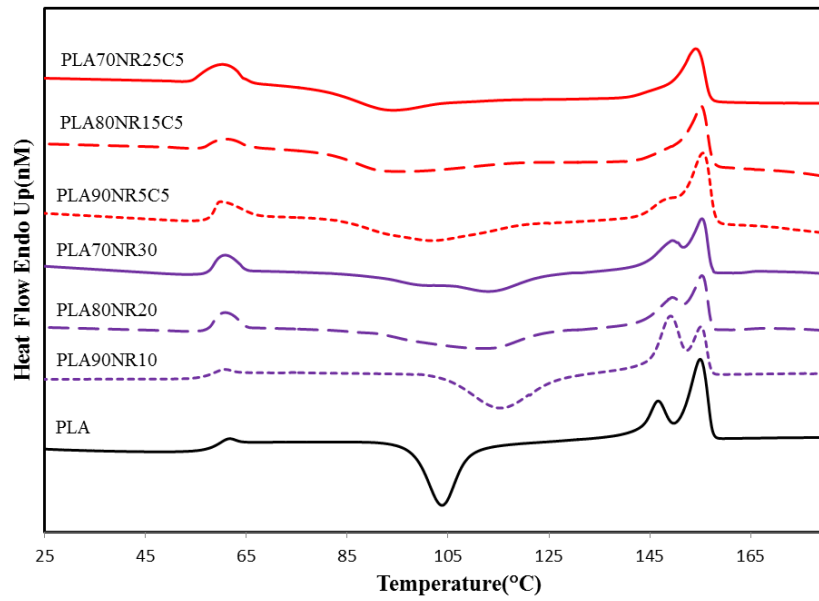
พอลิเมอร์ผสม PLA/NR: จากภาพที่ 4.19 พบว่า ในการเติม NR ลงไปใน PLA จะมีการเกิด Cold Crystallization exothermic peak ขึ้น โดยปริมาณการผสม NR ที่อัตราส่วน 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบ Cold Crystallization exothermic peak เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์แสดงว่า การเติมยางเข้าไป PLA จะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม ทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก ยางที่เติมลงไป สามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ซึ่งมีพื้นผิวให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มาเกาะ แล้วเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ดังที่ได้มีการอธิบายไว้แล้ว ในงานวิจัยของ Bitinis N และคณะ [26] แต่ที่อัตราส่วนของ NR เท่ากับ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก Cold Crystallization exothermic peak เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า PLA

บริสุทธิ์เล็กน้อย เนื่องจากปริมาณของ NR ที่สูง ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของวัฏภาค NR ส่งผลให้ความสามารถในการทำหน้าที่เป็น Nucleating agent นั้นลดลง[36] และเมื่อพิจารณา exothermic peak ที่เกิดขึ้นของพอลิเมอร์ผสม จะพบว่า exothermic peak ที่เกิดขึ้นจะมีความกว้างมากกว่า Cold Crystallization exothermic peak ของ PLA บริสุทธิ์ซึ่งอาจเนื่องจากการกระจายตัวของวัฏภาค NR ในพอลิเมอร์ผสม

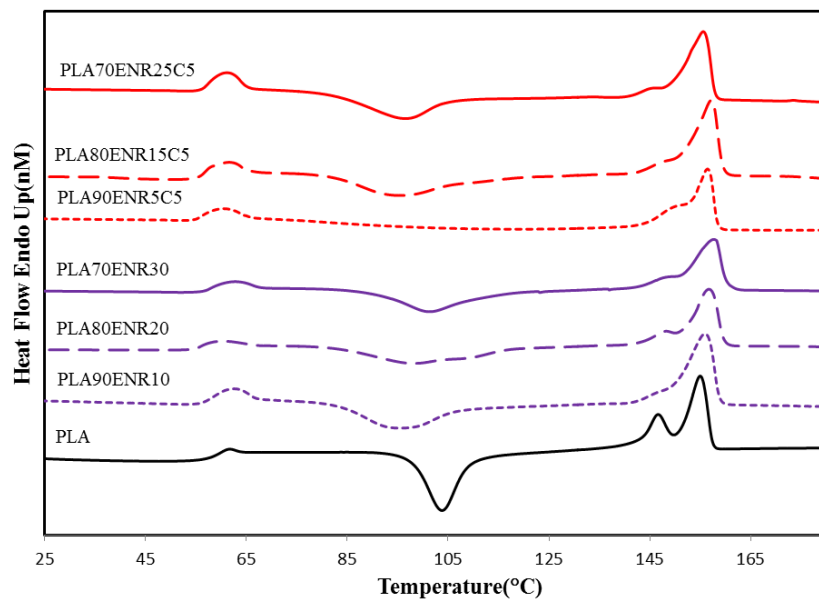
สำหรับกรณีของ PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA ในการเติม NR ลงไปใน PLA จะมีการเกิด Cold Crystallization exothermic peak ขึ้นอุณหภูมิต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์ในทุกอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม แสดงว่า การเติมยางเข้าไป PLA จะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม ทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้น เช่นเดียวกันกับกรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA ทั้งนี้เนื่องจาก ยางที่เติมลงไป สามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ซึ่งมีพื้นผิวให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มาเกาะ แล้วเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ ดังที่ได้มีการอธิบายไว้แล้ว ในงานวิจัยของ Bitinis N และคณะ[26]

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR: การเติม ENR ลงใน PLA พบว่ามีการเกิด Cold Crystallization exothermic peak ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติม ENR ลงไปจะรบกวนการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม และเมื่อพิจารณาจาก exothermic peak ที่เกิดขึ้น พบว่า exothermic peak ที่เกิดมีความกว้างมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าผลึกของ PLA ก่อตัวได้ช้า และยากขึ้น[1] จากการเติม ENR ที่นอกจากจะรบกวนการเกิดผลึกแล้ว ยังสามารถทำให้เกิดการสลายตัวของ PLA ในระหว่างการหลอมผสมได้ ทำให้ได้เป็น PLA โมเลกุลสั้นมากขึ้น ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.2 ซึ่งอาจทำให้การเกิดผลึกของ PLA เกิดขึ้นได้ยากมากยิ่งขึ้น

กรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA ปริมาณการผสม ENR ที่อัตราส่วน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบ Cold Crystallization exothermic peak เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า PLA บริสุทธิ์เล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากการที่ ENR สามารถขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA ได้ แต่ที่อัตราส่วนของ ENR เท่ากับ 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก Cold Crystallization exothermic peak เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์แสดงว่า การเติมยางเข้าไป PLA จะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม ทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากยางที่เติมลงไป สามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ซึ่งมีพื้นผิวให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มาเกาะ แล้วเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ ดังที่ได้มีการอธิบายไว้แล้ว ในงานวิจัยของ Bitinis N และคณะ[26] แสดงให้เห็นว่า ENR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA สามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ได้ดีเมื่อมีปริมาณของ ENR ในพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณมาก



ภาพที่ 4.19 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA



ภาพที่ 4.20 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1

Formulations	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	χ_c (%)
PLA	56.24	99.18	146.45	155.72	10.48
PLA90NR10	61.28	95.09	-	155.84	25.08
PLA80NR20	60.70	98.33	148.19	156.61	27.50
PLA70NR30	60.05	101.08	150.67	157.56	31.17
PLA90NR5C5	51.60	93.55	152.03	156.41	28.37
PLA80NR15C5	52.71	94.74	150.09	157.03	30.14
PLA70NR25C5	55.87	96.68	147.61	157.51	31.56
PLA90ENR10	57.06	113.76	144.71	155.51	25.81
PLA80ENR20	58.84	113.33	149.46	155.27	29.55
PLA70ENR30	62.02	97.31	149.46	154.27	32.20
PLA90ENR5C5	53.87	101.34	150.61	155.41	35.43
PLA80ENR15C5	52.21	92.53	-	155.12	36.04
PLA70ENR25C5	52.33	93.26	-	154.87	37.07

- การหลอมผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม (Melting of Crystalline PLA)

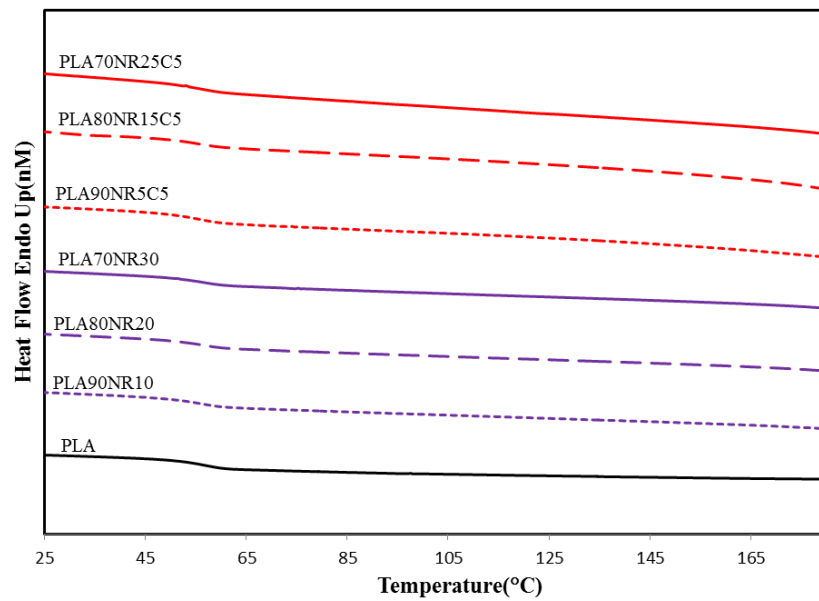
พอลิเมอร์ผสม PLA/NR: เมื่อพิจารณา Endothermic melting ของ PLA ใน PLA บริสุทธิ์และ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่า มีการเกิด Endothermic peak 2 ตำแหน่ง ดังแสดงในภาพที่ 4.19 โดย PLA บริสุทธิ์นั้น Melting Temperature ที่ปรากฏที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ ที่ประมาณ 146.45 องศาเซลเซียส จะเป็นอุณหภูมิการหลอมผลึกของ PLA ส่วนที่เป็นผลึกรูปแบบ β ส่วนที่ Melting Temperature ที่อุณหภูมิสูง คือที่ประมาณ 155.72 องศาเซลเซียสจะเป็นอุณหภูมิการหลอมผลึกของ PLA ส่วนเป็นผลึกรูปแบบ α [31] เมื่อมีการหลอมผสม NR 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงใน PLA พบว่า PLA แสดงอุณหภูมิการหลอมเพียงพิกเดียวเท่านั้น คือที่อุณหภูมิ 155.84 องศาเซลเซียส แต่กรณีของการหลอมผสม NR 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า T_{m1} ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้น คืออยู่ที่อุณหภูมิ 148.19 และ 150.67 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และ T_{m2} ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้น คืออยู่ที่อุณหภูมิ 156.61 และ 157.56 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งอาจเนื่องมาจากการก่อตัวเป็นผลึกของ PLA ในขณะที่มียางธรรมชาติแทรกตัวอยู่นั้น อาจทำให้เกิด

การจัดเรียงตัวของโมเลกุลของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมแตกต่างไปจากเดิม ทำให้ผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมนี้ สามารถหลอมได้ยากกว่าเดิม [1, 15]

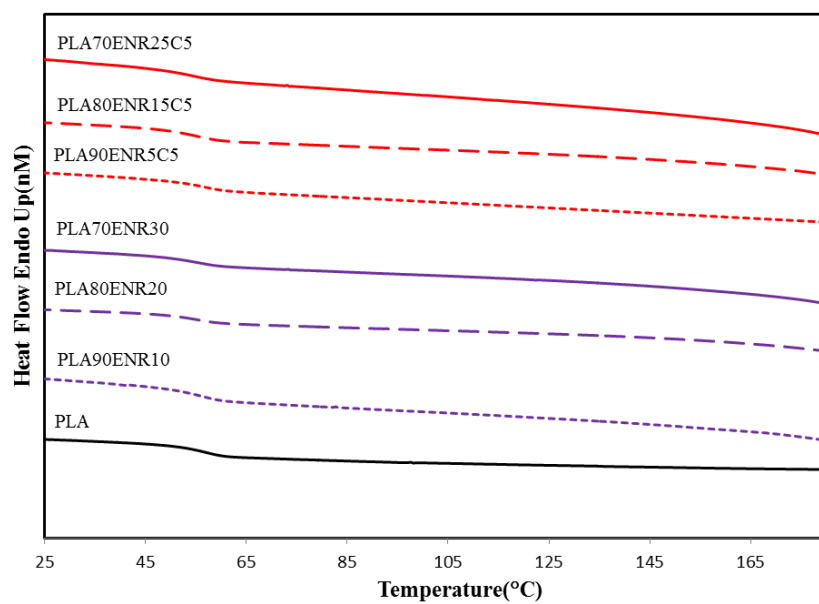
สำหรับการเติม NR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่า ทำให้ Melting Temperature สูงกว่ากรณีของ PLA บริสุทธิ์เช่นเดียวกันกับกรณีที่ไม่เติม NR-g-GMA กล่าวคือ การหลอมผสม NR ปริมาณ 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า T_{m1} ของพอลิเมอร์ผสม เท่ากับ 152.03, 150.09 และ 147.61 องศาเซลเซียส และ T_{m2} ของพอลิเมอร์ผสม มีค่าเท่ากับ 156.41, 157.03 และ 157.51 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยการเพิ่มขึ้นของ Melting Temperature นี้ อาจเกิดจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมแตกต่างไปจากเดิม [1, 15]

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR: การเติม ENR ใน PLA พบว่า มีการเกิด Endothermic peak 2 ตำแหน่ง เกิดขึ้นเช่นเดียวกันกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่า Melting Temperature ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR นี้ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR กล่าวคือ ที่การหลอมผสม NR ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า T_{m1} ของพอลิเมอร์ผสม เท่ากับ 144.71 องศาเซลเซียส (PLA บริสุทธิ์ 146.45 องศาเซลเซียส) และ T_{m2} ของพอลิเมอร์ผสม มีค่าเท่ากับ 155.51 องศาเซลเซียส (PLA บริสุทธิ์ 155.72 องศาเซลเซียส) อาจกล่าวได้ว่า การเติม ENR ใน PLA นั้น ทำให้เกิดการการจัดเรียงตัวของโมเลกุล PLA ในพอลิเมอร์ผสมไม่ต่างไปจากเดิม [1]

สำหรับการเติม ENR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่า มีการเกิด Endothermic peak 2 ตำแหน่ง เฉพาะพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR อัตราส่วน 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักเท่านั้น โดย T_{m1} ของพอลิเมอร์ผสม เท่ากับ 150.61 องศาเซลเซียส และ T_{m2} ของพอลิเมอร์ผสม เท่ากับ 155.41 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR อัตราส่วน 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมี T_{m2} เท่ากับ 155.12 และ 154.87 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ PLA บริสุทธิ์ อาจกล่าวได้ว่า การเติม ENR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR นั้น จะส่งผลต่อการเกิดผลึกรูปแบบ β เท่านั้น แต่ในส่วนที่เป็นผลึกรูปแบบ α ในพอลิเมอร์ผสมจะไม่ต่างไปจากเดิม [1]



ภาพที่ 4.21 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA



ภาพที่ 4.22 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA

Cooling step: พฤติกรรมภายใต้ทำให้เย็นตัวของพอลิเมอร์ผสม ผลการทดสอบ แสดงในภาพที่ 4.21 และ 4.22

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR: จาก Thermogram ที่ได้จากการทดสอบ DSC ขณะทำให้เกิด การเย็นตัว พบว่า PLA ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ ขึ้นบน Thermogram ดังแสดงในภาพที่ 4.21 แม้มีการเติม NR ไม่ว่าจะที่อัตราส่วนใดก็ตาม หรือแม้ในกรณีที่มีการเติม NR-g-GMA ก็ไม่มีการ ปรากฏ Crystallization exothermic peak ขึ้น แสดงว่า การเติม NR ไม่ช่วยทำให้ PLA ในพอลิ เมอร์ผสมสามารถเกิดผลึกขณะเย็นตัวลงได้

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR: การเติม ENR ลงไปใน PLA พบว่า ไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ ขึ้นบน Thermogram ทั้งกรณีที่มีและการเติม ENR-g-GMA เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ เช่นเดียวกับกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR แสดงให้เห็นว่าการเติม ENR ไม่ช่วยทำให้ PLA ใน พอลิเมอร์ผสมสามารถเกิดผลึกขณะเย็นตัวลงได้เช่นเดียวกันกับการเติม NR

Second Heating Scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ผลการทดสอบ แสดงในภาพที่ 4.23 และ 4.24 รวมทั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบ แสดงในตารางที่ 4.3 โดยพฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 2 นี้ นอกจากจะสามารถบ่งบอกสมบัติทางความร้อนของ พอลิเมอร์ผสมแล้ว ยังสามารถบ่งบอกปริมาณของผลึกของ PLA ที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสมได้

- *Glass-Rubbery Transition Temperature* ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR: สำหรับ PLA บริสุทธิ์จะปรากฏ T_g เท่ากับ 58.44 องศาเซลเซียส แต่เมื่อมีการเติมยางที่ 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า มีค่า T_g เท่ากับ 60.53, 60.76 และ 60.93 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่า การเติม NR ลงไปใน PLA ส่งผลให้ PLA มี ค่า T_g เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (T_g เพิ่มขึ้น 2 ถึง 3 องศาเซลเซียส)

กรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA ก็เกิดขึ้นในลักษณะเดียวกัน คือ การเติม NR ลงไปใน PLA ส่งผลให้ PLA มีค่า T_g เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (T_g เพิ่มขึ้น 0 - 1 องศาเซลเซียส) กล่าวคือ ที่ปริมาณ NR 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า มีค่า T_g เท่ากับ 59.46, 59.14 และ 59.05 องศาเซลเซียส อาจกล่าวได้ว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ทั้งในกรณีที่มีการ เติม NR-g-GMA นั้น จะส่งผลต่อค่า T_g ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมน้อยกว่ากรณีที่ไม่มีการเติม

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR: จากการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยเติมยาง ENR ใน PLA พบว่า ที่ปริมาณ ENR 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่า T_g เท่ากับ 57.56 องศาเซลเซียส มีค่าต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์ (PLA บริสุทธิ์ T_g เท่ากับ 58.44 องศาเซลเซียส) อาจเนื่องจากการกระจายตัวของ ENR ในวัฏภาค PLA ส่งผลให้เกิดการสั่นไหวของ PLA ได้ง่าย[26] แต่ ที่ปริมาณ NR เป็น 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีค่า T_g เท่ากับ 59.91 และ 60.20 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งเพิ่มขึ้น เพียงเล็กน้อย โดย T_g เพิ่มขึ้น 1-2 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับในลักษณะของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

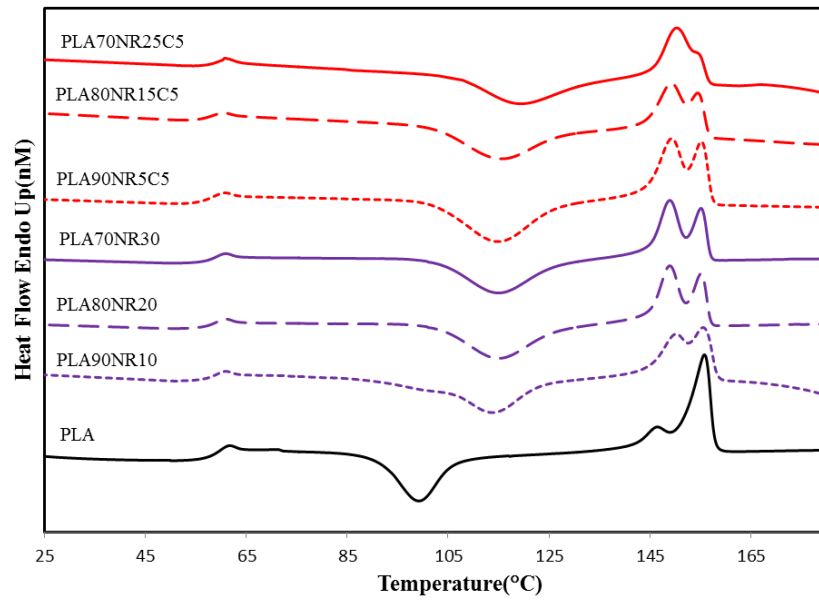
สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่า ค่า T_g ลดลงต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์ในทุกอัตราส่วนของ ENR ดังนี้ คือ ที่ปริมาณ ENR 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่า T_g เท่ากับ 56.56, 55.54 และ 55.21 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า ENR ในพอลิเมอร์ผสม ในกรณีที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ จะทำให้เกิดการสั่นไหวของสายโซ่โมเลกุลของ PLA ได้ง่ายขึ้น จากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของ ENR กับโมเลกุลของ PLA ทำให้ PLA สั่นไหวได้ง่ายขึ้น[15, 26]

- Cold Crystallization ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม

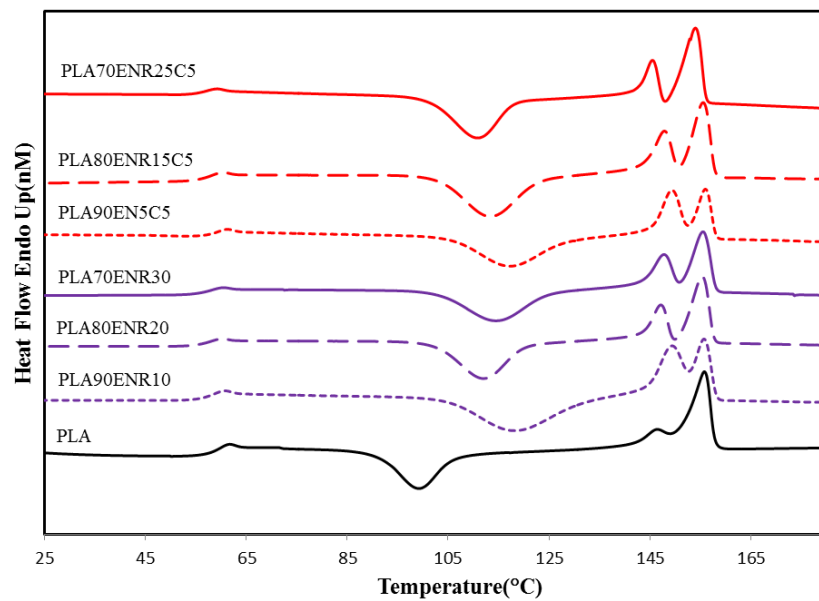
พอลิเมอร์ผสม PLA/NR: โดยธรรมชาติของ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดผลึกได้ช้ามาก หากมีการทำ Heat treatment ให้กับ PLA ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงคล้ายแข็ง ก็จะทำให้เกิดผลึกที่มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น[31] จากภาพที่ 4.23 เมื่อตัวอย่าง PLA บริสุทธิ์ผ่านความร้อนอีกครั้ง จะพบว่าสามารถเกิด Cold Crystallization exothermic peak ขึ้น เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ทั้งนี้เนื่องจาก PLA บริสุทธิ์คือ PLA ที่มีการผ่านกระบวนการเช่นเดียวกับการหลอมผสมก่อนการนำมาทดสอบ ดังนั้น การได้รับความร้อนจากการผ่านกระบวนการหลอมผสมนั้น อาจทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิด Chain scission จากการได้รับความร้อนและแรงเฉือนจากการเตรียมชิ้นงาน ทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA สั้นลง จึงสามารถเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนเหนืออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงคล้ายแก้ว[15] (จากผลการทดสอบ T_{cc} เท่ากับ 99.18 องศาเซลเซียส) พิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่า เมื่อเติม NR ในพอลิเมอร์ผสม PLA จะทำให้ Cold Crystallization exothermic peak เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากแสดงให้เห็นว่าการเติม NR ลงไปจะรบกวนการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม และเมื่อพิจารณาจาก exothermic peak ที่เกิดขึ้น พบว่า exothermic peak ที่เกิดมีความกว้างมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าผลึกของ PLA ก่อตัวได้ช้า และยากขึ้น[1]

กรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่เติม NR-g-GMA จะทำให้ Cold Crystallization exothermic peak เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น เช่นเดียวกับกรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA แสดงให้เห็นว่าผลึกของ PLA ก่อตัวได้ช้า และยากขึ้น เนื่องจากการมีโมเลกุลของ NR ขัดขวางการจัดเรียงตัวของ PLA[1]

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR: พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ทั้งกรณีที่ไม่เติมและไม่เติม NR-g-GMA พบว่า จะปรากฏ Cold Crystallization exothermic peak เกิดขึ้น ซึ่ง exothermic peak จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า PLA บริสุทธิ์โดยเป็นไปในลักษณะเดียวกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ดังนั้นสามารถบอกได้ว่า พอลิเมอร์ผสมจาก PLA กับยางนั้น จะทำให้ผลึกของ PLA ก่อตัวได้ช้า และยากขึ้น เนื่องจากการมีโมเลกุลของยางจะขัดขวางการจัดเรียงตัวของเพื่อเป็นผลึกของ PLA



ภาพที่ 4.23 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA



ภาพที่ 4.24 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2

Formulations	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	χ _c (%)
PLA	58.44	99.18	146.60	154.81	6.62
PLA90NR10	60.53	110.10	144.45	151.69	27.27
PLA80NR20	60.76	112.03	143.55	155.18	28.38
PLA70NR30	60.93	114.51	142.75	155.38	30.07
PLA90NR5C5	59.46	117.12	149.35	155.93	21.49
PLA80NR15C5	59.14	113.52	147.82	155.45	24.71
PLA70NR25C5	59.05	110.86	142.54	154.01	28.25
PLA90ENR10	57.56	115.26	148.99	155.00	27.35
PLA80ENR20	59.91	114.84	148.94	155.11	30.22
PLA70ENR30	60.20	114.24	148.54	154.11	35.38
PLA90ENR5C5	56.56	114.94	149.27	155.18	20.45
PLA80ENR15C5	55.48	115.37	149.30	154.48	23.09
PLA70ENR25C5	55.21	118.94	150.39	153.60	29.23

- การหลอมผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม (Melting of Crystalline PLA)

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR: เมื่อพิจารณา Endothermic melting ของ PLA ใน PLA บริสุทธิ์และ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่า มีการเกิด Endothermic peak 2 ตำแหน่ง ดังแสดงในภาพที่ 4.23 โดย PLA บริสุทธิ์นั้น Melting Temperature ที่ปรากฏที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ ที่ประมาณ 146.60 องศาเซลเซียส จะเป็นอุณหภูมิการหลอมผลึกของ PLA ส่วนที่เป็นผลึกรูปแบบ β ส่วนที่ Melting Temperature ที่อุณหภูมิสูง คือที่ประมาณ 154.81 องศาเซลเซียสจะเป็นอุณหภูมิการหลอมผลึกของ PLA ส่วนเป็นผลึกรูปแบบ α ซึ่ง Melting Temperature จากการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 นี้ มีค่าใกล้เคียงกับ Melting Temperature จากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1[31] และเมื่อพิจารณาปริมาณผลึกพบว่า มีอัตราการเกิดผลึกที่ต่ำมาก (6.62%) แม้ว่าการให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง PLA จะใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที แต่เมื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางลงไปพบว่า ในทุกอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม จะปรากฏ Endothermic peak 2 ตำแหน่งเช่นเดียวกันกับ PLA บริสุทธิ์โดยมี Melting Temperature ดังนี้ ที่ NR ปริมาณ 10, 20 และ 30

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า T_{m1} ของพอลิเมอร์ผสม เท่ากับ 144.45, 143.55 และ 145.75 องศาเซลเซียส และ T_{m2} ของพอลิเมอร์ผสม มีค่าเท่ากับ 151.69, 155.18 และ 155.38 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการหลอมผลึกของ PLA ลดลง เปรียบเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ซึ่งอาจเป็นผลมาจากขนาดของ Spherulite [37]

พิจารณาตารางที่ 4.3 จะเห็นว่า ปริมาณผลึกในส่วนของ PLA ที่มีการผสม NR ลงไป จะทำให้ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่สูงขึ้น เปรียบเทียบกับ PLA บริสุทธิ์โดยปัจจัยที่มีผลต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมที่เป็นแบบแยกวัฏภาค (immiscible blend) ที่มีเมทริกซ์ที่สามารถเกิดผลึกได้นั้น จะมีปัจจัยสองส่วนคือ การแพร่ของสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นขณะทำการผสม และ Nucleating agent ของพื้นที่ผิว [26, 38, 39] โดยการเติม NR จะทำให้มีพื้นที่ผิวเพื่อให้โมเลกุลของ PLA มาเกาะแล้วเกิดเป็นผลึก นอกจากนี้ ในการเติม NR ที่มากขึ้น จะทำให้ PLA เกิดการสลายตัวเป็นโมเลกุลสั้นได้มากขึ้น ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.2 ซึ่งโมเลกุลของ PLA สลายสั้นซึ่งเกิดจากการสลายตัว จะสามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ได้อีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้น สารโมเลกุลเล็กที่หลงเหลือใน NR เช่น ไซมัน โพรตีน ลิพิด เป็นต้น อาจเกิดการแพร่มาที่ผิวของ NR ขณะผสม ซึ่งสารโมเลกุลเล็กเหล่านี้ อาจประพฤติตัวเป็น Nucleating agent [26] ดังนั้นเมื่อพิจารณาในส่วนของ NR ในปริมาณที่มากขึ้น จะเห็นว่า เปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึกที่ได้มีค่ามากขึ้น

สำหรับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า ปรากฏ Endothermic peak 2 ตำแหน่ง เช่นเดียวกับกับ PLA บริสุทธิ์ แต่อุณหภูมิการหลอมผลึกของ PLA ลดลงเล็กน้อย เช่นเดียวกับกรณีที่ไม่เติม NR-g-GMA แต่เมื่อพิจารณาปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA จะมี เปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึกน้อยกว่า กรณีที่ไม่เติม NR-g-GMA กล่าวคือ ที่อัตราส่วนเดียวกัน เช่น NR 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึกกรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA เท่ากับ 27.27% แต่ เปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึกกรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA เท่ากับ 21.49% ซึ่งอาจเนื่องมาจากความเข้ากันได้ของ PLA กับ NR ที่มากขึ้น ปัจจัยที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมที่เป็นแบบ immiscible blend นั้น อาจเกิดขึ้นได้ไม่ดี กล่าวคือ ที่อัตราส่วนเดียวกัน ปริมาณของ NR สำหรับให้โมเลกุลของ PLA มาเกาะแล้วก่อเป็นผลึกนั้น ในระบบพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม NR-g-GMA จะมีปริมาณที่น้อยลง [31, 40]

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR: สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จะแสดงการหลอมผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมในลักษณะเดียวกันกับ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR กล่าวคือ จะปรากฏ Endothermic peak 2 ตำแหน่ง ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ ที่ ENR ปริมาณ 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก พบว่า T_{m1} ของพอลิเมอร์ผสม เท่ากับ 148.99, 148.94 และ 148.54 องศาเซลเซียส และ T_{m2} ของพอลิเมอร์ผสม มีค่าเท่ากับ 155.00, 155.11 และ 154.11 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จะ

เห็นได้ว่ามีค่าใกล้เคียงกับ PLA บริสุทธิ์และเมื่อพิจารณาปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่า มีแนวโน้มของปริมาณผลึกเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ทั้งยังมีปริมาณผลึกที่ใกล้เคียงกันอีกด้วย แสดงให้เห็นว่า ENR สามารถส่งผลต่อการเกิดผลึกของ PLA ได้เช่นเดียวกันกับ NR ดังที่ได้แสดงปัจจัยการเกิดผลึกข้างต้น ยิ่งไปกว่านั้น กรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ยังคงพบว่า ปรากฏ Endothermic peak 2 ตำแหน่ง และมีปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA มีเปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึก น้อยกว่า กรณีที่ไม่เติม ENR-g-GMA เช่นเดียวกันกับสำหรับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA แสดงให้เห็นว่าการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA ด้วย NR หรือ ENR จะส่งผลต่อการหลอมผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม และปริมาณของผลึก PLA ในพอลิเมอร์ผสมในทิศทางเดียวกัน

2) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลึก

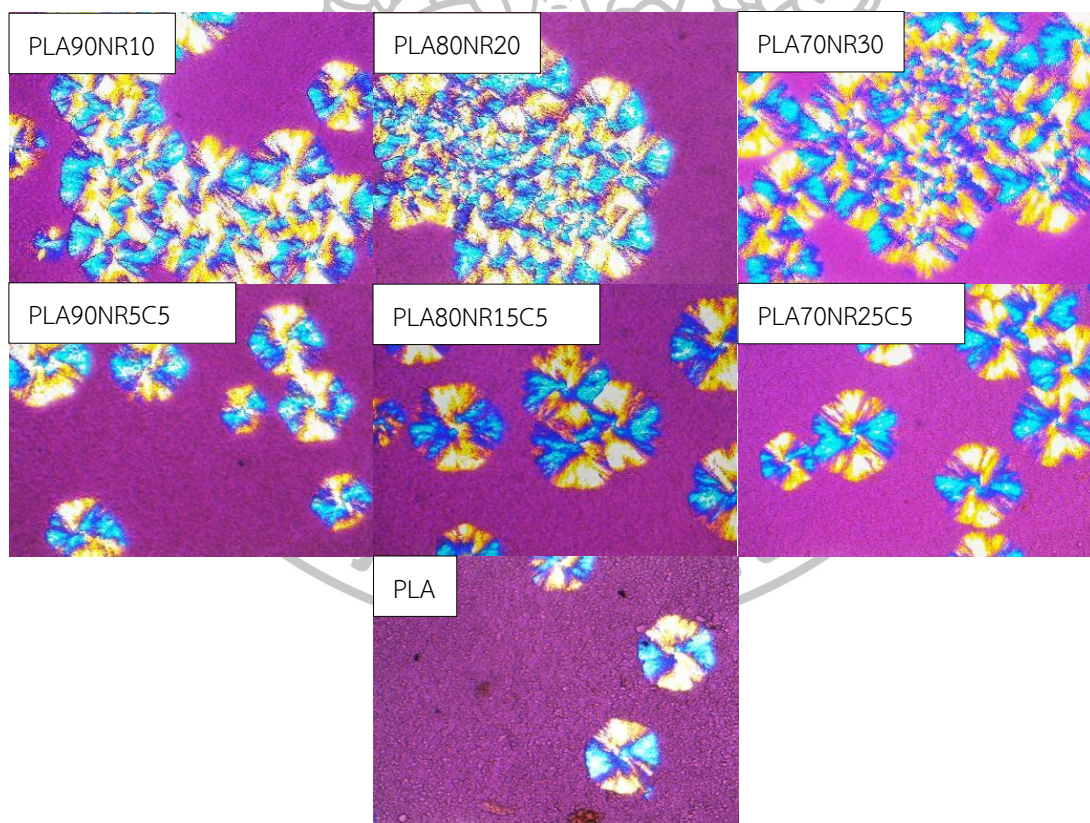
เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดผลึกได้ช้ามาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้ นอกจากจะทำการศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA แล้ว ยังได้มีการศึกษา Spherulite ของ PLA โดยการเปรียบเทียบลักษณะ Spherulite ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/ENR และ PLA บริสุทธิ์รวมทั้งศึกษาการมี NR และ ENR ต่อความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมว่าสามารถทำให้เกิดผลึกยาก หรือ ง่ายอย่างไร โดยจะใช้เทคนิค Polarized optical microscopy สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการทำ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 200 องศาเป็นเวลา 10 นาที เพื่อปรับปรุ้ง Heat history ของตัวอย่างทดสอบ จากนั้นทำการคงอุณหภูมิที่ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดย Polarized optical micrograph แสดงดังภาพที่ 4.25 และภาพที่ 4.26

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

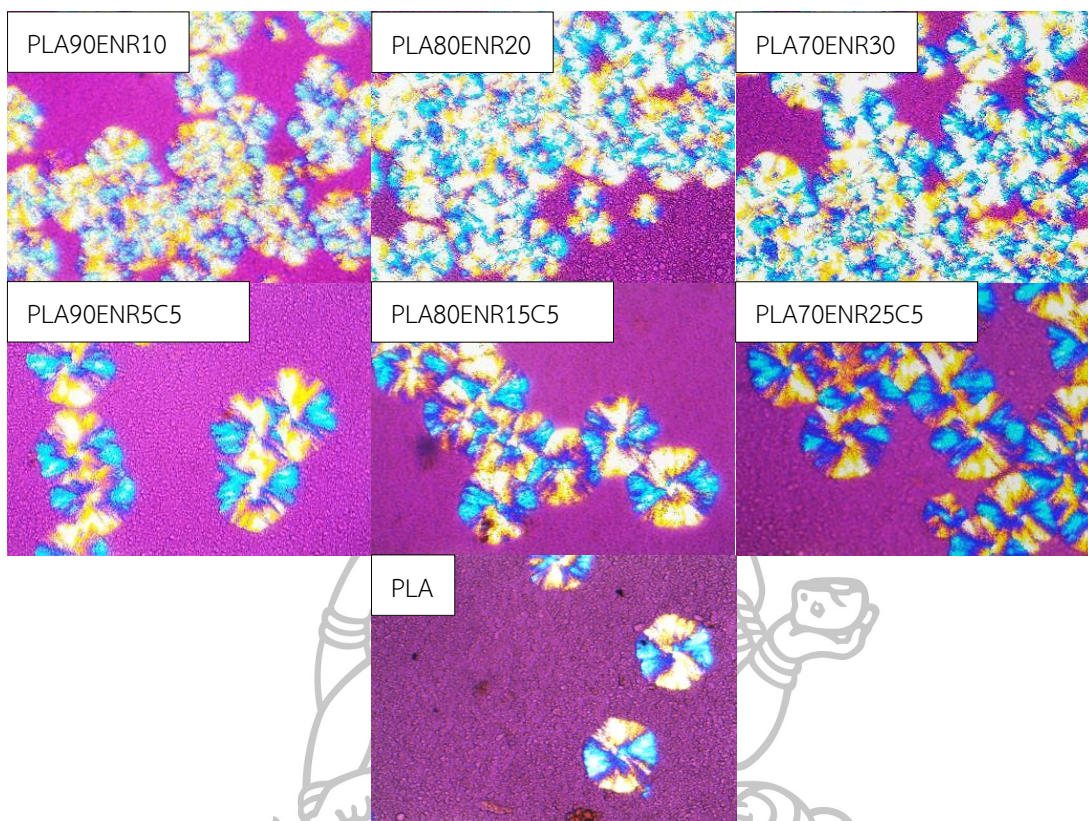
จากภาพที่ 4.25 จะเห็นได้ว่า PLA จะมีผลึกที่มีลักษณะรูปร่างกลมเป็น Spherulite และเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อนำ PLA ผสมกับ NR ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบ Spherulite ที่มีจำนวนมากขึ้น และเมื่อพิจารณาที่เติม NR ปริมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบว่า Spherulite ที่เกิดขึ้นจะเกิดขึ้นจนเกือบเต็มพื้นที่ของภาพถ่าย แสดงให้เห็นว่า NR สามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent โดยจะมีพื้นที่ผิวเพื่อให้โมเลกุลของ PLA มาเกาะแล้วก่อเป็นผลึก นอกจากนี้ การสลายตัวเป็นโมเลกุลสั้นของ PLA จากการได้รับความร้อนและแรงเฉือนขณะทำการหลอมผสมนั้น จะเกิดการสั้นไหวได้ง่าย และอาจเกิดผลึกได้ง่าย [26, 38, 39] และเมื่อพิจารณาการเกิด Spherulite ของ PLA พบว่า การเกิดผลึกของ PLA ในช่วงเริ่มต้น จะมีการเกิดเริ่มต้นการเกิดเป็น Nucleation แบบสุ่มในทุกพื้นที่ของเนื้อพอลิเมอร์ โดยเริ่มจากเกิด Nucleation กระจายอยู่ในทุกบริเวณ เมื่อเวลาผ่านไปจึงเกิดการเติบโตตามแนวการเกิดผลึก แสดงให้เห็นลักษณะเป็น

Spherulite แล้วจึงเกิดการชนกันของขอบ Spherulite ซึ่งเป็นไปในทำนองเดียวกับงานวิจัยของ Joo Young และคณะ [41]

พิจารณาการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA พบว่าจะเกิด Spherulite เช่นเดียวกับผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม NR-g-GMA โดย Spherulite ที่เกิดขึ้นจะมีขนาดใหญ่ ขอบเกรน (Spherulitic grain boundary) ค่อนข้างชัด มีปริมาณมากกว่า Spherulite ที่พบใน PLA แต่น้อยกว่าในกรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของผลึกที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ซึ่งเป็นผลจากปัจจัยของการเกิดผลึกสองส่วนคือ การแพร่ของสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นขณะทำการผสม และ Nucleating agent ของพื้นที่ผิว [26, 38, 39] ดังที่ได้กล่าวไว้ในการศึกษาปริมาณของผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC ในหัวข้อ 4.2.3



ภาพที่ 4.25 แสดง Polarized optical micrograph ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (คงอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที)



ภาพที่ 4.26 แสดง Polarized optical micrograph ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR (คงอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที)

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

จากภาพที่ 4.26 จะเห็นได้ว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ผลึกที่ปรากฏจะเป็น Spherulite ในปริมาณมาก คือเกิดขึ้นจนเกือบเต็มพื้นที่ของภาพถ่าย เนื่องจากการสลายตัวของ PLA ในพอลิเมอร์ที่ผสมด้วย ENR ดังที่มีการอธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2.2 ซึ่งการสลายตัวของ PLA นี้จะทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มีขนาดที่สั้นลง เมื่อได้รับความร้อน จะเกิดการสั่นไหวได้ง่าย และเกิดเป็นผลึกจากสายโซ่โมเลกุลที่สั้นๆ ซึ่งโมเลกุลของ PLA ที่สั้นจากการสลายตัว จะสามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ได้ ทั้งยังมี ENR ในพอลิเมอร์ผสมที่สามารถทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ได้ เช่นเดียวกัน[26, 38, 39]

สำหรับการเกิดผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA พบว่าจะเกิด Spherulite เช่นเดียวกับกรณีของ PLA บริสุทธิ์ โดยเกิดเป็น Spherulite ที่มีขนาดใกล้เคียงกันกับ PLA บริสุทธิ์และจากภาพถ่ายพบว่า Spherulite ที่พบจะมีจำนวนมากขึ้น เมื่อ ENR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการประพฤติตัวเป็น Nucleating agent ของ ENR นอกจากนี้ จะสังเกตว่า ที่มีการเติม ENR-g-GMA จะเกิด Spherulite น้อยกว่ากรณีที่ไม่เติม ENR-g-GMA โดย

จะสอดคล้องกับปริมาณของผลึกที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ในหัวข้อ 4.2.3 ทั้งยังเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR อีกด้วย

จากการศึกษาลักษณะ Spherulite ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมพบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA จะมีลักษณะของ Spherulite ใกล้เคียงกันกับ Spherulite ของ PLA บริสุทธิ์ดังแสดงในภาพที่ 4.25 และภาพที่ 4.26

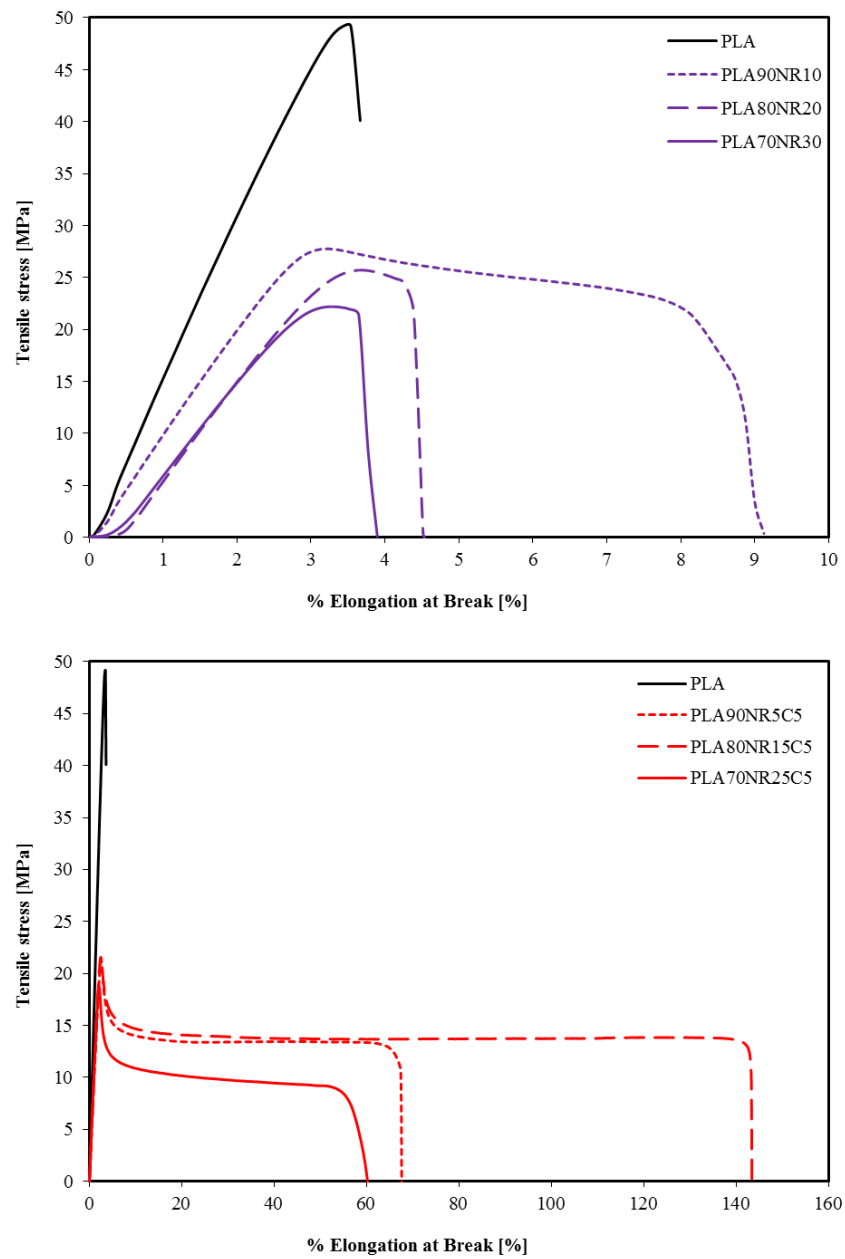
4.2.4 สมบัติเชิงกล (Mechanical Properties)

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า PLA มีข้อจำกัดในเรื่องของสมบัติความเปราะ หรือมีค่าความทนต่อแรงกระแทกที่ต่ำ จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงสมบัติเชิงกลเชิงกลของ PLA ในการเพิ่มความเหนียว งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์โดยการทำให้พอลิเมอร์ผสมกับยาง ซึ่งมีสมบัติเด่นในเรื่องของความเหนียว และเพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PLA ในด้านความเหนียวให้ดียิ่งขึ้น ทั้งยังมีการศึกษาการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA กับยาง แล้วทำการศึกษาสมบัติเชิงกลทั้งความสามารถในการดึงยืด (Tensile Testing) และความสามารถในการรับแรงกระแทกด้วยการทดสอบ Drop Weight Impact Testing เพื่อสามารถประยุกต์ใช้ PLA ได้อย่างแพร่หลายมากยิ่งขึ้น

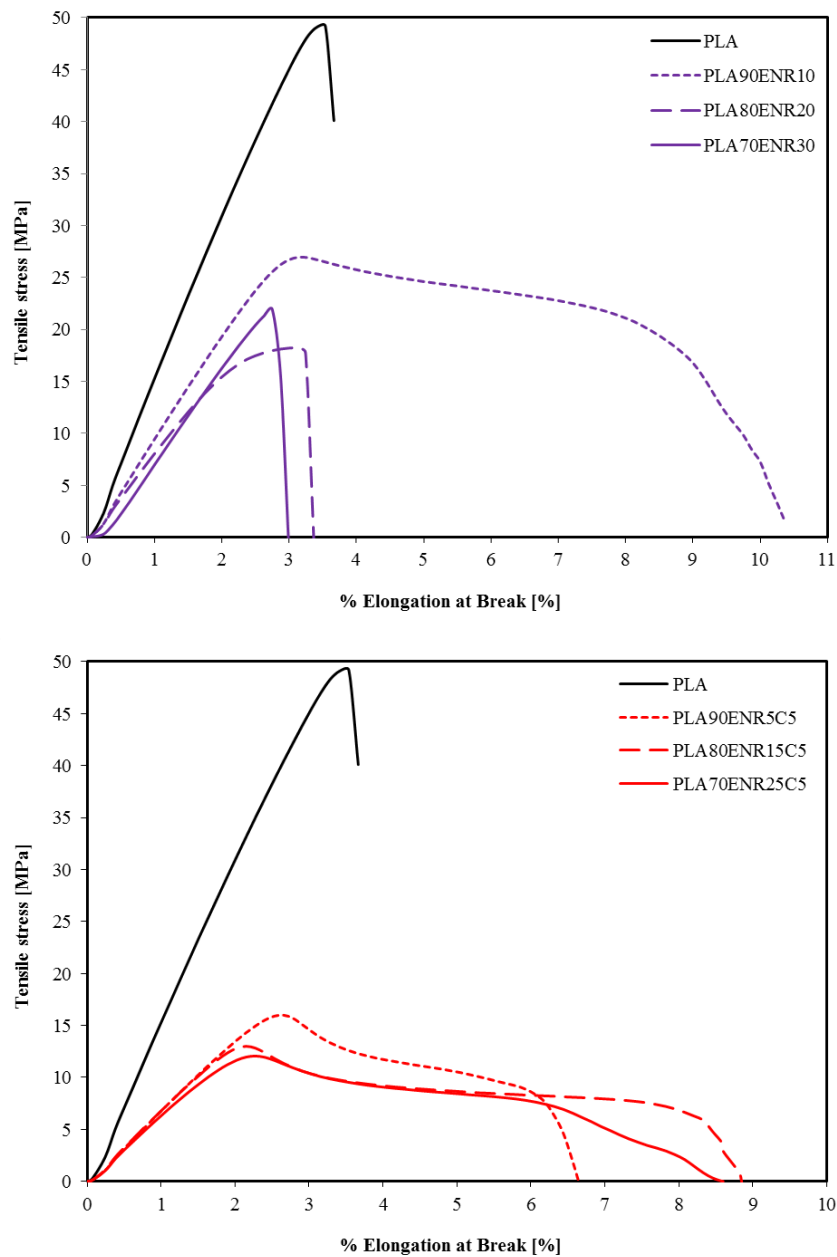
1) ความสามารถในการดึงยืด (Tensile Testing)

การศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบการดึงยืด (Tensile testing) โดยพิจารณาจากค่าต่าง ๆ ได้แก่ Young's modulus, Tensile strength, และ Elongation at break ด้วยเครื่อง Universal tensile testing ตามมาตรฐาน ASTM D638

พิจารณารูปที่พล็อตระหว่างความเค้นกับความเครียดของพอลิเมอร์ผสม พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA นั้นจะแสดงการแตกหักแบบเหนียว(ductile) และมีการเกิด yielding ขึ้นและเมื่อพิจารณาร่วมกับโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการทดสอบผิวหน้าจากการแตกหักภายใต้การดึงยืด ในหัวข้อ 4.2.1 พบว่าพื้นผิวจากการแตกหักแสดงให้เห็นแตกหักแบบเหนียว จากการเกิดเป็นลักษณะของ Fibril ที่ยึดตามแนวแรงที่ให้ และเมื่อพิจารณารูประหว่างความเค้นกับความเครียดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA พบว่า จะแสดงให้เห็นจุดคราก (Yield point) อย่างชัดเจน และยังแสดงให้เห็นว่าชิ้นงานจะมีการเปลี่ยนรูปร่างอย่างถาวร (Plastic Deformation) ซึ่งเกิดขึ้นในกรณีของวัสดุประเภทเหนียว (Ductile Materials) เท่านั้น[42]

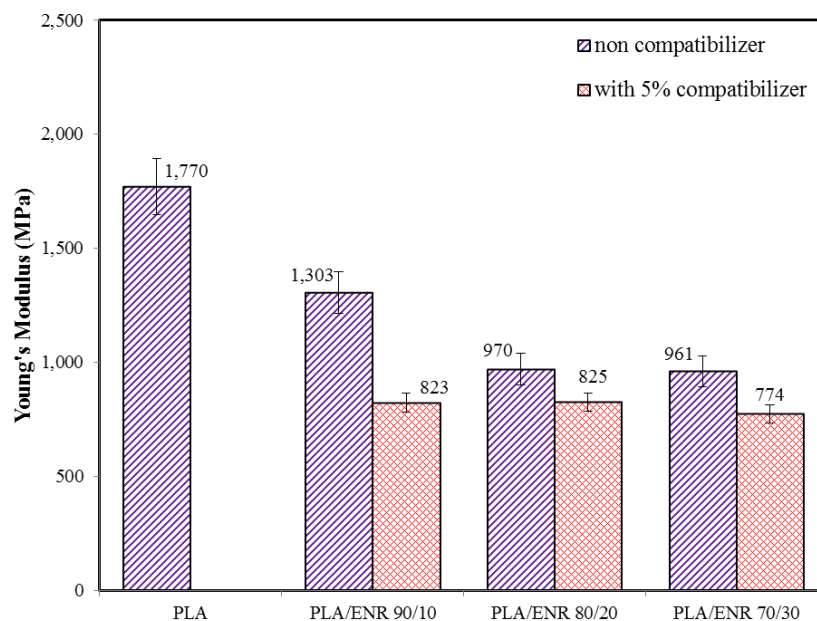
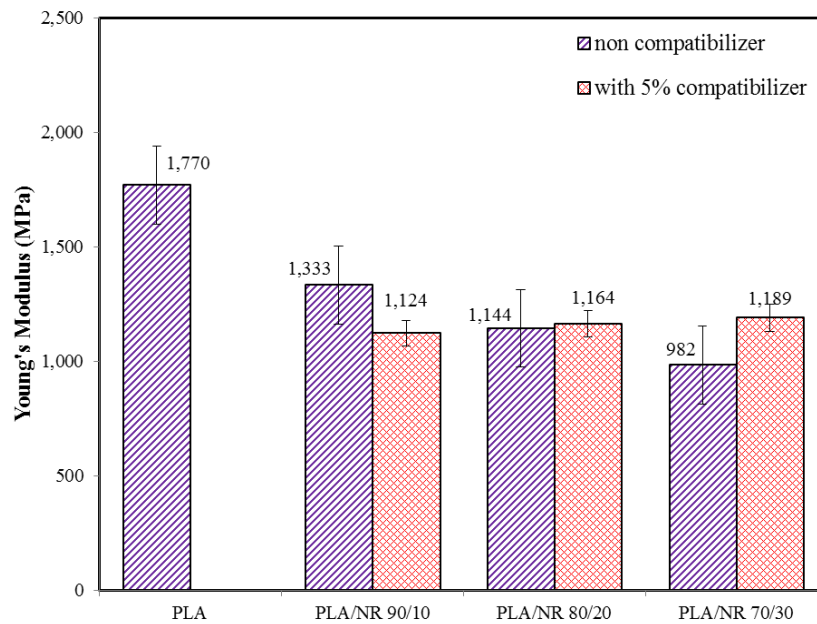


ภาพที่ 4.27 แสดง Stress – Strain Curve ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



ภาพที่ 4.28 แสดง Stress – Strain Curve ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

Young's Modulus: ค่า Young's Modulus เป็นค่าบอกระดับความแข็งเกร็ง (stiffness) ของวัสดุ โดยที่ค่ามอดูลัสของยังหาจาก ค่าลิมิตของอัตราการเปลี่ยนแปลงของ ความเค้น (stress) ต่อ ความเครียด (strain) ที่ในช่วงการเปลี่ยนแปลงตามขีดจำกัดการแปรผันตรง (Proportional limit) สามารถหาจากความชัน ของกราฟความสัมพันธ์ ความเค้น - ความเครียด โดยผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 4.29



ภาพที่ 4.29 แสดง Young's Modulus ของ PLA เปรียบเทียบกับ
พอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

โดยทั่วไปสมบัติเชิงกลของ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ (Brittle) มีค่ามอดูลัส (Modulus) สูง เมื่อนำมาทดสอบการดึงยืด (Tensile testing) กราฟระหว่างความเค้นและความเครียด (stress strain curve) จะไม่ปรากฏจุดคราก (Yield Point) และไม่เกิดคอคอด (necking) ในการทดสอบดังแสดงในภาพที่ 4.27 และภาพที่ 4.28

จากภาพที่ 4.29 แสดงค่า Young's modulus ที่ได้จากการทดสอบ จะเห็นว่า เมื่อทำการทดสอบการดึงยืด PLA จะมีค่า Young's modulus ที่สูง คือ มีค่าเท่ากับ 1,770 MPa เมื่อทำการเติมยางใน PLA พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะมีค่า Young's modulus ลดลง เมื่อมีการเติม NR ในปริมาณมากขึ้น กล่าวคือ ที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Young's modulus เท่ากับ 1,333, 1,144 และ 982 MPa ซึ่งเป็นผลมาจากยางมีความนิ่ม มีความต้านทานต่อการเปลี่ยนรูปต่ำ จึงมีค่า Young's modulus น้อย ทั้งยังเป็นผลจากการสลายตัวของ PLA จากการเติมยางลงไป (ดังได้กล่าวในหัวข้อ 4.4.2) ทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มีขนาดสั้นลง ทำให้ค่า Young's modulus ลดน้อยลง[1, 32]

พิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA สำหรับเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะมีค่า Young's modulus ลดลง อย่างไรก็ตาม การลดลงของค่า จะมีค่า Young's modulus ดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น คือ ที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Young's modulus เท่ากับ 1,124, 1,164 และ 1,189 MPa โดยงานวิจัยของ Punmanee Juntuek และคณะ [16] ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมคือ NR-g-GMA พบว่าการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ NR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ นั้น จะส่งผลต่อค่า Young's modulus ของพอลิเมอร์ผสมเพียงเล็กน้อย (น้อยกว่า 10%) ซึ่งเป็นเช่นเดียวกับในงานวิจัยนี้

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ค่า Young's modulus มีแนวโน้มเกิดขึ้นในทิศทางเดียวกันกับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR คือ การเติมยางใน PLA จะทำให้พอลิเมอร์ผสม มีค่า Young's modulus ลดลง โดยค่า Young's modulus จะลดลง เมื่อมีการเติมยางในปริมาณที่มากขึ้น ดังนี้ ที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Young's modulus เท่ากับ 1,303, 970 และ 961 MPa ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะเห็นว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางในปริมาณที่เท่ากัน การเติมยาง NR จะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่า Young's modulus มากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมด้วยยาง ENR เนื่องจาก กรดและความชื้นที่หลงเหลือในยาง ENR จะทำให้ PLA เกิดการสลายตัวเป็นโมเลกุลที่สั้นได้มาก(ดังได้กล่าวในหัวข้อ 4.4.2)[32-34] และจากการที่ ENR บางส่วนสามารถเกิดอันตรกิริยากับ PLA ได้ ดังแสดงในภาพที่ 4.11[28] ทำให้ความต้านทานต่อการเปลี่ยนรูปของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ต่ำ ค่า Young's modulus ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จึงมีค่าน้อยกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่อัตราส่วนการผสมเท่ากัน

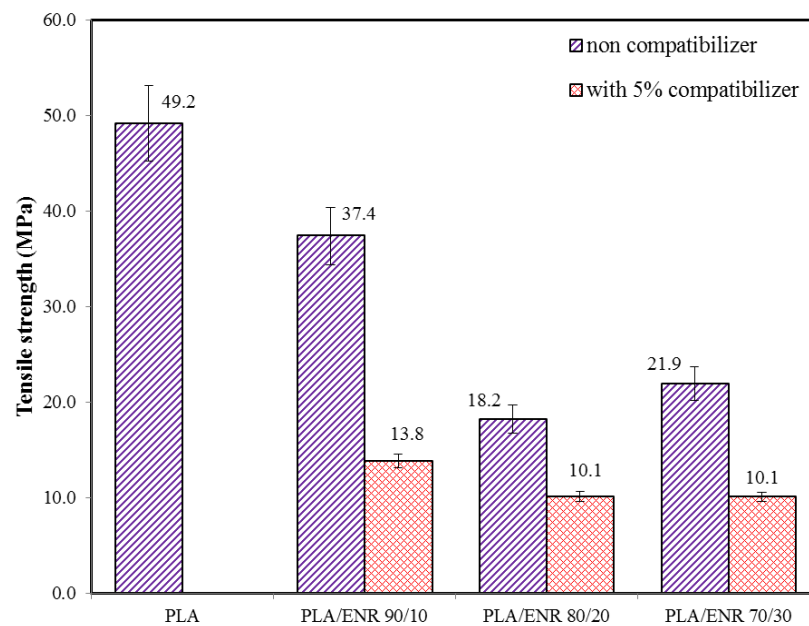
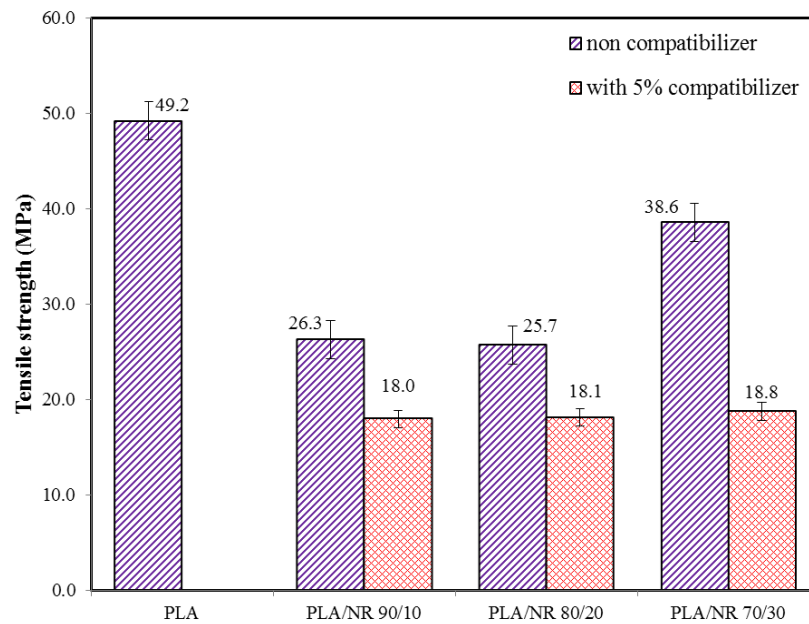
พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA สำหรับเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จะมีค่า Young's modulus ลดลง อย่างไรก็ตาม การลดลงของค่า จะมีค่า Young's modulus ดังกล่าวคือ ที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Young's modulus เท่ากับ 823, 825 และ 774 MPa ซึ่งจะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เช่นเดียวกันกับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่เติม NR-g-GMA ซึ่งอาจเนื่องจากความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมดังเช่นกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR[16] เมื่อทำการเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะเห็นว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางในปริมาณที่เท่ากัน การเติมยาง NR จะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่า Young's modulus มากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมด้วยยาง ENR เนื่องจากการสลายตัวของ PLA[32-34]

Tensile Strength: ในแง่ของความต้านทานแรงดึง (Tensile Strength) นั้น โดยธรรมชาติของ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งเกร็งสูง (High stiffness) เมื่อทดสอบการดึงยึดจึงทำให้ PLA มีค่า Tensile Strength สูง ในที่นี้ค่า Tensile Strength ของ PLA มีค่าเท่ากับ 49.2 MPa

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

จากผลการทดสอบดังแสดงในภาพที่ 4.30 พบว่า เมื่อเติม NR ลงไปใน PLA จะทำให้ค่า Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง เนื่องจาก การเติมยางลงไปในระบบ จะไปเพิ่มความ soft ของพอลิเมอร์ผสม จึงทำให้ค่า Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสมลดลง[1] แต่หากเติม NR ในปริมาณที่มากขึ้น ค่า Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสมกลับเพิ่มสูงขึ้น ดังนี้ ที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Tensile Strength เท่ากับ 26.3, 25.7 และ 23.6 MPa ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสม โดยพอลิเมอร์ผสมที่มีความเป็นผลึกสูงจะทำให้มีความต้านทานแรงดึงสูง ดังที่มีการกล่าวไว้ในงานวิจัยของ Bitinis N และคณะ[26] จากการศึกษาปริมาณของผลึกของพอลิเมอร์ PLA/NR พบว่า ปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR มีปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น เมื่อปริมาณของ NR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น (ดังแสดงในหัวข้อ 4.2.3)

ในกรณีที่มีการเติม NR-g-GMA สำหรับเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะมีค่า Tensile Strength ลดลง อย่างไรก็ตาม การลดลงของค่า จะมีค่า Tensile Strength ดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เช่นเดียวกับกรณีของค่า Young's modulus คือ ที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Young's modulus เท่ากับ 18.0, 18.1 และ 18.8 MPa ซึ่งอาจเนื่องจากความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในงานวิจัยของ Punmanee Juntuek และคณะ[16]



ภาพที่ 4.30 แสดง Tensile Strength ของ PLA เปรียบเทียบกับ
พอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

กรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR นั้น พบว่า เมื่อเติม ENR ลงไปใน PLA จะทำให้ค่า Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง เมื่อเติม ENR ในปริมาณที่มากขึ้น คือ ที่อัตราส่วน ของ ENR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Tensile Strength เท่ากับ 37.4, 18.2 และ 21.9 MPa เนื่องจาก ภูมิภาคของยางที่มีในระบบ จะสามารถช่วยรับแรงกระทำที่

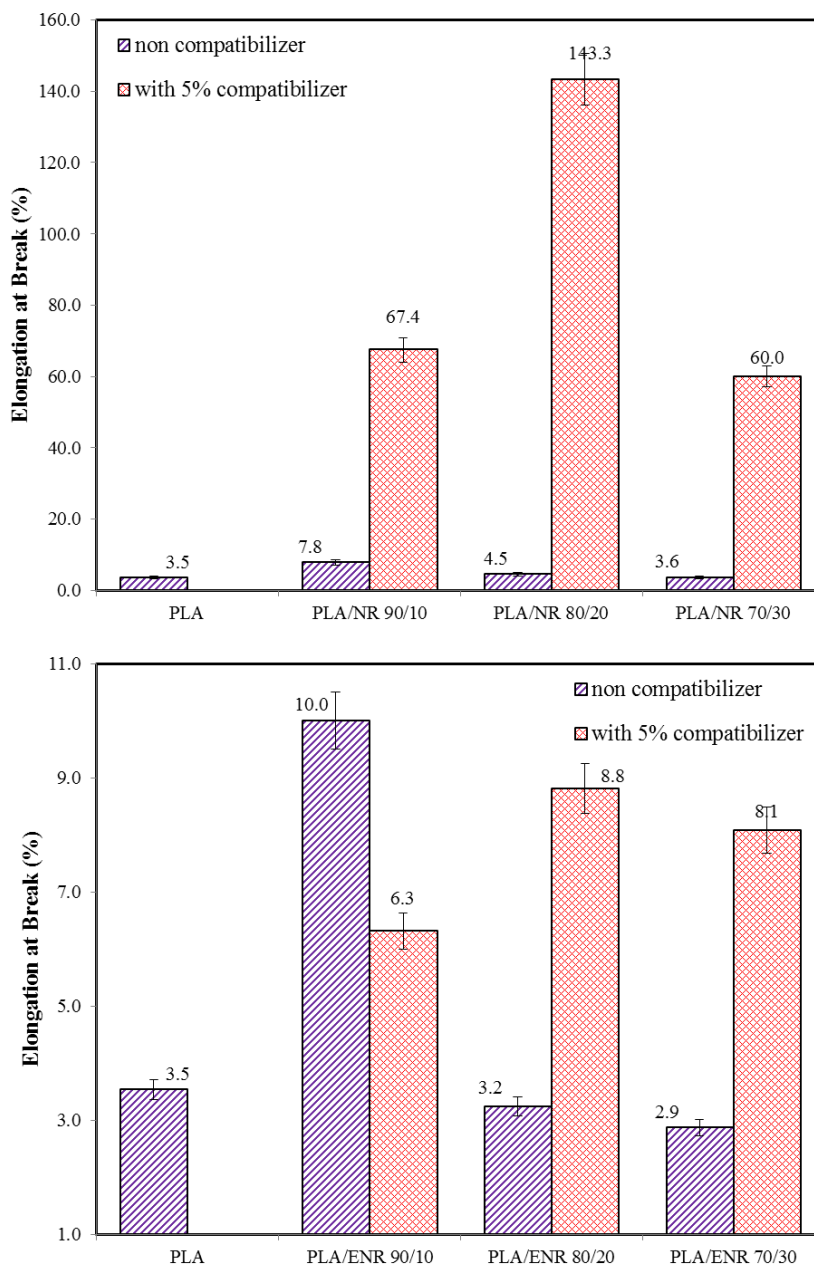
กระทำกับพอลิเมอร์ผสมเมื่อทำการทดสอบการดึงยืด จึงทำให้ค่า Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสมลดลง นอกเหนือจากนี้ ยังเป็นผลของการสลายตัวของ PLA[32-34] และการมียางบางส่วนสามารถเกิดอันตรกิริยากับ PLA[28] ทำให้ Tensile Strength ของ PLA ลดลง และในการเติมยางในปริมาณที่มากขึ้น ก็จะทำให้ค่า Tensile Strength ของพอลิเมอร์ผสมลดลงด้วย แต่เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนของ ENR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า ค่า Tensile Strength ทั้งนี้ อาจเนื่องจากความเป็นผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม ที่มีความเป็นผลึกสูง จากงานวิจัยของ Bitinis N และคณะ [26] ที่มีการกล่าวไว้ว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีความเป็นผลึกสูงจะทำให้มีความต้านทานแรงดึงสูง

กรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จะมีค่า Tensile Strength ลดลง กล่าวคือ ที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า จะมีค่า Young's modulus เท่ากับ 13.8, 10.1 และ 10.1 MPa ซึ่งอาจเนื่องจากความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม[16] และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะเห็นว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางในปริมาณที่เท่ากัน การเติมยาง NR จะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่า Tensile Strength มากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมด้วยยาง ENR เช่นเดียวกันกับกรณีของค่า Young's modulus เนื่องจากการสลายตัวของ PLA ขณะทำการหลอมผสม[32-34]

%Elongation at Break: หนึ่งในข้อจำกัดของการนำ PLA ไปใช้งาน คือ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ ดังนั้น PLA เกิดการยืดออกได้น้อย มีการแตกหักโดยไม่เกิด Necking และเมื่อทำการทดสอบการดึงยืดในการทดลองนี้ PLA มี %Elongation at Break เพียง 3.5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เมื่อใช้ความเร็วในทดสอบที่ 50 มิลลิเมตรต่อนาที

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

พิจารณาค่า %Elongation at Break ของตัวอย่าง PLA เทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่าในการเติมยาง NR ลงไปในระบบ จะทำให้เกิดการยืดออกของชิ้นงานได้มากกว่าของตัวอย่าง PLA ดังแสดงในภาพที่ 4.31 เนื่องจากความสามารถในการดึงยืดที่สูงของ NR แต่เมื่อพิจารณาที่ปริมาณ NR เพิ่มสูงขึ้น จะพบว่า %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมจะลดลง เนื่องจากการเติมวัฏภาครองในปริมาณที่มากขึ้น จะทำให้วัฏภาครองมีขนาดใหญ่ขึ้น จากการรวมตัวของวัฏภาครอง [1, 26] ดังนั้นการเติมยาง NR ที่มากขึ้น เช่น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ขนาดของยางที่เกิดการกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA มีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ การเติมยาง NR ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการที่ NR มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ทำให้การเลื่อนผ่านกันของสายโซ่โมเลกุล PLA เกิดได้ยากมากขึ้น ค่า %Elongation at Break จึงลดลง



ภาพที่ 4.31 แสดง %Elongation at Break ของ PLA เปรียบเทียบกับ
พอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

สำหรับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA พบว่า %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมจะเพิ่มสูงขึ้น เห็นได้ชัดที่ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR อัตราส่วน 80/20 %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มสูงขึ้นถึง 30 เท่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ในอัตราส่วนเดียวกันที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA ยิ่งไปกว่านั้น เป็นการเพิ่มความสามารถในการดึงยืดถึง 40 เท่าเมื่อเทียบกับ PLA กล่าวคือ %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมที่

อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีค่าเท่ากับ 67.4%, 143.3% และ 60.0% ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ NR เป็น 10 เป็น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่า %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น เนื่องจากความสามารถในการดึงยืดของยาง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ NR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นว่า ค่า %Elongation at Break ลดลง เนื่องจากการรวมตัวของอนุภาค NR ส่งผลให้วัฏภาคทรงมีขนาดใหญ่ขึ้นดังที่ได้กล่าวไว้แล้ว [1, 26] ยิ่งไปกว่านั้นจะเห็นว่า การเติม NR-g-GMA ในระบบพอลิเมอร์ผสม จะทำให้พอลิเมอร์ผสมเกิด Necking ในระหว่างการทดสอบการดึงยืด ซึ่งสังเกตได้จากการเกิดเป็นลักษณะของ Fibril ที่ยึดตามแนวแรงที่เห็น แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมในระบบนี้มีการแตกหักแบบเหนียว (ดังที่ได้แสดงในภาพที่ 4.11 ซึ่งเป็นการศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจากการดึงยืด)

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่าที่ปริมาณ ENR เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีค่า %Elongation at Break สูงถึง 10.0% ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง วงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) ของ ENR กับหมู่ไฮดรอกซิลใน PLA บางส่วน เมื่อทดสอบการดึงยืด ENR จะสามารถทำให้สายโซ่ของ PLA เกิดการเลื่อนผ่านกันได้มากขึ้น [26] แต่เมื่อพิจารณาที่ปริมาณ ENR เท่ากับ 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีค่า %Elongation at Break จะลดลงเป็น 3.2 และ 2.9% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่า %Elongation at Break ของ PLA เนื่องจากการเติม ENR ในปริมาณที่มากจะทำให้เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของ PLA มากกว่าการเติมในปริมาณน้อย (ดังที่ได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อ 4.2.2) การเลื่อนผ่านกันของสายโซ่โมเลกุล PLA เกิดได้น้อยลง การยืดออกของชิ้นงานจึงเกิดได้น้อย [1, 26, 31]

พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA พบว่า %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมจะเพิ่มขึ้นสูง กล่าวคือ %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีค่าเท่ากับ 6.3%, 8.8% และ 8.1% ตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ ENR เป็น 10 เป็น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่า %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น เนื่องจากความสามารถในการดึงยืดของยาง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ ENR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นว่า ค่า %Elongation at Break ลดลง เนื่องจากการรวมตัวของอนุภาค NR ส่งผลให้วัฏภาคทรงมีขนาดใหญ่ขึ้น [1, 26] โดยมีแนวโน้มของ %Elongation at Break เช่นเดียวกับ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA และการเติม ENR-g-GMA ในระบบพอลิเมอร์ผสม สังเกตได้ว่ามีการเกิด Fibril ที่ยึดตามแนวแรง บ่งบอกเกิด Necking ในพอลิเมอร์ผสมอีกด้วย (ดังที่ได้แสดงในภาพที่ 4.12 ซึ่งเป็นการศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจากการดึงยืด)

นอกจากนี้กรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ปริมาณของ ENR เป็น 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก จะสังเกตเห็นว่า %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA เกิดการแตกหักนั้น มีค่าน้อยกว่ากรณีที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของ ENR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA นั้นแบ่งเป็น ENR 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ ENR-g-GMA 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งอาจประพฤติตัวเป็นแบบพอลิเมอร์ผสมสามองค์ประกอบ ที่มีวัฏภาคของ ENR และ ENR-g-GMA แล้วขัดขวางการเลื่อนผ่านกันของสายโซ่ได้มากเมื่อได้รับแรงดึงทำให้สายโซ่ของ PLA เกิดการเลื่อนผ่านกันได้น้อย [43, 44] จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมี %Elongation at Break น้อยลง เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่เป็นพอลิเมอร์ผสมแบบสององค์ประกอบ

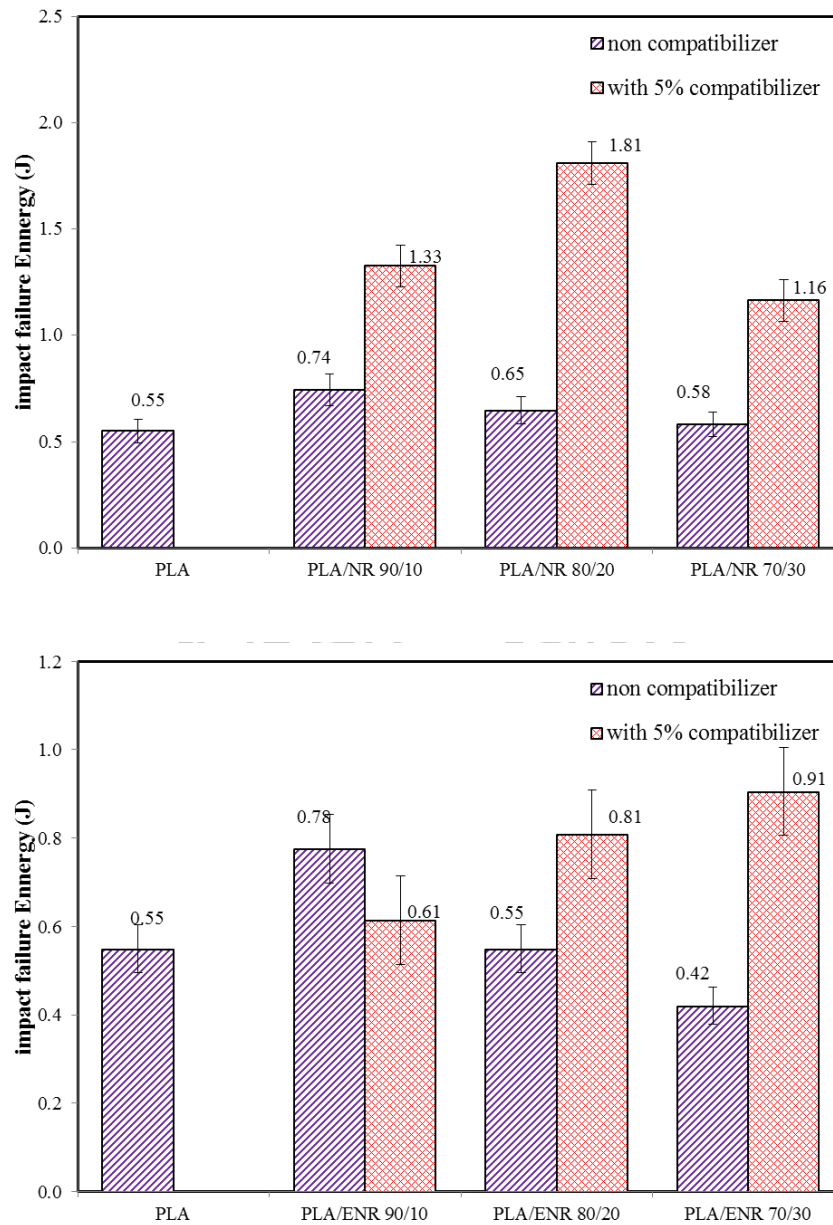
2.) ความสามารถในการรับแรงกระแทก (Drop Weight Impact Testing)

การศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบความสามารถในการรับแรงกระแทกด้วยการทดสอบ Drop Weight Impact Testing โดยพิจารณาจากพลังงานที่ทำให้แผ่นฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 0.1 มิลลิเมตรเกิดการแตกหัก ตามมาตรฐาน ASTM D 1709 / ISO 7765 เป็นอีกหนึ่งวิธีที่นิยมทำการทดสอบความเหนียวของฟิล์มพอลิเมอร์เพื่อทำการวัดค่า Impact Energy หรือพลังงานที่ทำให้วัสดุเกิดการแตกหัก โดยทั่วไปแล้ว PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ ทนแรงกระแทกได้น้อย ดังนั้น ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกล โดยเฉพาะด้านความเหนียวของ PLA จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาความสามารถในการรับแรงกระแทก

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

จากภาพที่ 4.32 แสดงพลังงานที่ทำให้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR และ PLA เกิดการแตกหักด้วยการทดสอบ Drop Weight Impact Testing พบว่าพลังงานที่ทำให้ PLA เกิดการแตกหัก อยู่ที่ 0.55 จูล เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ (Brittle) จึงใช้พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักน้อย เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนของ NR เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อย ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.74 จูล อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณของ NR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่าจะทำให้พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักมีค่าลดลง คือที่อัตราส่วนของ NR เป็น 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบว่าพลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหัก มีค่าเท่ากับ 0.65 และ 0.58 จูล ตามลำดับ จากการวิจัยของ Takayama Tetsuo และคณะ [45] ได้อธิบายการลดลงของพลังงานที่ทำให้วัสดุเกิดการแตกหัก ในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่เป็นแบบ immiscible blend ว่าเกิดการเกาะกลุ่มของวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสม ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าการเกาะกลุ่มของ NR จะส่งผลให้การกระจายแรงระหว่างวัฏภาคของ

NR กับวัฏภาคของ PLA เกิดขึ้นได้ไม่ดี จึงเกิดการส่งผ่านพลังงานที่ไม่ดี ทำให้สามารถรับพลังงานได้น้อยลง



ภาพที่ 4.32 แสดง Drop Weight Impact Failure Energy ของ PLA เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

พิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA พบว่า สามารถรับแรงได้มากขึ้น พลังงานในการเพื่อใช้ในการแตกหักของฟิล์มสูงขึ้น จากการมี NR ในพอลิเมอร์ผสมที่มากขึ้น

เนื่องจาก NR เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นในเรื่องของความเหนียว และสามารถรับแรงกระแทกได้มาก เห็นได้ชัดในอัตราส่วนที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สามารถรับแรงได้มากขึ้นประมาณ 3.3 เท่า (พลังงานที่ใช้ในการแตกหักมีค่าเท่ากับ 1.81 จูล) ทั้งนี้เนื่องจากความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองวิธภาคทำให้เกิดการส่งผ่านพลังงานที่ดี และสามารถรับแรงก่อนการแตกหักได้มากขึ้น[45, 46] พิจารณาอัตราส่วนที่มีปริมาณ NR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นว่า พลังงานในการเพื่อใช้ในการแตกหักของฟิล์มลดลง มีค่าเท่ากับ 1.16 จูล ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณของ NR ที่มีมากในระบบ หรือปริมาณของสารเพิ่มความเข้ากันได้ในระบบมีน้อยเกินไป ทำให้ยังคงมีวิธภาคของ NR บางส่วน ที่ไม่เข้ากันกับ PLA ส่งผลให้บริเวณดังกล่าว เมื่อมีการได้รับแรงกระแทก จะเป็นจุดศูนย์รวมความเค้น ทำให้เกิดการแตกหักได้ง่าย ดังที่มีการอธิบายไว้ในงานวิจัยของ Punmanee Juntuek และคณะ[16]

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

กรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ก็เกิดขึ้นในทำนองเดียวกัน คือ ที่อัตราส่วนของ ENR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหัก มีค่าเท่ากับ 0.78, 0.55 และ 0.42 จูล ตามลำดับ จะเห็นว่าที่อัตราส่วนของ ENR 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักของพอลิเมอร์ผสม จะมีค่าสูงกว่า PLA เล็กน้อย และพลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักของพอลิเมอร์ผสมนี้ จะมีค่าลดลงเรื่อยๆ เมื่อปริมาณของ ENR เพิ่มสูงขึ้น และจะเห็นว่า ที่อัตราส่วนของ ENR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พลังงานทำให้เกิดการแตกหักของพอลิเมอร์ผสม มีค่าน้อยกว่ากรณีของ PLA แสดงให้เห็นว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่อัตราส่วนของ ENR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีความเปราะมากกว่า PLA เนื่องจาก เกิดการเกาะกลุ่มของวิธภาค ENR ในพอลิเมอร์ผสม ส่งผลให้การกระจายแรงระหว่างวิธภาคของ ENR กับวิธภาคของ PLA เกิดขึ้นได้ไม่ดี ทำให้สามารถรับพลังงานได้น้อย โดยบริเวณดังกล่าวสามารถเป็นจุดศูนย์รวมความเค้น ทำให้เกิดการแตกหักได้ง่าย[16, 45] ดังที่ได้มีการอธิบายไว้ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

พิจารณา พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR เมื่อมีการเติม ENR-g-GMA จะพบว่าพลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น ดังนี้ อัตราส่วนของ ENR เป็น 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหัก มีค่าเท่ากับ 0.61, 0.81 และ 0.91 จูล ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า เมื่อมีการเติม ENR-g-GMA เพื่อให้ ENR ในพอลิเมอร์ผสม สามารถเข้ากันได้กับ PLA มากขึ้น จะส่งผลให้พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งหมายถึง พอลิเมอร์ผสมมีความเหนียวมากยิ่งขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก ENR เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นในเรื่องของความเหนียว และสามารถรับแรงกระแทกได้มาก ทำให้สามารถรับแรงได้มาก ทั้งยังสามารถกระจายแรงได้ดียิ่งขึ้น จากความเข้ากันของพอลิเมอร์ผสม[16, 45, 46]

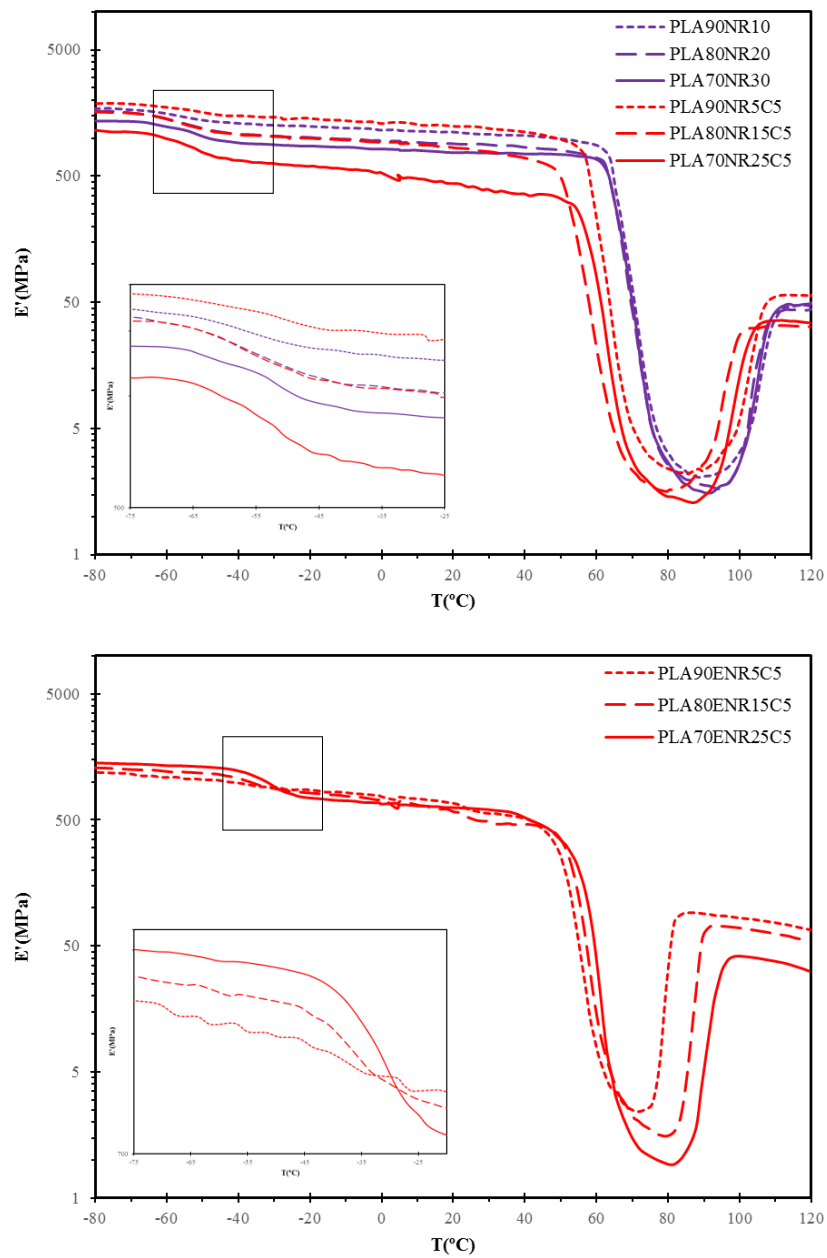
สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ปริมาณของ ENR เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะสังเกตเห็นว่าพลังงานที่ทำให้พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA เกิดการแตกหักนั้น มีค่าน้อยกว่ากรณีที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการประพฤติตัวเป็นแบบพอลิเมอร์ผสมสามองค์ประกอบแล้วทำให้เกิดการกระจายแรงได้ไม่ดี [43, 44] แล้วทำให้พอลิเมอร์ผสมสามารถรับแรงกระแทกได้น้อยลง เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่เป็นพอลิเมอร์ผสมแบบสององค์ประกอบ ทั้งยังสอดคล้องกับ %Elongation at Break ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ปริมาณของ ENR เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอีกด้วย

จากผลของปริมาณยางที่เติมลงไปในระบบ จะพบว่า พอลิเมอร์ที่มีการผสม NR 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีการเติม NR-g-GMA จะมีสมบัติเชิงกลคือ Modulus, Tensile strength ลดน้อยลงในช่วงที่รับได้ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเพิ่มขึ้นของ %Elongation at break และ Impact Energy ที่มีค่าเพิ่มขึ้นมากที่สุด เนื่องจากความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม ส่งผลให้อนุภาคของยางเกิดการกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA ได้ดีขึ้น จึงทำให้การเติม NR ในระบบที่ใช้ NR-g-GMA สามารถช่วยทำให้เกิดการเลื่อนผ่านกันของสายโซ่ PLA ได้มากขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมระบบนี้ มีความเหนียวมากขึ้น [16, 26, 47]

4.2.5 สมบัติเชิงกลทางไดนามิก (Dynamic Mechanical Properties)

การทดสอบสมบัติเชิงกลทางไดนามิก (Dynamic Mechanical Analysis) เป็นการทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุจำพวก viscoelastic (เป็นสมบัติของวัสดุซึ่งจะแสดงสมบัติทั้ง viscous และ elastic เมื่อเกิดการเสียรูปภายใต้ load) ซึ่งเป็นธรรมชาติของพอลิเมอร์ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้โหมดการทดสอบแบบ Torsion ในการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ -80 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยที่พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA ไม่สามารถทำการทดสอบที่สภาวะนี้ได้

Storage Modulus (E'): ค่าโมดูลัสสะสม Storage Modulus (E') แสดงถึงสมบัติความยืดหยุ่น ของวัสดุหรือ elastic modulus โดยวัสดุจะสะสมพลังงานที่ใช้ในการผิดรูปไว้ภายในวัสดุเพื่อใช้ในการคืนสู่รูปเดิม (storage partition) เมื่อถอนแรงคืน



ภาพที่ 4.33 แสดง Storage Modulus (E') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

จากภาพที่ 4.33 เมื่อพิจารณาค่า Storage modulus ซึ่งบ่งบอกถึงความแข็งแรงของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยส่วนที่แรก จะพิจารณาค่า Storage modulus ของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -60 องศาเซลเซียสซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ดังนั้น PLA และยางจะอยู่ในสถานะที่เป็น glassy state จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่า Storage modulus อยู่ในช่วงระหว่าง 1000 ถึง 2000 MPa ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วนี้ จะมีการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์อย่างจำกัด

เนื่องจากมีพลังงานต่ำ ทำให้พอลิเมอร์ยังมีความแข็งแรงจึงมีค่า Storage modulus ที่สูงจากนั้นพิจารณาอุณหภูมิสูงกว่า -30 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของยาง (NRประมาณ -60องศาเซลเซียส และENRประมาณ-30 องศาเซลเซียส)[21, 48] ซึ่งทำให้สายโซ่ของยางมีการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น พบว่ามีการลดลงของค่า Storage modulus เพียงเล็กน้อย เนื่องจากมี PLA ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ผสมยังคงมีความแข็งแรง เนื่องจากยังคงอยู่ในสถานะที่เป็น glassy state เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิห้องพบว่าพอลิเมอร์ผสมมีความแตกต่างของค่า Storage modulus มากขึ้น โดย Storage modulus จะมีค่าลดลงเมื่อมีอัตราส่วนของยางมากขึ้นตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติมยางทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความแข็งแรงลดลง (สอดคล้องกับค่า Young's modulus ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.29) และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิมากกว่า 60 องศาเซลเซียส พบว่าค่า Storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากที่อุณหภูมินี้สายโซ่ของPLA สามารถเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระทำให้พอลิเมอร์เกิดการอ่อนตัว ซึ่งจะอยู่ในสถานะที่เป็น rubbery state อย่างไรก็ตามเมื่อทำการศึกษาค่า Storage modulus ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (มากกว่า 80 องศาเซลเซียส) พบว่าค่า Storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการทดสอบเพิ่มสูงขึ้น (ถึงประมาณ 100 องศาเซลเซียส) เนื่องจากPLA สามารถเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนเหนืออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงคล้ายแก้ว จากการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของ PLA เมื่อได้รับความร้อน แล้วเกิดเป็นผลึก (สอดคล้องกับการเกิด Cold Crystallization ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในหัวข้อการศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกและปริมาณผลึกด้วยเทคนิค DSC) ส่งผลให้ค่า Storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอีกครั้ง

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

จากภาพที่ 4.31 แสดง Storage Modulus (E') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่าค่า Storage Modulus จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ NR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสมบัติของยาง ที่มีความอ่อนนุ่ม พิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่อัตราส่วน 70/30 จะเห็นว่า กรณีที่เติม NR-g-GMA จะทำให้ Storage Modulus ลดลงอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่มีมีการเติม NR-g-GMA แสดงให้เห็นว่า เมื่อได้รับแรงวัสดุจะมีความสามารถในการคืนรูปลดลง ซึ่งเกิดจากความเข้ากันได้ของ PLA กับ NR ที่มีความเข้ากันได้มากขึ้น แล้วส่งผลต่อความเป็นผลึกที่ลดลง ทำให้ความต้านทานต่อการเสียรูปของวัสดุ หรือ ความแข็งแรง (Stiffness) จึงมีค่าลดลง[26] นอกจากนี้ งานวิจัยของ Oommen Zachariah และคณะ[49] ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลทางไดนามิกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR กับ poly(methyl methacrylate:PMMA)โดยมีการใช้ NR-graft-PMMA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้สำหรับพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสม NR/PMMA ที่มีการเติม NR-graft-PMMA จะมี Storage Modulus ต่ำกว่ากรณีที่มีเติม เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมใน

อัตราส่วนเดียวกัน โดยได้มีการอธิบายว่า ความเข้ากันได้ของ NR กับ PMMA นั้น ทำให้อนุภาคของวัฏภาค NR มีการกระจายตัวและเป็นเนื้อเดียวกันกับวัฏภาค PMMA มากยิ่งขึ้น ดังนั้นความสามารถในการรับแรงและกระจายแรงจะเกิดขึ้นได้ดี โดยสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจะอยู่ระหว่างสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม จึงมีแนวโน้มของค่า Storage Modulus ที่ลดต่ำลงตามสมบัติของ NR ที่มีความสามารถในการกลับคืนรูปร่างหลังได้รับแรงเค้นน้อย

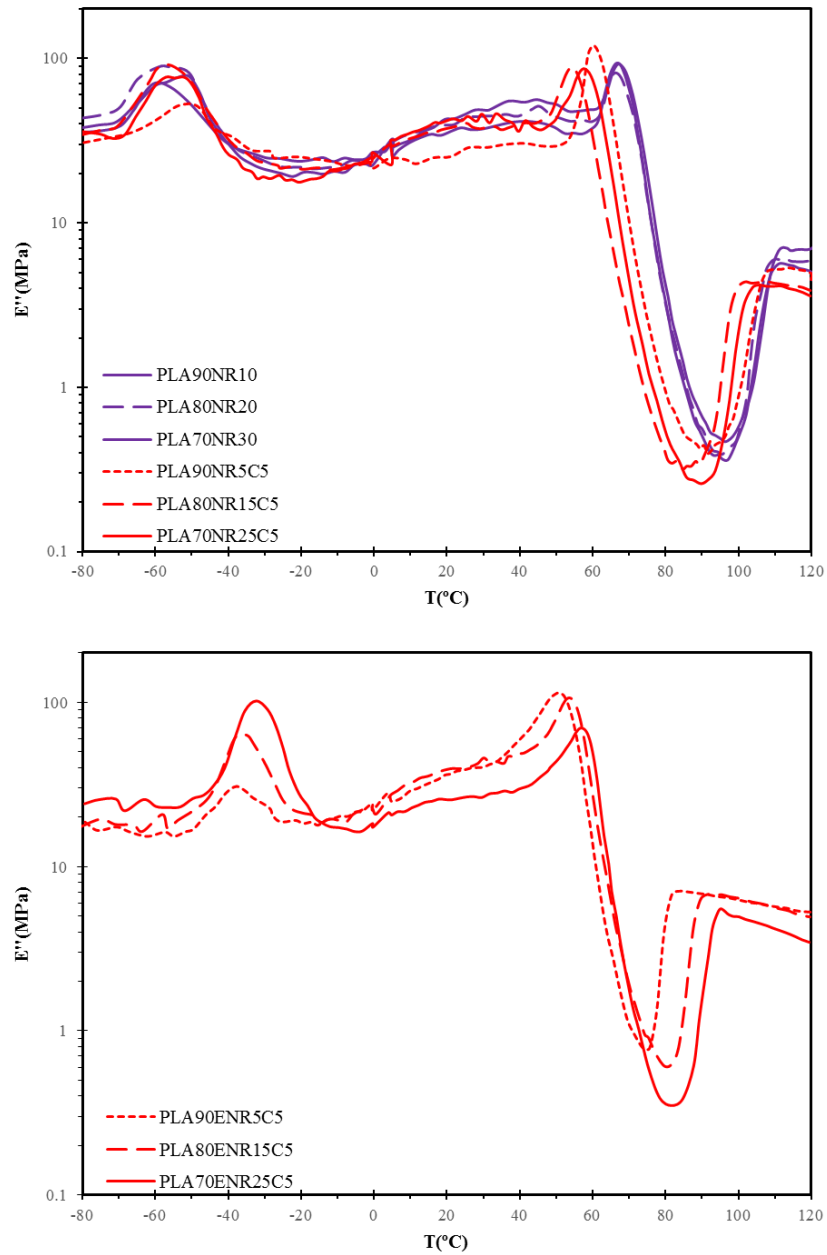
- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่เติม ENR-g-GMA พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของยาง พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR อัตราส่วน 70/30 มี Storage Modulus ที่สูง ทั้งนี้เนื่องจากสถานะคล้ายแก้วของวัฏภาคยาง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะพบว่าผลดังกล่าวมีการเปลี่ยนแปลงไป กล่าวคือ Storage Modulus จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ ENR ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มมากขึ้น ดังเช่นกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR[49] เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA จะเห็นว่า Storage Modulus จะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจาก PLA ที่อยู่ในสถานะคล้ายยาง นั้นหมายความว่าเมื่อได้รับแรงเค้นจะส่งผลให้วัสดุไม่สามารถกลับคืนรูปร่างได้

Loss Modulus (E''): Loss Modulus (E'') แสดงถึงสมบัติการไหลหนืดของสาร หรือ viscous modulus ในส่วนนี้พลังงานถูกใช้ในการสร้างและสลายพันธะตลอดเวลาที่เกิดการผิดรูป และจะสูญเสียไปไม่คืนสู่รูปเดิม ทำให้พลังงานเกิดการสูญเสีย

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

เมื่อพิจารณา Loss Modulus ในภาพที่ 4.34 จะเห็นว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA จะมีค่า Loss Modulus ที่ต่ำกว่ากรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการดูดซับพลังงานของวัสดุโดยไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้มีค่าลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก การเกิดการคลายตัวของสายโซ่โมเลกุล (Relaxation) ของโมเลกุลของ NR ที่เกิดได้ง่ายแล้วทำให้โมเลกุลของ PLA เกิดการสั่นไหวได้ง่ายขึ้น จากการเกิดอันตรกิริยาของพอลิเมอร์ผสมที่มีความเข้ากันได้[16, 49]



ภาพที่ 4.34 แสดง Loss Modulus (E'') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR การเติม ENR-g-GMA ปริมาณ ENR ในพอลิเมอร์ผสม จะส่งผลค่า Loss Modulus คือ ที่ปริมาณ ENR 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ช่วงอุณหภูมิต่ำ ค่า Loss Modulus จะมีค่าสูง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่า Loss Modulus จะมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนอื่น ทั้งนี้เนื่องจาก ที่อุณหภูมิสูง โมเลกุลของ PLA สามารถเกิดการสั่นไหวได้

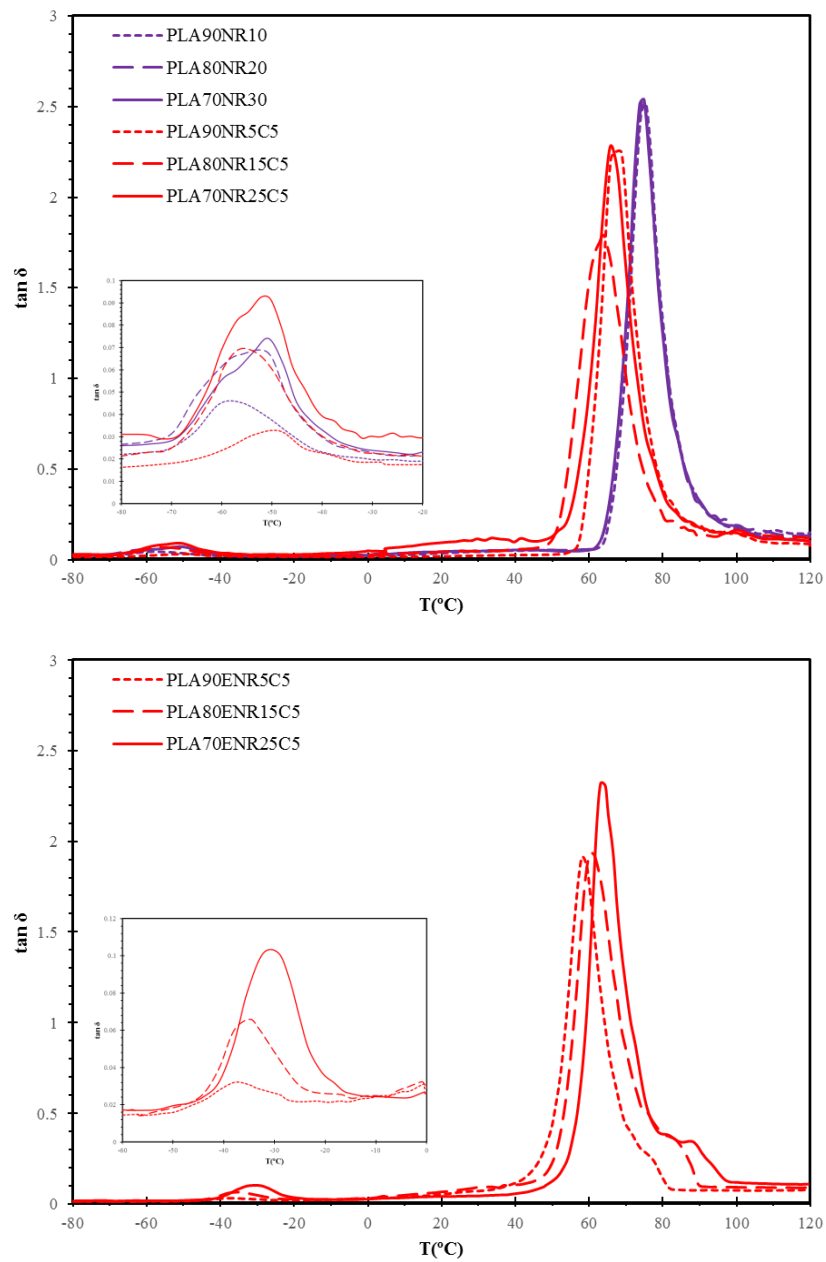
ง่าย จากการสลายตัวทางความร้อนที่เกิดขึ้นได้สูงเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอื่น ดังแสดงในหัวข้อ 4.2.2 ส่งผลให้ค่า Loss Modulus เกิดการลดลงมาก

จากภาพที่ 4.33 และภาพที่ 4.34 จะพบว่าอุณหภูมิส่งผลต่อค่า Storage Modulus และค่า Loss Modulus ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ซึ่งเป็นไปในลักษณะเดียวกันในทุกระบบ และทุกอัตราส่วนการผสม สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบมีค่าสูงขึ้น โมเลกุลของพอลิเมอร์จะมีพลังงานเพิ่มมากขึ้น เป็นผลให้เกิดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลเพื่อลดความเค้นที่ได้รับ หรือเรียกว่า Relaxation นั่นเอง ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้วัสดุมีความอ่อนตัวมากขึ้นเมื่อได้รับความร้อน และทำให้ค่าความแข็งของวัสดุลดต่ำลง [49, 50] ค่า Storage Modulus และค่า Loss Modulus ของพอลิเมอร์ผสมจึงลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอีกครั้งเมื่อ PLA เกิดผลึกขณะให้ความร้อน

tan delta: ค่าแสดงสัดส่วนของการแสดงสมบัติการไหลหนืดต่อสมบัติการยืดหยุ่น ($\tan \delta = E''/E'$) โดยค่า $\tan \delta$ มีการเปลี่ยนแปลงค่านี้เป็นตัวชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงจากสถานะแก้วสู่สถานะยางได้เนื่องจาก $0 \leq \delta \leq \pi/2$ ค่า $\tan \delta$ จึงมีค่าตั้งแต่ 0 ถึง ∞ และถ้าค่า $\tan \delta$ มีค่ามากกว่า 1 แสดงว่า วัสดุมีการไหลหนืดมากกว่าการยืดหยุ่น จากภาพที่ 4.35 พบว่า peak ที่เกิดขึ้น peak แรกแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ NR และ ENR ซึ่ง อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ ENR สูงกว่า NR [21]

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

จาก $\tan \delta$ ที่แสดงถึงสัดส่วนระหว่าง Loss Modulus ต่อ Storage Modulus (E''/E') ดังแสดงในภาพที่ 4.35 ซึ่งอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์จะแสดงในรูปของ peak ที่ได้จากกราฟ $\tan \delta$ โดยในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ NR จะมีการเลื่อนไปในทิศทางอุณหภูมิสูงขึ้น และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA จะเลื่อนไปในทิศทางอุณหภูมิต่ำลง เมื่อพอลิเมอร์ผสมมีการเติม NR-g-GMA กล่าวคืออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA กับ NR เลื่อนเข้าใกล้กัน ซึ่งเนื่องจากความเข้ากันได้ที่เพิ่มขึ้นของ PLA กับ NR อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่า เมื่อปริมาณของ NR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น peak ที่ได้จากกราฟ $\tan \delta$ จะมีความสูงลดต่ำลง แต่จะมีความปานมากยิ่งขึ้น ซึ่งจะเห็นว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA จะมี peak ที่สูงและแหลม ทั้งนี้เกิดเนื่องจากการขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของ PLA จากความเข้ากันได้ของ PLA กับ NR ในพอลิเมอร์ผสม และจากข้อจำกัดของการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล ทำให้ไม่เกิดการแยกวัฏภาคระหว่าง PLA และ NR ดังที่มีการอธิบายไว้แล้วในงานวิจัยของ Oommen Zachariah และคณะ [49]



ภาพที่ 4.35 แสดงค่า tan delta ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR

ตารางที่ 4.4แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR, PLA/ENR จากค่า tan delta

Formulations	T _g (°C)	
	Rubber	PLA
PLA90NR10	-56.0	76.1
PLA80NR20	-52.7	74.7
PLA70NR30	-50.7	74.9
PLA90NR5C5	-48.4	68.8
PLA80NR15C5	-56.4	63.8
PLA70NR25C5	-50.3	67.4
PLA90ENR5C5	-37.8	58.1
PLA80ENR15C5	-34.9	60.1
PLA70ENR25C5	-29.2	64.4

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ซึ่งจะเห็นว่า ENR มีอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วสูงกว่า NR เนื่องจากหมู่อีพอกไซด์ (Epoxyde groups) ในโมเลกุล [21, 51] ดังนั้น peak จากอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วของ ENR จึงแสดงที่อุณหภูมิสูงกว่า NR อย่างไรก็ตามจะเห็นว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA จะเลื่อนไปในทิศทางอุณหภูมิต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ซึ่งแสดงให้เห็นความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จากการเติม ENR-g-GMA เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR [49]

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC (หัวข้อ 4.2.3) พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA ที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค DMA และเทคนิค DSC มีความสอดคล้องกัน กล่าวคือ ในพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ นั้น จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA ที่ต่ำกว่ากรณีที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ ซึ่งอาจเกิดจากการเลื่อนของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA ไปในทิศทางอุณหภูมิต่ำลง จากความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม[52]

4.2.6 สมบัติเชิงการไหล (Rheological Properties)

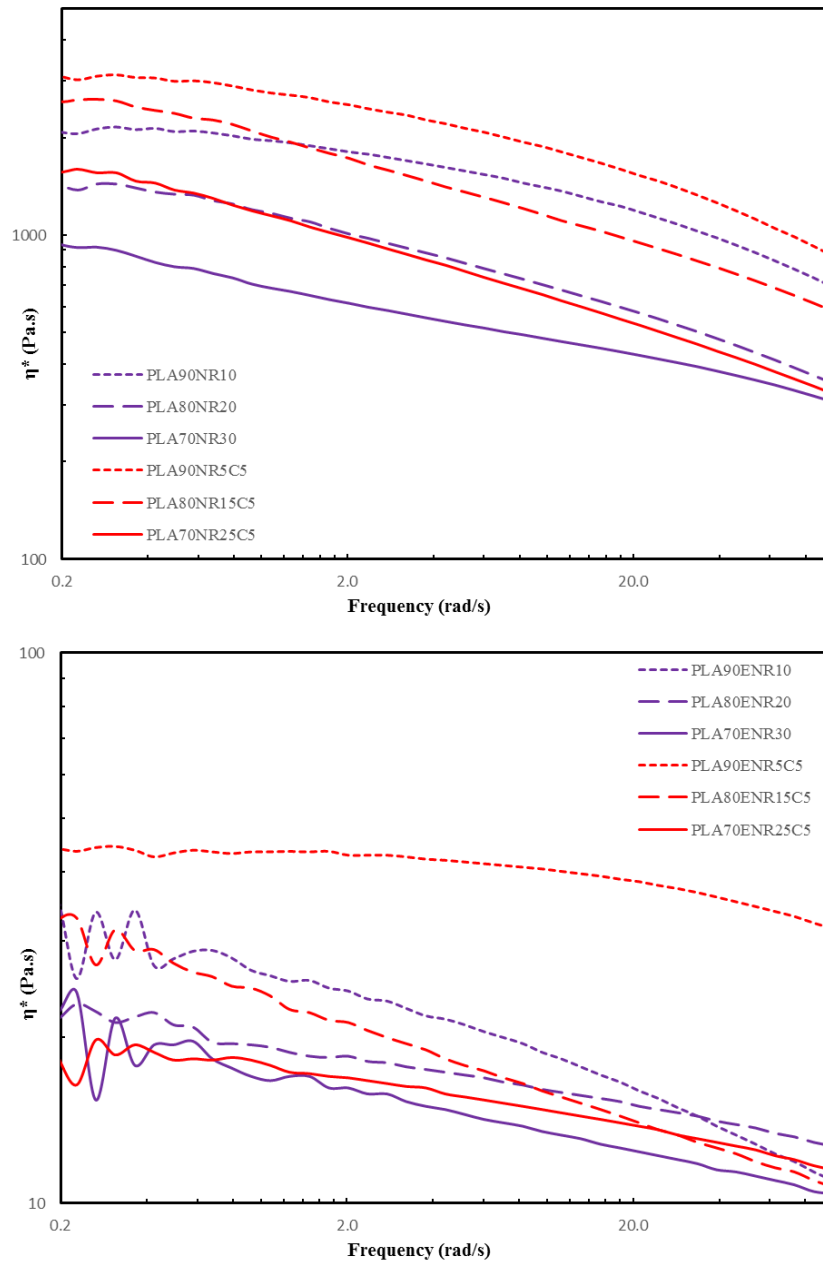
สมบัติเชิงการไหล (Rheological Properties) คือ สมบัติที่ใช้อธิบายการไหลของของเหลว โดยรวมไปถึง ความหนืด และสมบัติเชิงกลของของเหลว ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่อยู่ในรูปของไหล รวมไปถึงความหนืดของพอลิเมอร์ผสม โดยเทคนิค plate and plate rheometer analysis โหมดการทดสอบแบบ Oscillation ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ในช่วงความถี่ 0.1-100 เรเดียนต่อวินาที

ความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity ; η^*): ค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสม โดยเป็นค่าบ่งชี้คุณสมบัติความต้านทานการไหลในตัวของไหล ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปจากการกระทำของความเค้นเฉือนหรือความเค้นภายนอก

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

จากภาพที่ 4.36 ในกรณีของความหนืดเชิงซ้อนจะเห็นว่า พอลิเมอร์ผสมทั้ง PLA/NR มีค่าความหนืดเชิงซ้อนที่ลดลงเมื่อปริมาณของ NR เพิ่มขึ้น ทั้งในกรณีที่มีและไม่มี การเติม NR-g-GMA ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการลดลงของความหนืดเชิงซ้อนขณะหลอม (melt complex viscosity) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสของพอลิเมอร์ผสมสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของ free volume เนื่องจากความสามารถในการประพฤติตัวเป็น plasticization ของอนุภาค NR ในพอลิเมอร์ผสม[52, 53] ดังนั้นเมื่อปริมาณของ NR เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาตรอิสระ (free volume) ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้นด้วย จึงส่งผลให้ค่าความหนืดเชิงซ้อนลดลง

อย่างไรก็ตาม พบว่าที่ปริมาณของ NR ในพอลิเมอร์ผสมที่เท่ากัน พอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม NR-g-GMA จะมีค่าความหนืดเชิงซ้อนสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA ทั้งนี้เนื่องจากอันตรกิริยาทุติยภูมิระหว่าง PLA กับ NR จากการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ ทำให้วัฏภาคของ NR ที่แทรกตัวอยู่ระหว่างสายโซ่ PLA ที่ส่งผลต่อปริมาตรอิสระนั้นเกิดขึ้นได้น้อยลง ความสามารถในการประพฤติตัวเป็น plasticization ของอนุภาค NR ในพอลิเมอร์ผสมจึงลดลง[52] ดังนั้นค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม NR-g-GMA จึงมีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA



ภาพที่ 4.36 แสดงค่าความหนืดเชิงซ้อน (η^*) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR (ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส)

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

ค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสมีแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR คือ เมื่อปริมาณของ ENR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR เพิ่มสูงขึ้น ค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าลดลง

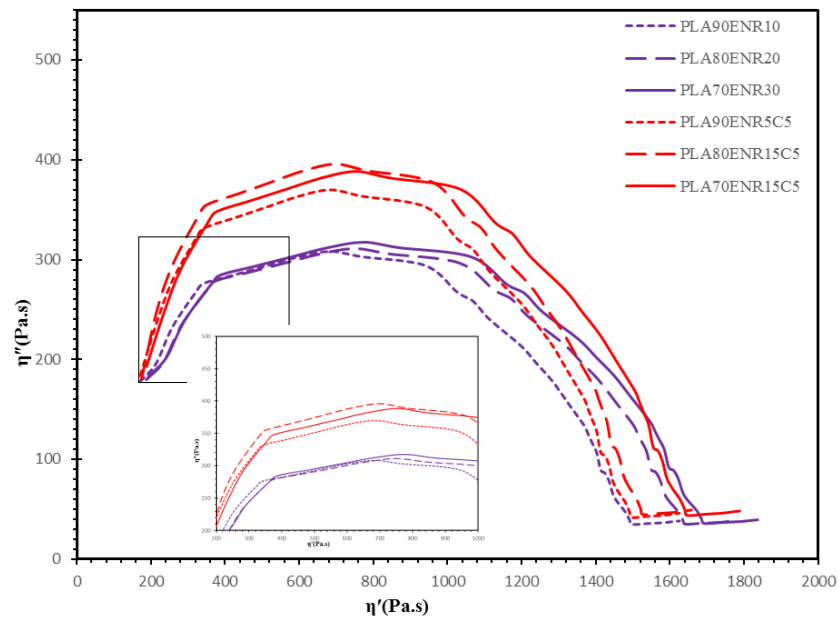
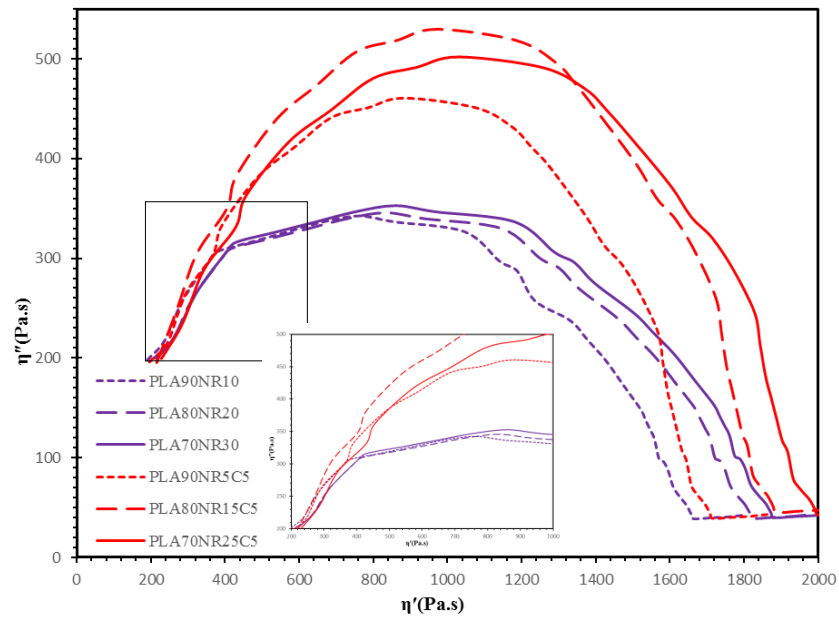
โดยพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA นั้นจะมีค่าความหนืดเชิงซ้อนน้อยกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม ENR-g-GMA เนื่องจากการเกิดปริมาตรอิสระในพอลิเมอร์ผสมจากวัฏภาคของ ENR [52, 53] เช่นเดียวกับกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

พิจารณาค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่า ในทุกอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะมีค่าความหนืดเชิงซ้อนสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR กล่าวคือพอลิเมอร์ผสม PLA/NR มีค่าความหนืดในช่วง 900 ถึง 2000 Pa.s ในขณะที่พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR มีค่าความหนืดในช่วง 20 ถึง 50 Pa.s เนื่องจาก ENR มีวงแหวนอ็อกไซค์ทำให้ค่าความหนืดเชิงซ้อนน้อยลง เพราะวงแหวนอ็อกไซค์มีความเป็นขั้ว ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ENR กับ PLA ซึ่ง PLA ในพอลิเมอร์ผสมนั้นเกิดการสลายตัวจากการหลอมผสม ดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.2.2 ทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มีขนาดสั้นลง จึงส่งผลต่อความต้านทานการไหลลดน้อยลง[54] จึงมีความหนืดน้อยกว่ากรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR นอกจากนี้จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ ในหัวข้อ 4.1.1.2 แสดงให้เห็นว่าสายโซ่โมเลกุลของ ENR มีความยาวของสายโซ่โมเลกุลน้อยกว่าสายโซ่โมเลกุลของ NR ที่สามารถส่งผลต่อค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ได้ ดังนั้น จึงทำให้ค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR มีค่าน้อย

Cole-Cole diagram: คือการพล็อตกราฟระหว่าง real viscosity (η') vs. imaginary viscosity (η'') ของพอลิเมอร์ผสม โดยจะสามารถแสดงเอกลักษณ์ของโครงสร้างที่ประกอบด้วยสองวัฏภาค (two phase structure) คือ แสดงการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งดูได้จากความชัน ณ จุดเริ่มต้น โดยถ้าความชันมีค่าเข้าใกล้ 2 จะสามารถบอกได้ว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้ที่ดี[48, 52] นอกจากนี้ Cole-Cole diagram ยังสามารถบ่งบอกพฤติกรรม หรือสมบัติ viscoelastic ของพอลิเมอร์ผสมได้อีกด้วย โดยสามารถบ่งบอกสมบัติแบบ elastic (จากแกน Y ซึ่งแสดง imaginary viscosity) หรือแบบ viscous (จากแกน X ซึ่งแสดง real viscosity) ของพอลิเมอร์ผสม ณ อุณหภูมิที่ทำการศึกษได้[55]

- พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

จากภาพที่ 4.37 แสดง Cole-Cole diagram ของพอลิเมอร์ผสม พบว่าความชันของกราฟในช่วงเริ่มต้น (ช่วง real viscosity ตั้งแต่ 200 ถึง 600 Pa.s) พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA มีความชันเพียง 0.25 แต่สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA มีความชันเท่ากับ 1.03 ซึ่งจะเห็นว่าความชันมีค่าใกล้เคียงกับ 2 จึงสามารถยืนยันได้ว่าการเติม NR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR นั้น สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมได้[48, 52]



ภาพที่ 4.37 แสดง Cole-Cole Diagram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR (190 องศาเซลเซียส)

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสมบัติ viscoelastic ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จาก Cole-Cole diagram ตลอดช่วงของความถี่ตั้งแต่ 0.1 ถึง 100 rad/s จะพบว่าในช่วงความถี่ต่ำ (ช่วง real viscosity ตั้งแต่ 200 ถึง 1000 Pa.s) สมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะโน้มเอียงเข้าสู่ความเป็น elastic (มีพฤติกรรมคล้ายคลึงกับของแข็ง) มากกว่า viscous เนื่องจากความถี่ในการทดสอบที่น้อย แต่เมื่อความถี่ในการเพิ่มสูงขึ้นสมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะโน้มเอียงเข้าสู่ความเป็น viscous (มี

พฤติกรรมคล้ายคลึงกับของเหลว) มากกว่า elastic ซึ่งสามารถสังเกตได้จาก imaginary viscosity มีค่าลดลง ในขณะที่ real viscosity เพิ่มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าเป็น elastic ของพอลิเมอร์ผสมลดน้อยลงเนื่องจากที่ความถี่สูงจะส่งผลให้สายโซ่เกิดการไหลไปตามแนวแรงเฉือนได้ง่ายขึ้น

อย่างไรก็ตามที่ช่วงความถี่ในการทดสอบต่ำจะพบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA จะโน้มเอียงเข้าสู่ความเป็น elastic มากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA โดย imaginary viscosity กรณีพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม NR-g-GMA มีค่ามากกว่ากรณีที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA เนื่องจากที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส PLA ในพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการไหลได้ง่าย จากการหลอมอย่างสมบูรณ์ ในขณะที่ NR จะมีความ elastic สูงกว่าดังนั้นเมื่อมีการเติม NR-g-GMA ลงไปในพอลิเมอร์ผสมจะส่งผลให้อันตรกิริยาทุติยภูมิระหว่าง PLA กับ NR แล้วเหนี่ยวนำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเป็น elastic สูงขึ้น โดยมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับ NR[55-57] ซึ่งจะสอดคล้องกับค่าความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR อีกด้วย

- พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR พบว่าความชันของกราฟในช่วงเริ่มต้น (ช่วง real viscosity ตั้งแต่ 200 ถึง 600 Pa.s) ในกรณีที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA มีค่าเท่ากับ 0.33 และกรณีที่มีการเติม ENR-g-GMA มีค่าเท่ากับ 0.82 แสดงให้เห็นว่าความชันมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเติม ENR-g-GMA ดังนั้นการเติม ENR-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ก็สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ใช้กับพอลิเมอร์ผสมได้เช่นเดียวกัน[48, 52]

พิจารณาสมบัติ viscoelastic ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR จะพบว่าในช่วงความหนืดต่ำ (ช่วง real viscosity ตั้งแต่ 200 ถึง 1000 Pa.s) สมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะโน้มเอียงเข้าสู่ความเป็น elastic มากกว่า viscous แต่เมื่อความหนืดเพิ่มสูงขึ้นสมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะโน้มเอียงเข้าสู่ความเป็น viscous มากกว่า elastic รวมทั้งยังพบว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA สมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะมีความเป็น elastic มากกว่ากรณีที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA ซึ่งสามารถสังเกตได้จากค่า imaginary viscosity ของพอลิเมอร์ผสมเช่นเดียวกันกับในกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR[55-57]

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาความสามารถในการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ เพื่อนำไปใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ และพอลิพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ด้วยกระบวนการหลอมผสมในระบบปิด เพื่อทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความเข้ากันได้เพิ่มขึ้น โดยความเข้ากันได้จะส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม

งานวิจัยในตอนแรก เป็นการศึกษาความสามารถในการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ พบว่า ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต ได้แก่ ปริมาณของมอนอเมอร์ คือ ไกลซีดิล เมธาไครเลต ปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยา คือ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตมีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์สูงสุดคือ 14.26% และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตมีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์สูงสุดคือ 12.14% ในสภาวะการสังเคราะห์ คือ ยาง 15 กรัม ละลายในโทลูอีน 500 มิลลิลิตร ปริมาณมอนอเมอร์ 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักของยาง ปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักของยาง ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 120 นาที

งานวิจัยตอนที่สองศึกษาผลของความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต และพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต เพื่อใช้ในการเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว โดยพิจารณาจากสัญญาณวิทยาจะเห็นว่า การเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตและยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต จะทำให้พอลิเมอร์ผสมเกิดการแยกวัฏภาคลดลง มีความเข้ากันระหว่างวัฏภาคมากขึ้น โดยความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจะส่งผลต่อ สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลทางไดนามิก สมบัติเชิงการไหล และการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสม กล่าวคือ เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมทั้งพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ และพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

จะลดลงจากการสลายตัวขณะทำการหลอมผสมพอลิเมอร์ ในขณะที่สมบัติเชิงกลในด้านของความสามารถในการดึงยืด และความสามารถในการรับแรงก่อนการแตกหักของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเหนียวมากยิ่งขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มียางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตและยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต นอกจากนี้ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมทั้งในกรณีที่มีและไม่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตและยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตมีค่ามากกว่าพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์อยู่มาก เนื่องจากการประพุดตัวเป็นสารช่วยก่อผลึกของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบสมบัติเชิงกลทางไดนามิก พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตและยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตกันได้จะทำให้ค่า storage modulus และ loss modulus ลดลง นอกจากนี้แล้วจะพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดในพอลิเมอร์ผสม จะมีการเลื่อนเข้าหากัน ซึ่งเป็นการยืนยันความสามารถในการเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมได้

จากสมบัติเชิงการไหล พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตและยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตกันได้จะทำให้ storage modulus และ loss modulus ของพอลิเมอร์ผสมขณะหลอมเหลวมีค่าลดลง รวมทั้งความหนืดของพอลิเมอร์ผสมลดลงอีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้น cole-cole diagram ยังสามารถบ่งบอกความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม ทำให้เห็นว่า พอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต และพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลต จะทำให้มีความเข้ากันได้ของทั้งสองวัสดุภาคในพอลิเมอร์ผสมที่ดียิ่งขึ้น

ดังนั้น ยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตและยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์กราฟต์ไกลซีดิล เมธาไครเลตสามารถนำมาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่มีประสิทธิภาพ สำหรับพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ และพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/NR ที่ถูกปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยการเติม NR-g-GMA พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการดึงยึดได้มากขึ้น จากสมบัติดังกล่าวจึงมีข้อเสนอแนะให้ทำการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์เบลนด์ เช่น การขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ชนิดฟิล์ม ซึ่งอาจสามารถนำไปใช้ผลิตได้ในเชิงอุตสาหกรรม นอกจากนี้ควรศึกษาด้านสมบัติการย่อยสลายด้วย



รายการอ้างอิง

1. Pongtanayut Kriangkrai Thongpin Chanchai, Santawitee Onuma, *The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends*. Energy Procedia, 2013. 34: p. 10.
2. Mariano Precella Donatella Chionna, *Reactive compatibilization of blends of PET and PP modified by GMA grafting*. Macromol. Symp., 2003. 198: p. 12.
3. Nakason Charoen, Kaesaman Azizon, and Supasanthitikul Puriya, *The grafting of maleic anhydride onto natural rubber*. Polymer Testing, 2004. 23(1): p. 35-41.
4. Wongthong Pinyo, Nakason Charoen, Pan Qinmin, Rempel Garry L., and Kiatkamjornwong Suda, *Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride*. European Polymer Journal, 2013. 49(12): p. 4035-4046.
5. Thiraphattaraphun Linda, Kiatkamjornwong Suda, Prasassarakich Pattarapan, and Damronglerd Somsak, *Natural rubber-g-methyl methacrylate/poly(methyl methacrylate) blends*. Applied Polymer science, 2001. 81: p. 12.
6. กรมวิทยาศาสตร์บริการ สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี and กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, *พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastics)*. 2008. 34.
7. เลิศวรสิริกุล อมรรัตน์, *พอลิแล็กติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์ จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้*. Vol. 7. 2011. 12.
8. NatureWorks. *Ingeo Biopolymer2003D Technical Data Sheet*. Available from: <http://www.natureworkslc.com/Product-and-Applications>.
9. NatureWorks. *Ingeo Biopolymer3052D Technical Data Sheet*. Available from: <http://www.natureworkslc.com/Product-and-Applications>.
10. NatureWorks, *Ingeo Biopolymer4043D Technical Data Sheet*.
11. NatureWorksLLC. *Materials Data*. 2014; Available from: <http://biopolymer.materialdatacenter.com/standard/main/ds/0>.

12. สกกุลศิริรัตน์ สุภา, การพัฒนาบรรจุภัณฑ์เครื่องสำอางที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจากพอลิแลคติกแอซิด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์เครื่องสำอาง มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, 2557.
13. แซ่ฮุย ดร.พงษ์ธร, ยาง:ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). 2548. 2: p. 5.
14. ตั้งชัยวัฒนา สมจิตต์, พอลิเมอร์ผสม (*Polymer Blend*). 2548. p. 4.
15. Sarasua Jose-Ramon, Prud'homme Robert E., Wisniewski Muriel, Le Borgne Alain, and Spassky Nicolas, *Crystallization and Melting Behavior of Polylactides*. *Macromolecules*, 1998. 31: p. 11.
16. Punmanee Juntuek Chaiwat Ruksakulpiwat, Pranee Chumsamrong, Yupaporn Ruksakulpiwat, *Effect of Glycidyl Methacrylate-Grafted Natural Rubber on Physical Properties of Polylactic Acid and Natural Rubber Blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 125: p. 10.
17. de Oliveira Pedro Carlos, de Oliveira Adriano Marim, Garcia Adriana, de Souza Barboza Jayne Carlos, de Carvalho Zavaglia Cecilia Amélia, and dos Santos Amilton Martins, *Modification of natural rubber: A study by ¹H NMR to assess the degree of graftization of polyDMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator*. *European Polymer Journal*, 2005. 41(8): p. 1883-1892.
18. Punmanee Juntuek Chaiwat Ruksakulpiwat, Pranee Chumsamrong, Yupaporn Ruksakulpiwat, *Glycidyl Methacrylate Grafted Natural Rubber: Synthesis, Characterization, and Mechanical Property*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. 122: p. 8.
19. Burfield David R., Lim Kooi-Ling, Law Kia-Sang, and Ng Soon, *Analysis of epoxidized natural rubber. A comparative study of d.s.c., n.m.r., elemental analysis and direct titration methods*. *Polymer*, 1984. 25(7): p. 995-998.
20. Saito Takayuki, Klinklai Warunee, and Kawahara Seiichi, *Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy*. *Polymer*, 2007. 48(3): p. 750-757.
21. Res IR Gelling - J. Nat. Rubb. *Epoxidised natural rubber*. 1991 [cited 2015 September 16]; Available from:

<http://www.rubberconsultants.com/newsletters/articles5/Epoxidised%20NR%20-%20Gelling.pdf>.

22. Wang Ran, Mei Hua, Ren Wentan, and Zhang Yong, *Grafting modification of epoxidized natural rubber with poly(ethylene glycol) monomethylether carboxylic acid and ionic conductivity of graft polymer composite electrolytes*. RSC Advances, 2016. 6(108): p. 107021-107028.
23. Arayapraneewanvimon and Rempel Garry L., *Effects of Polarity on the Filler-Rubber Interaction and Properties of Silica Filled Grafted Natural Rubber Composites*. Journal of Polymers, 2013. 2013: p. 9.
24. Nikolic Vladimir, Velickovic Sava, and Popovic Aleksandar, *Amine activators influence on grafting reaction between methacrylic acid and starch*. Carbohydrate Polymers, 2012. 88(4): p. 1407-1413.
25. Men Yongjun, Du Xiyan, Shen Jianan, Wang Leli, and Liu Zhengping, *Preparation of corn starch-g-polystyrene copolymer in ionic liquid: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate*. Carbohydrate Polymers, 2015. 121: p. 348-354.
26. Bitinis N., Verdejo R., Cassagnau P., and Lopez-Manchado M. A., *Structure and properties of polylactide/natural rubber blends*. Materials Chemistry and Physics, 2011. 129(3): p. 823-831.
27. Sarazin Pierre and Favis Basil D., *Influence of temperature-induced coalescence effects on co-continuous morphology in poly(ϵ -caprolactone)/polystyrene blends*. Polymer, 2005. 46(16): p. 5966-5978.
28. Ranumas Thipmanee, Rathanawan Magaraphan, and Nampitch Tarinee, *Mechanical properties and morphology of poly(lactic acid) (PLA)/epoxidized natural rubber (ENR)/organoclay nanocomposites* Thai National AGRIS Centre, 2009. 47: p. 10.
29. Ismail Hanafi, Nizam J. M., and Abdul Khalil H. P. S., *The effect of a compatibilizer on the mechanical properties and mass swell of white rice husk ash filled natural rubber/linear low density polyethylene blends*. Polymer Testing, 2001. 20(2): p. 125-133.

30. กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กรมวิทยาศาสตร์บริการ, พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (*Biodegradable Plastic*). 2553.
31. Sungsanit Kullawadee. *Rheological and mechanical behaviour of poly(lactic acid)/polyethylene glycol blends*. [cited 2015 September 16]; Available from: <https://researchbank.rmit.edu.au/eserv/rmit:12310/Sungsanit.pdf>.
32. Xichen Zhang, David A. MacDonald, Mattheus F. A. Goosen, and McAuley Kim B., *Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: The effect of hydroxy and carboxylic acid substances*. *Polymer Chemistry*, 1994. 32(15): p. 6.
33. Liu Xingxun, Khor Sarah, Petinakis Eustathios, Yu Long, Simon George, Dean Katherine, and Bateman Stuart, *Effects of hydrophilic fillers on the thermal degradation of poly(lactic acid)*. *Thermochimica Acta*, 2010. 509(1-2): p. 147-151.
34. Gerard Thibaut and Budtova Tatiana, *Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends*. *European Polymer Journal*, 2012. 48(6): p. 1110-1117.
35. Ahmed J., Zhang J. X., Song Z., and Varshney S. K., *Thermal properties of polylactides*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. 95(3): p. 957-964.
36. Suksut B. and Deeprasertkul C., *Effect of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011. 19(1): p. 288-296.
37. Tsuji Hideto, Takai Hiroki, and Saha Swapan Kumar, *Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(l-lactic acid): Effects of stereocomplex as nucleating agent*. *Polymer*, 2006. 47(11): p. 3826-3837.
38. Saeidlou Sajjad, Huneault Michel A., Li Hongbo, and Park Chul B., *Poly(lactic acid) crystallization*. *Progress in Polymer Science*, 2012. 37(12): p. 1657-1677.
39. Tianyi Ke and Sun Xiuzhi, *Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 89(5): p. 8.

40. Paul D. R., *Chapter 12 - Interfacial Agents ("Compatibilizers") for Polymer Blends*, in *Polymer Blends*. 1978, Academic Press. p. 35-62.
41. Joo Young Nam Suprakas Sinha Ray , and Masami Okamoto, *Crystallization Behavior and Morphology of Biodegradable Polylactide/Layered Silicate Nanocomposite*. *Macromolecules*, 2003. 36: p. 6.
42. Ward I. M. *Stress Strain Behavior of Polymers*. 1999 [cited March, 2016 16]; Available from: <http://www.eng.uc.edu/~beaucaag/Classes/Characterization/StressStrain.pdf>.
43. Hobbs S. Y., Dekkers M. E. J., and Watkins V. H., *Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies*. *Polymer*, 1988. 29(9): p. 1598-1602.
44. Sarazin Pierre, Li Gang, Orts William J., and Favis Basil D., *Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch*. *Polymer*, 2008. 49(2): p. 599-609.
45. Takayama Tetsuo, Todo Mitsugu, Tsuji Hideto, and Arakawa Kazuo, *Effect of LTI content on impact fracture property of PLA/PCL/LTI polymer blends*. *Journal of Materials Science*, 2006. 41(19): p. 6501-6504.
46. Takayama Tetsuo and Todo Mitsugu, *Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition*. *Journal of Materials Science*, 2006. 41(15): p. 4989-4992.
47. Ruedee Jaratrotkamjorn Chuanpit Khaokong, Varaporn Tanrattanakul, *Toughness Enhancement of Poly(lactic acid) by Melt Blending with Natural Rubber*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. 124: p. 10.
48. Newman Seymour, *Chapter 13 - Rubber Modification of Plastics*, in *Polymer Blends*. 1978, Academic Press. p. 63-89.
49. Oommen Zachariah, Groeninckx G., and Thomas Sabu, *Dynamic mechanical and thermal properties of physically compatibilized natural rubber/poly(methyl methacrylate) blends by the addition of natural rubber-graft-poly(methyl methacrylate)*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000. 38(4): p. 525-536.
50. Kader M. A., Kim W. D., Kaang S., and Nah C., *Morphology and dynamic mechanical properties of natural rubber/nitrile rubber blends containing*

- trans*-polyoctylene rubber as a compatibilizer. *Polymer International*, 2005. 54(1): p. 120-129.
51. Varughese K. T., Nando G. B., De P. P., and De S. K., *Miscible blends from rigid poly(vinyl chloride) and epoxidized natural rubber*. *Journal of Materials Science*, 1988. 23(11): p. 3894-3902.
52. Zhang Chunmei, Huang Yun, Luo Chunhui, Jiang Long, and Dan Yi, *Enhanced ductility of polylactide materials: Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber*. *Journal of Polymer Research*, 2013. 20(4): p. 1-9.
53. Zhang Chunmei, Wang Weiwei, Huang Yun, Pan Yonghao, Jiang Long, Dan Yi, Luo Yongyue, and Peng Zheng, *Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber*. *Materials & Design*, 2013. 45: p. 198-205.
54. เจริญ นาคะสรรค์, อาชีวิน แกสमान, and วิสุทธิ์ แก้วสกุล. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเบลนด์กับโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนกับไวนิลอะซิเตท. 2551 [cited March, 2016 16]; Available from: <http://kb.psu.ac.th/psukb/handle/2010/7309>.
55. Winter Horst Henning and Mours Marian, *Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions*, in *Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology*. 1997, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 165-234.
56. Harrell E. R. and Nakajima N., *Modified Cole-Cole plot based on viscoelastic properties for characterizing molecular architecture of elastomers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984. 29(3): p. 995-1010.
57. Friedrich Chr and Braun H., *Generalized Cole-Cole behavior and its rheological relevance*. *Rheologica Acta*, 1992. 31(4): p. 309-322.



ภาคผนวก



ก-1 ผลการกราฟ GMA ลงบนโมเลกุลของยาง

ตารางผนวก ก. 1 ผลของปริมาณ GMA ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA

%GMAที่ใช้ในการสังเคราะห์	ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (ml)	
	NR-g-GMA	ENR-g-GMA
5%	2.75	2.20
10%	6.80	6.10
15%	9.10	7.25
20%	10.25	8.75
25%	9.05	8.50
30%	-	-

ตารางผนวก ก. 2 ผลของปริมาณ BPO ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA

%BPOที่ใช้ในการสังเคราะห์	ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (ml)	
	NR-g-GMA	ENR-g-GMA
2%	5.45	4.05
4%	7.65	8.65
6%	10.25	8.75
8%	9.95	-
10%	-	-

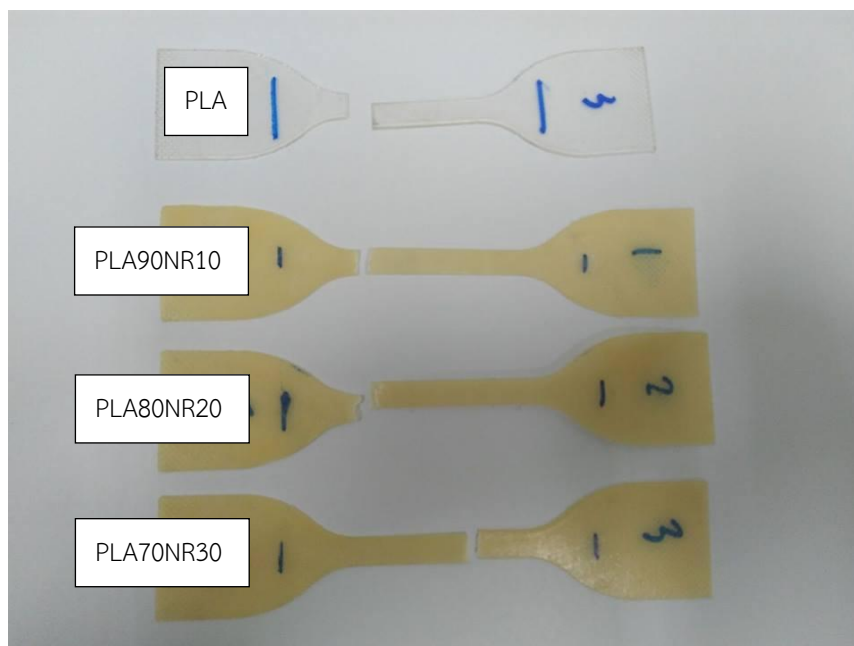
ตารางผนวก ก. 3 ผลของอุณหภูมิใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA

อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (°C)	ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (ml)	
	NR-g-GMA	ENR-g-GMA
60	5.45	4.05
70	8.15	8.55
80	10.25	8.75
90	-	-

ตารางผนวก ก. 4 ผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA

เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ (min)	ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (ml)	
	NR-g-GMA	ENR-g-GMA
30	4.60	4.20
60	7.95	7.80
90	9.00	8.35
120	10.54	8.75
150	6.65	7.25
180	-	-

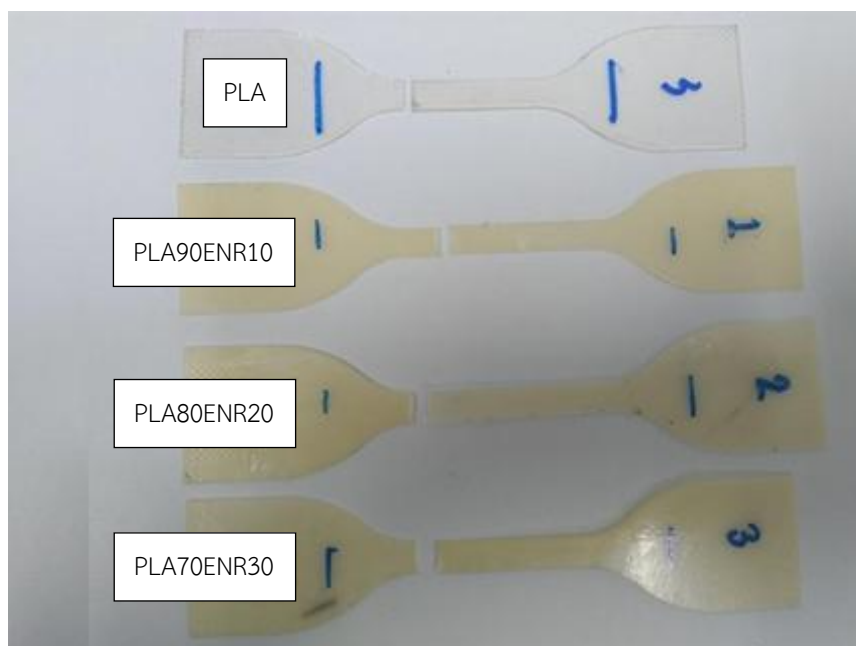
ก-2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล



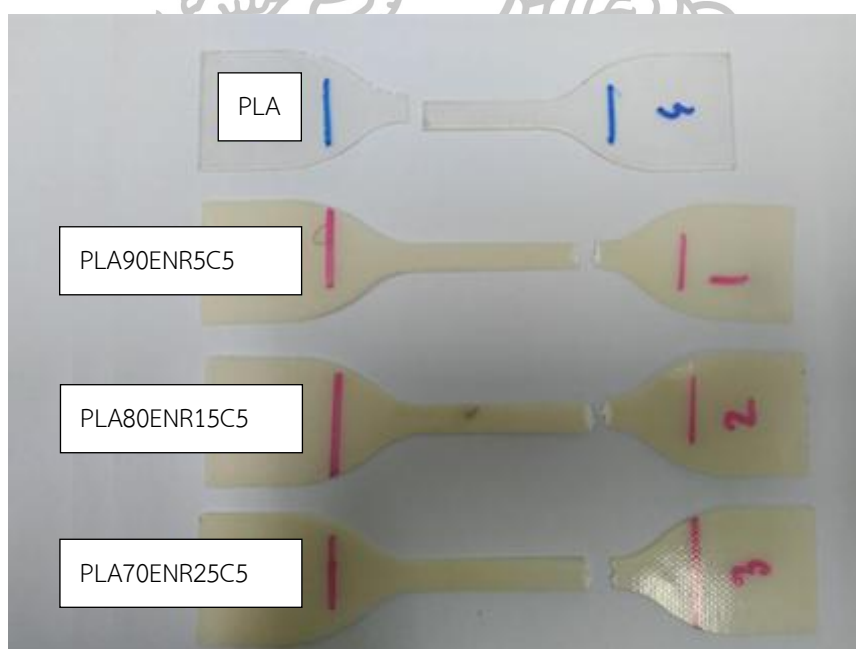
ภาพผนวก ก. 1 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีการเติม NR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด



ภาพผนวก ก. 2 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีการเติม NR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด



ภาพผนวก ก. 3 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ไม่มีการเติม ENR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด

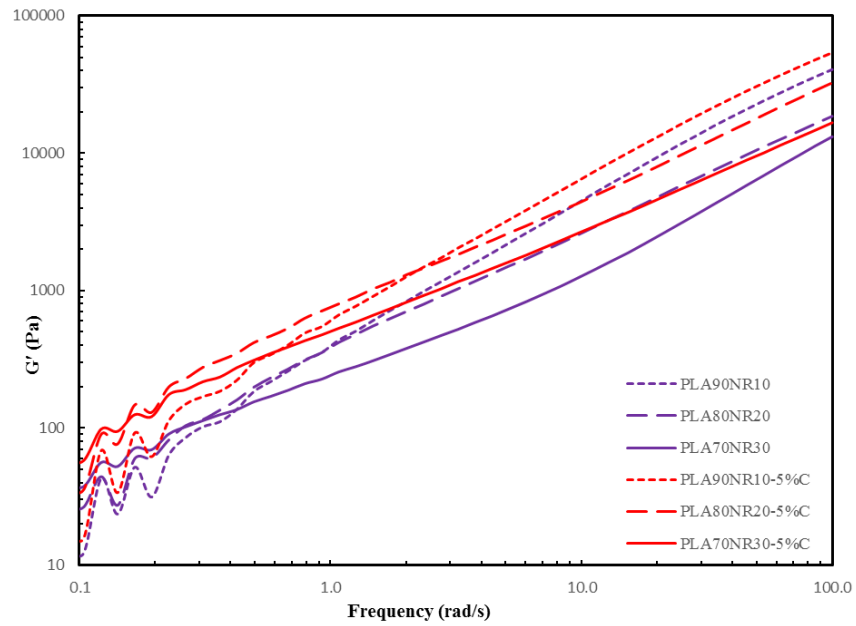


ภาพผนวก ก. 4 แสดงลักษณะทางการภาพของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่มีการเติม ENR-g-GMA หลังการทดสอบการดึงยืด

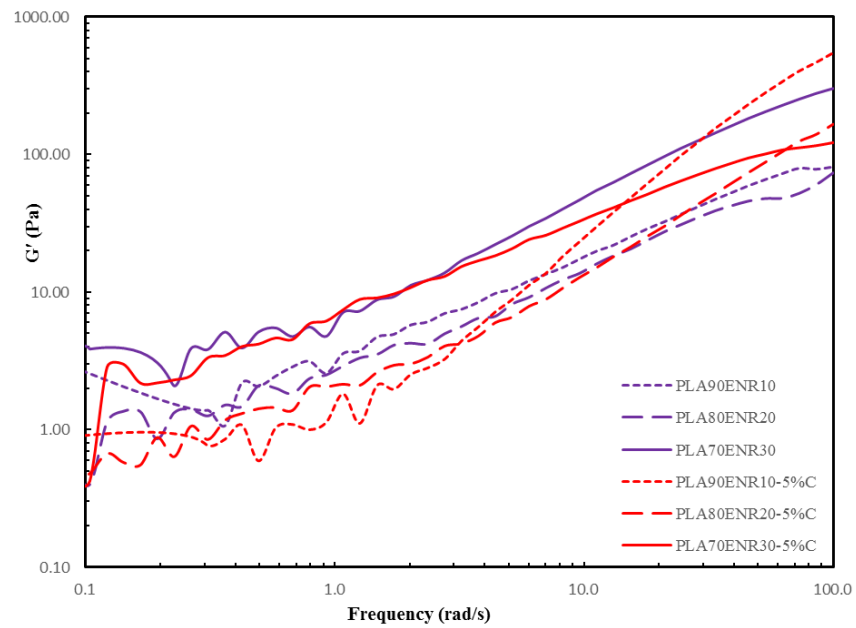
ตารางผนวก ก. 5 แสดงน้ำหนักและพลังงานที่ทำให้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เกิดการแตกขาด จากการทดสอบด้วยเทคนิค *Drop Weight Impact Testing*

formulations	mass(g)	Energy for break (J)
PLA	85±5.00	0.5498±0.15
PLA90NR10	115±15.00	0.7438±0.35
PLA80NR20	100±10.00	0.6468±0.25
PLA70NR30	90±10.00	0.5821±0.20
PLA90NR5C5	205±5.00	1.3259±0.35
PLA80NR15C5	280±5.00	1.8110±0.35
PLA70NR25C5	180±10.00	1.1642±0.15
PLA90ENR10	120±10.00	0.7762±0.15
PLA80ENR20	85±10.00	0.5498±0.10
PLA70ENR30	65±5.00	0.4204±0.05
PLA90ENR5C5	95±5.00	0.6145±0.10
PLA80ENR15C5	125±5.00	0.8085±0.10
PLA70ENR25C5	140±5.00	0.9055±0.10

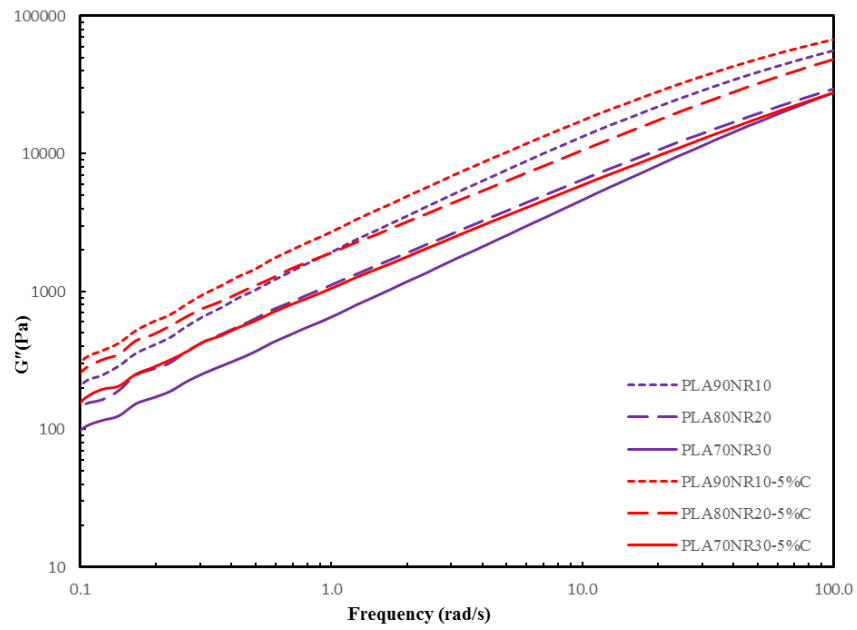




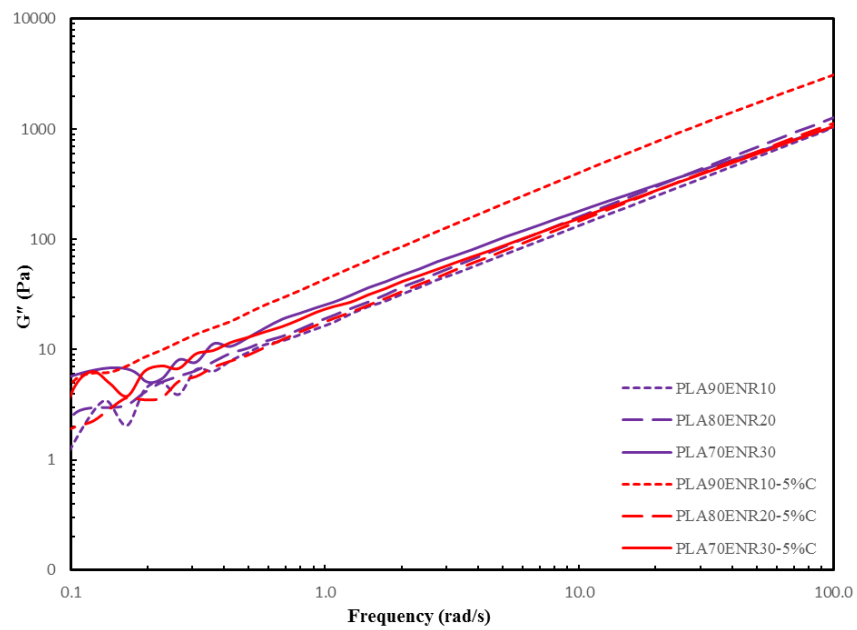
ภาพผนวก ก. 5 แสดงค่า Melt Storage Modulus (G') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



ภาพผนวก ก. 6 แสดงค่า Melt Storage Modulus (G') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR



ภาพผนวก ก. 7 แสดงค่า Melt Loss Modulus (G'') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



ภาพผนวก ก. 8 แสดงค่า Melt Loss Modulus (G'') ของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR



ภาคผนวก ข

การคำนวณ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ข-1 การคำนวณเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลยาง

$$GMA(\%) = \frac{(V_1 - V_0)N}{W} \times 142 \times 100$$

เมื่อ GMA(%) คือเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA ลงบนโมเลกุลยาง, V_0 คือ ปริมาณของ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ Blank Test(l), V_1 คือ ปริมาณของ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบตัวอย่าง(l), N คือ ความเข้มข้นของ NaOH (mol/L), W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ(g) และ 142 คือ มวลโมเลกุลของ GMA (g/mol)

ตัวอย่างการคำนวณ

ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ NR-g-GMA = 10.25×10^{-3} ลิตร

ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการทดสอบ Blank Test = 0.2×10^{-3} ลิตร

ความเข้มข้นของ NaOH = 0.1 mol/L

น้ำหนักของ NR-g-GMA = 1.0 g

$$\text{เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ GMA (\%)} = \frac{(10.25 - 0.2) \times 10^{-3} \times 0.1}{1.0} \times 142 \times 100 = 14.2568\%$$

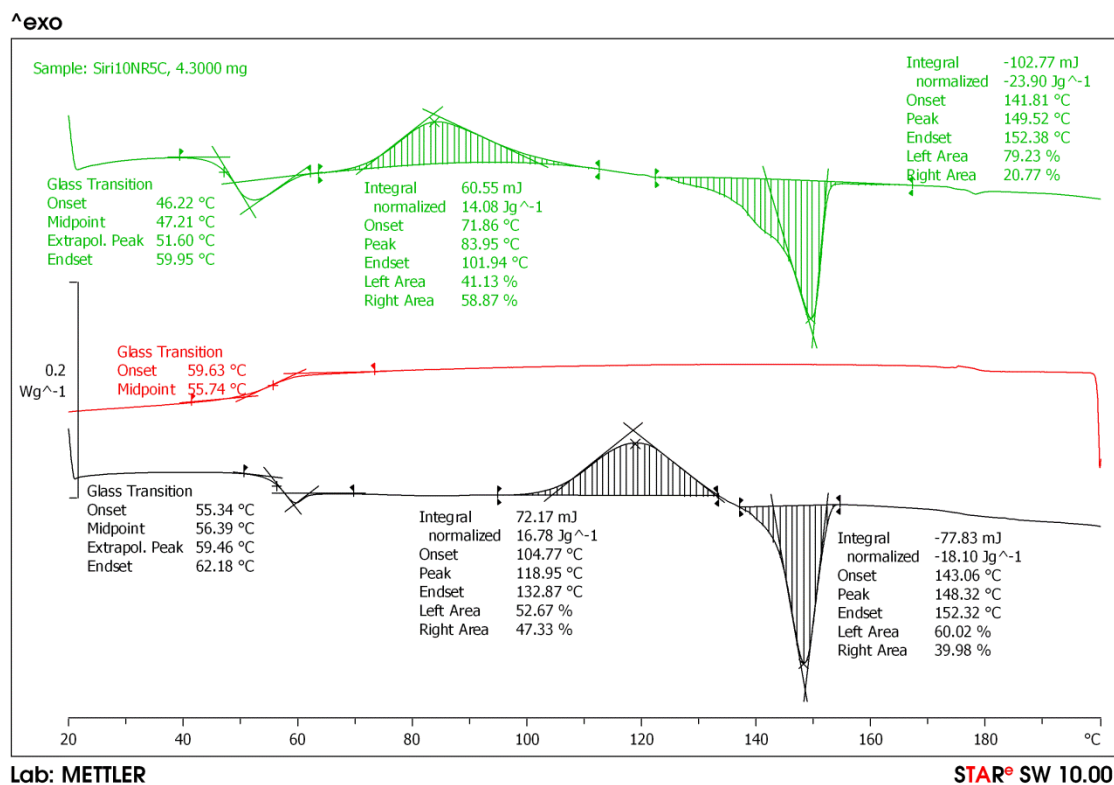
ข-2 การคำนวณหาปริมาณความเป็นผลึกจากเทคนิค DSC

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100 \times \frac{1}{\text{fraction}}$$

เมื่อ X_c คือปริมาณความเป็นผลึก, ΔH_m คือปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกต่อหนึ่งหน่วย(J/g), ΔH_{cc} คือปริมาณความร้อนที่ทำให้เกิดการตกผลึก(J/g), และ ΔH_m^0 คือปริมาณความร้อนซึ่งใช้ในการหลอมเหลวผลึกของพอลิเมอร์ที่มีผลึก 100 เปอร์เซ็นต์ (J/g) ซึ่ง PLA มีค่าเท่ากับ 93 J/g และค่า fraction คือสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่สนใจในพอลิเมอร์ผสม

ตัวอย่างการคำนวณ

หาปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/NR ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม NR-g-GMA จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง



- ปริมาณความเป็นผลึกของ PLA ($\Delta H_m = 18.10 \text{ J/g}$, $\Delta H_c = 16.18 \text{ J/g}$, $\Delta H_m^0 = 93 \text{ J/g}$)

$$\% X_c = \frac{18.10 - 16.78}{93} \times 100 \times \frac{1}{0.9} = 21.4862\%$$

ข-3 พลังงานที่ทำให้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เกิดการแตกขาด จากการทดสอบด้วยเทคนิค Drop Weight Impact Testing

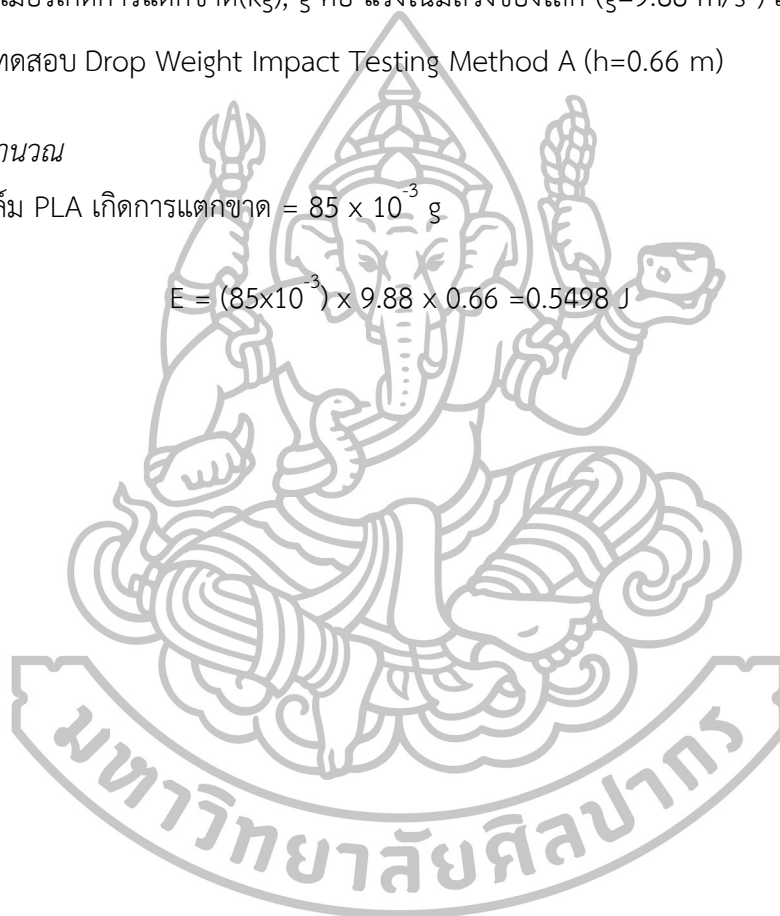
$$E=mgh$$

เมื่อ E คือ พลังงานที่ทำให้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เกิดการแตกขาด(J), m คือ มวลที่ทำให้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เกิดการแตกขาด(kg), g คือ แรงโน้มถ่วงของโลก ($g=9.88 \text{ m/s}^2$) และ h คือ ความสูงที่ใช้ในการทดสอบ Drop Weight Impact Testing Method A ($h=0.66 \text{ m}$)

ตัวอย่างการคำนวณ

มวลที่ทำให้ฟิล์ม PLA เกิดการแตกขาด = $85 \times 10^{-3} \text{ g}$

$$E = (85 \times 10^{-3}) \times 9.88 \times 0.66 = 0.5498 \text{ J}$$





ภาคผนวก ค
การเผยแพร่งานวิจัย

มหาวิทยาลัยศิลปากร



PACCON

PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE

2016



PROCEEDINGS

'THAILAND: One Hundred Years of
Advancement in Chemistry' **100**
Years

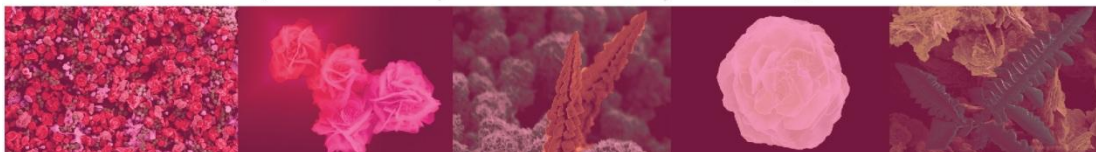
9-11 February 2016



BITEC



Bangkok, Thailand



Comparison of glycidyl methacrylate grafting on NR and ENR prepared by solution system

Sirinapha Chalom, Chanchai Tongpin*

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakornpathom 73000, Thailand

*e-mail: thongpin_c@su.ac.th

Abstract:

This study is aimed to investigate the grafting reaction of Glycidyl methacrylate (GMA) onto NR and ENR molecule using benzoyl peroxide as initiator. The free-radical grafting reactions were carried out in toluene. The effects of GMA content, initiator concentration and reaction condition such as reaction temperature and reaction time on degree of grafting were investigated. The grafting was evaluated using FTIR and NMR to confirm the reaction. Degree of GMA grafting was investigated using titration method. The results showed that GMA grafted on rubber molecules was increased with the content of GMA addition up to 25%w/w. After this addition content, GMA concentration did not seem to affect the degree of grafting. However, the initiator concentration should not be exceed 8%w/w. The reaction temperature should not also be over 80 °C otherwise the gelling of rubbers would occur. The reaction time should not also be over 2 hours. If the longer reaction time than 2 hours, rubbers would gel and could not be used in further steps. From this part of the work we can control the grafting of GMA onto rubbers and the degree of grafting was found to be about 10 %.

1. Introduction

Graft co-polymers products have been used extensively in the area of polymer reactive blending, as the main blend components, blend compatibilizers or composite matrices.^{1,2} Thus far, one of the most effective reactive compatibilizers for polyesters has epoxidized functionality generally obtained by incorporation of glycidyl methacrylate (GMA). The GMA has been used in reactive monomer, such as acrylic acid, maleic anhydride and etc., due to the higher reactivity of epoxy group toward carboxyl, hydroxyl or amino groups, in the absence of water formation during the reaction and less environmental risk.^{3,4}

In this research, natural rubber (NR) and epoxidized natural rubber (ENR) was used as a polymer backbone for the grafting reaction with GMA in toluene solution. Effect of the monomer and initiator concentration as well as the

reaction temperature and reaction time were studied.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Natural rubber (STR 5L), Epoxide Natural rubber (25% epoxide) manufactured by Thavorn Rubber Industry Co., Ltd., Thailand. Glycidyl methacrylate (GMA) was used to prepare graft co-polymers manufactured by Sigma-Aldrich Co. LLC. Benzoyl peroxide (BPO) was used as a free radical initiator. The toluene was used as a solvent. The sodium hydroxide was used to determine the grafted GMA content by acid-base titration method. The phenolphthalein used as a titration indicator.

2.2 Synthesis of NR-g-GMA and ENR-GMA

Purification of the rubber was carried out as follow: Rubber was masticated using a two roll mill at a temperature of 60 °C for 20 min before

being cut into small pieces. 100 g of the cut rubber was dissolved in 1000 cm³ toluene. The solution was left for 16 h. Then rubber was precipitated in acetone. After that, the precipitated rubber was transferred to vacuum oven and left to be dried at 40 °C for 24h. Then, transferred to oven and left at 40 °C for 24 h.

The grafted rubber was synthesized in toluene solution system. 10 g of rubber was dissolved in 500 ml toluene at 60 °C in a three-neck round bottom flask under a nitrogen atmosphere. Then, various GMA and BPO were added. After feeding, the reaction system was stirred and kept at the specified temperature for another hour to complete the reaction. After that, the grafted rubber was precipitated and washed with acetone. GMA grafted rubber was then dried in vacuum oven at 40 °C for 24 h.

2.3 Characterization

FTIR spectra were recorded on a Bruker vertex 70 spectrometer, 32 scans using the samples which were prepared by a KBr disk.

¹H NMR spectra were recorded using the samples which were swollen with deuterium chloroform.

The quantity of GMA grafted onto rubber molecules was determined by a back titration method and was calculated using the following equation:

$$GMA(\text{wt}\%) = \frac{(V_1 - V_0)N}{W} \times 142 \times 100\%$$

where V₀ and V₁ (l) are the volumes of the NaOH used in the blank and sample test, respectively. N is the concentration of NaOH (mol/l), and W is the weight (g) of the graft copolymer. The molecular weight of GMA is 142 g/mol.

3. Results & Discussion

3.1 Optimization of grafting conditions

In order to obtain GMA-grafted-rubber with highest percentage of grafting the influence of monomer and initiator concentration as well as the reaction

temperature and reaction time were investigated.

3.1.1 Effect of monomer concentration

The influence of monomer GMA concentration on degree of grafting was investigated. The results are shown in Figure 1. This reaction was fixed amount of both rubbers was 20.00 g/500 cm³ of toluene, temperature was 80 °C, concentration of BPO initiator was 5%w/w and reaction time was 120 min.

The GMA monomer amount causes increasing the degree of grafting. Anywise, GMA monomer amount be over 20%w/w degree of grafting decreases. Therefore, this anomaly was that polymerization of poly(glycidyl methacrylate) was very fast and poly(glycidyl methacrylate) could not be grafted on rubber molecule in higher concentration. A large part of poly(glycidyl methacrylate) stayed the form of homopolymer, which could not be grafted on rubber molecule,³ however at 15%w/w of GMA monomer, the decreased in degree of grafting of ENR-g-GMA may be due to less radical generating of ENR caused by oxirane ring in ENR. Thus ENR is less chance to be grafted with GMA than NR.^{1,4}

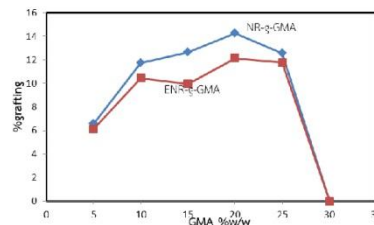


Figure 1. Influence of monomer concentration (GMA).

In the reaction system when adding GMA monomer 25%w/w was rapid increase of viscosity, so the stirring was blocked and synthesis stopped that occur the gelling of rubbers by cross-link

reaction, at degree of grafting was zero, reported elsewhere.⁸

3.1.2 Effect of initiator concentration

The influence of initiator concentration (BPO) on degree of grafting was investigated. Results are shown in Fig. 2. This reaction was fixed amount of both rubbers was 20.00 g/500 cm³ of toluene, temperature was 80 °C, concentration of GMA was 20%w/w and reaction time was 120 min.

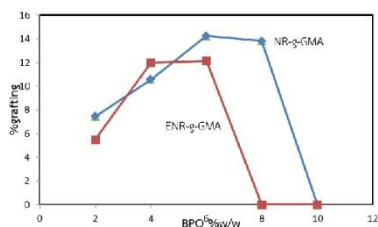


Figure 2. Influence of initiator concentration (BPO).

From Figure 2 it is obvious that degree of grafting increases (from 7.45 to 10.57% of NR-g-GMA and from 5.48 to 11.98% of ENR-g-GMA) when BPO increasing from 2 to 4%w/w. The maximum value for degree of GMA grafting was when BPO 6%w/w, however further BPO amount increase, degree of grafting decreases. This phenomenon may be due to the efficiency of BPO to participate in the termination reaction of the growing grafted chain as well as homopolymerization of GMA.^{1,5,7} However, the gelling of rubbers would occur when adding BPO 10%w/w for NR-g-GMA and adding BPO 8%w/w for ENR-g-GMA, respectively.

3.1.3 Effect of reaction temperature

The influence of reaction temperature on degree of grafting was investigated. Results are shown in Figure 3. This reaction was fixed amount of both rubbers was 20.00 g/500 cm³ of toluene, concentration of GMA was 20%w/w,

concentration of BPO initiator was 5%w/w and reaction time was 120 min.

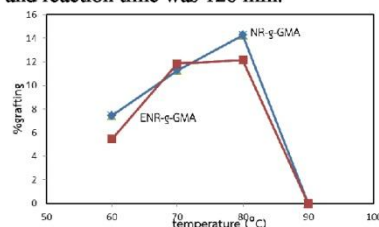


Figure 3. Influence of reaction temperature.

The increase of reaction temperature also causes increasing the degree of grafting, however at 90 °C the gelling of rubbers would occur by cross-link reaction reported elsewhere.^{1,6,8} At degree of grafting is zero due to instantly increases of cross-link reaction immediately after the addition of initiator. At lower temperatures, generally 60 °C, BPO did not decompose at a short induction time, thus not enough free radicals were generated to react with the rubber molecule.¹ Whereas at elevated temperature BPO radicals could react with the rubber molecule to generate increasing amounts of macroradicals to initiate the graft copolymerization of GMA.⁴

3.1.4 Effect of reaction time

The influence of reaction time on degree of grafting was investigated. Results are shown in Figure 4. This reaction was fixed amount of both rubbers was 20.00 g/500 cm³ of toluene, concentration of GMA was 20%w/w, concentration of BPO initiator was 5%w/w and temperature was 80 °C

Based on results shown in Figure 4 it is clear that degree of grafting is highest at 120 min. With the short reaction time (20 min), GMA could not polymerize completely and amount of grafted GMA was smaller than maximum. With increasing of reaction time GMA polymerized in larger amount and

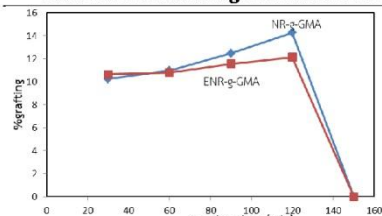


Figure 4. Influence of reaction time.

percentage of grafting was maximum (the reaction times was 120 min). With further reaction time increase, degree of grafting decreases because the monomer and initiator concentration decrease as well as reduction in the number of sites available for grafting.^{1,8} Also, the gelling of rubbers would occur by cross-link reaction. At degree of grafting was zero.⁸

3.2 Characterization of NR-g-GMA and ENR-GMA

3.1.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

NR-g-GMA and ENR-GMA copolymers were characterized by FTIR spectroscopy. Fig. 5 shows FTIR spectra of GMA, NR, ENR, NR-g-GMA and ENR-g-GMA with degree of grafting 14.26% and 12.14%, respectively.

FTIR spectra in Figure 5 show characteristic peaks of GMA are 2925 cm^{-1} , originates from stretching C-H vibrations from CH_2 group; peak on 1730 cm^{-1} originates from C=O vibrations of carboxyl group form α, β -unsaturated esters; peak on 1265 cm^{-1} originates from C-C-O and C-O vibrations.^{1,8} On the other hand, NR and ENR without show peak at 1730 and 1265 cm^{-1} but the important characteristic peak for NR and ENR appear at 1664 and 836 cm^{-1} , which are assigned to the C=C stretching and =C-H deformation, respectively

After grafting co-polymerization, the peaks from GMA (1730 and 1265 cm^{-1}) appeared in the spectra of NR-g-GMA and ENR-g-GMA from C=O and C-C-O vibrations of carboxyl group of GMA. The

level of the grafted GMA was also estimated using the absorbance ratio of IR peaks at 1730 and 1265 cm^{-1} . That indicates the formation of graft copolymer, which demonstrated that GMA was successfully grafted onto NR and ENR.^{1,8}

However, ^1H NMR spectra from Figure. 6 the characteristic signals of cis-1,4-isoprene units appear at 1.67, 2.03, and 5.12 ppm, which could be attributed to the methyl, methylene, and unsaturated methine protons, respectively. On the other hand, the spectrum of the NR-g-GMA and ENR-g-GMA shows additional peaks at 2.49 and 4.09 ppm, which could be assigned to the protons (α -CH) and methylene protons (α -OC(=O)-C) of the grafted GMA. These observations are similar to the grafting of the MA onto the NR and ENR based polymers. That was also confirmed the bonding between GMA and NR, ENR, respectively.

4. Conclusion

The graft co-polymerization of glycidyl methacrylate onto natural rubber and epoxidized natural rubber was successfully in a solution system. The FTIR and ^1H NMR analysis firm evidence that the GMA was grafted onto rubber molecule. This varies the monomer concentration, initiator concentration, reaction temperature, and reaction time. The increase of monomer and initiator concentration as well as the reaction temperature and reaction time causes increasing the degree of grafted GMA. But should not also be over content of GMA addition up to 25%w/w., not addition up to 8%w/w. of initiator, reaction time and temperature should not be over 2 hours and 80 °C. Otherwise the gelling of rubbers would occur. The maximum value for degree of GMA grafting was 14.26% of NR-g-GMA and 12.14% of ENR-g-GMA.

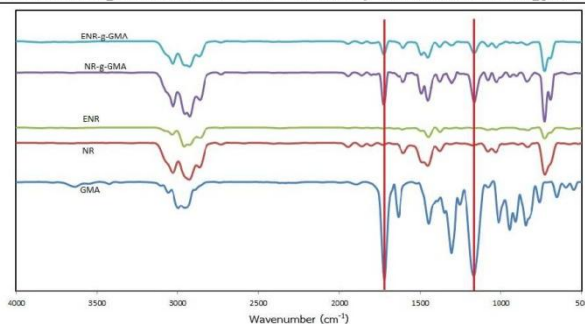


Figure 5. FT-IR spectra of GMA, NR, ENR, NR-g-GMA and ENR-g-GMA.

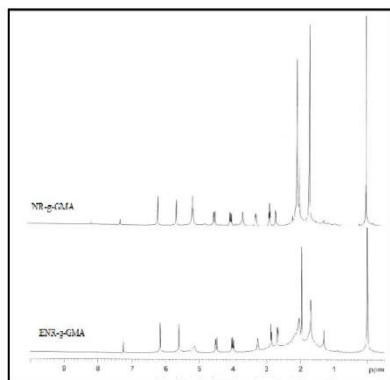


Figure 6. ¹H NMR spectra of NR-g-GMA and ENR-g-GMA.

7. Cartier, H.; Hu, G. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *39*, 2763–2774.
8. Nikolica, V.; Velickovicb, S.; Popovic, A. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 1407–1413.

References

1. Nakason, C.; Kaesaman, A.; Supasanthitikul, P. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 35–41.
2. Precella, M.; Chionna, D. *Macromol. Symp.* **2003**, *198*, 161–171.
3. Sun, Y. -J.; Hu, G. -H.; Lamba, M. *Macromol. Mater. Eng.* **1995**, *229*, 1–13.
4. Charmondusit, K.; Kiatkamjornwong, S.; Prasassarakich, P. *J. Sci. Res. Chula. Univ.* **1998**, *23*, 167–181.
5. Selao, J.; Phinyocheep, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95*, 28–38.
6. George, V.; Britto, I. J.; Sebastian, M. *S. Radiat. Phys. Chem.* **2003**, *66*, 367–372.

$-\text{[PCT-6]}_n-$

PROCEEDINGS

International Polymer Conference of Thailand

At Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand

June 30 - July 1, 2016



SESSIONS

- Biomedical and Environmentally Friendly Polymers
- Advances in Polymer Characterization
- Polymer Composites and Nanocomposites
- Advances in Polymer Processing
- Smart and Intelligent Polymers
- Natural and Synthetic Rubbers



Organized by Polymer Society of Thailand (PST)

Annual Meeting for Polymer Science and Technology
for Academic Research and Industrial Development

RUBCOM-P8

Study the effect of GMA grafting on natural rubber molecule of blending characteristic of PLA/NRSirinapha Chalom¹ and Chanchai Tongpin^{1,2*}¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakornpathom, 73000, Thailand²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakornpathom, 73000, Thailand

Phone +66 3421 9363, Fax +66 3421 9363, *E-Mail: THONGPIN_C@su.ac.th

Abstract

The biodegradable thermoplastic poly(lactic acid) (PLA) that has restricted its application due to its high brittleness. Toughness properties of PLA can be developed by blending with natural rubber (NR) and epoxidized natural rubber (ENR). Glycidyl methacrylate grafted natural rubber (NR-g-GMA) and Glycidyl methacrylate grafted epoxidized natural rubber (ENR-g-GMA) were used as a compatibilizer for PLA/NR and PLA/ENR blend, respectively. Blending PLA with NR and ENR were prepared at various compositions from 0-30% by weight. Morphology, thermal properties and mechanical properties of blends were investigated. The experimental result showed that the rubber phase of NR was dispersed in the continuous PLA matrix with small droplet. When increasing of NR content, the large droplet size of rubber. However, the partially compatible between PLA and ENR was responsible for coarse surface that showed very fine particles of ENR dispersion. The addition of NR-g-GMA and ENR-g-GMA in blending, the sizes of rubber phase were decreasing and more dispersed. In the case of the thermal properties, the addition of NR or ENR it reduced crystallization ability and thermal resistance of PLA both not a compatibilizer and addition a compatibilizer. The addition of NR-g-GMA in PLA/NR blend significantly improved elongation at break of PLA/NR blend when compared with that of neat PLA and PLA/NR blend without NR-g-GMA. At the same time, the addition of ENR-g-GMA in PLA/ENR blend improved elongation at break when composition of ENR over 20% by weight.

Keywords: Poly (lactic acid), Natural Rubber, GMA grafting, Polymer blend**1. Introduction**

Recently, biodegradable polymers derived from renewable resource have much interested that can be an alternative to petroleum based polymers as well as a solution to waste disposal problems. Hence, the development of materials is an important issue in order to decrease the environmental impact from the plastic production and waste.

Poly(lactic acid) (PLA) is synthetic aliphatic polyester derived from biomass. Because of its renewability, biodegradability, and greenhouse gas neutrality, it has been emerging as an alternative to conventional petroleum-based polymeric materials. However, the inherent brittleness, low-melt viscosity, and low heat distortion temperature of PLA led to its restricted applications. To improve its property, it is now common practice to modify PLA by physical blending. Natural rubber (NR) and epoxidized natural rubber (ENR) are renewable resources that exhibit a unique combination of toughness, flexibility, biocompatibility and biodegradability with its low cost makes it was an alternative to improve the toughness of PLA. Referable, rubber has been used as a second phase polymer to toughen brittle thermoplastics. The rubber particles behave as stress concentrators enhancing the fracture energy absorption of brittle polymers and ultimately results in a material with improved toughness [1]. In case of PLA/NR blend, the difference in the polarity and molecular weight of PLA and NR may result in the poor compatibility between PLA and NR. This may lead to the poor impact strength of PLA and NR blend. Thus, the compatibility between PLA and NR need to be improved to obtain the blend with higher impact property. In general, there are two ways to improve compatibility of

polymer blend. One is to induce a chemical reaction, leading to a modification of the polymer interface in two-phase blends. Another way is to add a third component called compatibilizer, which increases the interaction between immiscible phases. The third component can be block, homopolymer or graft copolymer, which can interact with both phases. Moreover, grafted copolymers of GMA were used as compatibilizer in other polyester blends such as PET/PP blend [2]. It is usually believed that epoxy groups of GMA can react with carboxyl or hydroxyl groups of polyester. GMA was successfully grafted onto NR by solution system to obtain glycidyl methacrylate-grafted natural rubber (NR-g-GMA) and glycidyl methacrylate-grafted epoxidized natural rubber (ENR-g-GMA).

This work aims to compare the mechanical properties, thermal properties and morphology of thermoplastic elastomer that prepared from Poly(lactic acid) (PLA)/Natural Rubber, Poly(lactic acid)(PLA)/Epoxidized Natural Rubber (ENR) when addition Glycidyl methacrylate grafted natural rubber (NR-g-GMA) and Glycidyl methacrylate grafted epoxidized natural rubber (ENR-g-GMA) as compatibilizer.

2. Experimental methods**2.1 Materials**

Natural rubber (STR 5L), Epoxide Natural rubber (25% epoxide) manufactured by Thavorn Rubber Industry Co., Ltd., Thailand. A commercial grade of PLA (Ingeo TM Biopolymer 4043D) from Nature works and was supplied by BC polymers marketing (Thailand). NR-g-GMA and ENR-g-GMA about 15% grafting were prepared in our laboratory by solution system.

2.2 Sample preparation

The melt blending of PLA/NR and PLA/ENR blends were prepared using internal mixer (Barbender Plasti-corder Lab Station model) at 170°C, with a rotor speed of 50 rpm for 10 min. The blend ratios were as follow: 90/10, 80/20 and 70/30 both not a compatibilizer and addition a compatibilizer. The obtained compounds were formed to sheet with the dimension of 0.8×140×150 mm using compression molding machine (FOR LP-5-50 model from Lab Tech Engineering Co. Ltd.) under 1200 psi, at 170°C for 5 minutes then compressed sample was cooled for 3 minutes.

2.3 Characterization

The cryogenic fractured surface of PLA/NR and PLA/ENR were coated with platinum in vacuum before being examined under SEM (Hitachi S-3400N) in order to investigate morphology of the specimens.

Thermal degradation behaviors of PLA/NR and PLA/ENR were studied by followed the loss of weight of the sample under thermal degradation using TGA (TGA/DSC1 Module, METTLER TOLEDO (Switzerland) Co., Ltd.). The sample of ENR/LDPE TPVs around 5-10 mg was heated from 50 – 600°C with heating rate at 10°C/minute.

PLA/NR and PLA/ENR 5-10 mg were put in aluminum pan and then the test was processed in DSC (TGA/DSC1 Module, METTLER TOLEDO (Switzerland) Co., Ltd.) in non-isothermal mode, under condition of nitrogen gas at flow rate about 50 mg/min. In the first heating step, the temperature would increase from 20°C to 200°C with heating rate about 3°C/minute. Then, specimen was cooled down from 200°C to 20°C with the same rate. In the second heating step, specimen was heated from 20°C to 200°C with the same rate.

The degree of crystallinity (χ_c) of LDPE in compound can be determined by using Eq. (1):

$$\chi_c = \frac{H_m - H_{cc}}{H^0} \times \frac{1}{x_c} \times 100 \quad (1)$$

Where H_m is the heat of fusion of sample; H^0 is the heat of fusion for 100% crystalline material that is 93.6 J/g⁵; x_c is weight fraction of PLA in compound.

The dumbbell shaped specimens of the samples were cut using Pneumatic cutter (CHAREON TUT Co, Ltd) according to, ASTM D638, DIE C. The tensile testing was performed at a crosshead speed of 50 mm/minute. At least 15 specimens were tested and the average values were reported. The instrument used was universal testing machine, INSTRON model 5960 Series.

3. Results and Discussion

3.1 Morphology of PLA/NR and PLA/ENR.

The SEM micrographs of fractured surfaces of PLA/NR blends are shown in Figure 1. As can be seen, all the PLA/NR blends shows phase separated morphology where the rubber particles dispersedly occurred as small droplets in PLA matrix. The phase morphology apparently showed weak interfacial adhesion evident by the empty spherical grooves on the surface. When the increasing of NR content, showed the large droplet size of rubber. This generally occurred in an immiscible binary polymer blend, where the size of dispersed phase increase with increase amount of the minor phase in the blend [2, 3]. The non-polar NR was

immiscible with the polar PLA and led to phase separation [4]. The micrographs of the addition NR-g-GMA showed two phases with irregular domain smaller size and shape. This indicates that PLA/NR blends are completely immiscible, where NR domains are dispersed in PLA matrix [5].

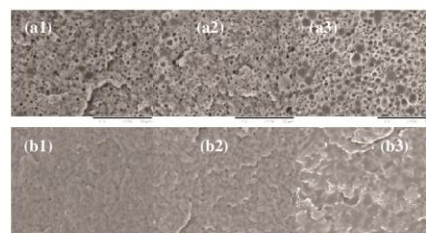


Figure 1. Cryogenic fractured surface morphology of PLA/NR with ratio 90/10 (1), 80/20(2) and 70/30(3) when not addition NR-g-GMA (a) and addition NR-g-GMA (b) as compatibilizer

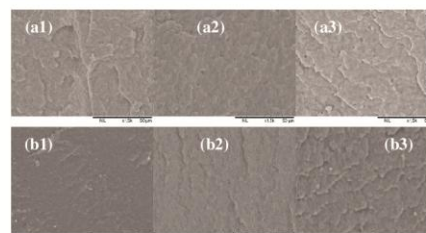


Figure 2. Cryogenic fractured surface morphology of PLA/ENR with ratio 90/10(1), 80/20(2) and 70/30(3) when not addition ENR-g-GMA(a) and addition ENR-g-GMA(b) as compatibilizer.

Consider PLA/ENR blend are shown in Figure 2, the morphology of these blends was different from the previous system. As can be seen, the better compatibility between PLA and ENR than the former system. The partially compatible between PLA and ENR was responsible for coarse surface, i.e. very fine particles of ENR dispersion. It was chemical interaction probably occurred between oxirane ring on ENR with hydroxyl group in PLA which can be attributed to their compatibility [3, 4]. The addition ENR-g-GMA hardly affects the morphology of these blends.

3.2 Thermal Properties

Differential scanning calorimetry is carried out to analyze the crystallization behavior of PLA blending. The results were showed in Figure 3 - 6 and summarized in Table 1. It is showed that crystallization temperature and melting temperature of PLA. On the first heating scan, the cold-crystallization exothermic peak was observed in both PLA/NR and PLA/ENR blends. These results suggest that the incorporation of NR and ENR would enhance the crystallization of PLA [3]. The presence of cold crystallization of PLA in the blends could be explained into two aspects. First, it implied that the rubber acted as a nucleating agent. Second, molecular weight of PLA decreased after blending and the relatively

short chains of PLA were able to crystallize during heating above T_g , likewise other polyesters[6]. It is also observed that increasing rubber content could result in the formation of larger droplets and cause a lower interfacial contact area. The crystallinity was therefore decreased [1, 3].

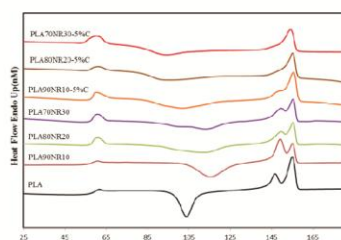


Figure 3. DSC Thermograms of PLA/NR obtained from first heating scan compared with neat PLA

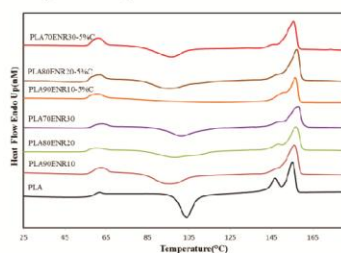


Figure 4. DSC Thermograms of PLA/ENR obtained from first heating scan compared with neat PLA

The addition NR-g-GMA and ENR-g-GMA as compatibilizer for blending, the Double melting phenomenon became to single melting peak. However, the crystallinity of the compatibilizer addition was increased due to compatibility affect to crystal form. The double-peak melting point of PLA was reported previously by Sarasua et al [7]. They explained that the melting peak at higher temperature (T_{m2}) belongs to more

perfect crystalline structure than that at lower temperature (T_{m1}).

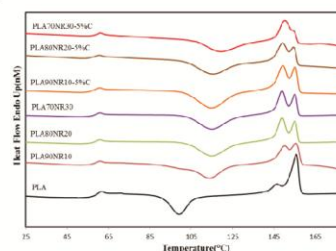


Figure 5. DSC Thermograms of PLA/NR obtained from second heating scan compared with neat PLA

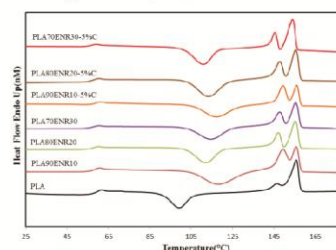


Figure 6. DSC Thermograms of PLA/ENR obtained from second heating scan compared with neat PLA

At the second heating scan, all of PLA/ NR and PLA/ENR blends showed double melting phenomenon and crystallinity decreased due to PLA in the blends became more amorphous and less degree of crystallinity was in agreement with enhanced phase dispersion of the form, which display lower dispersed particle size [2]. However, the increased crystal T_{m2} showed that occurred perfect crystalline structure [6]. The blends exhibited T_{cc} at lower temperature with both additions of NR-g-GMA and ENR-g-GMA. This showed more compatibilization between NR and PLA.

Table 1. Thermal properties of PLA obtained from DSC 1st heating scan of PLA/ NR and PLA/ENR blends

	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	χ_c (%)
PLA	56.24	99.18	146.45	155.72	34.27
PLA90NR10	61.28	95.09	-	155.84	25.08
PLA80NR20	60.70	98.33	148.19	156.61	27.50
PLA70NR30	60.05	101.08	150.67	157.56	31.17
PLA90NR10-5%C	51.60	-	152.03	156.41	28.37
PLA80NR20-5%C	52.71	94.74	150.09	157.03	30.14
PLA70NR30-5%C	55.87	96.68	147.61	157.51	31.56
PLA90ENR10	57.06	113.76	144.71	155.51	25.81
PLA80ENR20	58.84	113.33	149.46	155.27	29.55
PLA70ENR30	62.02	97.31	149.46	154.27	32.20
PLA90ENR10-5%C	53.87	101.34	150.61	155.41	35.43
PLA80ENR20-5%C	52.21	92.53	-	155.12	36.04
PLA70ENR30-5%C	52.33	93.26	-	154.87	37.07

Table 2. Thermal properties of PLA obtained from DSC 2nd heating scan of PLA/ NR and PLA/ENR blends

	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	γ _c (%)
PLA	58.44	99.18	146.45	155.72	34.66
PLA90NR10	60.53	110.10	144.45	151.69	27.27
PLA80NR20	60.76	112.03	143.55	155.18	28.38
PLA70NR30	60.93	114.51	142.75	155.38	30.07
PLA90NR10-5%C	59.46	117.12	149.35	155.93	21.49
PLA80NR20-5%C	59.14	113.52	147.82	155.45	24.71
PLA70NR30-5%C	59.05	110.86	142.54	154.01	28.25
PLA90ENR10	47.56	115.26	148.99	155.00	27.35
PLA80ENR20	59.91	114.84	148.94	155.11	30.22
PLA70ENR30	60.20	114.24	148.54	154.11	35.38
PLA90ENR10-5%C	56.56	114.94	149.27	155.18	20.45
PLA80ENR20-5%C	55.48	115.37	149.30	154.48	23.09
PLA70ENR30-5%C	55.21	118.94	150.39	153.60	29.23

Table 3. Peak result from DTG Thermogram.

Sample	Peak result					
	1 st step			2 nd step		
	Onset (°C)	Inflect. Pt. (°C)	Endset (°C)	Onset (°C)	Inflect. Pt. (°C)	Endset (°C)
PLA	343.35	363.68	373.78	-	-	-
NR	357.84	382.25	412.67			
PLA90NR10	344.04	362.68	374.23	-	-	-
PLA80NR20	337.06	357.14	370.27	-	-	-
PLA70NR30	337.88	357.21	370.92	404.07	404.77	425.91
PLA90NR10-5%C	334.51	348.54	363.74	-	-	-
PLA80NR20-5%C	339.99	362.19	377.74	-	-	-
PLA70NR30-5%C	317.72	344.24	355.86	372.51	377.14	405.4
ENR	369.99	391.44	430.59			
PLA90ENR10	316.95	349.41	364.42	364.42	417.30	453.79
PLA80ENR20	308.80	334.42	349.03	383.85	385.06	438.47
PLA70ENR30	302.99	329.11	337.40	374.13	385.36	435.37
PLA90ENR10-5%C	310.03	345.90	364.21	-	-	-
PLA80ENR20-5%C	286.13	319.23	334.50	367.31	377.61	432.91
PLA70ENR30-5%C	274.21	305.76	323.51	360.95	385.00	435.17

Figure 7, 8 and show the DTG thermograms of PLA, NR, ENR and the blends.

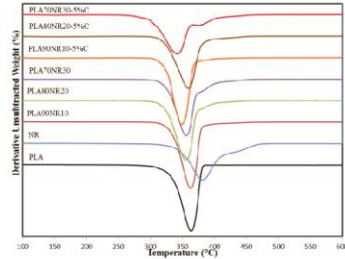


Figure 7. DTG thermogram of PLA/NR blends

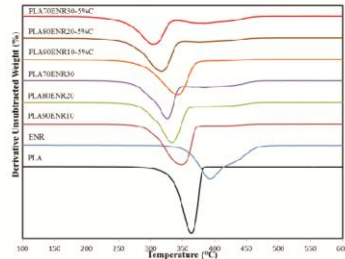


Figure 8. DTG thermogram of PLA/ENR blends

The thermal degradation characteristic values obtained from the investigation were concluded in Table 3. Due to the degradation of PLA during mixing in the internal mixer [3-4], the degradation onset temperature (T_{onset}), as well as rapid degradation temperature (Inflect. Pt.), of PLA in the blends were shifted to low temperature, about 20°C lower than the virgin one. Thermal resistance of PLA blending both not a compatibilizer and addition a compatibilizer deceased.

3.3 Tensile Properties

PLA is a rigid polymer with high modulus and breaks after yield without necking.

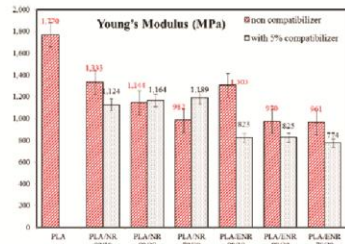


Figure 9. Young's Modulus of PLA, PLA/NR and PLA/ENR blends at various NR and ENR contents.

Figure 9 shows the Young's modulus of PLA neat and in the blends. The value tends to decrease with increasing NR and ENR content due to the flexibility of NR or ENR and the low crystallinity of PLA in the blends. In comparison, at the same content of rubber, NR did suffer modulus of PLA less than the ENR. This could be due to the compatibility simultaneously, low

crystallinity and degradation induction by the ENR[3]. On the other hand, Young's modulus of PLA/NR with compatibilizer at various ratios are similar [2], the same case of PLA/ENR.

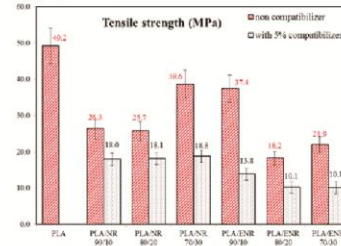


Figure 10. Tensile strength of PLA, PLA/NR and PLA/ENR blends at various NR and ENR contents.

In term of tensile strength, it is normal that the tensile strength of the polymer was drop by the incorporation of soft materials. For this particular case, tensile strength of materials, shown in Figure 10 was also dropped with the content of the soft phase rubber. In most semicrystalline polymer, crystallinity contained in the bulk should give rise to high tensile strength. The crystallinity of PLA in PLA/ENR blend was suppressed and this resulted in lower tensile strength than the previous system[3, 7]. When addition NR-g-GMA and ENR-g-GMA as compatibilizer exhibited tensile strength increased when content of NR increased. On the other hand, tensile strength decreased when content of ENR increased.

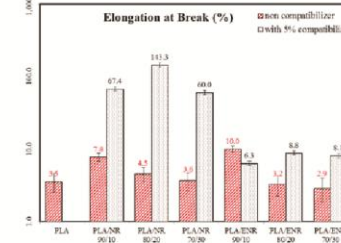


Figure 11. Elongation at break of PLA, PLA/NR and PLA/ENR blends at various NR and ENR contents.

The elongation at break, under tension, of the blends in comparison with neat PLA is shown in Figure 11. As mentioned earlier, PLA is a rigid and brittle polymer. It is therefore possesses low elongation. Addition of NR and ENR, the softness and flexibility of these polymers would increased the elongation of the blend [6]. However, the ability to elongate is very much dependent upon dispersion and size distribution of rubber particle. As the particle size increased the discontinuity of the PLA matrix was intense, therefore elongation was suffered. However, the degraded of PLA in PLA/ENR system should be responsible for the shorter elongation at break of the blends [3].

The addition of NR-g-GMA and ENR-g-GMA as compatibilizer exhibited a significant increase in

elongation at break of PLA. At PLA/NR ratio of 80/20 with NR-g-GMA, elongation at break was at 143%. It must be very important to concentrate on the PLA/NR system with the content of 80/20 where the elongation at break is very much enhanced. Moreover, it showed necking and whitening zone during tensioning for PLA/NR with NR-g-GMA all ratios [5]. The improvement compatibility between PLA and NR or PLA and ENR were confirmed. With the addition of NR-g-GMA and ENR-g-GMA, better dispersion and distribution of NR or ENR in PLA [8]. This led to a significant increase in elongation at break of PLA.

4. Conclusion

Toughness of PLA can be improved by blending with NR but blending with ENR would reduce mechanical properties of blends. However, NR-g-GMA and ENR-g-GMA were shown to be an effective compatibilizer for PLA/NR and PLA/ENR blend, respectively. Compatibility between PLA and NR when additional NR-g-GMA was better dispersion and distribution of NR in PLA matrix can be observed by SEM micrographs. This led to a significant increase in elongation at break, likewise in case of ENR. The crystallization ability of PLA in blends was decreased with the present of NR or ENR. This indicated the compatibilized between PLA and NR or ENR and the rubber obstructed the crystallization of PLA. Furthermore, the thermal stability of blends was found to be decreased with addition of NR and ENR. PLA/NR blends have more thermal stability than PLA/ENR blends due to small molecules of ENR can lead to chain scission of PLA, during mixing, and this can decrease molecular weight of PLA hence decreasing of thermal stability.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Department of Materials Science and Engineering, Faculty of

Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University for all supports to conduct this research.

References

1. N. Bitinis, R.V., P. Cassagnau, M.A. Lopez-Manchado, *Structure and properties of polylactide/natural rubber blends*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **2019**(3): p. 8.
2. Mariano Precella, D.C., *Reactive compatibilization of blends of PET and PP modified by GMA grafting*. Macromol. Symp., 2003. **198**: p. 12.
3. K. Pongtanayut, C.T., O. Santawitee, *The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends*. Energy Procedia, 2013. **34**: p. 10.
4. Chunmei Zhang, W.W., Yun Huang, Yonghao Pan, Long Jiang, Yi Dan, Yongyue Luo, Zheng Peng, *Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber*. Materials and Design, 2013. **45**: p. 8.
5. Punmanee Juntuek, C.R., Pranee Chumsamrong, Yupaporn Ruksakulpiwat, *Effect of Glycidyl Methacrylate-Grafted Natural Rubber on Physical Properties of Polylactic Acid and Natural Rubber Blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **125**: p. 10.
6. Ruedee Jaratrotkamjorn, C.K., Varaporn Tanrattanakul, *Toughness Enhancement of Poly(lactic acid) by Melt Blending with Natural Rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **124**: p. 10.
7. Sarasua JR, P.h.R., Wisniewski M, Borgne AL, Spassky N, *Crystallization and Melting Behavior of Polylactides*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 11.
8. Deeprasertkul, B.S.C., *Effect of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber*. Polym Environ, 2011. **19**: p. 9.



ภาคผนวก ง

การพัฒนาตนเอง

PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE 2016



CERTIFICATE OF ATTENDANCE

to certify that

SIRINAPHA CHALOM

participated in

PURE AND APPLIED CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCE

PACCON 2016

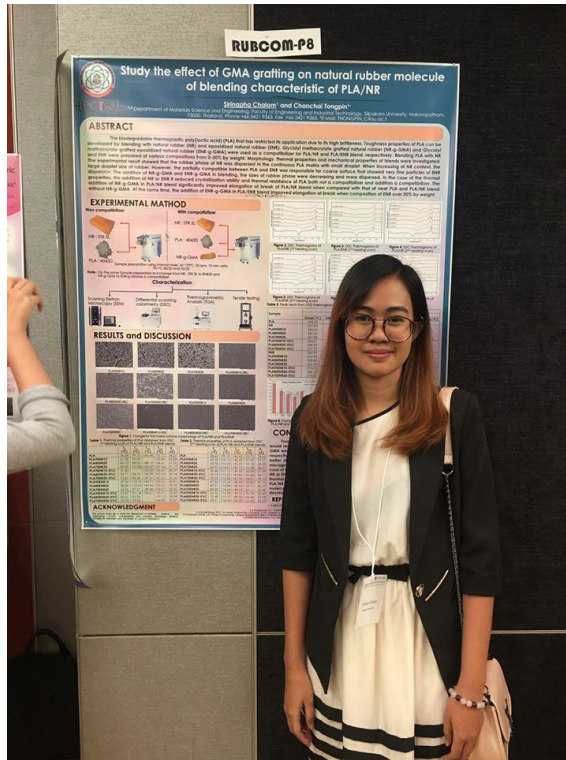
'THAILAND: ONE HUNDRED YEARS OF
ADVANCEMENT IN CHEMISTRY'

February 9 - 11, 2016
Bangkok, Thailand

Associate Professor Dr. Vudhichai Parasuk
Chairman, Department of Chemistry
Faculty of Science, Chulalongkorn University

Associate Professor Dr. Surin Laosooksathit
President, the Chemical Society of Thailand





ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ – สกุล นางสาวศิริินภา ฉลอม
ที่อยู่ 118/5 หมู่ 7 ต.ร่องกาศ อ.สูงเม่น จ.แพร่ 54130

ประวัติการศึกษา

- พ.ศ. 2547 สำเร็จการศึกษาระดับประถมศึกษาจากโรงเรียนบ้านแม่สายดอนทัน จังหวัดแพร่
- พ.ศ. 2550 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้นจากโรงเรียนสูงเม่นชนูปถัมภ์ จังหวัดแพร่
- พ.ศ. 2553 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสูงเม่นชนูปถัมภ์ จังหวัดแพร่
- พ.ศ. 2557 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ จากคณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม
- พ.ศ. 2557 ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม

ประวัติการฝึกงาน

- พ.ศ. 2555 PTT Maintenance and Engineering Co.,Ltd. ฝ่าย Process Engineer

ทุนการศึกษาที่ได้รับ

- พ.ศ. 2556-2558 ทุนผู้ช่วยสอน ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์

การนำเสนอผลงานวิจัย

1. Sirinapha Chalom and Chanchai Tongpin
 “Comparison of Glycidyl Methacrylate Grafting on NR and ENR prepared by Solution System” Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON2016), Bangkok, Thailand, February 9 - 11, 2016
2. Sirinapha Chalom and Chanchai Tongpin
 “Study the effect of GMA grafting on natural rubber molecule of blending characteristic of PLA/NR” 6th The International Polymer Conference of Thailand (PCT-6), Bangkok, Thailand, June 30 – July 1, 2016
3. Chanchai Thongpin, Natthinee Lopattananon and Sirinapha Chalom
 “The effect of solution grafted GMA-NR on the compatibility of PLA/NR blend” 10th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-10), Busan, Korea, October 16 – 19, 2016

การตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

1. Sirinapha Chalom and Chanchai Tongpin
 “Comparison of Glycidyl Methacrylate Grafting on NR and ENR prepared by Solution System” Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON2016), Bangkok, Thailand, February 9 - 11, 2016
2. Sirinapha Chalom and Chanchai Tongpin
 “Study the effect of GMA grafting on natural rubber molecule of blending characteristic of PLA/NR” 6th The International Polymer Conference of Thailand (PCT-6), Bangkok, Thailand, June 30 – July 1, 2016