

การเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดด้วยยางธรรมชาติ  
Enhancement of Impact Resistance of Poly(lactic acid) by Natural Rubber

ฤดี จรัสโรจน์กำจร  
Ruedee Jaratrotkamjorn

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Science in Polymer Science and Technology  
Prince of Songkla University

2555

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**ชื่อวิทยานิพนธ์**          การเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระทำของพอลิแลคติกแอซิดด้วย  
 ยางธรรมชาติ

**ผู้เขียน**                    นางสาวฤดี จรัสโรจน์กำจร

**สาขาวิชา**                วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

**อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก**          **คณะกรรมการสอบ**

..... ประธานกรรมการ  
 (รองศาสตราจารย์ ดร.วราภรณ์ ตันรัตนกุล) (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิชิตดา ชินผา)

**อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม**          **กรรมการ**

.....กรรมการ  
 (รองศาสตราจารย์ ดร.วราภรณ์ ตันรัตนกุล)

.....กรรมการ  
 (ดร.ชวันพิศ ขาวคง)

.....กรรมการ  
 (ดร.ภาสรี เล้ากิจเจริญ)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้ับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้  
 เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา  
 วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....  
 (ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์ดารา)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดด้วยยางธรรมชาติ
ผู้เขียน	นางสาวฤดี จรัสโรจน์กำจร
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา	2554

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดด้วยยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PMMA) ที่มีอัตราส่วนระหว่าง NR และ MMA เริ่มต้น คือ 95/5 และ 60/40 โดยน้ำหนัก ตรวจสอบการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ปริมาณยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ ปริมาณ PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติหรือโฮโมพอลิเมอร์ ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ และปริมาณของ PMMA ที่กราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ ตรวจสอบการเกิด NR-g-PMMA ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  เมื่อปริมาณของ MMA เพิ่มขึ้นปริมาณของโฮโมพอลิเมอร์ และปริมาณของ PMMA ที่กราฟต์บนโมเลกุล NR เพิ่มขึ้น พอลิเมอร์ผสมเตรียมแบบหลอมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ ที่อุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  และความเร็วรอบสกรูเท่ากับ 150 และ 190 rpm ในการผสมครั้งที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ผสม เช่น การแปรปริมาณยาง ชนิดของยาง สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สันฐานวิทยา และอิทธิพลของการบดยาง เป็นต้น ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า NR สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA ดีกว่า ENR และ NR-g-PMMA และปริมาณ NR ที่เหมาะสมที่สุดเท่ากับ 10 wt% เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ค่ามอดุลัส ความเค้น ณ จุดคราก ความเครียด ณ จุดคราก และความเค้น ณ จุดขาดของ PLA ลดลง แต่ระยะยืด ณ จุดขาด ของ PLA เพิ่มขึ้นเล็กน้อย อนุภาคยางของ NR มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคยางของ ENR และ NR-g-PMMA อนุภาคยางมีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณหมู่อีพ็อกซีไดซ์ใน ENR และปริมาณ PMMA ใน NR-g-PMMA เพิ่มขึ้น NR-g-PMMA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับ PLA/NR พบว่า G35 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ดีกว่า G5 ว่างที่ผ่านการบดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งก่อนการผสมกับ PLA ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกและระยะยืด ณ จุดขาด ดีกว่ายางที่ไม่ผ่านการบด ความหนืด น้ำหนักโมเลกุล และขนาดอนุภาคลดลงเมื่อจำนวนรอบในการบดยางเพิ่มขึ้น  $T_g$  ของพอลิเมอร์ผสมทุกตัว พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

**Thesis Title**                    Enhancement of impact resistance of poly(lactic acid) by natural rubber

**Author**                            Miss Ruedee Jaratrotkamjorn

**Major Program**                Polymer Science and Technology

**Academic Year**                2011

### **Abstract**

The objective of this study was to increase the impact resistance of poly(lactic acid) (PLA) by blending with natural rubber (NR) or its derivatives such as epoxidized NR (ENR) and NR grafted with poly(methyl methacrylate) copolymer (NR-g-PMMA). NR-g-PMMA was synthesized by using two weight ratios between NR and MMA: 95/5 (G5) and 60/40 (G35). Graft copolymerization was determined in terms of polymer conversion, grafted and ungrafted polymer content and efficiency of copolymerization. Polymer blends were prepared by melt blending method in a twin screw extruder at a temperature of 160 °C and a screw speed of 150 and 190 rpm for the first and the second extrusion, respectively. Factors affecting toughness of the blends included type of rubber, rubber content and number of rubber mastication. Impact strength, tensile and flexural properties were investigated. Blend morphology, thermal properties and dynamic mechanical thermal properties were also determined. It was found that NR was a good toughening agent for PLA and much better than ENR and NR-g-PMMA. The optimum NR content was 10 wt%. All properties except the elongation at break decreased with increasing NR content. The rubber particle diameter of NR was larger than that of ENR and NR-g-PMMA. The rubber particle diameter decreased with increasing degree of epoxidation in ENR and grafted PMMA content in NR-g-PMMA but the toughness seemed to be decreased. NR-g-PMMA acted as a compatibilizer of the PLA/NR blend and G35 seemed to be better than G5. Rubber mastication by a two-roll mill before blending with PLA provided higher impact resistance and elongation at break than the unmasticated NR. The Mooney viscosity, the average molecular weight and the average rubber diameter decreased with increasing number of mastications. The glass transition temperature of PLA did not significantly change after blending.

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(9)
รายการรูป	(11)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(14)
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 พอลิแลคติกแอซิด	4
2.2 ยางธรรมชาติ	11
2.3 น้ำยางธรรมชาติ	14
2.4 พอลิเมทิลเมทาคริเลท	15
2.5 เทคนิคพอลิเมอไรเซชัน	15
2.6 กราฟต์โคพอลิเมอร์	17
2.7 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์	17
2.8 พอลิเมอร์ผสม	18
2.9 การตรวจสอบเอกสาร	20
3. วิธีการวิจัย	33
3.1 สารเคมี	33
3.2 อุปกรณ์	34
3.3 วิธีดำเนินการทดลอง	35
3.3.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA	35
3.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม	38
3.3.3 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดัน	38
	(6)

3.3.4	การทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก	39
3.3.5	การทดสอบความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง	39
3.3.6	การทดสอบความทนต่อแรงดึง	40
3.3.7	การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน	40
3.3.8	การวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์	41
3.3.9	การวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$	41
3.3.10	การวัดค่าความหนืดมูนิ	42
3.3.11	การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล	42
3.3.12	การตรวจสอบสัณฐานวิทยา	42
4.	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	43
4.1	การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์	43
4.2	พอลิเมอร์ผสม PLA/NR	46
4.2.1	ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก	46
4.2.2	ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง	48
4.2.3	การตรวจสอบสัณฐานวิทยา	50
4.3	อิทธิพลของชนิดของยาง	52
4.3.1	ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก	52
4.3.2	ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง	54
4.3.3	ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง	56
4.3.4	การตรวจสอบสัณฐานวิทยา	57
4.3.5	ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล	60
4.3.6	ผลการศึกษาทางกลศาสตร์อุณหภูมิพลศาสตร์	61
4.3.7	ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อน	65
4.4	พอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends	67
4.4.1	ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก	67
4.4.2	ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง	69
4.4.3	ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง	72
4.4.4	การตรวจสอบสัณฐานวิทยา	73
		(7)

4.5	อิทธิพลการบดยาง	75
4.5.1	ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและความหนืด	76
4.5.2	ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยา	78
4.5.3	ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก	80
4.5.4	ผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง	82
5.	สรุปผลการทดลอง	86
5.1	การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์	86
5.2	พอลิเมอร์ผสม PLA/NR	86
5.3	อิทธิพลของชนิดของยาง	87
5.4	พอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends	88
5.5	อิทธิพลการบดยาง	89
5.6	ข้อเสนอแนะ	90
	บรรณานุกรม	91
	ภาคผนวก	
	ก. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR	100
	ข. สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PMMA	101
	ค. สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR50	102
	ง. อิทธิพลของจำนวนรอบในการผสม	104
	จ. อิทธิพลของแรงและความหนาของตัวอย่างต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม 10%NR	106
	ฉ. สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100	108
	ช. สมบัติเชิงกลพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100/NR-g-PMMA	111
	ซ. สัณฐานวิทยาของ PLA	113
	ญ. สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PMMA หลังสกัดอนุภาค NR ออกด้วยตัวทำละลายโทลูอีน	115
	ฎ. สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR หลังสกัดอนุภาค NR ออกด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์	116
	ฏ. เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	117
	ประวัติผู้เขียน	131

## รายการตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สารตั้งต้นและจุลินทรีย์ที่ใช้ในการผลิต PLA	4
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ PLA	6
2.3 อัตราส่วนระหว่าง L/D ต่อสมบัติของ PLA	7
2.4 สมบัติของ PLA	8
2.5 ความแตกต่างระหว่าง PLA กับพลาสติกบางชนิด	8
3.1 ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในปฏิกรณ์หลัก	36
3.2 ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในกรวยหยด	36
4.1 ค่าต่างๆ ที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์	43
4.2 ค่าเคมีคอลชิฟต์ของโปรตอนจากการวิเคราะห์ด้วย <sup>1</sup> H-NMR	44
4.3 ปริมาณของ NR ต่อความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA	48
4.4 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แปรปริมาณ NR	50
4.5 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมที่แปรปริมาณ NR	52
4.6 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	54
4.7 ความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณ ยางเท่ากับ 10 wt%	55
4.8 ความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มี ปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	57
4.9 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยาง ต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	59
4.10 น้ำหนักโมเลกุลของยางชนิดต่างๆ	61
4.11 อุณหภูมิทรานซิชันของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	63
4.12 สมบัติทางความร้อนของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% โดยการให้ความร้อนครั้งที่ 1	66



## รายการตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.13 ความต้านทานต่อแรงกระทำของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends	69
4.14 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends	72
4.15 สมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends	72
4.16 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสม	75
4.17 น้ำหนักโมเลกุลของ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ	77
4.18 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคยางที่ผ่านการบดในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%	80
4.19 ความต้านทานต่อแรงกระทำของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบด เท่ากับ 10 wt%	82
4.20 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%	85

## รายการรูป

รูป	หน้า
2.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด	5
2.2 L และ D ไอโซเมอร์ของแลคติกแอซิด	5
2.3 สเตอริโอเคมีของ PLA	7
2.4 ค่า $T_g$ และ $T_m$ ของ PLA เปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกประเภทอื่นๆ	9
2.5 พลังงานที่ใช้ในการผลิต PLA	10
2.6 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ	11
2.7 ส่วนประกอบของน้ำยาง	15
2.8 โครงสร้างของพอลิเมทิลเมทาคริลเลท	15
2.9 โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์	17
2.10 การเกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่หลัก	17
3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA	36
3.2 การทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบ Izod และ Charpy	39
4.1 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ NR	44
4.2 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ PMMA	45
4.3 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ G35	45
4.4 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ G5	46
4.5 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Izod ของ PLA ผสมกับ NR เมื่อแปรปริมาณ NR	47
4.6 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Charpy ของ PLA ผสมกับ NR เมื่อแปรปริมาณ NR	47
4.7 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แปรปริมาณ NR : (a) E, (b) $\omega$ , (c) $K_y$ , (d) $\omega_b$ และ (e) $K_b$	48
4.8 สัญฐานวิทยาของ PLA และพอลิเมอร์ผสมที่แปรปริมาณ NR: (a) PLA, (b) 10%NR, (c) 15%NR และ (d) 20%NR	51
4.9 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt%	51

## รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.10 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% ในการทดสอบแบบ Charpy	53
4.11 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% ในการทดสอบแบบ Izod	53
4.12 กราฟความต้านทานต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%: (a) E, (b) $\omega$ , (c) $K_b$ , (d) $\omega_b$ และ (e) $K_b$	55
4.13 สัณฐานวิทยาของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยาง 10wt%: (a) PLA, (b) NR, (c) ENR25, (d) ENR50 (e) G5 และ (f) G35	58
4.14 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	59
4.15 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/NR-g-PMMA ที่มีปริมาณยาง 10 wt% หลังสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นเวลา 24 h: (a) ENR25, (b) ENR50, (c) G5 และ (d) G35	60
4.16 กราฟการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยางชนิดต่างๆ	61
4.17 แทนเจนต์สูญเสียของ PLA, PMMA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	63
4.18 มอดุลัสสะสมของ PLA, PMMA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	64
4.19 มอดุลัสสูญเสียของ PLA, PMMA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%	64
4.20 กราฟ DSC ของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% โดยการให้ความร้อนครั้งที่ 1	66
4.21 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ในการทดสอบแบบ Charpy	68
4.22 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ในการทดสอบแบบ Izod	69

## รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.23 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends: (a) E, (b) $\omega$ , (c) $K_y$ , (d) $\omega_b$ และ (e) $K_b$	70
4.24 ภาพถ่าย SEM พอลิเมอร์ผสม (a) 10%NR, (b) 5%NR+5%G5, (c) 5%NR+5%G35, (d) 10%NR+5%G5 และ (e) 10%NR+5%G35	74
4.25 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคภายในพอลิเมอร์ผสม	75
4.26 จำนวนรอบในการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ ต่อน้ำหนักโมเลกุลของ NR	76
4.27 จำนวนรอบในการบดตั้งแต่ 0-240 รอบต่อค่าความหนืดมูนนี่	77
4.28 ภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดเท่ากับ 10 wt%: (a) 0 รอบ (b) 20 รอบ (c) 40 รอบ (d) 60 รอบ (e) 80 รอบ (f) 100 รอบ (g) 140 รอบ (h) 180 รอบ (i) 200 รอบ และ (j) 240 รอบ ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า	78
4.29 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคภายในพอลิเมอร์ผสม โดยแปรปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%	79
4.30 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Charpy ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%	81
4.31 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Izod ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%	81
4.32 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%: (a) E, (b) $\omega$ , (c) $K_y$ , (d) $\omega_b$ และ (e) $K_b$	83

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

พอลิแลคติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) หรือ พอลิแลคไทด์ (polylactide) จัดอยู่ในประเภทอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ (aliphatic polyester) ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ซึ่งได้มาจากแหล่งวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ (renewable resources) เช่น ข้าวโพด หรืออ้อย PLA มีสมบัติเชิงกลคล้ายกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) และสามารถขึ้นรูปได้เช่นเดียวกับพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติกทั่วไป เช่น การอัดรีด (extrusion) การฉีด (injection) การเป่า (blow molding) หรือการปั่นเส้นใย (fiber spinning) (Pang *et al.*, 2010) PLA ถือได้ว่าเป็นพลาสติกที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เข้ากันได้กับสิ่งมีชีวิต และขึ้นรูปได้ง่าย แต่อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีว่า PLA นั้นเป็นวัสดุที่ค่อนข้างเปราะซึ่งระยะยืด ณ จุดขาดน้อยกว่าร้อยละ 10 ด้วยเหตุนี้ PLA จึงถูกจำกัดในการใช้งาน (Rasal *et al.*, 2010) ดังนั้นการเตรียมเป็นพอลิ-เมอร์ผสม (polymer blend) จึงเป็นอีกทางหนึ่งในการเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA พบว่า มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาการปรับปรุงความเหนียวของ PLA ด้วยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เช่น พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) สามารถปรับปรุงความเหนียวของ PLA (Anderson *et al.*, 2003) พอลิไวนิลอะซิเตต (polyvinyl acetate, PVAc) สามารถปรับปรุงระยะยืด ณ จุดขาด (Gajria *et al.*, 1996) และเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU) สามารถปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทก (Feng และ Ye *et al.*, 2010) เป็นต้น

จากการศึกษาพบว่าการนำยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) มาใช้เพื่อปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA พบว่า ที่ปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt% ความต้านทานต่อแรงกระแทกและระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มสูงขึ้น (Juntuek *et al.*, 2010) แต่ยังไม่มีการศึกษาการนำยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) และยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลโดยทำการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate, MMA) (NR-g-PMMA) มาปรับปรุงความเหนียวของ PLA

ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกยาง ENR เนื่องจากยาง ENR มีความเป็นขั้วซึ่งคาดว่าน่าจะมี ความเข้ากัน ได้กับ PLA ดีกว่ายาง NR ซึ่งอาจจะปรับปรุงความเหนียวของ PLA ได้ จากงานวิจัยของ (Zhang *et al.*, 2011; Bitinis *et al.*, 2011; Somdee, 2009) พบว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR เป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ (immisible blend) ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้กราฟต์โคพอลิ- เมอร์ NR-g-PMMA เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เนื่องจากมีงานวิจัย ก่อนหน้านี้ที่ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ PMMA ซึ่งพบว่าเมื่อ เตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค solution/precipitation พบว่าเป็นการผสมแบบเข้ากันได้ (miscible blend) และเทคนิค solution casting นั้นการผสมเป็นแบบเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible blend) ซึ่งผู้วิจัยคาดว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ ให้กับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ซึ่งอาจปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ได้ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังศึกษาการนำ NR มาผ่านการบดเพื่อที่จะลดน้ำหนักโมเลกุลและความหนืด ของ NR ลง เป็นที่ทราบกันดีว่า NR นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดสูงดังนั้นอาจส่งผล สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ด้วย NR ENR และกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA โดยเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมซึ่งมีการแปร อัตราส่วนการผสมระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ NR กับ MMA และแปรอัตราส่วนในการ เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยาง ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเตรียมพอลิเมอร์ผสม ความเข้ากันได้ สมบัติเชิงกล และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ PMMA (NR-g-PMMA)
2. เพื่อเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA โดยเตรียมเป็นพอลิเมอร์ ผสมระหว่าง PLA และ NR ENR และ NR-g-PMMA ซึ่งเตรียมได้จากข้อ 1 ที่อัตราส่วนการผสม ต่างๆ
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และความเข้ากันได้ของพอลิ- เมอร์ผสมซึ่งเตรียมได้จากข้อ 2

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ NR กับ MMA (NR-g-PMMA) ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบกะ (batch process) โดยแปรอัตราส่วนระหว่าง NR กับ MMA ดังนี้ 60/40 และ 95/5 wt% และวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์และปริมาณกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)
2. ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR ENR และ NR-g-PMMA โดยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) โดยอัตราส่วนระหว่าง PLA กับ NR ENR และ NR-g-PMMA ดังนี้ 90/10 80/20 และ 85/15 ตามลำดับ
3. ศึกษาอิทธิพลของการบดอย่างต่อเนื่องต่อความต้านทานต่อแรงกระแทกและความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR
4. ศึกษาการเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยการใช้กราฟต์โค-พอลิเมอร์ NR-g-PMMA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้
5. ศึกษาสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก สมบัติความทนต่อแรงดึงและแรงดัดของพอลิเมอร์ผสม
6. ศึกษาสมบัติทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์ (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA) ของพอลิเมอร์ผสม
7. ศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมโดยการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถปรับปรุงข้อจำกัดของ PLA ในด้านของความเปราะ ด้วย NR ENR และ NR-g-PMMA
2. สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA กับ NR ด้วยสารเพิ่มความเข้ากันได้ซึ่งนำไปสู่การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม
3. เป็นการขยายขอบเขตการใช้งานของ PLA ในด้านที่ต้องการความต้านทานต่อแรงกระแทก

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

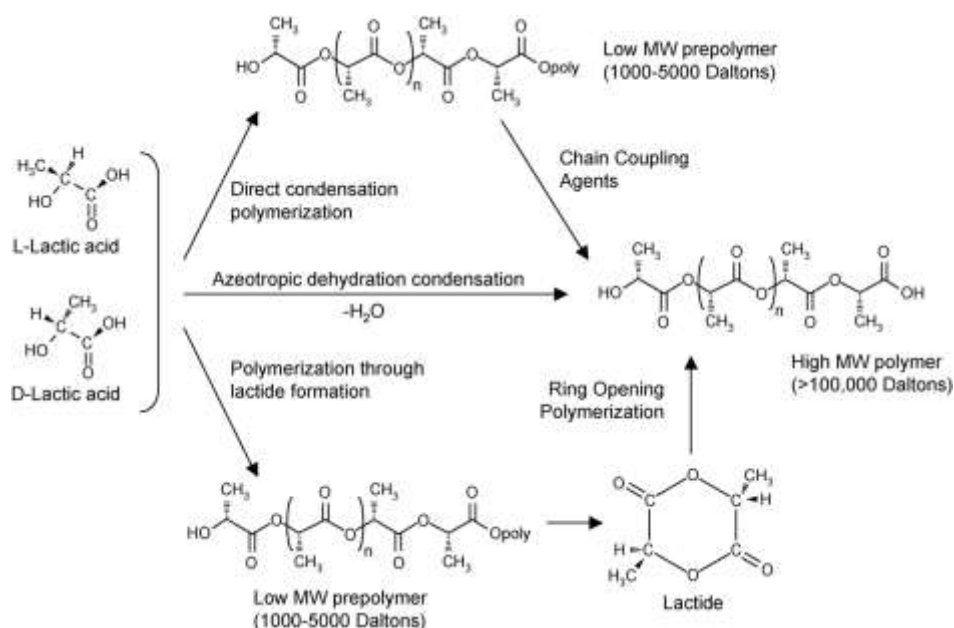
#### 2.1 พอลิแลคติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA)

##### 2.1.1 การผลิต PLA

PLA หรือพอลิแลคไทด์เป็นพอลิเมอร์ที่จัดอยู่ในประเภทอะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์ซึ่งถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1932 โดย Carothers ในระยะแรก PLA ที่ผลิตได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและต่อมา PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สามารถสังเคราะห์ได้โดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวน (ring-opening polymerization) (Jamshidian *et al.*, 2010) PLA สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) และได้จากทรัพยากรแหล่งพลังงานที่ทดแทนได้ (renewable resources) เช่น แป้ง และน้ำตาล ซึ่งผ่านกระบวนการหมักโดยใช้จุลินทรีย์เฉพาะแสดงในตารางที่ 2.1 เกิดเป็นกรดแลคติก (lactic acid) (2-hydroxypropanoic acid) สำหรับ PLA สามารถเตรียมได้โดยการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) ของแลคติกแอซิด หรือแบบเปิดวงแหวนของแลคไทด์ (Lim *et al.*, 2008) แสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในกระบวนการพอลิเมอไรซ์ PLA แสดงในตารางที่ 2.2 ตารางที่ 2.1 สารตั้งต้นและจุลินทรีย์ที่ใช้ในการผลิต PLA (Madhavan Nampoothiri *et al.*, 2010)

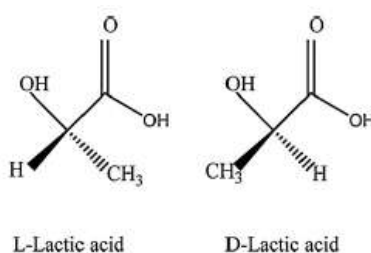
Substrate	Microorganism	Lactic acid yield
Wheat and rice bran	Lactobacillus sp.	129 g/l
Corn cob	Rhizopus sp.MK-96-1196	90 g/l
Pretreated wood	Lactobacillus delbrueckii	48-62 g/l
Cellulose	Lactobacillus coryniformis ssp. torquens	0.89 g/g
Barley	Lactobacillus casei NRRLB-441	0.87-0.98 g/g
Cassava bagasse	L. delbrueckii NCIM 2025, L casei	0.9-0.98 g/g
Wheat Starch	Lactobacillus lactis ssp. Lactis ATCC 19435	0.77-1 g/g
Whole Starch	Lactobacillus lactis and Lactobacillus delbrueckii	0.93-0.95 g/g
Potato Starch	Rhizopus oryzae, R. arrhizuso	0.87-0.97 g/g





รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด (Lim *et al.*, 2008)

แม้ว่าพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากทั้งสองกระบวนการนี้จะมีโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ เหมือนกันทุกประการ แต่รายละเอียดของขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ที่ต่างกัน เป็นที่มาของการเรียกชื่อพอลิเมอร์ที่ได้แตกต่างกัน กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการแรกมักจะเรียกว่าพอลิแลคติกแอซิด ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการนี้เริ่มต้นจากการใช้กรดแลคติกโดยตรงจนได้พอลิเมอร์ในขั้นตอนสุดท้าย ส่วนกระบวนการที่สองจะมีการเปลี่ยนกรดแลคติก โดยปฏิกิริยาการรวมตัวของกรดแลคติก 2 โมเลกุลเกิดเป็นสารประกอบแบบวงที่มีชื่อว่าแลคไทด์ จากนั้นจึงนำเอาวงแหวนแลคไทด์นี้มาสังเคราะห์เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ยาวในขั้นตอนต่อมา ด้วยเหตุนี้จึงเรียกชื่อผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์จากกระบวนการนี้ว่าพอลิแลคไทด์ อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่ได้จากทั้งสองกระบวนการก็คือสารชนิดเดียวกัน กรดแลคติกมีไอโซเมอร์ (isomer) 2 แบบ (Rasal *et al.*, 2010) คือ L-lactic acid และ D-lactic acid ไอโซเมอร์ ซึ่ง L-lactic acid จะหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ตามเข็มนาฬิกา ส่วน D-lactic acid จะหมุนระนาบแสงโพลาไรส์ทวนเข็มนาฬิกา แสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 L และ D ไอโซเมอร์ของแลคติกแอซิด (Rasal *et al.*, 2010)

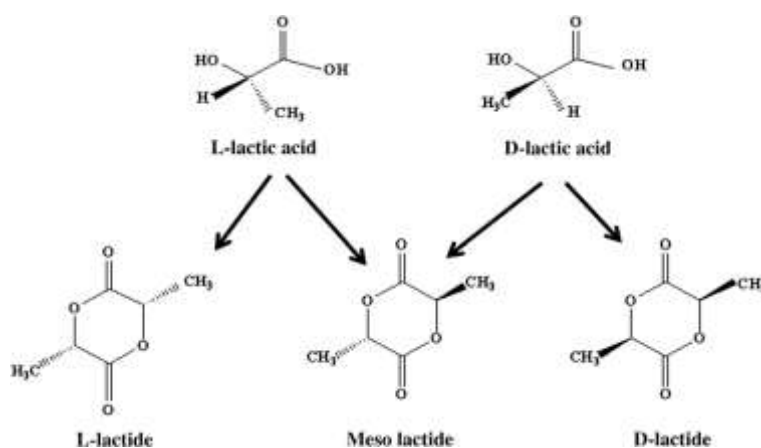
ตารางที่ 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ PLA (Madhavan Nampoothiri *et al.*, 2010)

Polymer	Catalysts	Solvent	Molecular weight
D, L PLA/L-PLA	Aluminium Isopropoxide	Toluene	$M_n = 90,000$
D-L PLA	Stannous octoate	Alcohols	$M_w \{ 3,500,000$
L-PLA	Stannous octoate	Alcohols, carboxylic acid	$M_n = 250,000$
L-PLA	Stannous octoate and compounds of titanium and zirconium	Toluene	$M_n = 40,000 -$ $100,000$
D-PLA	Stannous trifluoromethane	Ethanol	-
L-PLA	Sulfonate, scandium (III)	Ethanol	-
D-L PLA	Trifluoromethane sulfonate	Ethanol	-
L-PLA	Mg, Al, zn, Titanium alkoxides	Methylene chloride	-
L-PLA	Yttrium tris (2,6-di-tert butyl phenolate) (in toluene)	2-propanal, butanol, ethanol	$M_n \{ 25,000$
D-L PLA	Zn lactate	No solvent	$M_n = 212,000$
D-L PLA	Butylmagnesium, Grignard reagent	Ethers	$M_n \{ 300,000$
L-PLA	Potassium naphthalenide	THF, toluene	$M_n \{ 16,000$
L-PLA	Complexes of iron with acetic, butyric, siobutyric and dichloroacetic acid	No solvent	$M_w = 150,000$

### 2.1.2 สมบัติของ PLA

สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลของ PLA ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของไอโซเมอร์ (isomer) ซึ่งสามารถแบ่ง PLA ทางสเตอริโอเคมีได้เป็น 3 ชนิด คือ poly(L-lactide) (PLLA), poly(D-lactide) (PDLA) และ poly(DL-lactide) (PDLLA) (Madhavan

Nampoothiri *et al.*, 2010) แสดงในรูปที่ 2.3 PLA แบบ PLLA และแบบ PDLA มีสมบัติทางเคมีและกายภาพเหมือนกัน กล่าวคือ เป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึกซึ่งมีความเป็นผลึกอยู่ประมาณ 37% มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature,  $T_g$ ) ประมาณ  $50^{\circ}\text{C}$  –  $80^{\circ}\text{C}$  และอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลว (melting temperature,  $T_m$ ) ประมาณ  $173^{\circ}\text{C}$  –  $278^{\circ}\text{C}$  ในขณะที่ PLA แบบ PDLLA เป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐานมี  $T_g$  ประมาณ  $57^{\circ}\text{C}$  โดยอัตราส่วนระหว่าง L/D ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของพอลิเมอร์ด้วย (ธนาวัต, 2549) แสดงในตารางที่ 2.3 ดังนั้น PLA จึงมีสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกัน PLA นั้นมีลักษณะใส ไม่มีสี และสามารถขึ้นรูปได้เหมือนกับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป PLA โดยทั่วไปสามารถละลายได้ในไดออกเซน (dioxane) อะซิโตนไนไตรล์ (acetonitrile) คลอโรฟอร์ม (chloroform) เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) ไตรคลอโรอีเทน (trichloroethane) ไดคลอโรอะซิติกแอซิด (dichloroacetic acid) แอลกอฮอล์ (alcohol) และแอลเคน (alkane) บางชนิด แต่ไม่ละลายในน้ำ ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติของ PLA และตารางที่ 2.5 แสดงความแตกต่างระหว่าง PLA กับพลาสติกบางชนิด



รูปที่ 2.3 สเตอริโอเคมีของ PLA

ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนระหว่าง L/D ต่อสมบัติของ PLA (ธนาวัต, 2549)

% L ใน PLA	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ (J/g)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
100	60	184	-	-
98	61.5	176.2	56.4	1.2577
92.2	60.3	158.5	35.8	1.2601
87.5	58	-	-	-
80	57.5	-	-	1.261
45	49.2	-	-	1.2651

ตารางที่ 2.4 สมบัติของ PLA (Madhavan Nampoothiri *et al.*, 2010)

Properties	Nature work PLA <sup>1</sup>	Biomer PLA <sup>2</sup>
Melt flow rate (g/10 min)	4.3-2.4	3.6
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.25	1.35
Haze	2.2	-
Yellowness index	20-60	-
Tensile strength at yield (MPa)	53	70
Elongation at yield (%)	10-100	2.4
Flexural modulus (MPa)	350-450	3600
Heat deflection temperature (°C)	40-45, 135	-
Vicat softening point (°C)	-	56
Melting point	120-170	-

1: Nature-Works PLA<sup>®</sup> ผลิตโดยบริษัท Nature Works LLC ประเทศสหรัฐอเมริกา

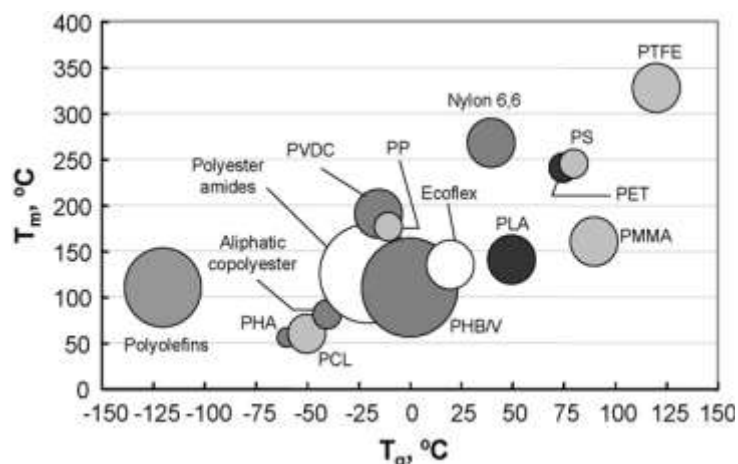
2: Biomer<sup>®</sup> ผลิตโดยบริษัท Biomer ประเทศเนเธอร์แลนด์

ตารางที่ 2.5 ความแตกต่างระหว่าง PLA กับพลาสติกบางชนิด (Carrasco *et al.*, 2010)

Properties	PLA	PS	i-PP	PET
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.04-1.06	0.91	1.37
Clarity	Transparent	Transparent	Translucent	Transparent
Tensile yield strength (MPa)	48-110	34-46	21-37	47
Tensile modulus (GPa)	3.5-3.8	2.9-3.5	1.1-1.5	3.1
Tensile elongation (%)	2.5-100	3-4	20-800	50-300
Notched Izod impact, 23°C (J/m <sup>2</sup> )	13	-	72	79
Glass transition temperature (°C)	60	95	0	75
Melting temperature (°C)	153	-	163	250
Vicat temperature (°C)	55-60	84-106	80-140	74-200
Processing temperature (°C)	210	230	225	255

PLA เป็นพอลิเมอร์ประเภทกึ่งผลึกซึ่ง  $T_g$  ของ PLA ค่อนข้างสูงกว่าเทอร์โม-พลาสติกอื่นๆ เช่น พอลิคาโพรแลคโตน (polycaprolactone) พอลิโอเลฟิน (polyolefin) และพอลิ-

ลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (polyhydroxyalkanoate, PHAs) เป็นต้น แต่  $T_m$  ของ PLA นั้นค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกอื่นๆ เช่น โพลีเอทิลีน (polyethylene) โพลีโพรพิลีน (polypropylene) และไนลอน 6,6 (nylon 6,6) เป็นต้น แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ค่า  $T_g$  และ  $T_m$  ของ PLA เปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกประเภทอื่นๆ (Lim *et al.*, 2008)

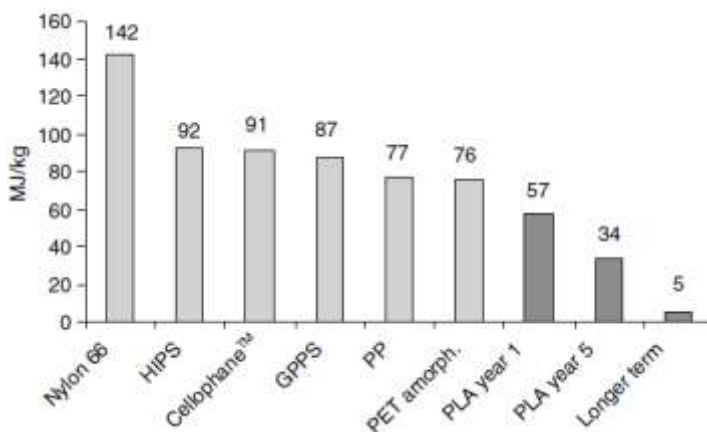
### 2.1.3 ข้อดีของ PLA (Rasal *et al.*, 2010)

1. เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (eco-friendly) เนื่องจากวัตถุดิบที่ผลิต PLA มาจากแหล่งวัตถุดิบที่ทดแทนได้ เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี และข้าว นอกจากนี้ยังสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

2. เข้ากันได้กับสิ่งมีชีวิต (biocompatibility) เนื่องจากมีสมบัติเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกายและไม่เป็นพิษ ดังนั้น PLA จึงนำมาใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ เช่น แผ่นตามกระดูก ไหมละลาย และตัวปลดปล่อยยา เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์ทางการแพทย์เหล่านี้จะค่อยๆ สลายตัวด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสโดยระบบเมตาบอลิซึมในร่างกายของมนุษย์ภายหลังการใช้งาน

3. ขึ้นรูปได้ง่าย (processibility) PLA ขึ้นรูปด้วยความร้อนได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกชีวภาพอื่นๆ เช่น PHAs, โพลีเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) และพอลิคาโปรแลคโตน (polycaprolactone, PCL)

4. ประหยัดพลังงาน (energy saving) เนื่องจาก PLA ต้องการพลังงานจากฟอสซิลในการบวนการผลิตเพียงร้อยละ 25-55 ซึ่งน้อยกว่าพลาสติกที่ผลิตได้จากปิโตรเลียม แสดงในรูปที่ 2.5 และมีการประมาณการว่าในอนาคตพลังงานที่ใช้ในการผลิตจะน้อยกว่าร้อยละ



รูปที่ 2.5 พลังงานที่ใช้ในการผลิต PLA (Henton *et al.*, 2005)

#### 2.1.4 ข้อจำกัดของ PLA (Rasal *et al.*, 2010)

1. ความเหนียวต่ำ (poor toughness) PLA เป็นวัสดุที่เปราะมาก ซึ่งมีค่าระยะยืด ณ จุดขาดน้อยกว่าร้อยละ 10

2. การย่อยสลายต่ำ เนื่องจากการย่อยสลายของ PLA นั้น เกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส

ซิสตรงตำแหน่งหมู่เอสเทอร์ และอัตราการย่อยสลายของ PLA ขึ้นกับความชื้นของ PLA น้ำหนักโมเลกุล สัณฐานวิทยา และปริมาณสเตอริโอเคมี

3. ขาดหมู่ฟังก์ชันในการทำปฏิกิริยา เนื่องจาก PLA เจือต่อการทำปฏิกิริยาเคมีและไม่มีหมู่ฟังก์ชันในการทำปฏิกิริยา

#### 2.1.5 การแปรรูป PLA (Lim *et al.*, 2008)

PLA สามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการต่างๆ ดังนี้ การอัดรีด (extrusion) การฉีด (injection molding) การเป่า (blow molding) การเป่าฟิล์ม (blown film) การขึ้นรูปแบบเทอร์โมฟอร์มมิง (thermoforming) การขึ้นรูปแบบโฟมมิง (forming) การขึ้นรูปเป็นเส้นใย (fiber spinning) และการแปรรูปโดยการเตรียมเป็น PLA คอมโพสิต

#### 2.1.6 การใช้งาน PLA (Madhavan Nampoothiri *et al.*, 2010)

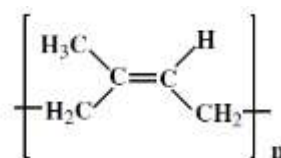
1. การใช้งานทางด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น ถังพลาสติก แก้วน้ำ ฟิล์มห่อหุ้มอาหาร และวัสดุกันกระแทก เป็นต้น

2. การใช้งานทางการแพทย์ เช่น แผ่นตามกระดูก ไหมเทียม ติวปลดปล่อยยา และผิวหนังเทียม เป็นต้น

3. วัสดุสำหรับการเกษตร เช่น ฟิล์มคลุมดิน ถัง และกระถางปลูกพืช เป็นต้น

## 2.2 ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR)

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) แสดงในรูปที่ 2.6 เนื่องจากส่วนประกอบของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน (benzene) และเฮกเซน (hexane) เป็นต้น โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบที่อุณหภูมิต่ำ หรือเมื่อถูกยืดจึงสามารถเกิดผลึกได้ การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำจะทำให้ยางแข็งมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นยางก็จะอ่อนลงและกลับสู่สภาพเดิม ในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวจะทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดี นั่นคือยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความทนทานต่อการขีดสีสูง (พงษ์ธร, 2547)



รูปที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ (Oliveira *et al.*, 2005)

### 2.2.1 สมบัติทั่วไปของ NR (พงษ์ธร และชาคริต, 2550)

1. ความยืดหยุ่น (elasticity) สมบัติความยืดหยุ่นเป็นลักษณะเด่นอีกประการหนึ่งของยางธรรมชาติ กล่าวคือ ยางธรรมชาติที่คงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไปยางจะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิมได้อย่างรวดเร็ว
2. ความเหนียวติดกัน (tack) ยางธรรมชาติในสภาพที่ยังไม่แปรรูป มีสมบัติดีเยี่ยมในด้านความเหนียวติดกัน ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์ เป็นต้น
3. ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงจึงทำให้ยางธรรมชาติตกผลึกได้ง่ายเมื่อถูกยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงมาก โดยที่ไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยให้ค่าความทนทานสูงขึ้น ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะแตกต่างจากยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่ที่มักมีค่าความ

ทนทานต่อแรงดึงต่ำ จึงไม่สามารถนำไปใช้งานในทางวิศวกรรมได้นอกจากจะมีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วยเท่านั้น

4. ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้เมื่อถูกยืด ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความทนทานต่อการฉีกขาดสูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิสูง การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยทำให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางสูงขึ้น

5. สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานต่อการล้าตัว (fatigue resistance) ที่สูงมากอีกด้วย

6. ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูง แต่ยังคงต่ำกว่ายางสไตรีนบิวตะไดอีน (styrene butadiene rubber, SBR) เล็กน้อย อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่น ๆ พบว่ายางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูอยู่ในกลุ่มที่สูงมาก

7. ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation) ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนทางไฟฟ้าสูงมาก โดยมีค่าต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง  $10^{15}$  หรือ  $10^{16}$  ohm.cm

8. ความทนทานต่อของเหลวและสารเคมี เนื่องจากองค์ประกอบของยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้น ยางดิบจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน และโทลูอีน เป็นต้น ความสามารถในการละลายนี้จะลดลงถ้ายางเกิดการคงรูป เนื่องจากการเชื่อมโยงทางเคมีของโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติในยางคงรูป ซึ่งจะไปขัดขวางกระบวนการละลายของยาง ยางคงรูปจึงเพียงแต่เกิดการบวมตัวในตัวทำละลายเหล่านี้เท่านั้น อย่างไรก็ตามการบวมตัวของยางดังกล่าวจะทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง ด้วยเหตุนี้ยางธรรมชาติจึงไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่าง ๆ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังทนต่อกรดและด่างเจือจางได้ดีแต่ไม่ทนต่อกรดไนตริกและกรดกำมะถันเข้มข้น

9. การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนโอโซนและแสงแดด (aging properties) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (oxidation) โดยมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นยางธรรมชาติจึงถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซน เพราะเมื่อยางถูกยืดและได้รับโอโซนนาน ๆ จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมากที่บริเวณพื้นผิวในทิศตั้งฉากกับทิศทางการ



ยึดตัวของยาง ด้วยเหตุนี้ในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด เช่น สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (anti-degradant) และไข (wax) เพื่อยืดอายุการใช้งานของยางธรรมชาติ

10. การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) ยางธรรมชาติยังคงรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ ซึ่งยางที่มีสมบัตินี้ที่ดีกว่ายางธรรมชาติมีเพียง 2 ชนิด คือ ยางบิวตะไดอิน (butadiene rubber, BR) และ ยางซิลิโคน (silicone rubber)

11. การผิดรูปหลังการกดทับ (compression set) ยางธรรมชาติมีค่า compression set ค่อนข้างต่ำทั้งที่อุณหภูมิต่ำและที่อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามค่า compression set ที่อุณหภูมิต่ำของยางที่ธรรมชาติจะสูงขึ้น เนื่องจากยางอาจเกิดการตกผลึก ทำให้ความยืดหยุ่นของยางเริ่มสูญเสียไป ในขณะที่ค่า compression set ที่อุณหภูมิสูงของยางธรรมชาติจะมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติไม่ทนต่อความร้อน ยางจึงเกิดการเสื่อมสภาพ ส่งผลทำให้สมบัติ compression set น้อยลง

12. การกระด้างกระดอน (rebound resilience) ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระด้างกระดอนสูง ซึ่งสูงกว่ายางชนิดอื่น ๆ ทั้งหมด ยกเว้นยาง BR และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงของรูปร่าง ยางจะสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนน้อย คือ มี hysteresis ต่ำ ยางธรรมชาติจึงมีความร้อนสะสมต่ำ เมื่อถูกใช้งานในเชิงพลวัตยางชนิดนี้จึงเหมาะในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางรถบรรทุกหรือยางล้อเครื่องบิน เพราะหากใช้ยางที่มีความร้อนสะสมสูงก็อาจทำให้ยางเกิดระเบิดได้ง่าย

13. อุณหภูมิของการทำงาน ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่  $-55^{\circ}\text{C}$  จนถึง  $70^{\circ}\text{C}$  อย่างไรก็ตามหากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำนาน ๆ ยางอาจเกิดการตกผลึก ซึ่งจะทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่นไป แต่เมื่ออุณหภูมิการใช้งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่าง ๆ ก็จะด้อยลงเนื่องจากความร้อนจะทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ

### 2.2.2 การนำไปใช้งาน (พงษ์ธร, 2547)

1. ยางธรรมชาติมีสมบัติดีเยี่ยมในด้านการทนต่อแรงดึง แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรงและมีความยืดหยุ่นสูงมากจึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถูมือ ยาง ถูยางอนามัย และยางรัดของ เป็นต้น

2. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง ในขณะที่มีความร้อนภายใน (heat build-up) ที่เกิดขึ้นขณะใช้งานต่ำ และมีสมบัติการเหนียว

ติดกันที่ดี จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน หรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

3. ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง ทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางกระเป๋าน้ำร้อน เพราะในการแกะชิ้นงานออกจากเบ้าในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องดึงชิ้นงานออกจากเบ้าพิมพ์ในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีความต้านทานต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง

### 2.3 น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex, NRL) (สุนิษา, 2548)

น้ำยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวหรือสีครีม มีสภาพเป็นคอลลอยด์ (colloid) โดยอนุภาคยางจะกระจายตัวอยู่ในตัวกลางที่เป็นน้ำ น้ำยางมีความหนาแน่น 0.975-0.980 g/ml มี pH ประมาณ 6.5-7.0 อนุภาคยางมีรูปร่างกลมหรือรูปลูกแพร์ขนาด 0.05-5  $\mu\text{m}$  มีอนุภาคต่างๆ แขนงลอยอยู่ในของเหลว อนุภาคเหล่านี้มีประจุเป็นลบผลักรันอยู่ตลอดเวลาทำให้อนุภาคเหล่านั้นแขวนลอยและคงสภาพเป็นน้ำยางอยู่ได้ จนกว่าจะมีสภาพแวดล้อมและปัจจัยต่างๆ มารบกวนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะทำให้น้ำยางเสียเสถียรสภาพและจับตัวกันเป็นก้อนในน้ำยางจะมีส่วนประกอบหลักที่สำคัญอยู่ 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยางและส่วนที่ไม่ใช่ยางแสดงในรูป 2.7

ส่วนประกอบของน้ำยาง สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ คือ

1. ส่วนที่เป็นเนื้อยาง ประมาณ 35%

ในเนื้อยางแห่งนี้ประกอบด้วย

ยาง 86%

น้ำ 10%

สารพวกไขมัน 3%

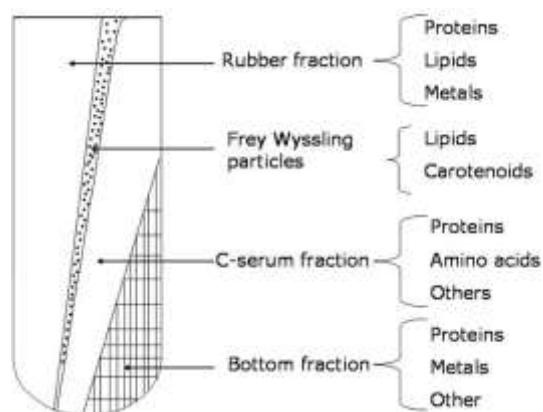
สารพวกโปรตีน 1%

2. ส่วนที่ไม่ใช่ยาง ประมาณ 65%

ประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญคือ

ส่วนที่เป็นน้ำหรือที่เรียกว่าซีรัม 55%

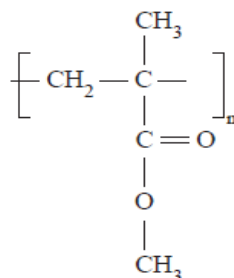
ส่วนของลูทอยล์และสารอื่นหรือที่เรียกว่าอนุภาคเฟรวิสลิง 10%



รูปที่ 2.7 ส่วนประกอบของน้ำยาง (Ferreira *et al.*, 2009)

## 2.4 พอลิเมทิลเมทาคริเลท (polymethylmethacrylate, PMMA) (อโนดาศ์, 2552)

PMMA เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะโปร่งใส เหนียว และทนทาน สูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.8 มีค่า  $T_g$  ประมาณ  $105^{\circ}\text{C}$  สามารถละลายได้ในโทลูอีน (toluene) เบนซีน คลอโรฟอร์ม และเอทิลอะซิเตท (ethyl acetate)



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของพอลิเมทิลเมทาคริเลท (Ebewele, 1996)

## 2.5 เทคนิคพอลิเมอไรเซชัน (polymerization technique) (อโนดาศ์, 2552)

เทคนิคในการพอลิเมอไรเซชันแบ่งออกเป็น 4 แบบ คือ แบบบัลค์ (bulk polymerization) แบบสารละลาย (solution polymerization) แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) และแบบแขวนลอย (suspension polymerization)

### 2.5.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์

ในระบบจะมีเพียงมอนอเมอร์และตัวริเริ่มเท่านั้น โดยที่มอนอเมอร์และตัวริเริ่มสามารถละลายกันได้ ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อดี คือ ใช้อุปกรณ์ง่ายๆ และพอลิเมอร์ที่ได้ค่อนข้างบริสุทธิ์

สูงหรือมีสิ่งเจือปนผสมอยู่น้อย แต่ข้อเสีย คือ มีการกระจายและถ่ายเทความร้อนของระบบไม่ดี เนื่องจากความหนืดที่เพิ่มขึ้นทำให้การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ยาก และการกำจัดมอนอเมอร์และตัวริเริ่มที่ตกค้างในพอลิเมอร์ทำได้ยาก

### 2.5.2 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย

ในระบบจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ ตัวริเริ่ม และตัวทำละลาย การมีตัวทำละลายอยู่ในระบบมีข้อดี คือ ทำให้การกระจายและถ่ายเทความร้อนของระบบดีกว่าพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์และทำให้ความหนืดของระบบไม่สูง ทำให้สามารถควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาได้ง่ายและพอลิเมอร์ที่ได้ในรูปของสารละลายอาจนำไปใช้ประโยชน์ได้โดยตรง ข้อดีของเทคนิคนี้ คือ อาจใช้ในการเปลี่ยนพอลิเมอร์ที่ได้เป็นพอลิเมอร์ชนิดอื่นโดยการทำปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยตรง ส่วนข้อเสียของเทคนิคนี้ คือ ตัวทำละลายที่ใช้ อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่ และการขจัดตัวทำละลายอาจทำได้ยากถ้าตัวทำละลายที่ใช้ระเหยยาก

### 2.5.3 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน

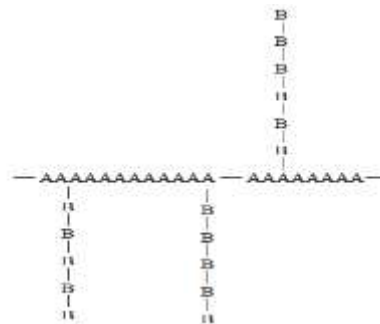
ในระบบประกอบด้วย มอนอเมอร์ ตัวริเริ่ม ตัวกลาง และอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ซึ่ง ได้แก่ สบู่ทำหน้าที่ลดแรงตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดสภาวะอิมัลชัน ข้อดีของเทคนิคนี้ คือ ระบบจะมีความหนืดต่ำตลอดปฏิกิริยาและสามารถควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาได้ง่าย พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากเทคนิคนี้จะอยู่ในรูปของอิมัลชันหรือลาเท็กซ์ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดี แต่ข้อเสียของเทคนิคนี้ คือ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะมีอิมัลซิไฟเออร์ปนเปื้อนอยู่ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มักไม่ค่อยบริสุทธิ์และเป็นเทคนิคที่มีค่าใช้จ่ายสูง

### 2.5.4 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย

ในระบบประกอบด้วย มอนอเมอร์ ตัวริเริ่ม และตัวกลาง มอนอเมอร์จะไม่ละลายในตัวกลางแต่จะแตกออกเป็นเม็ดเล็ก ๆ ด้วยการกวน และตัวริเริ่มซึ่งละลายในมอนอเมอร์จะพอลิเมอร์ไรเซชันในเม็ดเล็ก ๆ เหล่านี้ได้เป็นเม็ดเล็ก ๆ คล้ายไข่มุก ข้อดีของเทคนิคนี้ คือ มีตัวกลางช่วยในการกระจายและถ่ายเทความร้อนของระบบจึงทำให้ความหนืดของระบบต่ำ และสามารถควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาได้ง่าย นอกจากนี้ยังสามารถแยกพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ง่ายโดยการกรองและล้างน้ำมาก ๆ ซึ่งขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ที่เหมาะสมอาจนำไปใช้งานหรือแปรรูปได้ทันที สำหรับข้อเสียของเทคนิคนี้คือ ขนาดของหยดมอนอเมอร์มีผลต่อขนาดของเม็ดพอลิเมอร์โดยสามารถควบคุมโดยการกวน

### 2.6 กราฟต์โคพอลิเมอร์ (graft copolymers)

กราฟต์โคพอลิเมอร์ประกอบด้วยพอลิเมอร์หนึ่งๆ ที่ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างหลัก และมีพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งเกาะติดเสมือนกับเป็นกิ่งก้านยื่นออกมา (วารสาร, 2548) แสดงในรูปที่ 2.9



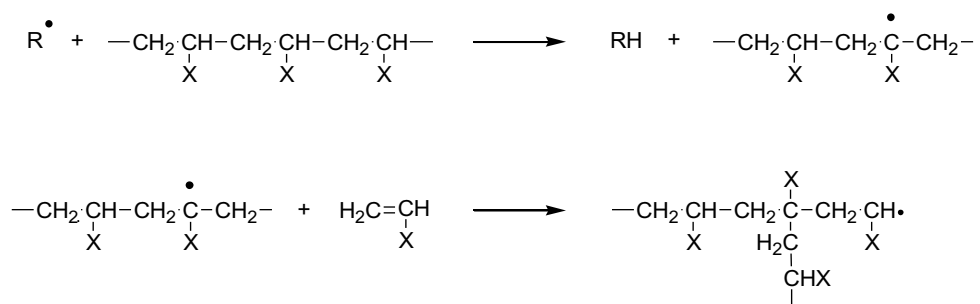
รูปที่ 2.9 โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Ebewele, 1996)

### 2.7 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

กราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น

#### 1. การย้ายสายโซ่และการโคพอลิเมอไรเซชัน (chain transfer and copoly merization) (ปรีชา, 2542)

เป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระโดยอาศัยตัวริเริ่มปฏิกิริยา เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) ซึ่งทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่หลักจากอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ที่กำลังโต ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาการถ่ายโอนอนุมูลระหว่างสายโซ่ หมายถึง การดึงอะตอมไฮโดรเจน หรือการที่อนุมูลอิสระ ซึ่งอยู่ในสายโซ่ที่กำลังโตหรือจากการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยารับอะตอมไฮโดรเจนจากสายโซ่พอลิเมอร์หลัก เพื่อให้สายโซ่หลักอยู่ในสภาพของอนุมูลอิสระสำหรับเกิดกิ่งต่อไปดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การเกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่หลัก (ปรีชา, 2542)

## 2. เทคนิคการใช้รังสีพลังงานสูง (high-energy radiation technique)

(ไชยวัฒน์, 2548)

เมื่อพอลิเมอร์ได้รับการฉายรังสีพลังงานสูงจะเกิดผลกระทบ 2 ประการ คือ

1. เกิดการสูญเสียหมู่ที่อยู่ด้านข้าง เช่น ไฮโดรเจนอะตอมจากสายโซ่พอลิเมอร์
2. สายโซ่หลักขาดออก

ซึ่งทั้ง 2 กรณีอนุโมลอิสระของพอลิเมอร์อื่นสามารถรวมตัวกับพอลิเมอร์ที่ถูกฉายรังสีแล้วเกิดเป็นกราฟต์โคพอลิเมอร์และบล็อกโคพอลิเมอร์ได้ การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์โดยฉายรังสี Co-60 ให้กับน้ำยางธรรมชาติที่ผสมเมทิลเมทาคริเลท ทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงขึ้นและในระบบจะไม่ปรากฏไฮโมพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลท

## 3. การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโฟโตเคมีคัล (photochemical synthesis) (ไชยวัฒน์, 2548)

สารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมสามารถดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงที่สามารถมองเห็นได้ และอัลตราไวโอเล็ตทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น ซึ่งเทคนิคนี้สามารถนำไปประยุกต์กับสารโมเลกุลใหญ่ที่มีหมู่วงไวต่อแสงได้ อย่างไรก็ตามมีพอลิเมอร์เพียงไม่กี่ชนิดที่จะกระตุ้นด้วยแสงได้โดยตรง และถ้าพลังงานของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นมากเกินไปอาจทำให้สายโซ่โมเลกุลขาดออก และถ้าระบบมีมอนอเมอร์อยู่ด้วยจะมีผลทำให้เกิดโคพอลิเมอร์แบบบล็อก แต่ถ้าหมู่ด้านข้างถูกกระตุ้นจะทำให้เกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์แทน

## 4. การพอลิเมอร์ไรซ์แบบรีดอกซ์ (redox polymerization) (ปรีชา, 2542)

เป็นวิธีการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดกับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVOH) เป็นต้น ในการเกิดปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์โดยใช้ซิริคไอออน (citic ion) หรือ ออกซิไดซิงเอเจนต์ (oxidizing agent) เป็นแคทาลิสต์ทำให้พอลิเมอร์เกิดอนุมูลอิสระซึ่งวิธีนี้ไม่มีไฮโมพอลิเมอร์เกิดขึ้นในระบบ เพราะมอนอเมอร์ไม่วงไวต่อซิริคไอออน

## 2.8 พอลิเมอร์ผสม (polymer blends)

พอลิเมอร์ผสม คือ ของผสมของพอลิเมอร์อย่างน้อย 2 ชนิดหรือโคพอลิเมอร์ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งสามารถแบ่งประเภทของพอลิเมอร์ผสมในระดับโมเลกุลได้ 3 ประเภท คือ

1. พอลิเมอร์ผสมแบบเข้ากันได้ (miscible polymer blend) คือ พอลิเมอร์ผสมที่มีความเข้ากันได้ในระดับโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy,  $\Delta G_m$ ) ของการผสมต้องมีค่าเป็นลบ  $\Delta G_m < \Delta H_m$  เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride, PVC) กับพอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลต (polybutylene terephthalate, PBT)

2. พอลิเมอร์ผสมแบบเข้ากันไม่ได้ (immiscible polymer blend) คือ พอลิเมอร์ผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันมีค่าพลังงานอิสระของกิบส์มากกว่าศูนย์  $\Delta G_m > \Delta H_m$

3. พอลิเมอร์ผสมแบบเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible blend) คือ พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันได้บางส่วนในระดับโมเลกุลและไม่เป็นเนื้อเดียวกัน แต่พอลิเมอร์ผสมชนิดนี้จะมีแรงดึงดูดระหว่างภูมิภาคและสมบัติบางประการดีขึ้น

### 2.8.1 เหตุผลในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม

1. ปรับปรุงสมบัติเชิงกลบางประการ ได้แก่ การเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทก การเพิ่มความทนต่อแรงดึง การเพิ่มความแข็งและความเหนียว

2. ปรับปรุงสมบัติอื่นๆ ที่ต้องการ ได้แก่ การติดไฟ การทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ การทนต่อสารเคมีและสารละลาย

3. เตรียมพอลิเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาในการผสมหรือเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องผสมระหว่างการผสม

4. เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ในพอลิเมอร์ผสม เพื่อให้ภูมิภาคกระจายมีขนาดเล็กลงโดยการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ และกราฟต์โคพอลิเมอร์

### 2.8.2 การเพิ่มความเข้ากันได้

การเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม แบ่งออกเป็น 3 แบบ คือ

1. การลดแรงดึงดูดระหว่างภูมิภาค เพื่อให้ภูมิภาคกระจายมีขนาดเล็กลง

2. การเพิ่มความเสถียรของภูมิภาค คือ เพื่อไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือการรวมตัวกันใหม่ของภูมิภาคระหว่างการขึ้นรูป

3. การเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างภูมิภาค คือ การเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างภูมิภาคหลักกับภูมิภาคกระจายเพื่อให้เกาะกันมากขึ้น อาจทำได้โดยการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างการผสม โดยจะเกิดที่ระหว่างผิวหน้าหรือเกิดระหว่างภูมิภาค

### 2.8.3 พอลิเมอร์ผสมระหว่างพลาสติกกับยาง (rubber-toughened plastics)

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพลาสติกกับยาง หมายถึง พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติเป็น

พลาสติกแต่มีการเติมยางลงไป เพื่อเพิ่มความเหนียวให้กับพลาสติก วิธีการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพลาสติกกับยาง แบ่งออกเป็น 3 เทคนิค คือ (Mansion and Sperling, 1976)

1. เทคนิคการผสมเชิงกล เช่น การผสม PVC กับพอลิบิวตะไดอีนโคอะครีโลไนไตรล์ (poly(butadiene-co-acrylonitrile))
2. เทคนิคการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ในสารละลาย เช่น พอลิสไตรีนทนแรงกระแทกสูง (high impact polystyrene, HIPS)
3. เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน เช่น อะครีโลไนไตรล์บิวตะไดอีนสไตรีน (acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)

## 2.9 การตรวจสอบเอกสาร

### 2.9.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มความเหนียวของ PLA

Yuan และ Ruckenstein (1998) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA ด้วย PU (PLA/PU) โดยใช้ PU 3 ชนิด ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของ OH ระหว่าง diol และ triol ที่แตกต่างกัน คือ 10/0, 9/1 และ 7/3 (PU-0, PU-1 และ PU-3) โดยใช้ PU 5 % ในพอลิเมอร์ผสม PLA/PU ซึ่งเตรียมแบบสารละลาย พบว่าพอลิเมอร์ผสม PU-0/PLA มีระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น แต่ความทนต่อแรงดึงและมอดูลัสลดลง เนื่องจาก PU-0 มีความเป็นขี้ผึ้งมากกว่า PLA และความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนที่มากกว่า PLA จึงเกิดการรวมตัวกันเอง ส่งผลให้แรงดึงดูระหว่าง PLA และ PU-0 มีค่าต่ำ พอลิเมอร์ผสม PU-1/PLA มีค่าระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นสูงถึง 60 % และความเหนียวเพิ่มสูงถึง 18 MJ/m<sup>3</sup> เนื่องจากระหว่าง PU-1 และ PLA เกิดการสอดไขว้กันเป็นร่างแหแบบ semi-interpenetrating polymer network (SIPN) แต่พอลิเมอร์ผสม PU-3/PLA ซึ่งมีปริมาณการเชื่อมโยงที่เพิ่มขึ้น พบว่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลงถึง 25% เนื่องจากส่วนของ SIPN มีความแข็งเพิ่มขึ้น ซึ่งความเหนียวที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากความสมดุลกันระหว่างความเข้ากันได้ระหว่าง PU และ PLA ที่เกิดการเชื่อมโยงกันเป็นร่างแหแบบ SIPN กับ PLA และความแข็งของส่วนที่เป็นร่างแห

Jin และคณะ (1999) ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ พอลิไอโซพรีน (polyisoprene, PIP) (PLLA/PIP) และ PLLA กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVAc) (PLLA/PVAc) จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนปรากฏค่า T<sub>g</sub> 2 ค่า และ 1 ค่า ตามลำดับ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสม PLLA/PIP เป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ ส่วนพอลิ-



เมอร์ผสม PLLA/PVAc เป็นการผสมแบบเข้ากันได้ ดังนั้นจึงเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง PIP กับ PVAc (PIP-g-PVAc) เพื่อเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมกับ PLLA (PLLA/PIP-g-PVAc) ในอัตราส่วน PLLA กับ PIP-g-PVAc คือ 20/80, 40/60, 60/80 และ 80/20 โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์ผสม PLLA/PIP-g-PVAc ปรากฏค่า  $T_g$  2 ค่า พบว่า ค่า  $T_g$  ที่ต่ำจะเป็นของ PIP ส่วนค่า  $T_g$  ที่สูงเป็นของ PLLA แต่พบว่าเมื่อปริมาณของ PLLA มากกว่าร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก จะปรากฏค่า  $T_g$  เพียงค่าเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าส่วนของ PVAc ในกราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถเข้ากันได้กับ PLLA จากสมบัติเชิงกลพบว่าพอลิเมอร์ผสม PLLA/PIP-g-PVAc ให้ค่ามอดูลัส ระบายยืด ผน จุดขาด และความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLLA/PIP

Wang และ Hillmyer (2001) ศึกษาใช้ไดโบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA กับ PE (PLLA-b-PE) เพื่อเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม NR กับ LDPE (NR/LDPE) โดยพอลิเมอร์ผสม NR/LDPE เตรียมที่อัตราส่วน 80/20 โดยน้ำหนัก จากหลักฐานวิทยาพบว่าเป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ ซึ่งจะปรากฏการแยกกันของวัฏภาคโดย PLA จะเป็นวัฏภาคหลัก ส่วน LDPE จะเป็นวัฏภาคกระจาย ซึ่งทำให้แรงดึงดูระหว่างวัฏภาคมีค่าต่ำ แม้ว่าค่าระบายยืด ผน จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLLA แต่ความทนต่อแรงดึง มอดูลัส และความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลง แต่เมื่อมีการเติม PLLA-b-PE ปริมาณ 2% ไปยังพอลิเมอร์ผสม NR/LDPE พบว่าสามารถลดขนาดอนุภาคของ LDPE ได้และเมื่อปริมาณของ PLLA-b-PE เพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 10 % ขนาดอนุภาคก็ลดลงอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้แรงดึงดูระหว่างวัฏภาคเพิ่มขึ้น และยังคงส่งผลให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แม้ว่าความทนต่อแรงดึงและมอดูลัสมีค่าลดลงเล็กน้อย

Anderson และคณะ (2002) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA โดยการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ LLDPE (PLA/LLDPE) โดยการใช้อยู่บล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA กับ PE (PLLA-PE) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม PLA/LLDPE โดยแปรปริมาณของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ใช้ 2 ชนิด คือ ปริมาณของบล็อก PLLA เท่ากับ 5 kg/mol [PLLA-PE(5-30)] และปริมาณของบล็อก PLLA เท่ากับ 30 kg/mol [PLLA-PE(30-30)] สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/LLDPE เตรียมในอัตราส่วน 80/20 โดยน้ำหนัก จากหลักฐานวิทยาพบว่าเป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ ขนาดอนุภาคประมาณ 6.4  $\mu\text{m}$  และเมื่อมีการเติม PLLA-PE(5-30) และ PLLA-PE(30-30) ขนาดอนุภาคมีขนาดลดลงประมาณ 4.3 และ 0.9  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/LLDPE มีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เนื่องจากแรงดึงดูระหว่างวัฏภาคต่ำและขนาดอนุภาคในวัฏภาคกระจายมีขนาด

ใหญ่ เมื่อเติม PLLA-PE(5-30) ความต้านทานต่อแรงกระแทกก็มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่เมื่อเติม PLLA-PE(30-30) ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเกิดจากการพันกันของสายโซ่บล็อกโคพอลิเมอร์ทำให้แรงดึงดูระหว่างวัฏภาคเพิ่มขึ้น

Li และ Shimizu (2007) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA ด้วยยางพอลิอีเทอร์ยู-รีเทน (PU) เตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PU (PLA/PU) ด้วยการผสมแบบหลอมในเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ ที่อัตราส่วนการผสมระหว่าง PLA กับ PU ดังนี้ 90/10, 80/20, 75/25 และ 70/30 โดยน้ำหนัก จากสมบัติเชิงพลวัตพบว่าเป็นการผสมแบบเข้ากันได้บางส่วนและจากสัณฐานวิทยาแสดงให้เห็นว่ายาง PU เป็นเฟสกระจายในวัฏภาคหลักของ PLA จากสมบัติเชิงความร้อน พบว่า การเติมยาง PU ไม่เพียงแต่เร่งอัตราการเกิดผลึกของ PLA ให้เร็วขึ้น แต่ยังคงปริมาณผลึกของ PLA อีกด้วย สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PU ที่อัตราส่วน 90/10 โดยน้ำหนัก พบว่า ระยะเวลายืด ณ จุดขาดเพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 225 ขณะที่ความทนต่อแรงดึงสูงถึง 47 MPa นอกจากนี้ความต้านทานต่อแรงกระแทกและระยะเวลายืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณของ PU เพิ่มขึ้น พบว่า อัตราส่วน 70/30 โดยน้ำหนัก ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงถึง 315 J/m<sup>2</sup> แต่ความทนต่อแรงดึงและมอดุลัสลดลง เนื่องจากค่ามอดุลัสและความทนต่อแรงดึงของ PU ต่ำกว่าของ PLA

Ishida และคณะ (2009) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA ด้วยยาง 4 ชนิด คือ เอทิลีนโพรพิลีนโคพอลิเมอร์ (ethylene-propylene copolymer, EPM) อะครีโลไนไตรล์บิวตะไดอีน (acrylonitrile-butadiene rubber, NBR) ยางเอทิลีนอะคริลิก (ethylene-acrylic rubber, EAM) และยางไอโซพรีน (isoprene rubber, IR) โดยเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม PLA/EPM, PLA/AEM, PLA/NBR และ PLA/IR ด้วยการผสมแบบหลอม พบว่าพอลิเมอร์ผสมทั้งหมดเกิดการแยกวัฏภาคอย่างชัดเจน โดยมี PLA เป็นวัฏภาคหลักและยางเป็นวัฏภาคกระจาย จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่าเป็นการผสมแบบไม่เข้ากัน ค่าแรงดึงที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคต่ำ ดังนี้ IR } EPM } AEM } NBR พบว่า ถ้าแรงดึงที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคต่ำการกระจายตัวของวัฏภาคกระจายก็จะดี และค่าพลังงานอิสระที่พื้นผิว ดังนี้ NBR } AEM } EPM } IR พบว่า พลังงานอิสระที่พื้นผิวของยางจะสูงเมื่อมีขั้วมาก นอกจากนี้ NBR ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่า PLA ถึง 2 เท่า ค่ามอดุลัสและความทนต่อแรงดึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่ระยะเวลายืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ระยะเวลายืด ณ จุดขาดที่ใช้ IR เพิ่มขึ้น 2 เท่าเมื่อเทียบกับ PLA

Li และ Shimizu (2009) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLLA ด้วยอะครีโลไนไตรบิวตะไดอินสไตรีนโคพอลิเมอร์ (acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS) ด้วยการผสมแบบหลอมในเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA กับ ABS (PLLA/ABS) เป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ ซึ่งจากสัญญาณวิทยาแสดงขนาดของภูมิภาคหลักขนาดใหญ่และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างภูมิภาคทั้งสองมีน้อย ระยะยึด ผน จุดขาดและความต้านทานต่อแรงกระทำของพอลิเมอร์ผสม PLLA/ABS จึงมีค่าต่ำ และเมื่อใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีน อะครีโลไนไตรและไกลซิديلเมทาคริเลท (styrene/acrylonitrile/glycidyl methacrylate, SAN-GMA) ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอทิลไตรฟีนิลฟอสโฟเนียมโบไมด์ (ethyltriphenyl phosphonium bromide, ETPB) พบว่า สามารถปรับปรุงการกระจายตัวของอนุภาคอย่าง ABS ได้ และจากสมบัติเชิงพลวัตแสดงการเลื่อนของค่า  $T_g$  ทั้งของ PLLA และ ABS ซึ่งแสดงถึงความเข้ากันได้ระหว่าง PLLA และ ABS นอกจากนี้ยังพบว่าความต้านทานต่อแรงกระทำของพอลิเมอร์ผสม PLLA/ABS มีค่าสูงขึ้น

Oyama (2009) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA โดยการผสมแบบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการผสม (reactive blending) เตรียม PLA ผสมกับเอทิลินไกลซิديلเมทาคริเลท (ethylene-glycidyl methacrylate, EGMA) ทำการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ ที่อุณหภูมิ  $210^{\circ}\text{C}$  ความเร็วสกรูเท่ากับ 30 และ 200 rpm โดย PLA ที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมมี 2 ชนิดคือ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (PLA-L) และ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (PLA-H) ที่อัตราส่วนการผสม PLA/EGMA เท่ากับ 95/5 และ 80/20 โดยน้ำหนัก จากสัญญาณวิทยาพบว่า EGMA จะเป็นภูมิภาคกระจายในเฟสหลักของ PLA นอกจากนี้พบว่าความเร็วของสกรูมีผลต่อขนาดของ EGMA อีกด้วย โดยที่ความเร็วสกรูเท่ากับ 200 rpm ขนาดของ EGMA ลดลงและน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ก็มีผลต่อสมบัติเชิงกล พบว่าพอลิเมอร์ผสม PLA-L/EGMA (80/20) ระยะยึด ผน จุดขาดมีค่าสูงกว่า 200% ซึ่งมีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA-H/EGMA (80/20) ที่มีค่าระยะยึด ผน จุดขาดเพียง 5-10% ความต้านทานต่อแรงกระทำของพอลิเมอร์ผสม PLA/EGMA มีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามหลังจากผ่านการอบ พบว่า ความต้านทานต่อแรงกระทำเพิ่มขึ้นอย่างมากโดยเพิ่มขึ้นสูงถึง  $72 \text{ kJ/m}^2$

Somdee (2009) ศึกษาการเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระทำของ PLA ด้วย NR ด้วยเครื่องผสมแบบปิด โดยแปรปริมาณ NR ตั้งแต่ 0–20 wt% พบว่า ความต้านทานต่อแรงกระทำ ระยะยึด ผน จุดขาด และความเหนียวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ NR ที่ใช้เท่ากับ 10 wt% แต่ความทนต่อแรงดึงมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ขณะที่ค่ามอดูลัสไม่มีการ

เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ จากสมบัติเชิงพลวัต พบว่าค่ามอดุลัสสะสมและค่า  $T_g$  ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น จากการศึกษาชนิดของ PLA พบว่า PLA ชนิดเป่า (4042D) มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่าชนิดฉีด (3051D)

Afrifah และ Matuana (2010) ศึกษาการใช้เอทิลีนอะคริเลทโคพอลิเมอร์ (ethylene acrylate copolymer, EAC) เพื่อเพิ่มความเหนียวของ PLA โดย PLA ที่ใช้มี 2 ชนิด คือ ชนิดกิ่งอสังฐาน (PLA2002D และ 3001D) และชนิดอสังฐาน (PLA8302D) โดยเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EAC (PLA/EAC) ในเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยอัตราส่วนในการผสม PLA/EAC คือ 95/5, 85/15 และ 80/20 โดยน้ำหนัก จากสมบัติทางความร้อนพบว่าพอลิเมอร์ผสมปรากฏ  $T_g$  เพียงค่าเดียว และจากฐานฐานวิทยาพบว่าการผสมเป็นแบบเข้ากันไม่ได้ สำหรับความต้านทานต่อแรงกระแทกพบว่าเมื่อเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของ EAC เพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบกับชนิดของ PLA ที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม พบว่า พอลิเมอร์ชนิดกิ่งอสังฐานให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่าพอลิเมอร์ชนิดอสังฐาน ความทนต่อแรงดึงและมอดุลัสมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ EAC เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณของ EAC เพิ่มขึ้นจะทำให้ส่วนประกอบหลักของการผสมและสารประกอบมีความนิ่มและยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น เมื่อศึกษาบริเวณผิวหน้าซึ่งเกิดการแตกหัก พบว่าเมื่อปริมาณ EAC ที่ใช้เท่ากับ 5 wt% จะแสดงการแตกหักแบบเปราะ ขณะที่ปริมาณ EAC ที่ใช้ 10 wt% จะแสดงการแตกหักแบบเหนียว

Feng และ Ye (2010) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA ด้วย TPU โดยการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ TPU (PLA/TPU) โดยอัตราส่วนที่ใช้ในการผสมคือ 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 และ 70/30 โดยน้ำหนัก เมื่อทดสอบความทนต่อแรงดึงจะปรากฏการเสียรูปของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU แบบเหนียว เมื่อปริมาณของ TPU เพิ่มขึ้น ความทนต่อแรงดึงก็จะลดลงอย่างช้าๆ แต่ระยะยืด ณ จุดขาดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ความต้านทานต่อแรงกระแทกจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ TPU เพิ่มขึ้น โดยพบว่าที่ปริมาณ TPU เท่ากับ 30 wt% ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นสูงถึง  $58 \text{ kJ/m}^2$  จากสมบัติเชิงพลวัตแสดงการผสมแบบเข้ากันได้บางส่วน ซึ่งเกิดจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของ PLA กับ TPU และฐานฐานวิทยาแสดงการกระจายของอนุภาคของ TPU ในวัฏภาคหลัก PLA เมื่อปริมาณของ TPU เพิ่มขึ้นพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU จะแสดงการแตกหักแบบเหนียว นอกจากนี้ยังมีการศึกษาค่า  $J$  ซึ่งแสดงถึงการความเหนียวในการแตกหักของวัสดุ พบว่า ค่า  $J$  ของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU มีค่าสูงกว่า PLA ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสม

Hong และคณะ (2010) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA โดยเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ TPU (PLA/TPU) โดยการผสมแบบหลอมด้วยเครื่องผสม Torque Rheometer ที่อัตราการผสมระหว่าง PLA/TPU ดังนี้ 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 และ 50/50 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 10 min จากสมบัติเชิงกลพบว่า TPU สามารถเพิ่มความเหนียวของ PLA ได้ โดยเฉพาะพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PLA/TPU เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้นถึง 3 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA จากสมบัติเชิงพลวัตพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมเป็นการผสมแบบเข้ากันได้บางส่วน โดยบางส่วนของ PLA สามารถเข้ากันได้กับส่วนที่นุ่มของ TPU กระแสวิทยาแสดงพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดลงและจากฐานฐานวิทยาพบว่าเมื่อปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 90, 80, 70 และ 60 wt% จะแสดงการแยกของวัฏภาคทั้ง 2 โดย PLA จะเป็นวัฏภาคหลัก ส่วน TPU จะเป็นวัฏภาคกระจาย ซึ่งขนาดอนุภาคของ TPU ประมาณ 1-2  $\mu\text{m}$  และที่ปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 50 wt% จะแสดงวัฏภาคร่วมระหว่าง PLA และ TPU

Juntuek และคณะ (2010) ศึกษาการใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ ไกลซีดีลเมทาคริเลท (glycidyl methacrylate, GMA) (NR-g-GMA) โดยการผสมแบบหลอมในเครื่องผสมแบบปิด เตรียมพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนระหว่าง PLA กับ NR (PLA/NR) เท่ากับ 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 โดยน้ำหนัก และ PLA กับ NR-g-GMA (PLA/ NR-g-GMA) โดยแปรปริมาณของ NR-g-GMA 0-5 wt% จากสมบัติเชิงกลพบว่าความต้านทานต่อแรงกระแทกและระยะยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ NR เท่ากับ 10 wt% และเมื่อปริมาณของ NR เพิ่มมากขึ้นค่าก็จะลดลง เนื่องจากการผสมเป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้และเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค NR แต่เมื่อใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-GMA (เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เท่ากับ 4.35) เพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่าสามารถปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทกและระยะยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ได้ แต่ความทนต่อแรงดึงลดลง นอกจากนี้พบว่าความต้านทานต่อแรงกระแทกและระยะยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เพิ่มขึ้นสูงสุดเมื่อใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-GMA เพียง 1 wt%

Bitinis และคณะ (2011) ศึกษาโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR (PLA/NR) โดยการผสมแบบหลอมในเครื่องผสมแบบปิด อัตราส่วนของ NR ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR คือ 5, 10 และ 20 wt% จากฐานฐานวิทยาพบว่าพอลิเมอร์ผสมเป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างวัฏภาคต่ำ พบว่า เมื่อปริมาณ

NR } 10 wt% จะเกิดการรวมตัวของอนุภาค NR ที่ปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt% พบว่า สามารถปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทก และระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นจาก 5% เป็น 200% แต่ค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึงลดลงเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น จากเทคนิค DSC พบว่า ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่า  $T_g$  นอกจากนี้ยังพบว่า NR ยังเพิ่มความสามารถในการเกิดผลึกให้กับ PLA และเมื่อปริมาณของ NR เพิ่มขึ้นปริมาณผลึกก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน

Han และ Huang (2011) ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ TPU (PLA/TPU) และการเพิ่มความเหนียวของ PLA ด้วยการผสมแบบหลอมในเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ที่อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU คือ 90/10, 80/20, 75/25 และ 70/30 โดยน้ำหนัก จากฐานฐานวิทยาพบว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU เป็นพอลิเมอร์ผสมแบบเข้ากันไม่ได้ โดย PLA เป็นวัฏภาคหลักและ TPU เป็นวัฏภาคกระจาย นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคของ TPU จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ TPU เพิ่มขึ้น จากสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU พบว่าที่อัตราส่วนการผสม PLA/TPU 70/30 โดยน้ำหนัก สามารถปรับปรุงความเหนียวของ PLA ได้โดยขึ้นตัวอย่างที่ทดสอบไม่เกิดการหักหลังจากทดสอบที่อุณหภูมิห้องนอกจากนี้ยังพบว่าค่าระยะยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA แต่ความทนต่อแรงดึงลดลงเมื่อปริมาณของ TPU เพิ่มขึ้น

Kim และคณะ (2011) ศึกษาการเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ด้วยไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLA กับ พอลิบิวตะไดอิน (polybutadiene, PBD) (poly(lactide-b-butadiene-b-lactide), PLBDL) เตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ PLBDL (PLA/PLBDL) ซึ่งใช้ PLBDL ในอัตราส่วน 5, 10 และ 15 wt% ด้วยการผสมแบบสารละลาย จากสมบัติทางกลศาสตร์อุณหภูมิพลศาสตร์ พบว่าเป็นการผสมแบบเข้ากันบางส่วน จากสมบัติเชิงกลพบว่าความทนต่อแรงดึงและมอดูลัสลดลงเมื่อปริมาณของ PLBDL เพิ่มขึ้น ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PLBDL เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณ PLBDL 10 wt% พบว่า ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงถึง 4 เท่า เมื่อเทียบกับ PLA ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLBDL เป็นสารเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA

Sun และคณะ (2011) ศึกษาการเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ด้วย ABS และกราฟต์โคพอลิเมอร์ ABS-g-GMA ที่มีปริมาณ GMA ต่างกันคือ 1, 3, 5, และ 7 wt% โดยใช้ ABS และ ABS-g-GMA ในพอลิเมอร์ผสม 30 wt% จากฐานฐานวิทยา พบว่า เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค ABS ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ABS และในพอลิเมอร์ผสม PLA/ABS-g-GMA ที่มีปริมาณของ GMA 1 wt% พบว่า การกระจายตัวของอนุภาค ABS-g-GMA ดีขึ้น

เนื่องจากแรงดึงที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคลดลง แต่เมื่อปริมาณของ GMA เพิ่มขึ้นจะเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค ABS-g-GMA จากการศึกษาทางกลศาสตร์อุณหพลศาสตร์ พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/ABS เป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ แต่ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ABS-g-GMA ปรากฏการเลื่อนของค่า  $T_g$  ไปทางอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงให้เห็นว่า GMA สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่าง PLA กับ ABS นอกจากนี้ค่ามอดูลัสจะลดลงเมื่อปริมาณของ GMA เพิ่มขึ้น เนื่องจากความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA ลดลง ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/ ABS-g-GMA เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณของ GMA 1 wt% พบว่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบากเพิ่มสูงถึง 27 เท่าเมื่อเทียบกับ PLA

Taib และคณะ (2011) ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ Biomax<sup>®</sup> (ethylene acrylate copolymer) (PLA/ Biomax<sup>®</sup>) โดยการผสมแบบหลอมในเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 5 นาที โดยอัตราส่วนของ Biomax<sup>®</sup> ที่ใช้ คือ 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 และ 50 wt% จากเทคนิค DSC พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่า  $T_g$  และปริมาณผลึกจะลดลงเมื่อปริมาณ Biomax<sup>®</sup> เพิ่มขึ้น จากการศึกษาทางกลศาสตร์อุณหพลศาสตร์พบว่าการเติม Biomax<sup>®</sup> ทำให้ค่ามอดูลัสจะลดลง ขณะที่  $\tan \delta$  ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Biomax<sup>®</sup> เพียง 1 wt% เท่านั้นที่ปรากฏค่า  $\tan \delta$  เพียงค่าเดียวซึ่งว่าการผสมเข้ากันบางส่วน และเมื่อปริมาณ Biomax<sup>®</sup> } 1 wt% การผสมเป็นแบบเข้ากันไม่ได้ จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าเมื่อปริมาณ Biomax<sup>®</sup> เพิ่มมากขึ้น มอดูลัสและจุดครากลดลงและที่ปริมาณ Biomax<sup>®</sup> 30 wt% ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงสุด

Zhang และคณะ (2011) ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLA ด้วยกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับบิวทิลอะคริเลท (butyl acrylate) (NR-g-PBA) โดยการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมในเครื่องผสมแบบปิดโดยแปรปริมาณของ NR และ NR-g-PBA ที่ใช้เท่ากับ 1, 3, 5 และ 20 wt% จากหลักฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR (PLA/NR) เป็นการผสมแบบเข้ากันไม่ได้ ซึ่งสามารถเห็นอนุภาคของ NR ได้อย่างชัดเจน ส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวต่ำเนื่องจาก NR ไม่มีขั้วส่วน PLA มีขั้ว นอกจากนี้พบว่าเมื่อปริมาณของ NR เพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคของ NR ก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR-g-PBA (PLA/ NR-g-PBA) ไม่ปรากฏการแยกวัฏภาคเกิดขึ้น เนื่องจาก PBA ประกอบด้วยหมู่เอสเทอร์ซึ่งสามารถเข้ากันได้กับ PLA จากสมบัติเชิงกลพบว่าความต้านทานต่อแรงกระแทกและระยะยืด ้น จุดขาดของ PLA/ NR-g-PBA มีค่าสูงกว่าพอลิ-เมอร์ผสม PLA/NR ที่ทุกอัตราส่วน การผสม แต่ค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึงมีค่าลดลง

## 2.9.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA

Oommen และคณะ (1996) เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ PMMA (NR-g-PMMA) โดยใช้ตัวริเริ่มแบบรีดอกซ์คือ CHP และ TEPA ประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณของ PMMA ที่เกิดการกราฟต์คือ 60% และ 25% ตามลำดับ ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค IR และ  $^1\text{H-NMR}$  จากเทคนิค IR ปรากฏแถบดูดกลืนที่  $1730$  และ  $1140\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นของ C=O และ C-O ของ PMMA ตามลำดับ จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบสัญญาณเคมีคัลชิฟที่ตำแหน่ง 1-2, 3-4 และ 4.6-4.8 ppm ซึ่งตรงกับอัลคิลเมทอกซีโปรตอน และไวนิลโปรตอนตามลำดับ จากการวิเคราะห์ทางกลศาสตร์อุณหพลศาสตร์พบค่า  $T_g$  2 ค่า ซึ่งเป็นของ NR ที่อุณหภูมิ  $-50^{\circ}\text{C}$  และ PMMA ที่อุณหภูมิ  $135^{\circ}\text{C}$

Nakason และคณะ (2000) ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างการใช้ น้ำยางธรรมชาติที่สกัดโปรตีนออก และน้ำยางชนิดแอมโมเนียสูงกับ MMA ใช้เทคนิคการเตรียมอิมัลชันแบบกึ่งแบท (Semi-batch emulsion polymerization technique) ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์คือ TEPA และ TBHPO พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่ใช้ น้ำยางชนิดโปรตีนต่ำมีค่าสูงกว่าการใช้ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงที่ทุกอัตราส่วน อัตราส่วนของยางกับ MMA ที่ใช้เตรียม คือ 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 โดยโมลตามลำดับ ประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงเมื่อปริมาณของ MMA เพิ่มขึ้น แต่ประสิทธิภาพการกราฟต์ของการใช้ น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำจะสูงกว่าระบบที่ใช้ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง แม้ว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง ทำการยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR พบเลขคลื่นของ C=O และ C-H ที่ตำแหน่ง  $1732\text{ cm}^{-1}$  และ  $835\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของทั้งสองระบบจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ MMA ที่เพิ่มขึ้น ระบบที่ใช้ น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และปริมาณของ PMMA บนโมเลกุลของยางธรรมชาติสูงกว่าระบบที่ใช้ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง เนื่องจากการดึงเอาโปรตีนออกจากอนุภาคของ NR ทำให้อนุภาคอิสระที่เกิดขึ้นมีโอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในโมเลกุลของ NR มากขึ้น

Thiraphattaraphun และคณะ (2001) ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ MMA โดยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันซึ่งตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้คือ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  พบว่า ร้อยละของผลผลิตที่ได้เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ MMA มอนอเมอร์เพิ่มขึ้น ส่วนประสิทธิภาพการกราฟต์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มถึง 0.75 phr และ



เมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มมากกว่า 0.75 phr จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เนื่องจากความเข้มข้นของตัวริเริ่มที่เพิ่มสูงจะทำให้เกิดไฮโมพอลิเมอร์มากกว่าเกิดการกราฟต์ นอกจากนี้พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 55 °C ส่วนเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 h จะให้ค่าร้อยละของผลผลิตที่ได้และประสิทธิภาพการกราฟต์มากที่สุด จากหลักฐานวิทยาพบลักษณะเป็นแบบ core-shell โดยอนุภาคของ NR เป็นส่วนของ core และมีส่วนของ PMMA เป็น shell จากการวิเคราะห์ทางกลศาสตร์อุณหพลศาสตร์ พบว่ามอดูลัสจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ MMA มอนอเมอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของ MMA มอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้นเป็นผลให้สายโซ่ส่วนที่แข็งของกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น

Oliveira และคณะ (2005) ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ MMA และไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลท (dimethylaminoethylmethacrylate, DMAEMA) และศึกษาประสิทธิภาพการกราฟต์โดยใช้เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  สำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เทคนิค seeded emulsion polymerization และตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์คือ TEPA และ CHP ทำการยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าโมเลกุลของ NR ที่ดัดแปรด้วย DMAEMA ปรากฏสัญญาณโปรตอนตรงตำแหน่ง 5.12 และ 4.06 ppm ซึ่งเป็นของเมทิลลิโนโปรตอนของ NR และเมทิลลิโนออกซีของ DMAEMA ตามลำดับ และโมเลกุลของ NR ที่ดัดแปรด้วย MMA ปรากฏสัญญาณโปรตอนตรงตำแหน่ง 5.13 และ 3.61 ppm ซึ่งเป็นของเมทิลลิโนโปรตอนของ NR และเมทอกซีโปรตอนของ MMA นอกจากนี้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ขึ้นอยู่กับปริมาณของมอนอเมอร์ในปฏิกิริยา จากหลักฐานวิทยาแสดงโครงสร้างแบบ hairy-layer core-shell ในกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PDMAEMA และโครงสร้างแบบ fruit-cake core-shell ใน NR-g-PMMA

Kochthongrasamee และคณะ (2006) ศึกษาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ MMA บนโมเลกุลของ NR (NR-g-PMMA) โดยใช้ตัวริเริ่ม 3 ชนิดคือ CHPO กับ TEPA (CHPO/TEPA) TBHPO กับ TEPA (TBHPO/TEPA) และโปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) กับโซเดียมไธโอซัลเฟต (sodium thiosulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) โดยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน พบว่าตำแหน่งที่เกิดการกราฟต์จะอยู่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคของยาง ทำการยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ปรากฏแถบดูดกลืนของ C=O และ C=C ที่เลขคลื่น 1736 และ 1153  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ปรากฏสัญญาณ H ของ  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}=\text{CH}_2$  และอลิฟาติกโปรตอน ที่ตำแหน่ง 3.58, 5.1 และ 1-2 ppm ตามลำดับ สำหรับเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  แสดงสัญญาณของ C=O ของ

MMA ที่ตำแหน่ง 178 ppm  $\text{OCH}_3$  ของ MMA ที่ตำแหน่ง 57 ppm และ  $\text{C}=\text{C}$  ประมาณ 126 และ 136 ppm พบว่าตัวริเริ่ม CHPO/TEPA ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ การเกิดการกราฟต์และร้อยละของผลผลิตมากที่สุด CHPO มีประสิทธิภาพมากกว่า TBHPO และ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  เนื่องจาก CHPO ละลายได้ดีในวัฏภาคน้ำมัน ส่วน TBHPO ละลายได้ปานกลางในวัฏภาคน้ำมัน และ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ละลายได้ดีในน้ำ เพื่อที่จะเพิ่มประสิทธิภาพการกราฟต์และลดปริมาณไฮโมพอลิเมอร์ของ PMMA จึงมีการเติมไวนิลนีโอเดคะโนเอท (vinyl neo-decanoate, VneoD) พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ของ CHPO/TEPA, TBHPO/TEPA และ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  คือ 84.4, 74.5 และ 61.1 ตามลำดับ และปริมาณไฮโมพอลิเมอร์ของ PMMA ของ CHPO/TEPA, TBHPO/TEPA และ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  คือ 7.2, 12 และ 17.9 ตามลำดับ เนื่องจาก VneoD ทำให้เกิดอนุมูลอิสระของอะคริลิกบนสายโซ่ของไอโซพรีนซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ ดังนั้นตัวริเริ่ม CHPO/TEPA จึงเป็นระบบที่ดีที่สุดในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA

Anancharungsuk และคณะ (2007) ศึกษาการดัดแปรฟิล์มยางด้วย MMA โดยเทคนิคการใช้รังสียูวีเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ ซึ่ง NR ถูกให้พลาสมาของอาร์กอนก่อน เพื่อทำให้เกิดอนุมูลอิสระของคาร์บอนบนพื้นผิวของอนุภาค NR หลังจากนั้นตามด้วยการฉายรังสียูวีเพื่อสลายหมู่เปอร์ออกไซด์ (peroxide) ซึ่งมาจากการเติมตัวริเริ่มไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) ให้กลายเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซี (hydroxy) ซึ่งเชื่อว่าจะเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์บนพื้นผิวของอนุภาค NR พบว่าความเข้มข้นของ MMA มอนอเมอร์ 13 wt% และระยะเวลาที่ใช้ในการฉายรังสี 60 min ทำให้เกิดการกราฟต์ของ MMA บนโมเลกุลของ NR มากที่สุด ทำการยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค ATR-FTIR พบแถบดูดกลืนที่  $1730\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นของการยึดของพันธะ  $\text{C}=\text{O}$  ของ PMMA ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PMMA เกิดการกราฟต์ที่พื้นผิวของ NR ภายใต้การฉายรังสียูวีอนุมูลอิสระบนพื้นผิวของ NR ที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากหมู่ peroxide โดยการให้พลาสมาอาร์กอนหรือเกิดจากการเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา hydrogen peroxide ที่เติมลงไป

Kongparakul และคณะ (2007) เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ MMA (NR-g-PMMA) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ประกอบด้วย TEPA และ CHP ที่อุณหภูมิ  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 8 h ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบสัญญาณโปรตอนตรงตำแหน่ง 1.64, 2.01, 3.57 และ 5.15 ซึ่งเป็นของ  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$  และ  $\text{C}=\text{CH}_2$  ตามลำดับ จากเทคนิค Soxhlet extraction พบว่าปริมาณของ NR ที่ไม่เกิดการกราฟต์ ปริมาณของไฮโม-

พอลิเมอร์ PMMA และปริมาณของ NR ที่เกิดการกราฟต์ที่เกิดขึ้นคือร้อยละ 24.8, 22.7 และ 52.5 ตามลำดับ ร้อยละของผลผลิตที่ได้ของ MMA และประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับร้อยละ 83.2 และ 51.6 ตามลำดับ

Arayapranee และ Rempel (2008) ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ MMA (NR-g-PMMA) ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไฮดรอกซิลโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ประกอบด้วย TEPA และ CHO ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR พบแถบดูดกลืนของ C=O ที่เลขคลื่น  $1732\text{ cm}^{-1}$  เป็นการยืนยันว่าเกิดการกราฟต์ของ MMA บนโมเลกุลของ NR ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ขึ้นกับปัจจัยหลักดังนี้ คือเวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณของสารตั้งต้น และปริมาณของมอนอเมอร์ พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 5 h และปริมาณของตัวริเริ่มที่ใช้มากกว่า  $5 \times 10^{-2}\text{ mmol/g}$  และหลังจากนั้นจะลดลง เนื่องจากอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นที่มากเกินไปจะรวมตัวกันเองและความยาวของสายโซ่ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์จะลดลงเมื่อปริมาณของมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการกราฟต์จะเกิดบริเวณพื้นผิวของอนุภาค NR ดังนั้นพื้นผิวสัมผัสระหว่างอนุภาค NR กับ MMA จึงลดลง ซึ่งส่งผลให้ MMA มอนอเมอร์แพร่ผ่านไปยังอนุภาค NR ยากขึ้น การกราฟต์ของ MMA บนโมเลกุลของ NR สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM และ SEM ซึ่งพบว่าเกิดการกราฟต์บนสายโซ่หลักของ NR โดยมีโครงสร้างแบบ core-shell โดย NR เป็นส่วนของ core และ PMMA เป็นส่วนของ shell และยังพบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์มีผลต่อความหนาของ shell ซึ่งส่งผลต่อการนำไปใช้งานและการกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ดีที่สุดของการทดลองมีประสิทธิภาพการกราฟต์อยู่ที่ 71 % ซึ่งส่วนของชั้น shell มีความหนาประมาณ 15 nm

Budchar และคณะ (2008) ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ MMA (NR-g-PMMA) และผลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ที่มีต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ชนิด และปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ตัวริเริ่มที่ใช้มี 2 ชนิด คือ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ CHP/TEPA และตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบแตกตัวด้วยความร้อน  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  พบว่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ที่ใช้ CHP/TEPA และ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  เท่ากับ 40.86 และ 97.18 ตามลำดับ และร้อยละการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ของการใช้ตัวริเริ่ม  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  สูงกว่า CHP/TEPA ที่ทุกความเข้มข้น สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ คือ ใช้ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  เท่ากับ 0.5 mol% ปริมาณของ MMA เท่ากับ 20 mol% ที่

อุณหภูมิ 70<sup>o</sup>C ยืนยันโครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ด้วยเทคนิค FTIR พบแถบดูดกลืนที่เลขคลื่น 1722 cm<sup>-1</sup> ซึ่งแสดงถึง PMMA ที่เกิดการกราฟต์บนโมเลกุลของ NR

Kalkornsurapranee และคณะ (2009) ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง NR กับ MMA (NR-g-PMMA) ซึ่งเตรียมในระดับที่ใหญ่ขึ้นกว่าระดับในห้องปฏิบัติการ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่เตรียมในห้องปฏิบัติการในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (emulsion polymerization) ใช้ตัวริเริ่มแบบบริดจอร์ คือ CHP และ TEPA ที่อุณหภูมิ 50<sup>o</sup>C เป็นเวลา 3 h โดย MMA ที่ใช้มี 2 แบบ คือ แบบไม่สกัดตัวยับยั้งออก และแบบสกัดตัวยับยั้งออก พบว่า MMA ที่ไม่สกัดตัวยับยั้งออก ประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงเพียงเล็กน้อย ดังนั้น MMA ที่ไม่สกัดตัวยับยั้งออกจึงใช้ในการเตรียมในระดับที่ใหญ่ขึ้น อัตราส่วนระหว่าง NR/MMA คือ 50/50, 60/40, 70/30 และ 85/15 พบว่า เมื่อปริมาณของ MMA เพิ่มขึ้นปริมาณของโฮโมพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่ปริมาณของ NR ที่ไม่เกิดการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง ทำการยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR และ <sup>1</sup>H-NMR จากสเปกตรัม FTIR พบเลขคลื่นของ C=O ที่ตำแหน่ง 1732 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นของ PMMA ขณะที่สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR แสดงสัญญาณเมทอกซีโปรตอนตำแหน่ง 3.5 ppm

## บทที่ 3

### วิธีการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

1. ยางธรรมชาติชนิดความหนืดคงที่ (natural rubber, STR5LCV60) ผลิตโดยบริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางชั้น จำกัด
2. ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ชนิดที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกซิไดซ์เท่ากับ 25 mol% ชื่อทางการค้า Epoxyrene | 25 ผลิตโดยบริษัท เมืองใหม่กัททรี จำกัด กำหนดชื่อย่อเป็น ENR25
3. ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ ชนิดที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกซิไดซ์เท่ากับ 50 mol% ชื่อทางการค้า Epoxyrene | 50 ผลิตโดยบริษัท เมืองใหม่กัททรี จำกัด กำหนดชื่อย่อเป็น ENR50
4. น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia concentrated latex) ปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 60% ผลิตโดยบริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางชั้น จำกัด
5. พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) ชื่อทางการค้า Nature-Works PLA<sup>®</sup> 2002D ผลิตโดยบริษัท Nature Works LLC
6. สารแอนติออกซิแดนซ์ (antioxidant) สำหรับยาง ชื่อทางการค้า Wingstay | L จำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
7. เมทิลเมทาคริเลท เข้มข้นประมาณ 99% (methyl methacrylate, MMA) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
8. คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (cumene hydroperoxide, CHP) เข้มข้นประมาณ 88% ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่ม (initiator) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
9. เตตราเอทิลีนเพนทามีน (tetraethylene pentamine, TEPA) เข้มข้นประมาณ 85% ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่ม ผลิตโดยบริษัท Fluka
10. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxyl, KOH) ใช้เพื่อเตรียมอิมัลชันซีไฟเออร์ (emulsifier) ผลิตโดยบริษัท Lab-scan Asia Co., Ltd.
11. กรดลอริก (lauric acid) ใช้เพื่อเตรียมอิมัลชันซีไฟเออร์ ชื่อทางการค้า

QReC | จำหน่ายโดยบริษัท คิว เคมีคอล จำกัด

12. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) ใช้สำหรับกำจัดสารยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาของ MMA มอนอเมอร์ ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem
13. ปีโตรเลียมอีเทอร์ (petroleum ether) ใช้สำหรับสกัดยางที่ไม่เกิดการกราฟต์ ผลิตโดยบริษัท Lab-scan Asia Co., Ltd.
14. อะซิโตน (acetone) ใช้สำหรับสกัด PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ จัดจำหน่ายโดย บริษัท Zen Point
15. ดิวเทอเรทเตทคลอไรด์ (deuterated chloroform, d-CDCl<sub>3</sub>) สำหรับเตรียมตัวอย่างในการทดสอบด้วยเทคนิค NMR ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
16. เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) ใช้เตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล ผลิตโดยบริษัท Lab-scan Asia
17. แคลเซียมคลอไรด์ (calcium chloride, CaCl<sub>2</sub>) ใช้ตกตะกอนกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba

## 3.2 อุปกรณ์

### 3.2.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PMMA)

1. ขวดแก้วกันกลม 5 คอ ขนาด 1 ลิตร
2. ชุดมอเตอร์กวน
3. ไบพัต
4. คอนเดนเซอร์
5. กรวยหยด
6. เทอร์โมมิเตอร์
7. ชุดกรองแบบลดความดัน
8. ชุดสกัดแบบซอกซ์เลต (Soxhlet)
9. กรวยแยก
10. ปีกเกอร์
11. กระจกยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์

### 3.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

1. เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) รุ่น Prism | TSE16TC

2. เครื่องอัดความดัน (compression molding) รุ่น Kao Tieh | KT7014 ผลิตโดยบริษัท Kao Tieh
3. เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (universal testing machine) รุ่น Instron 5569 ผลิตโดยบริษัท LLOYD
4. เครื่องทดสอบสมบัติการทนต่อแรงกระแทก (impact testing machine) รุ่น ZWICK I ผลิตโดยบริษัท ZWICK
5. เครื่องเลื่อยจิ๊กซอร์ รุ่น CH S16 ผลิตโดยบริษัท Chin Chuen Incorporation
6. เครื่องบากชิ้นงาน ผลิตโดยบริษัท Toyo Seiki
7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) รุ่น JSM5800LV ผลิตโดยบริษัท JEOL และ รุ่น Quanta400 ผลิตโดยบริษัท FEI
8. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรมิเตอร์ (fourier transform NMR spectrometer 500 MHz) รุ่น UNITY INOVA ผลิตโดยบริษัท Varian
10. เครื่องวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์ (dynamic mechanical thermal analyzer, DMTA) รุ่น Rheometric Scientific<sup>®</sup> ผลิตโดยบริษัท Rheometric Scientific Co., Ltd.
11. เครื่องเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) รุ่น DSC7 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer
12. เครื่องเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (gel permeation chromatography, GPC) รุ่น prominence ผลิตโดยบริษัท Shimadzu
13. เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 inch ผลิตโดยโรงงานชัยเจริญการช่าง
14. เครื่องมูนนี่วิสโคมิเตอร์ (Mooney viscometer) รุ่น MV 2000 ผลิตโดยบริษัท Alpha technologies
15. ตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven) ผลิตโดย บริษัท Precision Co., Ltd.
16. ตู้อบ (oven) ผลิตโดย บริษัท Memmert
17. เครื่องชั่งละเอียด 2 และ 4 ตำแหน่ง ผลิตโดย บริษัท Mettler Co., Ltd.

### 3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

#### 3.3.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA

(i) การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ทำการทดลองตาม Kalkornsurapranee *et al.*, (2009)

1. นำน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง TEPA สารละลายโพแทสเซียมลอเรทเข้มข้น 37 wt% และน้ำ ใส่ในปฏิกรณ์หลัก ซึ่งปริมาณของสารเคมีที่ใช้แสดงในตารางที่ 3.1 กวนเป็นเวลา 30 min ด้วยความเร็ว 120 rpm ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 50 °C

2. หยดของผสมในกรวยหยดซึ่งประกอบด้วย MMA และ CHP ลงในปฏิกรณ์หลัก ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ แสดงในตารางที่ 3.2 ใช้เวลาในการหยดประมาณ 60 min ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาต่ออีก 2 h แล้วหยุดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ดังรูป 3.1

3. ตกตะกอนของผสมที่ได้ด้วยสารละลายแคลเซียมคลอไรด์เข้มข้น 10 %w/v กรองตะกอนที่ได้ ด้วยการกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำสะอาดหลายๆ ครั้ง อบสารที่ได้ในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 48 h

ตารางที่ 3.1 ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในปฏิกรณ์หลัก

NR/MMA (wt%)	Natural rubber latex (g)	TEPA (g)	Potassium laurate (g)	H <sub>2</sub> O (g)
60/40	204.00	2.12	15.00	207.00
95/5	323.00	2.12	15.00	207.00

ตารางที่ 3.2 ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในกรวยหยด

NR/MMA (wt%)	MMA (g)	CHP (g)
60/40	120.00	2.00
95/5	15.00	2.00



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA



(ii) การคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) ปริมาณยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ (free NR) ปริมาณ PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติ (free PMMA) และประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์-เซชัน (grafting efficiency)

หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุด ตกตะกอนของผสมโดยการจับตัวด้วยสารละลายแคลเซียมคลอไรด์เข้มข้น 10 %w/v ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง อบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 h ซึ่งน้ำหนักของแข็งที่ได้แล้วนำไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ตามสมการ 3.1

$$\% \text{ conversion} = \frac{M_2}{M_1^2 M_0} \Delta 100 \quad (3.1)$$

โดยที่

$M_0$  คือ น้ำหนักเริ่มต้นของ MMA (g)

$M_1$  คือ น้ำหนักของเนื้อยางแห้งและสารเคมีอื่นๆ ยกเว้น MMA (g)

$M_2$  คือ น้ำหนักของตัวอย่างหลังอบ (g)

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่อบแห้งแล้วประมาณ 2 g ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ สกัดด้วยชุดสกัดแบบ Soxhlet เพื่อสกัดยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ออก โดยใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 h อบตัวอย่างที่เหลือในตู้อบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 h ซึ่งน้ำหนัก และสกัด PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติออก โดยใช้อะซิโตน ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 h อบตัวอย่างที่เหลือในตู้อบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 h ซึ่งน้ำหนักแล้วนำไปคำนวณหาปริมาณยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติ และประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ ตามสมการที่ 3.2, 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

$$\text{free NR (\%)} = \frac{M_3^4 M_4}{M_3} \Delta 100 \quad (3.2)$$

$$\text{free PMMA (\%)} = \frac{M_4^4 M_5}{M_4} \Delta 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ grafting efficiency (GE)} = \frac{M_5}{M_3} \Delta 100 \quad (3.4)$$

โดยที่

$M_3$  คือ น้ำหนักตัวอย่างก่อนสกัด (g)

$M_4$  คือ น้ำหนักตัวอย่างหลังสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ (g)

$M_5$  คือ น้ำหนักตัวอย่างหลังสกัดด้วยอะซิโตน (g)

### 3.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

ศึกษาชนิดของยางโดยยางที่ใช้ในงานวิจัย คือ NR, ENR25, ENR50 และ NR-g-PMMA แบ่งประเภทของการเตรียมออกเป็น 3 ประเภท คือ ยางที่ไม่ผ่านการบด ยางที่ผ่านการบด และการเพิ่มความเข้ากันได้ สำหรับยางที่ไม่ผ่านการบดที่ใช้คือ NR, ENR25 และ ENR50 โดยแปรปริมาณยางในการผสมเท่ากับ 10 wt% ส่วนยางที่ผ่านการบดที่ใช้ คือ NR โดยแปรปริมาณยางในการผสมเท่ากับ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

#### 3.3.2.1 การผสมด้วยยางที่ไม่ผ่านการบด

นำ PLA อบที่อุณหภูมิ 105 $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h ก่อนการนำไปใช้ ตัด NR, ENR25 และ ENR50 เป็นชิ้นเล็กๆ และผสมกับ Wingstay<sup>TM</sup> L ประมาณ 1 phr แล้วนำไปผสมกับ PLA เตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ อุณหภูมิในการผสมดังนี้ อุณหภูมิโซนที่ 1, 2 และ 3 (บริเวณหัวฉีด) เท่ากับ 120 $^{\circ}\text{C}$ , 160 $^{\circ}\text{C}$  และ 160 $^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 150 (รอบที่ 1) และ 190 (รอบที่ 2) rpm

#### 3.3.2.2 การผสมด้วยยางที่ผ่านการบด

นำ NR บดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งโดยการนับจำนวนรอบในการบด จำนวนรอบในการบดตั้งแต่ 20-240 รอบ ก่อนการผสมตัดยางที่บดแล้วเป็นชิ้นเล็กๆ และผสมกับ Wingstay<sup>TM</sup> L ประมาณ 1 phr นำไปผสมกับ PLA เตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ ภายใต้สภาวะการผสมเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.2.1

#### 3.3.2.3 การผสมด้วย NR-g-PMMA

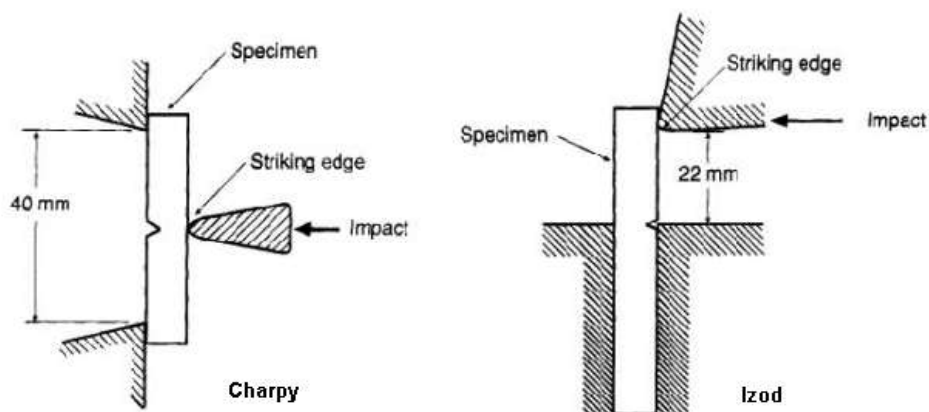
ตัด NR-g-PMMA เป็นชิ้นเล็กๆ ผสมกับ Wingstay<sup>TM</sup> L ประมาณ 1 phr นำไปผสมกับ PLA ด้วยเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ ภายใต้สภาวะการผสมเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.2.1

### 3.3.3 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดัน

นำตัวอย่างพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการอัดรีด ขึ้นรูปให้มีความหนาเท่ากับ 2 mm และ 1 mm ด้วยเครื่องอัดความดันที่อุณหภูมิ 160 $^{\circ}\text{C}$  ความดัน 200 kg/cm<sup>2</sup> เป็นเวลา 9 min แล้วหล่อเย็นด้วยน้ำเป็นเวลา 10 min

### 3.3.4 การทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก

ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D256 นำตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้วที่มีความหนา 2 mm ตัดขึ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบด้วยเครื่องเลื่อยจิกซอร์ให้มีความกว้าง 12.8 mm และความยาว 65 mm ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบใน 1 สูตร จะเตรียม 2 แบบคือ แบบไม่บาก และแบบบาก สำหรับการบากนั้นจะบากเป็นรูปตัววี (v shape) ให้มีความลึก 2.5 mm ในตัวอย่าง 1 สูตรจะใช้ขึ้นตัวอย่างทดสอบ 20 ชิ้น (ตัวอย่างแบบบากและไม่บากอย่างละ 10 ชิ้น) และวิธีในการทดสอบมี 2 วิธี คือ การทดสอบแบบ Charpy และการทดสอบแบบ Izod ด้วยลูกตุ้ม (pendulum) ขนาด 4 J ซึ่งข้อแตกต่างระหว่าง Charpy และ Izod คือ การวางขึ้นตัวอย่างทดสอบ สำหรับการทดสอบแบบ Charpy จะวางขึ้นตัวอย่างทดสอบไว้ในแนวนอน แล้วให้ลูกตุ้มตกกระทบบนที่ด้านตรงข้ามกับรอยบาก ส่วนการทดสอบแบบ Izod จะวางขึ้นตัวอย่างทดสอบไว้ในแนวตั้ง แล้วให้ลูกตุ้มตกกระทบบนที่ด้านที่มีรอยบาก ดังแสดงในรูปที่ 3.2 การรายงานค่าจะรายงานเป็นค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกในหน่วย  $\text{kJ/m}^2$



รูปที่ 3.2 การทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบ Izod และ Charpy

([http://civilx.unm.edu/laboratories\\_ss/mechmat/charpy.html](http://civilx.unm.edu/laboratories_ss/mechmat/charpy.html), 2011)

### 3.3.5 การทดสอบความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง

ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D790 นำตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้วที่มีความหนา 2 mm ตัดขึ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบด้วยเครื่องเลื่อยจิกซอร์ให้มีความกว้าง 12.8 mm และความยาว 120 mm ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบใน 1 สูตร จะใช้ขึ้นตัวอย่างทดสอบ 8 ชิ้น ใช้ความเร็วในการทดสอบ 1.3 mm/min และใช้แรงขนาด 500 N รายงานค่าต่างๆ ดังต่อไปนี้ ค่ามอดุลัส (modulus, E) ค่าความเค้น ณ จุดคราก (yield stress,  $\sigma_y$ ) ค่าความเครียด ณ จุดคราก

(yield strain,  $K_y$ ) ค่าความเค้น ณ จุดขาด (stress at break,  $\sigma_b$ ) และค่าระยะยืด ณ จุดขาด (strain at break,  $K_b$ )

### 3.3.6 การทดสอบความทนต่อแรงดึง

ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412C ตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้วที่มีความหนา 2 mm ตัดขึ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ ตัวอย่างสำหรับทดสอบใน 1 สูตร จะใช้ขึ้นตัวอย่างทดสอบ 8 ชิ้น ใช้ความเร็วในการทดสอบ 5 mm/min และใช้แรงขนาด 50 kN รายงานค่าต่างๆ ดังต่อไปนี้ ค่ามอดุลัส ค่าความเค้น ณ จุดคราก ค่าความเครียด ณ จุดคราก ค่าความเค้น ณ จุดขาด และค่าความเครียด ณ จุดขาดหรือค่าระยะยืด ณ จุดขาด

### 3.3.7 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง DSC ใช้ตัวอย่างประมาณ 1–5 mg ขั้นตอนในการวิเคราะห์ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นตอนแรกเป็นการให้ความร้อนซึ่งอัตราในการให้ความร้อนคงที่ที่  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  และช่วงอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่  $20\text{ }^{\circ}\text{C} - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ขั้นตอนที่สองเป็นการหล่อเย็น ซึ่งอัตราในการหล่อเย็นคงที่ที่  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  จากอุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  จนถึง  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  รอบที่สามเป็นการให้ความร้อน ซึ่งอัตราในการให้ความร้อนคงที่ที่  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  และช่วงอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่  $20\text{ }^{\circ}\text{C} - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ขั้นตอนที่สี่เป็นการหล่อเย็น ซึ่งอัตราในการหล่อเย็นคงที่ที่  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  จากอุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  จนถึง  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  และขั้นตอนที่ห้าเป็นการให้ความร้อนซึ่งอัตราในการให้ความร้อนคงที่ที่  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  และช่วงอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่  $20\text{ }^{\circ}\text{C} - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ผลึกของพอลิเมอร์ผสมที่เกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ ผลึกที่แท้จริง ( $X_{c1}$ ) และผลึกรวมซึ่งเกิดจากผลึกที่แท้จริงและผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ระหว่างการให้ความร้อน ( $X_{c2}$ ) วิธีการคำนวณปริมาณผลึก  $X_{c1}$  และ  $X_{c2}$  แสดงในสมการที่ 3.5 และ 3.6 ซึ่งเอนทัลปีของการหลอมของ PLA2002D ที่มีปริมาณผลึก 100% เท่ากับ  $93\text{ J/g}$  (Zenkiewicz *et al.*, 2009)

$$X_{c1} = \frac{\Psi_{\Delta H_m} - 4 \Delta H_{cc} \Delta 100\beta}{93} \quad (3.5)$$

$$X_{c2} = \frac{\Psi_{\Delta H_m} \Delta 100\beta}{93} \quad (3.6)$$

โดยที่

$X_{c1}$  คือ ปริมาณผลึกที่แท้จริง (%)

$X_{c2}$  คือ ผลักรวมซึ่งเกิดจากผลึกที่แท้จริงและผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ระหว่างการให้ความร้อน (%)

$\Delta H_m$  คือ เอนทาลปีของการหลอม

$\Delta H_{cc}$  คือ เอนทาลปีของการเกิดผลึกขณะเย็น

### 3.3.8 การวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์

ตัดชิ้นงานให้มีความกว้าง 12 mm ยาว 35 mm นำไปทดสอบด้วยเครื่อง DMTA โดยใช้เทคนิค dual cantilever bending ด้วยความถี่ 1 Hz เปอร์เซ็นต์การยืด (strain control) 0.01% ช่วงอุณหภูมิการทดสอบตั้งแต่ 20 – 185 °C และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 °C/min

### 3.3.9 การวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

นำตัวอย่างที่ผ่านการสกัดยางที่ไม่เกิดการกราฟต์ และปริมาณ PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติออกแล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ละลายตัวอย่างด้วย  $d\text{-CDCl}_3$  คำนวณหาปริมาณของ PMMA ที่กราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติ โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของเมทอกซีโปรตอน ( $-\text{OCH}_3$ ) ของ PMMA และโอเลฟินิกโปรตอน ( $=\text{CH}-$ ) ของ NR ตามสมการที่ 3.5 และ 3.6

$$\% \text{mol of PMMA in the copolymer } (C_{\text{PMMA}}) = \frac{I_{3.5}/3}{I_{3.5}/3 + I_{5.1}} \Delta 100 \quad (3.5)$$

$$\% \text{weight of PMMA in the copolymer} = \frac{C_{\text{PMMA}} \Delta M_{\text{PMMA}}}{C_{\text{PMMA}} \Delta M_{\text{PMMA}} + C_{\text{NR}} \Delta M_{\text{NR}}} \Delta 100 \quad (3.6)$$

โดยที่

$I_{3.5}$  คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของเมทอกซีโปรตอน ( $-\text{OCH}_3$ ) ของ PMMA ที่ 3.5 ppm

$I_{5.1}$  คือ อินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของโอเลฟินิกโปรตอน ( $|\text{CH}_4$ ) ของ NR ที่ 5.1 ppm

$C_{\text{PMMA}}$  คือ %mol ของ PMMA ในโคพอลิเมอร์

$M_{\text{PMMA}}$  คือ มวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำของ PMMA ( $\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8$ )

$C_{\text{NR}}$  คือ %mol ของ NR ในโคพอลิเมอร์

$M_{\text{NR}}$  คือ มวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำของ NR ( $\text{C}_5\text{H}_8$ )

### 3.3.10 การวัดค่าความหนืดหมุนนี้

เตรียมตัวอย่าง 2 ชั้น ชั้นละ 12.5 g วัดค่าความหนืดของยางด้วยเครื่องหมุนนี้ วิสโคมิเตอร์ ใช้โรเตอร์ (roter) ขนาดใหญ่ที่อุณหภูมิ 100 $^{\circ}$ C ทดสอบเป็นเวลา 4 min

### 3.3.11 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล

นำตัวอย่างยางที่ผ่านการบดและกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ที่สกัดยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์และ PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติออกแล้ว คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เทคนิค GPC ซึ่งสภาวะที่ทดสอบดังนี้ คอลัมน์ชนิด Shodex GPC KF-806M เส้นผ่าศูนย์กลางภายในขนาด 8 mm ยาว 300 mm และ Shodex GPC KF-803L เส้นผ่าศูนย์กลางภายในขนาด 8 mm ยาว 300 mm เฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) คือ THF ที่อัตราการไหลเท่ากับ 1 ml/min อุณหภูมิ 40 $^{\circ}$ C สารมาตรฐานชนิดพอลิสไตรีน (polystyrene, PS) ตัววัดดัชนีหักเห refractive index และตัวทำละลาย THF เตรียมตัวอย่างความเข้มข้นประมาณ 0.1 %w/v และปริมาณตัวอย่างในฉีดเท่ากับ 20  $\mu$ l

### 3.3.12 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

(i) เตรียมตัวอย่างโดยไม่สกัดยางออก

เตรียมตัวอย่างขนาดกว้าง 1.2 cm และยาว 0.5 cm แช่ตัวอย่างในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 4 h และหักทันที ติดตัวอย่างบนแท่นทองเหลืองและเคลือบตัวอย่างด้วยทอง นำตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ที่สภาวะการทดสอบ 15 keV

(ii) เตรียมตัวอย่างโดยสกัดยางออก

เตรียมตัวอย่างขนาดกว้าง 1.2 cm และยาว 5 cm แช่ตัวอย่างในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 4 h และหักทันที นำชิ้นตัวอย่างที่หักแล้วแช่ในปิโตรเลียมอีเทอร์ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 h เพื่อสกัดเอาอนุภาคยางที่ผิวหน้าตัวอย่างออก อบชิ้นงานด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 50 $^{\circ}$ C เป็นเวลา 24 h ตัดตัวอย่างให้มีความกว้าง 1.2 cm และยาว 0.5 cm ติดตัวอย่างบนแท่นทองเหลืองและเคลือบตัวอย่างด้วยทอง นำตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ที่สภาวะการทดสอบ 15 keV

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

บทนี้แบ่งการอธิบายผลการทดลองออกเป็น 5 ตอน คือ ตอนที่ 1 อธิบายการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ตอนที่ 2 อธิบายพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR และการแปรปริมาณ NR ตอนที่ 3 อธิบายพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ดังนี้ คือ NR, ENR และ NR-g-PMMA ตอนที่ 4 อธิบายพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blend ซึ่งประกอบด้วย PLA, NR และ NR-g-PMMA และตอนที่ 5 อธิบายอิทธิพลของการบดยาง

#### 4.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ ปริมาณยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ (free NR) ปริมาณ PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติ (free PMMA) หรือโฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ (grafting efficiency) และปริมาณของ PMMA ที่กราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ (grafted PMMA) พบว่า การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่มีปริมาณ MMA เท่ากับ 5 wt% และ 40 wt% มีค่าเท่ากับ 97.45% และ 87.35% ตามลำดับ เมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น ปริมาณของ PMMA ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณ MMA เริ่มต้น เท่ากับ 5 wt% และ 40 wt% มีค่าเท่ากับ 94.02% และ 79.70% ตามลำดับ ปริมาณ PMMA ที่กราฟต์บน NR คำนวณได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR ปริมาณของ PMMA ที่กราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติที่มีปริมาณ MMA เริ่มต้น เท่ากับ 5 wt% และ 40 wt% มีค่าเท่ากับ 4.67 wt% และ 35.42 wt% ตามลำดับ และกำหนดชื่อย่อเป็น G5 และ G35 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ค่าต่างๆ ที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

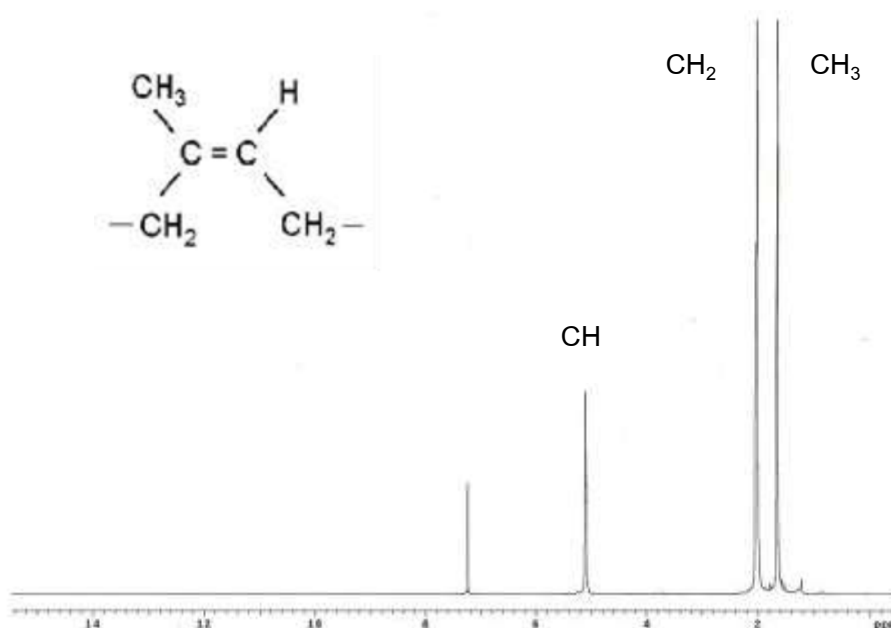
Sample code	NR/MMA (wt%)	PMMA conversion (%)	Free NR (%)	Free PMMA (%)	Grafting efficiency (%)	Grafted PMMA (wt%)
G35	60/40	87.35	2.31	28.07	79.70	35.42
G5	95/5	97.45	5.18	0.84	94.02	4.67

รูปที่ 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 แสดงสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ NR, PMMA, G35 และ G5 ตามลำดับ พบว่า สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA ทั้ง G35 และ G5 หลังจากสกัดไฮโมพอลิเมอร์และ NR ที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกแล้ว ปรากฏสัญญาณค่าเคมีคัลชิฟต์ที่ตำแหน่ง 3.5 และ 5.1 ppm ซึ่งเป็นของเมทอกซีโปรตอน ( $4\text{OCH}_3$ ) ของ PMMA และโอเลฟินิกโปรตอน ( $\text{CH}$ ) ของ NR ตามลำดับ ค่าเคมีคัลชิฟต์ของโปรตอนในโคพอลิเมอร์ แสดงในตารางที่ 4.2 สเปกตรัมของ G5 และ G35 แสดงลักษณะเฉพาะของทั้ง NR และ PMMA ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นตัวอย่างที่สกัดไฮโมพอลิเมอร์ (PMMA) และ NR ที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกไปแล้ว แสดงว่า PMMA เกิดการกราฟต์บนโมเลกุลของ NR และสเปกตรัมของ G35 มีความสูงของพีคตรงตำแหน่ง 3.5 ( $4\text{OCH}_3$ ) สูงกว่า G5 มาก ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ MMA ที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.2 ค่าเคมีคัลชิฟต์ของโปรตอนของหมู่ต่างๆในโคพอลิเมอร์จากการวิเคราะห์ด้วย

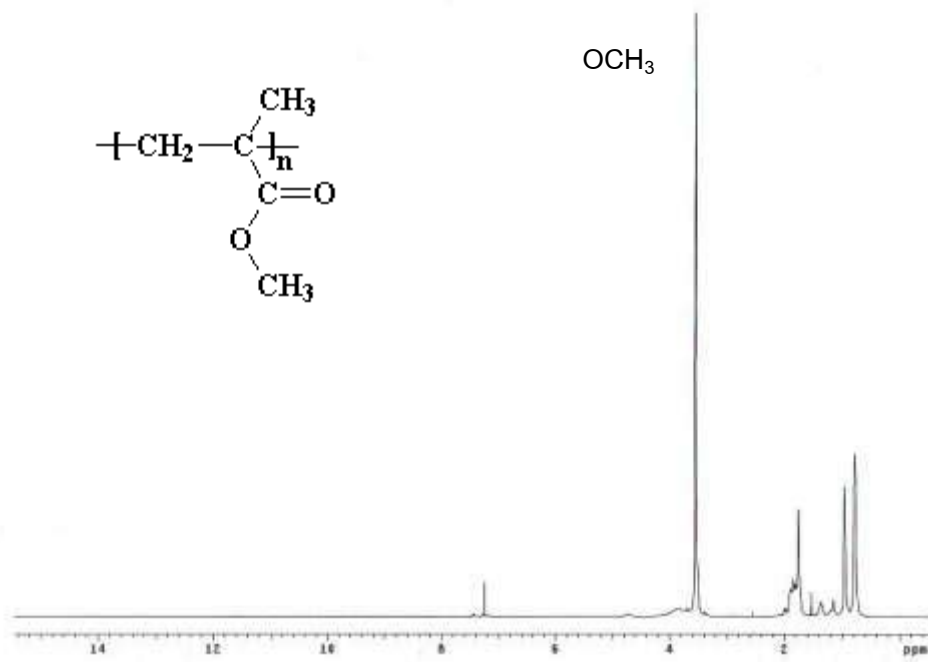
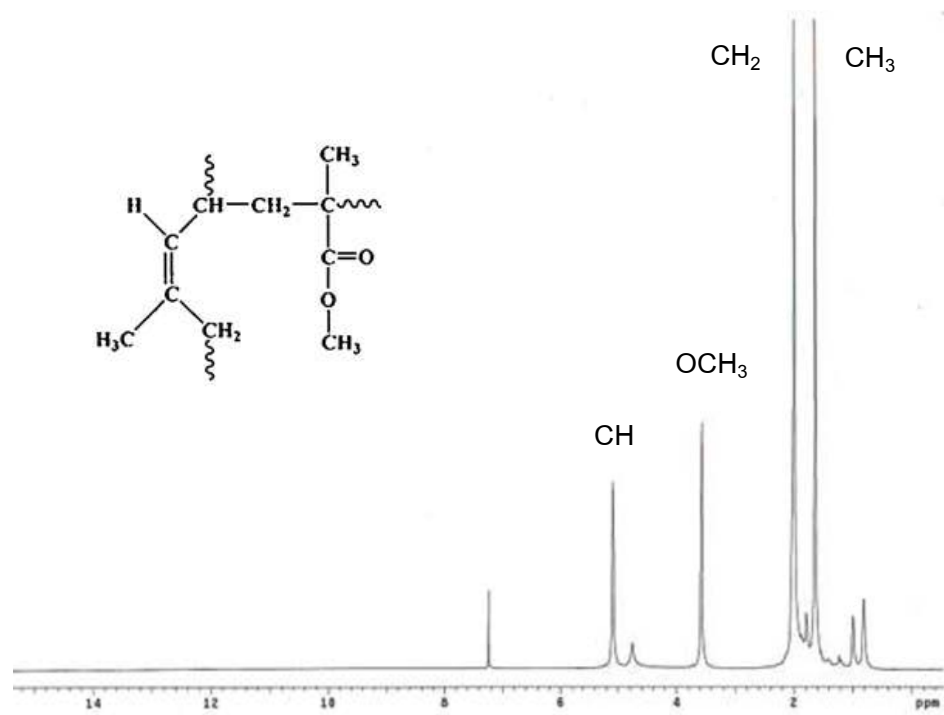
$^1\text{H-NMR}$

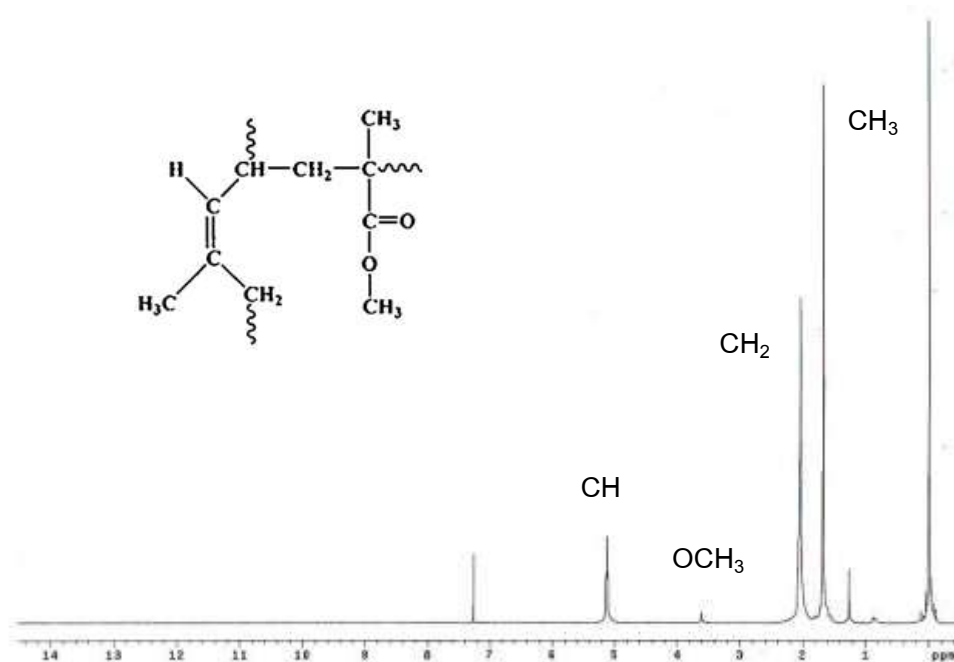
โครงสร้าง	$\delta$ (ppm)
$-\text{CH}_2$	1.6
$-\text{CH}_3$	2.0
$=\text{CH}$	5.1
$-\text{OCH}_3$	3.5



รูปที่ 4.1  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ NR



รูปที่ 4.2 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ PMMAรูปที่ 4.3 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ G35



รูปที่ 4.4  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ G5

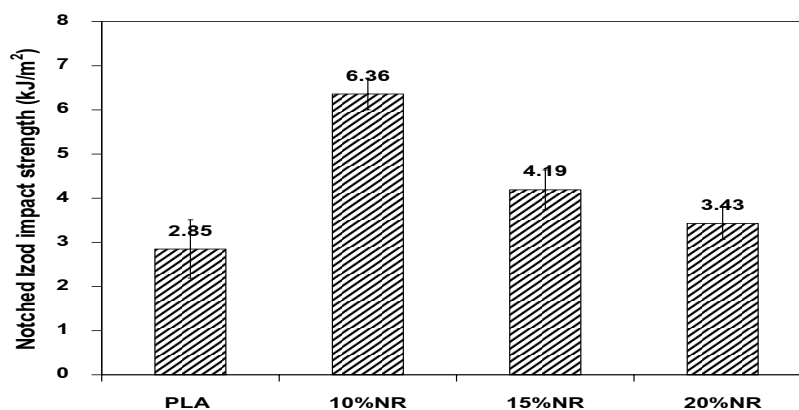
## 4.2 พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

การทดลองนี้เป็นการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR เพื่อตรวจสอบความสามารถของ NR ในการเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA โดยไม่ได้ตัดแปร NR และศึกษาอิทธิพลของปริมาณ NR ที่มีต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ที่ปริมาณ NR ที่ใช้อยู่ในช่วง 10-20 wt% นอกจากนี้ยังมีการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง และตรวจสอบขนาดอนุภาค NR ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

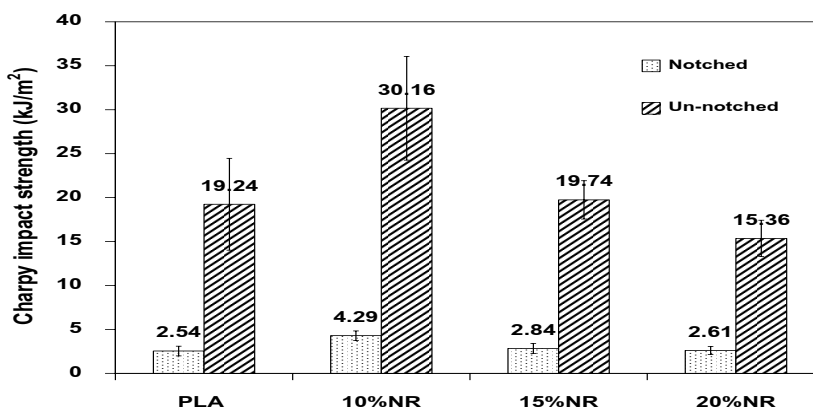
### 4.2.1 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แปรปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% แสดงในรูปที่ 4.5, 4.6 และตารางที่ 4.3 ในการทดสอบแบบ Charpy และ Izod พบว่า การทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบากให้ค่าต่ำกว่าแบบไม่บากทั้งการทดสอบแบบ Charpy และ Izod ซึ่งการบากชิ้นตัวอย่างเป็นการสร้างตำหนิให้กับชิ้นตัวอย่าง และบริเวณที่บากจะมีค่าความเค้นสูงกว่าบริเวณอื่นของชิ้นตัวอย่าง ทำให้ตัวอย่างเกิดการแตกหักบริเวณที่บาก ดังนั้น ตัวอย่างแบบไม่บากจึงให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่าตัวอย่างแบบบาก

พิจารณาการทดสอบแบบ Izod แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่า PLA มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากเท่ากับ  $19.24 \text{ kJ/m}^2$  ส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ไม่หัก หลังการทดสอบ PLA ที่บากจะมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกลดลงเป็น  $2.85 \text{ kJ/m}^2$  ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่า PLA โดยเฉพาะที่ 10%NR ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่า PLA 2 เท่า และค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกจะลดลงเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น พิจารณาการทดสอบแบบ Charpy แสดงในรูปที่ 4.6 พบว่า ที่ 10%NR ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าสูงกว่า PLA อย่างมีนัยสำคัญทั้งแบบบากและไม่บาก ที่ 15%NR และ 20%NR ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่า PLA เล็กน้อยในกรณีที่ไม่บาก และที่ 20%NR ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากมีค่าต่ำกว่า PLA จากการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกทั้งสองแบบ พบว่า 10%NR เป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุดที่ช่วยเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA



รูปที่ 4.5 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Izod ของ PLA ผสมกับ NR เมื่อแปรปริมาณ NR



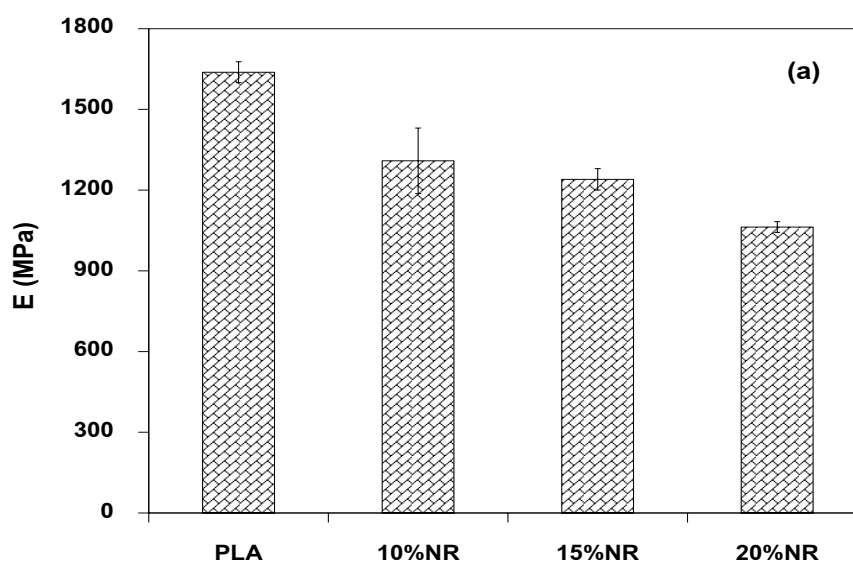
รูปที่ 4.6 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Charpy ของ PLA ผสมกับ NR เมื่อแปรปริมาณ NR

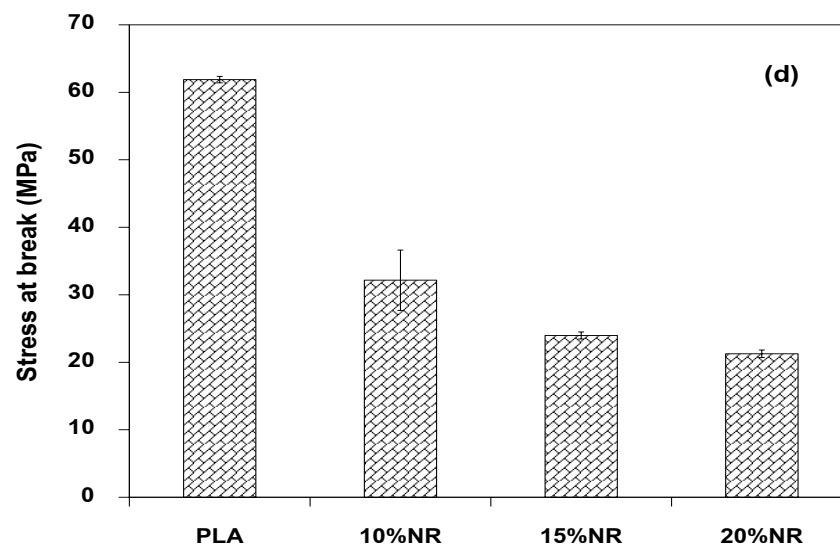
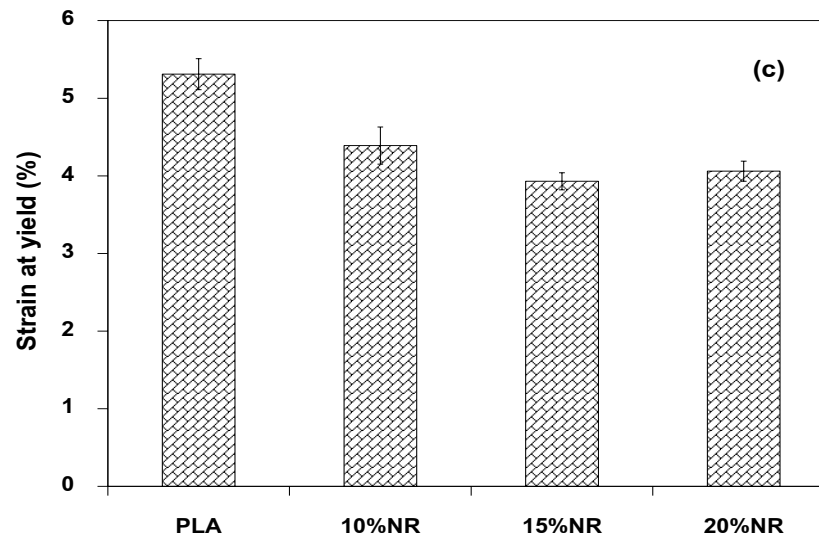
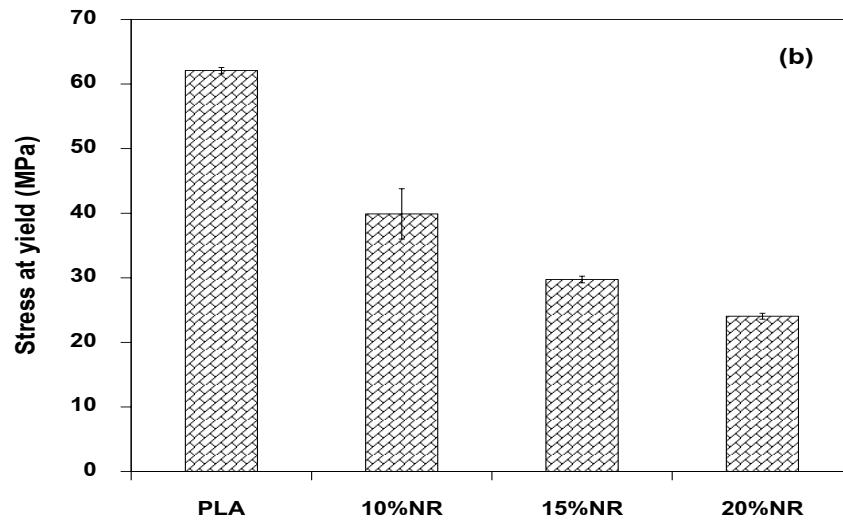
ตารางที่ 4.3 ปริมาณของ NR ต่อความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA

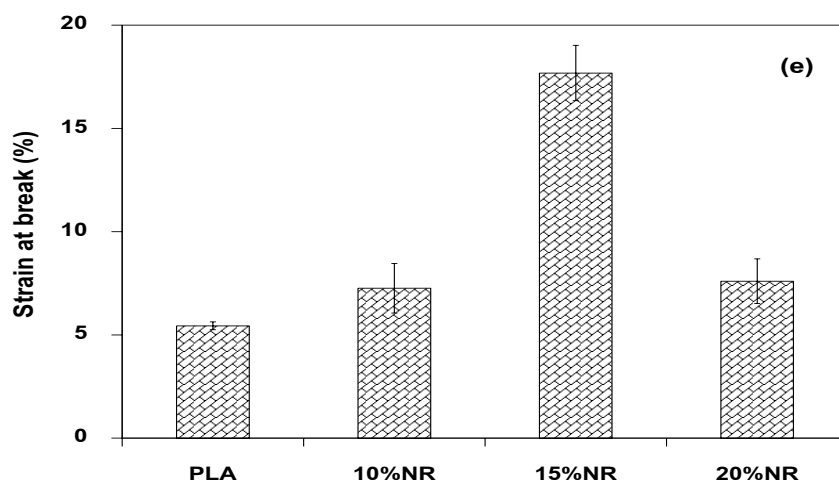
Sample	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched	Notched	Un-notched
PLA	2.54 $\pm$ 0.55	19.24 $\pm$ 5.22	2.85 $\pm$ 0.66	19.55 $\pm$ 2.67
10%NR	4.29 $\pm$ 0.54	30.16 $\pm$ 5.90	6.36 $\pm$ 0.36	unbroken
15%NR	2.84 $\pm$ 0.57	19.74 $\pm$ 2.18	4.19 $\pm$ 0.45	unbroken
20%NR	2.61 $\pm$ 0.45	15.36 $\pm$ 2.06	3.43 $\pm$ 0.37	unbroken

#### 4.2.2 ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

ความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR แสดงในรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.4 จากการทดสอบ พบว่า ค่า  $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $K_{IC}$  และ  $\sigma_b$  ของพอลิเมอร์ผสมลดลง เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ยกเว้นค่า  $K_{IC}$  PLA มีค่า  $K_{IC}$  เท่ากับ 5.44% และของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 7.26%, 17.68% และ 7.60% ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่า การเติม NR ทำให้พอลิเมอร์ผสมแสดงลักษณะการแตกหักแบบเหนียว (ductile fracture) เมื่อเทียบกับ PLA ที่มีความเปราะและแสดงการแตกหักแบบเปราะ (brittle fracture)







รูปที่ 4.7 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แปรปริมาณ NR:

(a) E, (b)  $\omega_y$ , (c)  $K_y$ , (d)  $\omega_b$  และ (e)  $K_b$

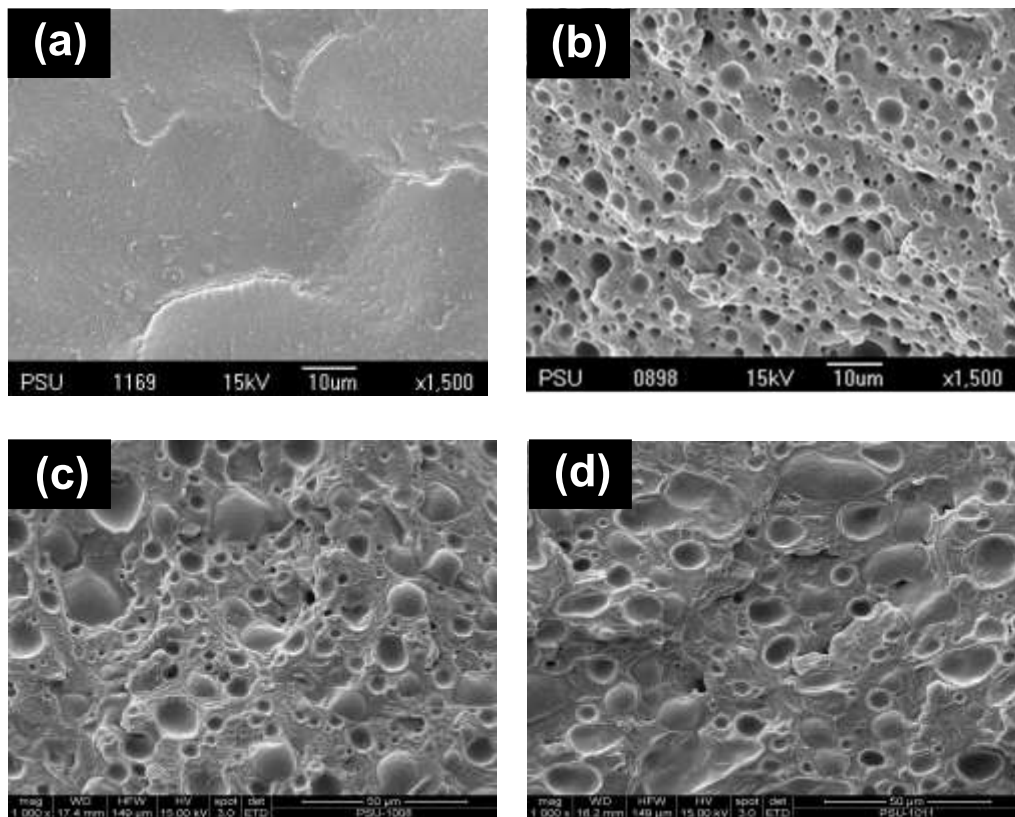
ตารางที่ 4.4 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แปรปริมาณ NR

Sample	E (MPa)	$\omega_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\omega_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	1,638 $\pm$ 39	62.08 $\pm$ 0.48	5.31 $\pm$ 0.20	61.88 $\pm$ 0.48	5.44 $\pm$ 0.19
10%NR	1,309 $\pm$ 122	39.89 $\pm$ 3.90	4.39 $\pm$ 0.24	32.16 $\pm$ 4.47	7.26 $\pm$ 1.20
15%NR	1,240 $\pm$ 40	29.74 $\pm$ 0.52	3.93 $\pm$ 0.11	23.97 $\pm$ 0.52	17.68 $\pm$ 1.34
20%NR	1,063 $\pm$ 20	24.05 $\pm$ 0.46	4.06 $\pm$ 0.13	21.26 $\pm$ 0.57	7.60 $\pm$ 1.08

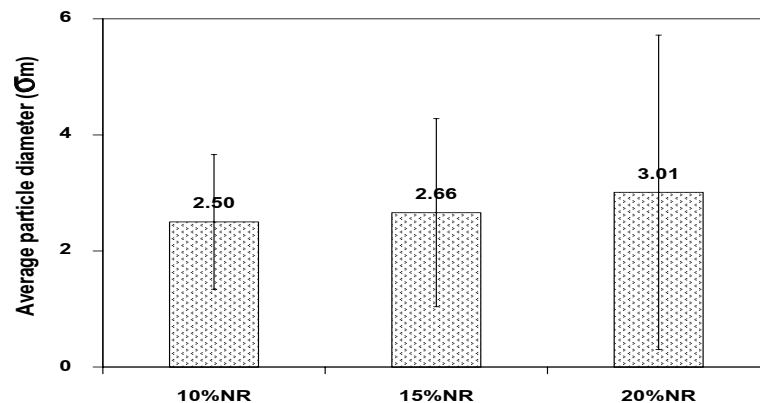
### 4.2.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% แสดงในรูปที่ 4.8 ที่กำลังขยายต่างกัน พบว่า เกิดการแยกวัฏภาคอย่างชัดเจนโดย PLA เป็นวัฏภาคหลัก และ NR เป็นวัฏภาคกระจาย รูปที่ 4.8b แสดงสัณฐานวิทยาแบบเข้ากันไม่ได้ เนื่องจากแรงดึงดูระหว่างวัฏภาคต่ำ การกระจายตัวของอนุภาค NR เป็นไปอย่างทั่วถึงในวัฏภาคของ PLA ซึ่งอนุภาคของยางมีลักษณะค่อนข้างกลม และขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค NR เท่ากับ  $2.50 \pm 1.16 \text{ }\mu\text{m}$  แสดงในตารางที่ 4.5 เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้นเท่ากับ 15 wt% และ 20 wt% พบว่า เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค NR ทำให้อนุภาค NR มีขนาดใหญ่ขึ้น ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค NR ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 15 wt% และ 20 wt% มีค่าเท่ากับ  $2.66 \pm 1.62 \text{ }\mu\text{m}$  และ  $3.01 \pm 2.75 \text{ }\mu\text{m}$  ตามลำดับ

แสดงในรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.5 จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้นจะเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค NR ส่งผลให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น (Bitinis *et al.*, 2011) ซึ่งขนาดอนุภาคของ NR ส่งผลต่อความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กล่าวคือ เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA จะลดลง



รูปที่ 4.8 สัณฐานวิทยาของ PLA และพอลิเมอร์ผสมที่แปรปริมาณ NR: (a) PLA, (b) 10%NR, (c) 15%NR และ (d) 20%NR



รูปที่ 4.9 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt%

ตารางที่ 4.5 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมที่แปรปริมาณ NR

Sample	Average diameter ( $\sigma_m$ )
10%NR	2.50 $\sigma$ 1.16
15%NR	2.66 $\sigma$ 1.62
20%NR	3.01 $\sigma$ 2.75

### 4.3 อิทธิพลของชนิดของยาง

การทดลองชุดนี้เลือกใช้ยาง 3 ชนิด คือ NR, ENR และ NR-g-PMMA ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม เหตุผลที่เลือกใช้ NR นั้น เป็นที่ทราบกันดีว่า NR มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง และจากผลการทดสอบเบื้องต้น พบว่า NR สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ได้ ส่วน ENR มีความเป็นขั้ว ดังนั้น เมื่อนำมาผสมกับ PLA ซึ่งมีความเป็นขั้วเช่นเดียวกัน อาจส่งผลให้เกิดการผสมแบบเข้ากันได้ และส่งผลให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้น ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA นั้น มีงานวิจัยที่พบว่าการผสม PLA กับ PMMA เป็นการผสมแบบเข้ากันได้ (Zhang *et al.*, 2003; Eguiburu *et al.*, 1998) ดังนั้น ในหัวข้อนี้จึงใช้อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% เพราะจากผลการทดลองที่ผ่านมา พบว่า ปริมาณ NR เท่า 10 wt% เป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุดที่ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงสุด

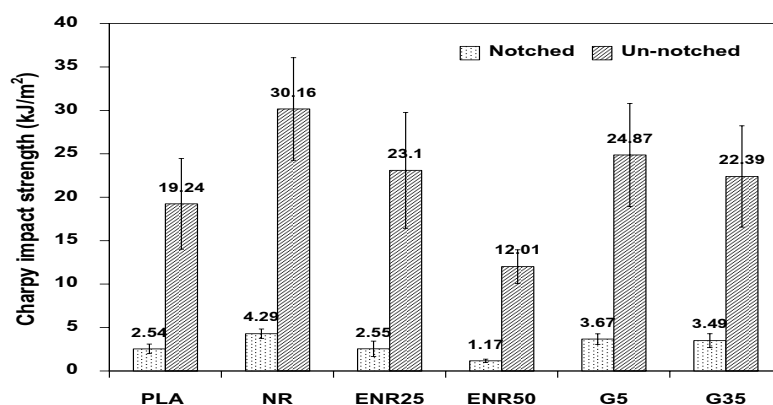
#### 4.3.1 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก

ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% ในการทดสอบแบบ Charpy และ Izod แสดงในรูปแบบที่ 4.10, 4.11 และตารางที่ 4.6 พิจารณาการทดสอบแบบ Charpy แสดงในรูปแบบที่ 4.10 พบว่า NR, G5 และ G35 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกทั้งแบบบากและแบบไม่บากของ PLA ได้ ในขณะที่ ENR25 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บาก และในแบบบากค่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ENR 50 ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกทั้งแบบไม่บากและแบบบากลดลง พิจารณาการทดสอบแบบ Izod แสดงในรูปแบบที่ 4.11 พบว่า การเติม NR และ G5 ทำให้ตัวอย่างแบบไม่บากไม่หักหลังการทดสอบ ส่วน ENR25, ENR50 และ G35 ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากลดลง พิจารณาตัวอย่างแบบบาก พบว่า NR, ENR25 และ G5 ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น แต่ ENR50 และ G35 ทำ

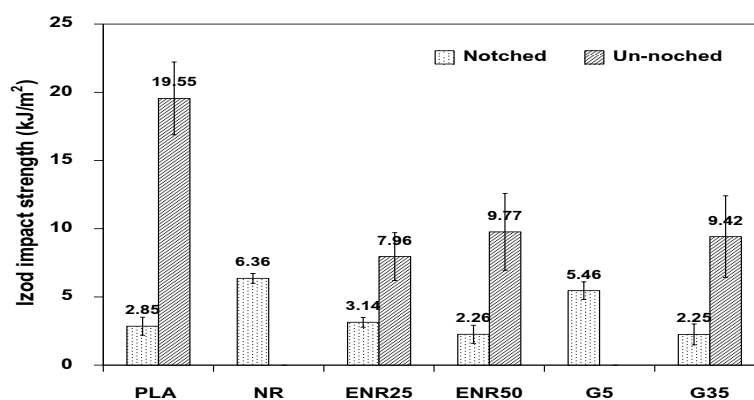


ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกลดลง ดังนั้น จากการทดสอบแบบ Charpy พบว่า NR, G5 และ G35 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากและแบบบากของ PLA ได้ และ ENR25 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA แบบไม่บากเท่านั้น และการทดสอบแบบ Izod พบว่า NR และ G5 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ได้ ทั้งแบบบากและไม่บาก และ ENR25 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA เฉพาะแบบบากเท่านั้น

จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า NR และ G5 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ได้ แต่เมื่อพิจารณาถึงชนิดของยางที่สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกัน พบว่า NR เป็นตัวเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA ได้ดีกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ (G5)



รูปที่ 4.10 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% ในการทดสอบแบบ Charpy



รูปที่ 4.11 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% ในการทดสอบแบบ Izod

ตารางที่ 4.6 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%

Sample	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched	Notched	Un-notched
PLA	2.54 $\pm$ 0.55	19.24 $\pm$ 5.22	2.85 $\pm$ 0.66	19.55 $\pm$ 2.67
10%NR	4.29 $\pm$ 0.54	30.16 $\pm$ 5.90	6.36 $\pm$ 0.36	unbroken
10%ENR25	2.55 $\pm$ 0.88	23.10 $\pm$ 6.67	3.14 $\pm$ 0.36	7.96 $\pm$ 1.75
10%ENR50	1.17 $\pm$ 0.19	12.01 $\pm$ 1.94	2.26 $\pm$ 0.66	9.77 $\pm$ 2.82
10%G5	3.67 $\pm$ 0.61	24.87 $\pm$ 5.93	5.46 $\pm$ 0.65	unbroken
10%G35	3.49 $\pm$ 0.80	22.39 $\pm$ 5.83	2.25 $\pm$ 0.77	9.42 $\pm$ 2.99

#### 4.3.2 ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

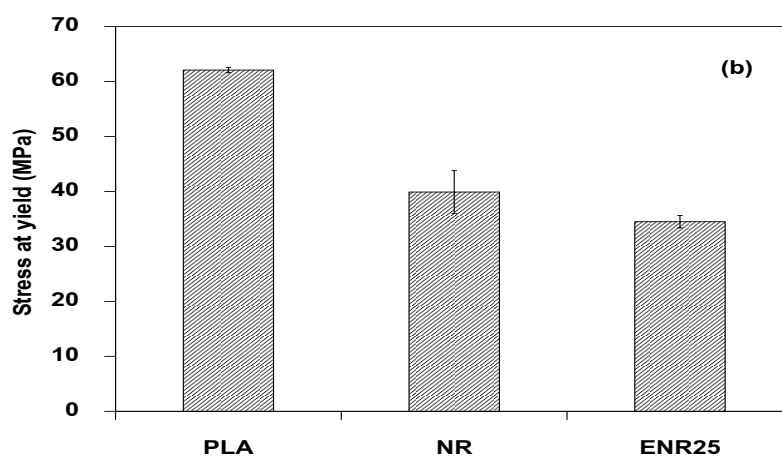
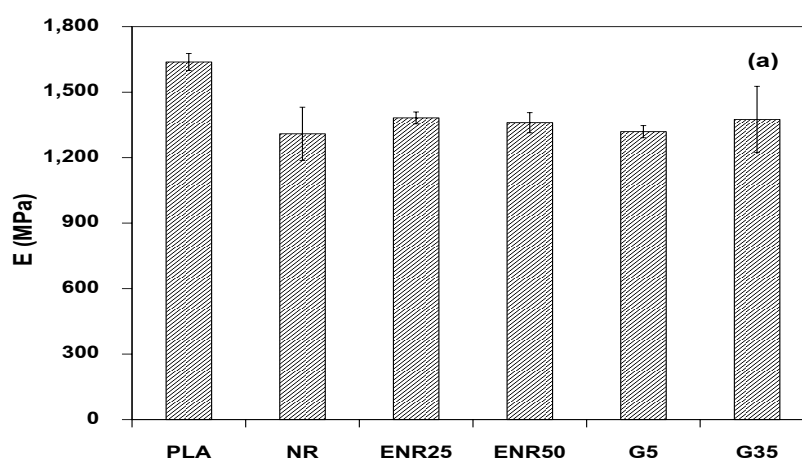
สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม แสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12 พบว่า NR, ENR25, ENR50, G5 และ G35 ทำให้ค่ามอดูลัสของ PLA ลดลง และมีค่าลดลงที่ใกล้เคียงกัน แสดงในรูปที่ 4.12a ความเค้น ณ จุดคราก และความเครียด ณ จุดครากของพอลิเมอร์ผสมไม่ปรากฏเมื่อเติม ENR25, ENR50 และ G35 แต่พอลิเมอร์ผสมที่มี NR และ G5 ปรากฏทั้งความเค้น ณ จุดคราก และความเครียด ณ จุดคราก และพบว่ามีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA แต่อย่างไรก็ตามค่าทั้งสองของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ก็สูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/G5 เล็กน้อย แสดงในรูปที่ 4.12b และ 4.12c ความเค้น ณ จุดขาดของ PLA ลดลงเมื่อเติม NR, ENR25, ENR50, G5 และ G35 โดยเรียงลำดับ ดังนี้ NR } G5 } G35 } ENR25 } ENR50 แสดงในรูปที่ 4.12d รูปที่ 4.12e แสดงค่าความเครียด ณ จุดขาดหรือระยะยืด ณ จุดขาด พบว่าค่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเมื่อเติม ENR25, ENR50, G5 และ G35 ยกเว้น NR ที่ระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเท่ากับ 7.26% เมื่อเทียบกับ PLA ที่มีค่าเท่ากับ 5.44% ดังนั้น จากผลการทดสอบ พบว่า การไม่ปรากฏค่าความเค้น ณ จุดครากและความเครียด ณ จุดครากใน PLA ที่เติม ENR25, ENR50 และ G35 แสดงถึงพอลิเมอร์ผสมมีความเปราะเพิ่มขึ้น และพบว่ามีค่ามอดูลัส ความเค้น ณ จุดคราก ความเครียด ณ จุดคราก และความเค้น ณ จุดขาด ของ PLA ลดลงเมื่อเติม NR และ G5 และระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเมื่อเติม ENR25, ENR50, G5 และ

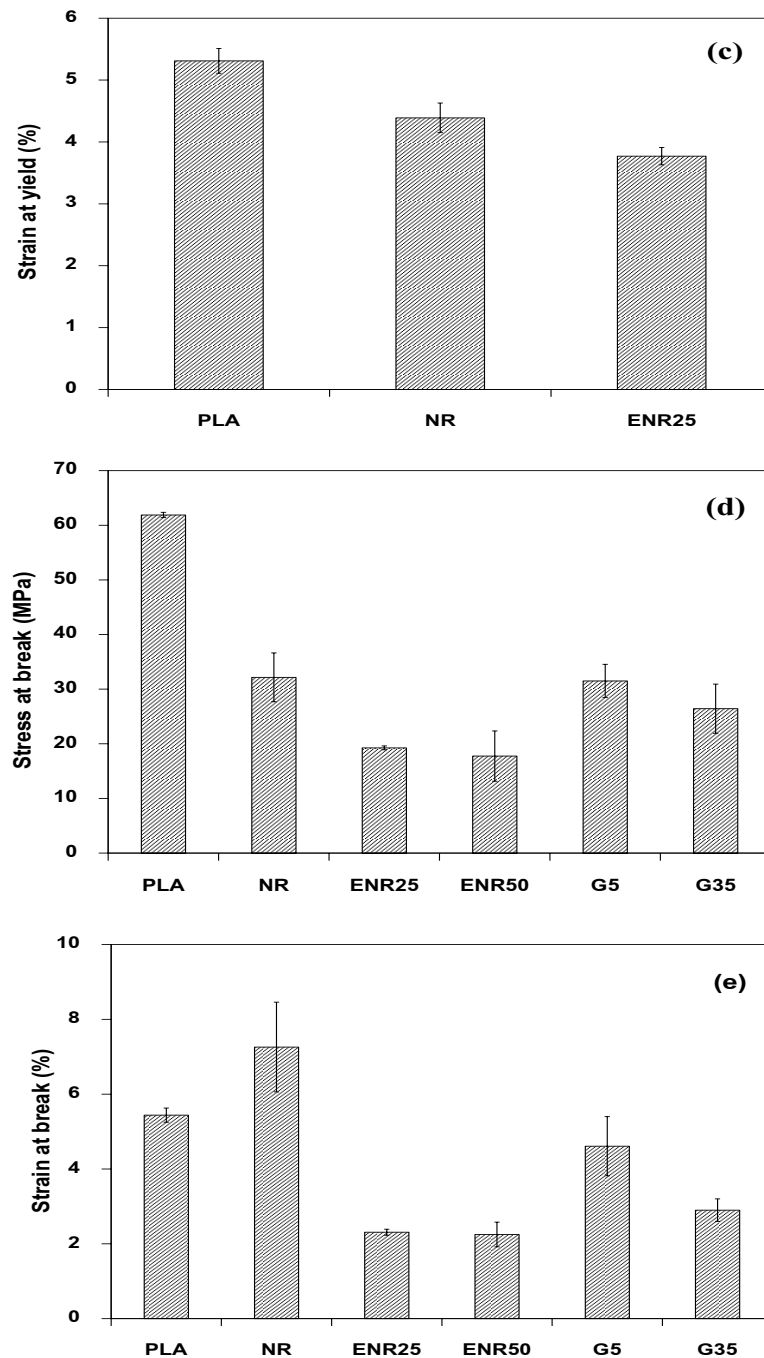
G35 ยกเว้น NR ที่ระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Somdee, 2009)

แสดงว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR มีความเหนียวเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.7 ความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%

Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	1,638 $\pm$ 39	62.08 $\pm$ 0.48	5.31 $\pm$ 0.20	61.88 $\pm$ 0.48	5.44 $\pm$ 0.19
10%NR	1,309 $\pm$ 122	39.89 $\pm$ 3.90	4.39 $\pm$ 0.24	32.16 $\pm$ 4.47	7.26 $\pm$ 1.20
10%ENR25	1,382 $\pm$ 27	-	-	19.25 $\pm$ 0.36	2.31 $\pm$ 0.08
10%ENR50	1,360 $\pm$ 46	-	-	17.75 $\pm$ 4.60	2.25 $\pm$ 0.33
10%G5	1,319 $\pm$ 28	34.50 $\pm$ 1.13	3.77 $\pm$ 0.14	31.50 $\pm$ 3.05	4.61 $\pm$ 0.79
10%G35	1,375 $\pm$ 152	-	-	26.42 $\pm$ 4.50	2.90 $\pm$ 0.30





รูปที่ 4.12 กราฟความต้านทานต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%: (a) E, (b)  $\omega$ , (c)  $K_b$ , (d)  $\omega_b$  และ (e)  $K_b$

#### 4.3.3 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง

สมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของ PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt% แสดงในตารางที่ 4.8 พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ไม่หักหลังการทดสอบ โดยปรากฏเพียงรอยขุ่นขาวตรงด้านตรงข้ามหัวกด ค่ามอดุลัสของ PLA ลดลงเมื่อเติม ENR25, ENR50, G5 และ G35 ความเค้น ณ จุดคราก และความเครียด ณ จุดคราก ลดลง เมื่อ

เติม G5 และ G35 แต่ไม่ปรากฏค่าทั้งสองเมื่อเติม ENR25 และ ENR50 ความเค้น ณ จุดขาด และความเครียด ณ จุดขาดลดลงเมื่อเติม ENR25, ENR50, G5 และ G35 ดังนั้น จากผลการทดสอบ พบว่า ENR25, ENR50, G5 และ G35 ไม่สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของ PLA ได้ยกเว้น NR

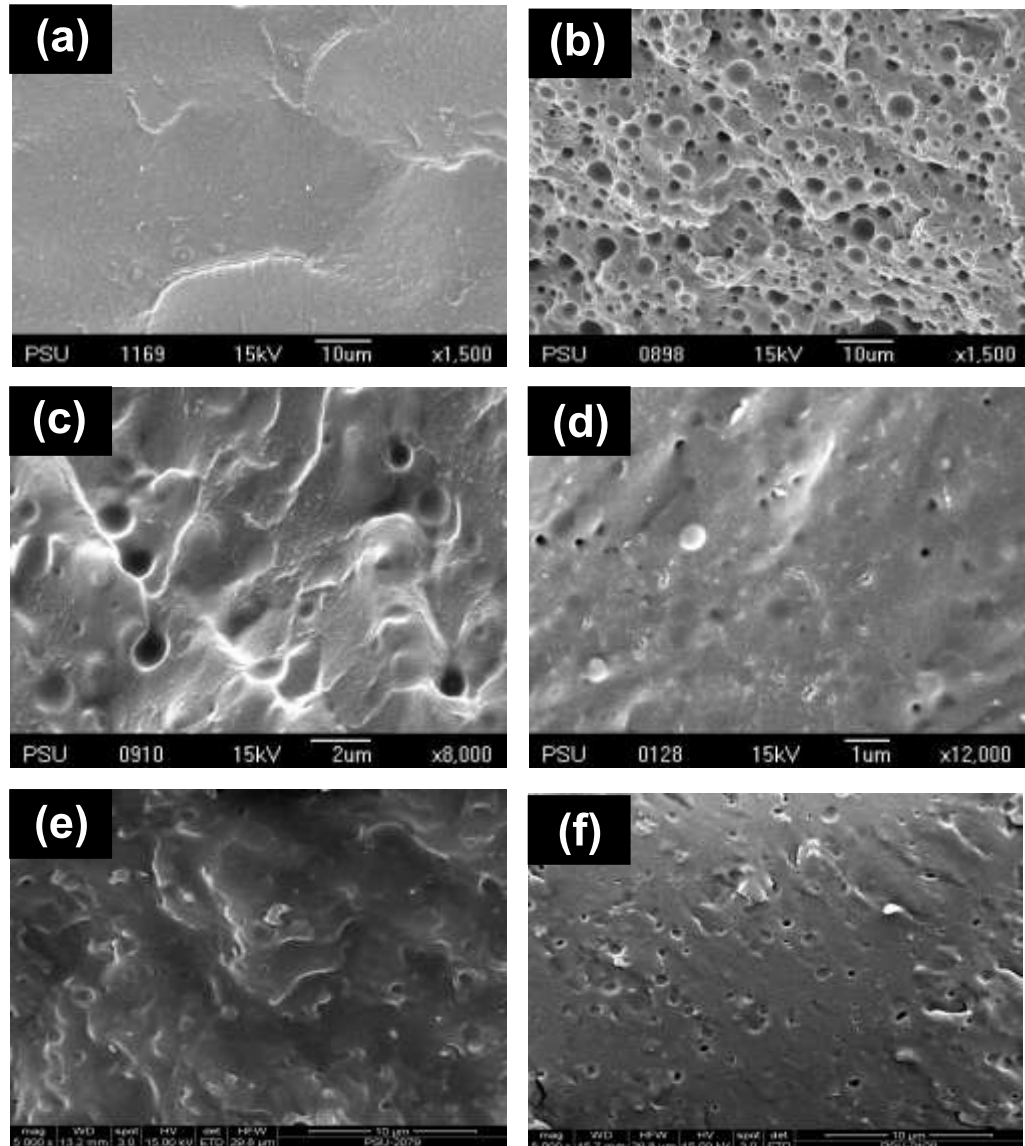
ตารางที่ 4.8 ความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%

Sample	E (MPa)	$\omega_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\omega_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	3,739 $\pm$ 107	101.34 $\pm$ 5.41	3.98 $\pm$ 0.03	95.81 $\pm$ 5.95	4.42 $\pm$ 0.52
10%NR	unbroken				
10%ENR25	2,884 $\pm$ 98	-	-	21.99 $\pm$ 1.78	0.87 $\pm$ 0.06
10%ENR50	2,770 $\pm$ 138	-	-	20.88 $\pm$ 0.37	0.85 $\pm$ 0.03
10%G5	3,056 $\pm$ 99	52.03 $\pm$ 0.55	2.26 $\pm$ 0.19	50.21 $\pm$ 1.09	2.40 $\pm$ 0.24
10%G35	3,162 $\pm$ 158	32.90 $\pm$ 4.31	1.18 $\pm$ 0.15	31.46 $\pm$ 4.52	1.20 $\pm$ 0.15

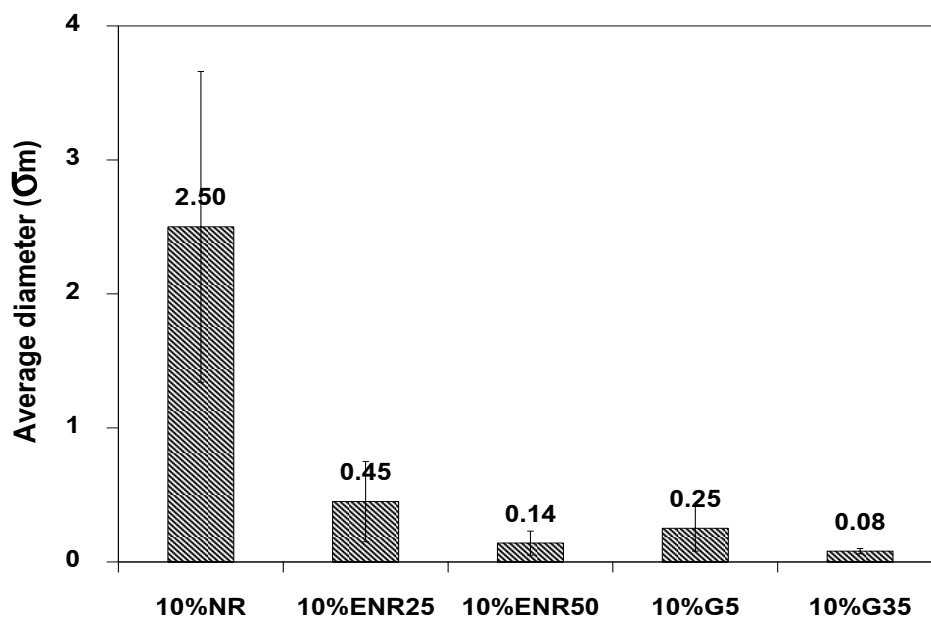
#### 4.3.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% เป็นตัวอย่างที่ไม่ได้สกัด NR ออกด้วยตัวทำละลาย แสดงในรูปที่ 4.13 ที่กำลังขยายต่างกัน เพื่อให้เห็นอนุภาค NR ในพอลิเมอร์ผสม วัดขนาดอนุภาคของ NR จำนวนเฉลี่ยประมาณ 300 เม็ดของแต่ละสูตรหาค่าเฉลี่ยเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค NR แสดงในรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.9 พบว่า อนุภาค NR มีลักษณะค่อนข้างกลมและขนาดอนุภาคของ NR ในพอลิเมอร์ผสม เรียงลำดับดังนี้ 10%NR } 10%ENR25 } 10%G5 } 10%ENR50 > 10%G35 จากสัณฐานวิทยา พบว่า ENR และกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA เข้ากันได้กับ PLA ดีกว่า NR เนื่องจาก ENR มีขั้วและ PLA ก็มีขั้วเช่นกัน ดังนั้น จึงเข้ากันได้ดีกว่า NR ที่ไม่มีขั้ว นอกจากนี้เมื่อความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น (ENR50) ความเข้ากันได้ก็มากขึ้น ส่งผลให้ขนาดอนุภาคเล็กลง สำหรับกราฟต์โคพอลิเมอร์นั้น พบว่าปริมาณของ PMMA ในกราฟต์โคพอลิเมอร์ส่งผลต่อความเข้ากันได้และขนาดอนุภาคของ NR กล่าวคือ เมื่อปริมาณ PMMA มากขึ้น (G35) ความเข้ากันได้ก็มากขึ้นและขนาดอนุภาคก็เล็กลง ซึ่งขนาดอนุภาคที่เล็กลงสามารถบอกถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม เนื่องจากความเข้ากันได้ระหว่าง PLA กับ ENR และ PLA

กับ NR-g-PMMA ทำให้ไม่สามารถมองเห็นอนุภาคของ NR ได้อย่างชัดเจน ดังนั้น จึงสกัดอนุภาค NR ออก ด้วยตัวทำละลายปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นเวลา 24 h เพื่อดูอนุภาคของ NR ในพอลิเมอร์ผสม แสดงในรูปที่ 4.15 ที่กำลังขยายต่างกัน พบว่า ปรากฏภูมิที่มีลักษณะค่อนข้างกลม ซึ่งเป็นของอนุภาค NR ที่กระจายอยู่ทั่วไปในวัฏภาคของ PLA



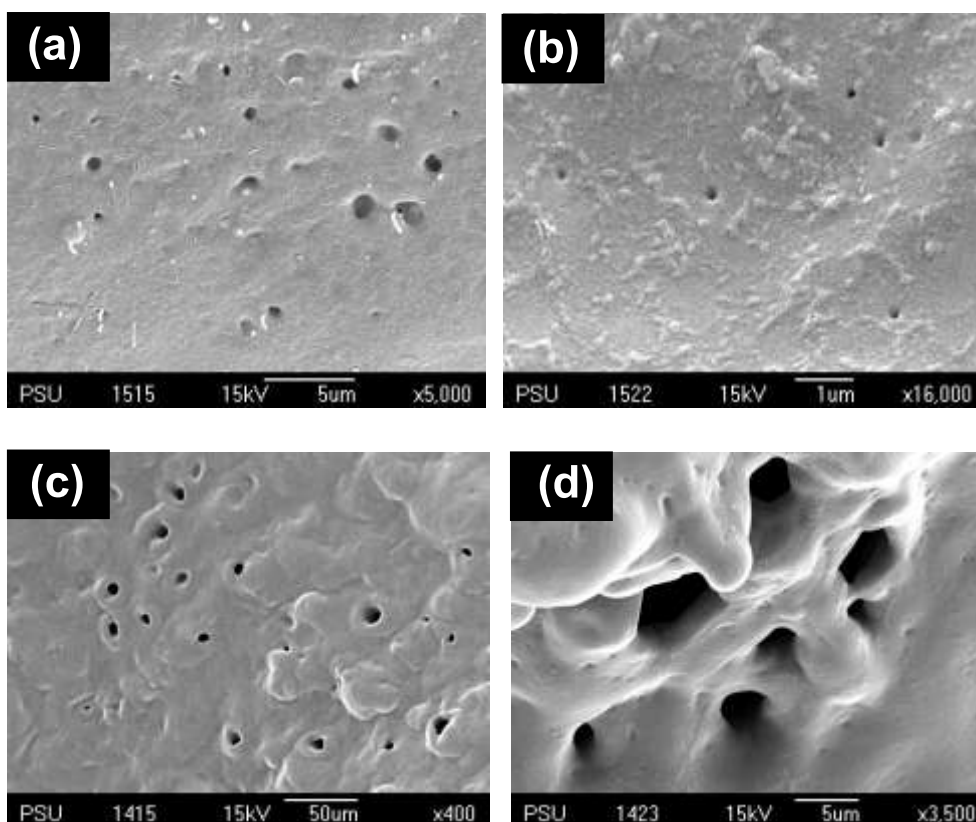
รูปที่ 4.13 สัณฐานวิทยาของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยาง 10wt% เป็นตัวอย่างที่ไม่สกัดอนุภาค NR ออก: (a) PLA, (b) NR, (c) ENR25, (d) ENR50 (e) G5 และ (f) G35



รูปที่ 4.14 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% เป็นตัวอย่างที่ไม่สกัดอนุภาค NR ออก

ตารางที่ 4.9 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกันที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% เป็นตัวอย่างที่ไม่สกัดอนุภาค NR ออก

Sample	Average diameter (σm)
10%NR	2.50 ∅ 1.16
10%ENR25	0.45 ∅ 0.30
10%ENR50	0.14 ∅ 0.09
10%G5	0.25 ∅ 0.17
10%G35	0.08 ∅ 0.02



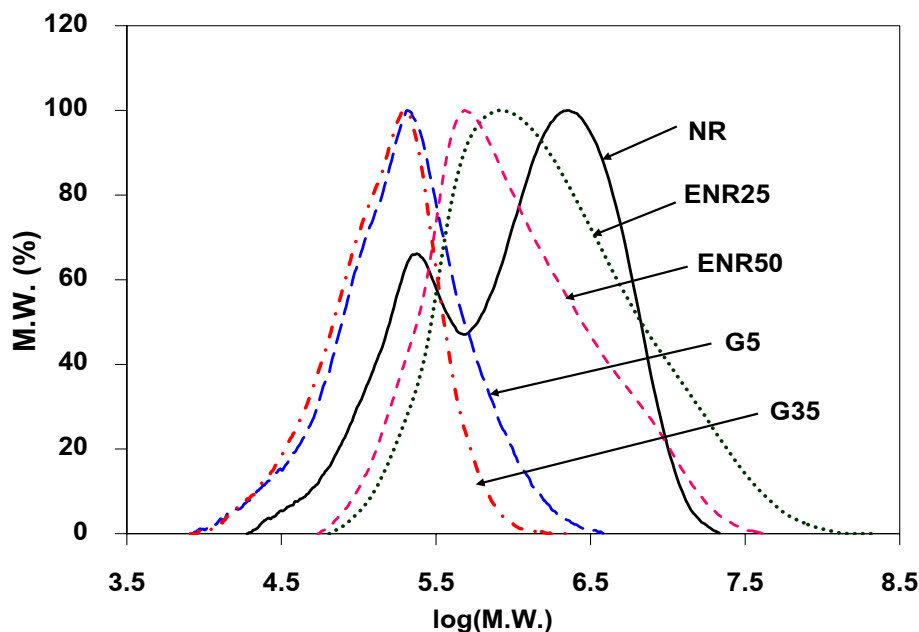
รูปที่ 4.15 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/NR-g-PMMA ที่มีปริมาณยาง 10 wt% หลังสกัด NR ด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นเวลา 24 h: (a) ENR25, (b) ENR 50 , (c) G5 และ (d) G35

#### 4.3.5 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล

รูปที่ 4.16 แสดงกราฟการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยางชนิดต่างๆ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่า กราฟการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ NR ปรากฏ 2 พีค นั่นคือ ลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง กราฟการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ ENR และกราฟดีโคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA มีลักษณะที่แคบกว่า NR น้ำหนักโมเลกุลของยางชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.10 พบว่า น้ำหนักโมเลกุลของ NR สูงกว่า ENR และกราฟดีโคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA และเมื่อปริมาณของหมู่อีพ็อกไซด์ และ PMMA ที่กราฟดีโคพอลิเมอร์ของ NR มากขึ้นน้ำหนักโมเลกุลก็จะลดลง จากผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของยาง พบว่า มีความสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกล กล่าวคือ น้ำหนักโมเลกุลที่สูงทำ



ให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น ดังนั้น พอลิเมอร์ผสม PLA/NR จึงมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/ENR และ PLA/NR-g-PMMA



รูปที่ 4.16 กราฟการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยางชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.10 น้ำหนักโมเลกุลของยางชนิดต่างๆ

Rubber	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
NR	1,485,000 ถึง 32,000	2,702,000 ถึง 42,000
ENR25	309,000 ถึง 4,200	780,000 ถึง 12,000
ENR50	181,000 ถึง 15,600	558,000 ถึง 11,000
G5	230,000 ถึง 8,000	849,000 ถึง 30,000
G35	157,000 ถึง 12,000	618,000 ถึง 5,000

#### 4.3.6 ผลการศึกษาทางกลศาสตร์อุณหพลศาสตร์

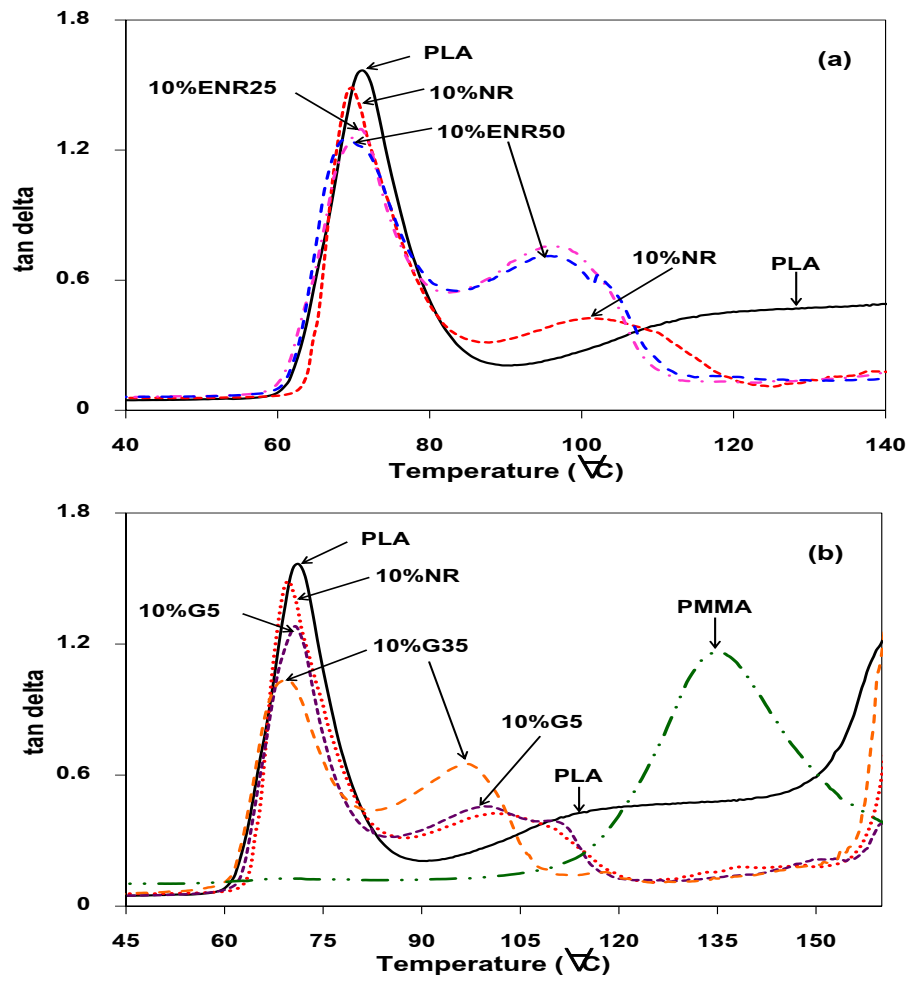
การศึกษาทางกลศาสตร์อุณหพลศาสตร์สามารถอธิบายพฤติกรรมแบบวิสโค-อีลาสติกของพอลิเมอร์ คือ วัสดุจะแสดงพฤติกรรมของแข็งและของเหลวร่วมกัน ซึ่งทำให้เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์และอุณหภูมิได้ดีขึ้น อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ 2 ชนิด การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงจากค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus,  $E'$ ) ค่ามอดุลัสสูญเสีย (loss modulus,  $E''$ ) และค่าแทนเจนต์สูญเสีย (loss

tangent,  $l$ ) โดยอุณหภูมิที่มีค่าแทนเจนต์สูงสุดจะเทียบเท่าอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (glass transition temperature,  $T_g$ ) และ  $E'$  เทียบเท่ากับค่ายังมอดูลัสของยัง (Young's modulus)

การวิเคราะห์ทางกลศาสตร์อุณหภูมิพลศาสตร์ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ ยางชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.17 และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของ PLA และพอลิเมอร์ผสม แสดงในตารางที่ 4.11 พอลิเมอร์ผสมทุกตัวปรากฏอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ 2 ค่า ซึ่งอยู่ในช่วง อุณหภูมิตั้งแต่ 40-140 $^{\circ}\text{C}$  โดยให้  $T_g$  แสดงถึงอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันที่อุณหภูมิต่ำ และ  $T_H$  แสดงถึงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะที่อุณหภูมิสูง พบว่า PLA แสดง  $T_g$  เพียงค่าเดียว และค่า  $T_g$  ของ พอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าพอลิเมอร์ผสมเป็นการผสมแบบไม่ เข้ากัน (immiscible blend) ส่วน  $T_H$  อาจจะเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของ NR ซึ่งใน งานวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของ NR เนื่องจาก NR ที่ใช้ในงานวิจัยเป็น NR ที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ ดังนั้น การวิเคราะห์อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของ NR ต้องทำที่ อุณหภูมิต่ำมาก

การเปลี่ยนแปลง  $E'$  แสดงในรูปที่ 4.18 พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 60 $^{\circ}\text{C}$   $E'$  มี ค่าลดลง ซึ่งค่า  $E'$  นั้นเทียบเท่า  $E$  พบว่า เมื่อเติมยางลงไปทำให้ค่า  $E'$  ของพอลิเมอร์ผสมมีค่า ลดลง เมื่อเปรียบเทียบชนิดของยาง พบว่า การเติม NR ทำให้ค่า  $E'$  ลดลงเล็กน้อย แต่การเติม ENR25 และ ENR50 ทำให้ค่า  $E'$  ลดลงอย่างชัดเจน แสดงในรูปที่ 4.18a และเมื่อพิจารณา กราฟดีโคโนพอลิเมอร์ พบว่า การเติม G5 ทำให้ค่า  $E'$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลง และการเติม G35 ส่งผลให้  $E'$  ลดลง แสดงในรูปที่ 4.18b ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการทดสอบความต้านทานต่อ แรงดึงที่ว่าเมื่อเติมยางลงไปทำให้ค่า  $E$  ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA

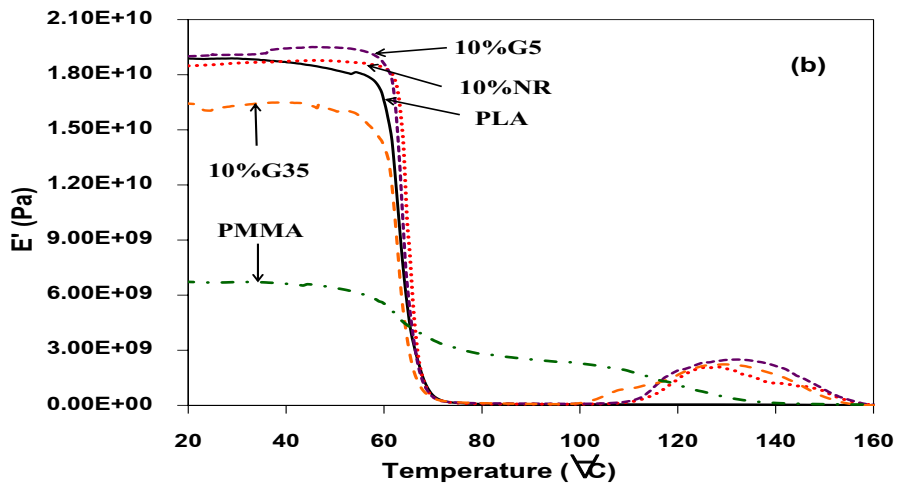
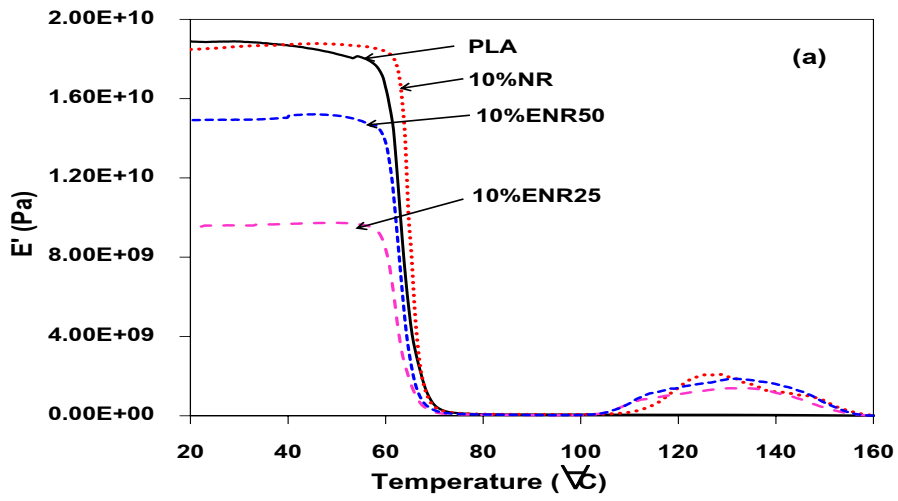
การเปลี่ยนแปลง  $E''$  แสดงในรูปที่ 4.19 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 60 $^{\circ}\text{C}$  พบว่า เมื่อ เติม ENR25 และ ENR50 ค่า  $E''$  ลดลง นั่นคือ พอลิเมอร์มีความเป็นอีลาสติกเพิ่มขึ้น และ  $E''$  เพิ่มขึ้นเมื่อเติม NR แสดงว่าพอลิเมอร์แสดงพฤติกรรมแบบของไหล รูปที่ 4.19a เมื่อเติม G5 พบว่า ค่า  $E''$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อเติม G35 พบว่า ค่า  $E''$  ลดลง นั่น คือ พอลิเมอร์มีความเป็นอีลาสติกเพิ่มขึ้น แสดงรูปที่ 4.19b



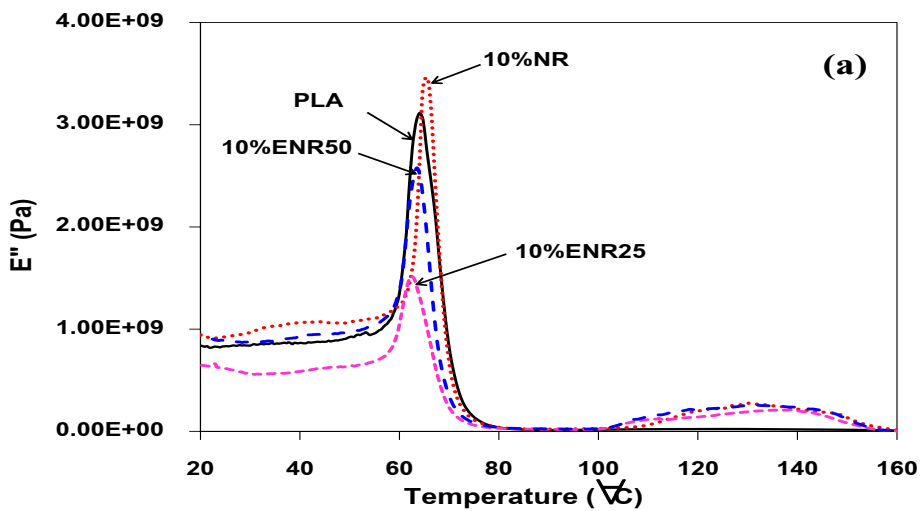
รูปที่ 4.17 แทนเจนต์สูญเสียของ PLA, PMMA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%

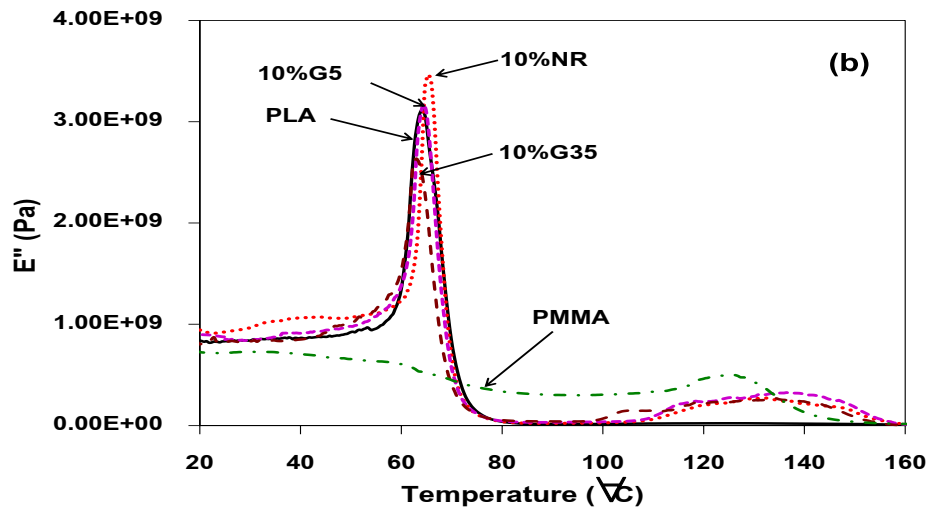
ตารางที่ 4.11 อุณหภูมิแทรนซิชันของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%

Sample	$T_g$ (°C)	$T_H$ (°C)
PLA	71.2	-
10%NR	69.8	101.5
10%ENR25	71.1	96.9
10%ENR50	68.6	96.8
10%G5	70.7	100.2
10%G35	69.3	97.6



รูปที่ 4.18 มอดุลัสสะสมของ PLA, PMMA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%



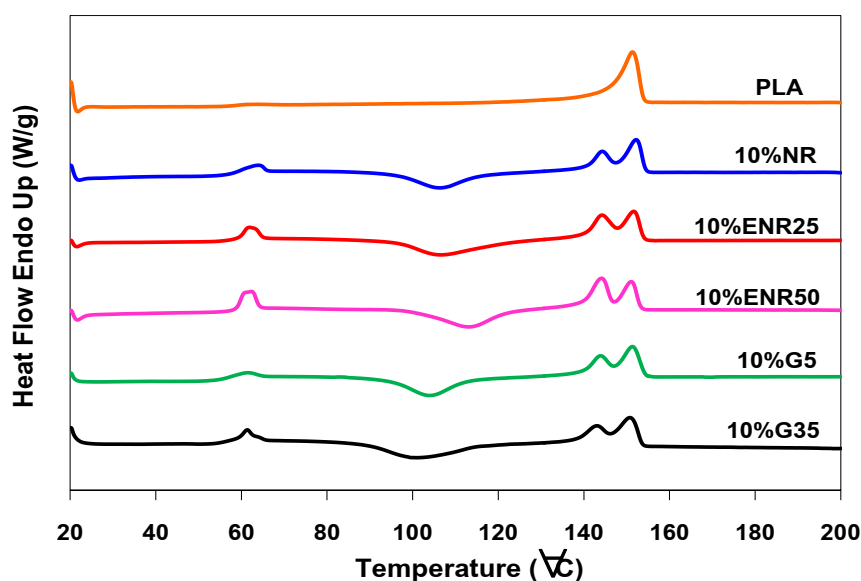


รูปที่ 4.19 โมดูลัสสูญเสียของ PLA, PMMA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt%

#### 4.3.7 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อน

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค DSC ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสมมี 2 แบบ คือ ผลึกที่แท้จริง ( $X_{c1}$ ) และผลึกรวมซึ่งเกิดจากผลึกที่แท้จริงและผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ระหว่างการให้ความร้อน ( $X_{c2}$ ) วิธีการคำนวณปริมาณผลึก  $X_{c1}$  และ  $X_{c2}$  อธิบายในบทที่ 3 ผลการวิเคราะห์การให้ความร้อนครั้งที่ 1 แสดงในรูปที่ 4.20 และตารางที่ 4.12 พบว่า ประวัติทางความร้อนมีผลต่อปริมาณผลึกและอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลว ( $T_m$ ) ของ PLA กล่าวคือ PLA มีปริมาณผลึก ( $X_{c1}$ ) เท่ากับ 42.6% หลังจากขึ้นรูป พบว่า ปริมาณผลึกลดลงเป็น 14.7%  $T_m$  ก็ลดลงเช่นกันจาก 151.3  $^{\circ}\text{C}$  เป็น 147  $^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน ( $T_g$ ) ลดลงเล็กน้อย จาก 58.9  $^{\circ}\text{C}$  เป็น 57.9  $^{\circ}\text{C}$  และไม่ปรากฏอุณหภูมิการเกิดผลึกขณะเย็น ( $T_{cc}$ ) พิจารณาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม พบว่า  $T_g$  ของพอลิเมอร์ผสมอยู่ในช่วง 58-60.7  $^{\circ}\text{C}$  ถือได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ  $T_{cc}$  ของพอลิเมอร์ผสมอยู่ในช่วง 100.8  $^{\circ}\text{C}$ -113  $^{\circ}\text{C}$  การปรากฏ  $T_{cc}$  เนื่องจากยางที่เติมลงไปทำหน้าที่เสมือนตัวเหนี่ยวนำให้เกิดผลึก (nucleating agent) และอาจเกิดจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PLA ขณะให้ความร้อน ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_g$  นี้บางส่วนของโมเลกุลจะได้รับพลังงานจลน์มากพอ ทำให้บางส่วนของโมเลกุลเคลื่อนไหวและเกิดการจัดเรียงตัวได้  $T_m$  ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมอยู่ในช่วง 143  $^{\circ}\text{C}$ -145.2  $^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าต่ำกว่า PLA ที่ยังไม่ขึ้นรูป เนื่องจากน้ำหนัก

โมเลกุลที่ลดลง และการปรากฏพีค 2 พีค ที่  $T_m$  สามารถอธิบายได้ว่า  $T_m$  ที่อุณหภูมิสูงเป็นโครงสร้างของผลึกที่สมบูรณ์กว่า  $T_m$  ที่อุณหภูมิต่ำ (Suksut และ Deeprasertkul, 2011) ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมสามารถคำนวณได้จากความแตกต่างระหว่าง  $\Delta H_m$  และ  $\Delta H_{cc}$  พบว่า พอลิเมอร์ผสมทั้งหมดมีปริมาณ  $X_{c1}$  ( $X_{c1} \{ 4\%$ ) ลดลง และมีค่าต่ำกว่า PLA ทั้งที่ยังไม่ขึ้นรูปและที่ผ่านการขึ้นรูปแล้ว



รูปที่ 4.20 กราฟ DSC ของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% โดยการให้ความร้อนครั้งที่ 1

ตารางที่ 4.12 สมบัติทางความร้อนของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน ที่มีปริมาณยางเท่ากับ 10 wt% โดยการให้ความร้อนครั้งที่ 1

Sample	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{cc}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\div H_{cc}$	$\div H_m$	$X_{c1}$ (%)	$X_{c2}$ (%)
PLA pellet	58.9	-	151.3	-	39.6	42.6	42.6
PLA sheet	57.9	-	147.0	-	13.7	14.7	14.7
10%NR	60.7	106.3	144.3, 152.2	28.6	29.7	1.2	31.9
10%ENR25	59.4	106.5	144.3, 151.7	32.5	32.3	0.2	34.7
10%ENR50	60.4	113.0	144.2, 151.0	29.3	32.7	3.7	35.2
10%G5	56.0	104.0	143.8, 151.3	30.7	31.0	0.3	33.3
10%G35	58.7	100.8	143.0, 150.8	32.2	32.2	0	34.6

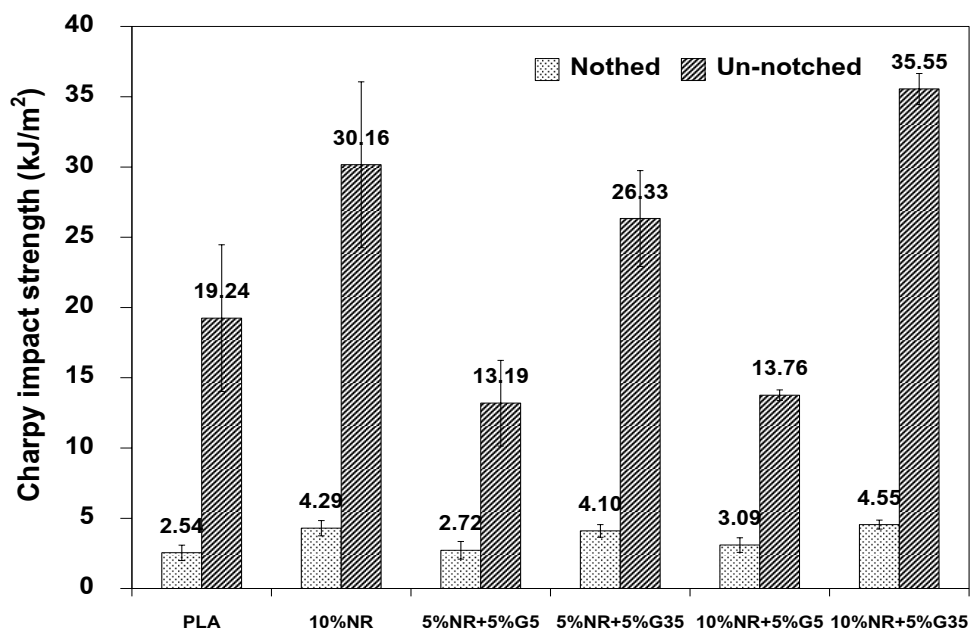
#### 4.4 พอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends

จากหัวข้อที่ 4.3 ซึ่งได้ศึกษาชนิดของยางในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม พบว่า NR สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ได้ แต่จากภาพถ่าย SEM พบว่า เป็นการผสมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เกิดการแยกวัฏภาคระหว่าง PLA และ NR อย่างชัดเจน แต่พอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PMMA ถึงแม้ว่าสมบัติเชิงกลด้อยกว่า PLA/NR แต่จากภาพถ่าย SEM พบว่า ขนาดอนุภาค NR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PMMA มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า แสดงถึงการเข้ากันได้มากขึ้น ดังนั้น จึงนำ NR-g-PMMA มาเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends (PLA/NR/NR-g-PMMA) ซึ่งกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ใช้ คือ G5 และ G35 และปริมาณของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ใช้เท่ากับ 5 wt% ด้วยเครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่

##### 4.4.1 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

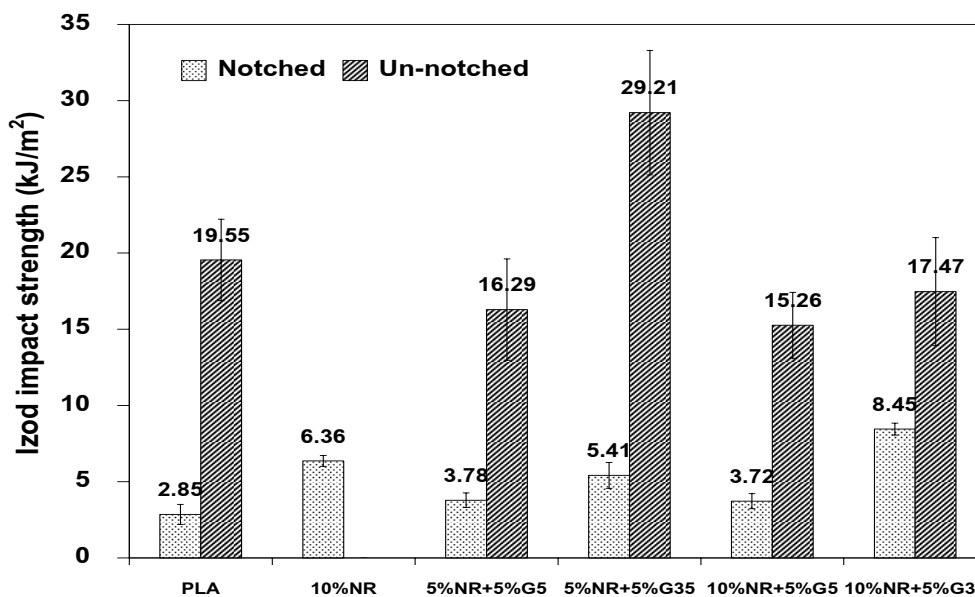
ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ในการทดสอบแบบ Charpy แสดงในรูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.13 พบว่า ความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PLA, NR และ G35 เท่ากับ 90%PLA+5%NR+5%G35 (5%NR+5%G35) และ 85%PLA+10%NR+5%G35 (10%NR+5%G35) เพิ่มขึ้นเท่ากับ 26.33 kJ/m<sup>2</sup> และ 35.55 kJ/m<sup>2</sup> ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA ที่มีค่าเท่ากับ 19.24 kJ/m<sup>2</sup> และพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PLA, NR และ G5 เท่ากับ 90%PLA+5%NR+5%G5 (5%NR+5%G5) และ 85%PLA+10%NR+5%G5 (10%NR+5%G5) มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกลดลง พิจารณาความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบาก พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR, G5 และ G35 เท่ากับ 5%NR+5%G35, 10%NR+5%G5 และ 10%NR+5%G35 มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น เท่ากับ 4.10 kJ/m<sup>2</sup>, 3.09 kJ/m<sup>2</sup> และ 4.55 kJ/m<sup>2</sup> ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA ที่มีค่าเท่ากับ 2.54 kJ/m<sup>2</sup> แต่พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR และ G5 เท่ากับ 5%NR+5%G5 พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ จากผลการทดสอบที่กล่าวมา พบว่า G35 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากและแบบบากของ PLA ได้เมื่อเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends นอกจากนี้พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR และ G35 เท่ากับ 10%NR+5%G35 มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกทั้งแบบบากและไม่บากสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt% อีกด้วย

ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ในการทดสอบแบบ Izod แสดงในรูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.13 พบว่า ความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR และ G35 เท่ากับ 5%NR+5%G35 เพิ่มขึ้น มีค่าเท่ากับ  $29.21 \text{ kJ/m}^2$  เมื่อเทียบกับ PLA ที่มีค่าเท่ากับ  $19.55 \text{ kJ/m}^2$  และพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR, G5 และ G35 เท่ากับ 5%NR+5%G5, 10%NR+5%G5 และ 10%NR+5%G35 มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกลดลง พิจารณาค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบาก พบว่า ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR, G5 และ G35 เท่ากับ 5%NR+5%G5, 5%NR+5%G35, 10%NR+5%G5 และ 10%NR+5%G35 มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น มีค่าเท่ากับ  $3.78 \text{ kJ/m}^2$ ,  $5.41 \text{ kJ/m}^2$ ,  $3.72 \text{ kJ/m}^2$  และ  $8.45 \text{ kJ/m}^2$  ตามลำดับ เมื่อเทียบกับ PLA ที่มีค่าเท่ากับ  $2.85 \text{ kJ/m}^2$  จากผลการทดสอบ พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR และ G35 เท่ากับ 10%NR+5%G35 มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบากสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt% อีกด้วย จากการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบ Charpy และ Izod พบว่า G35 เหมาะที่จะเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ เพราะสามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



รูปที่ 4.21 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ในการทดสอบแบบ Charpy





รูปที่ 4.22 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ในการทดสอบแบบ Izod

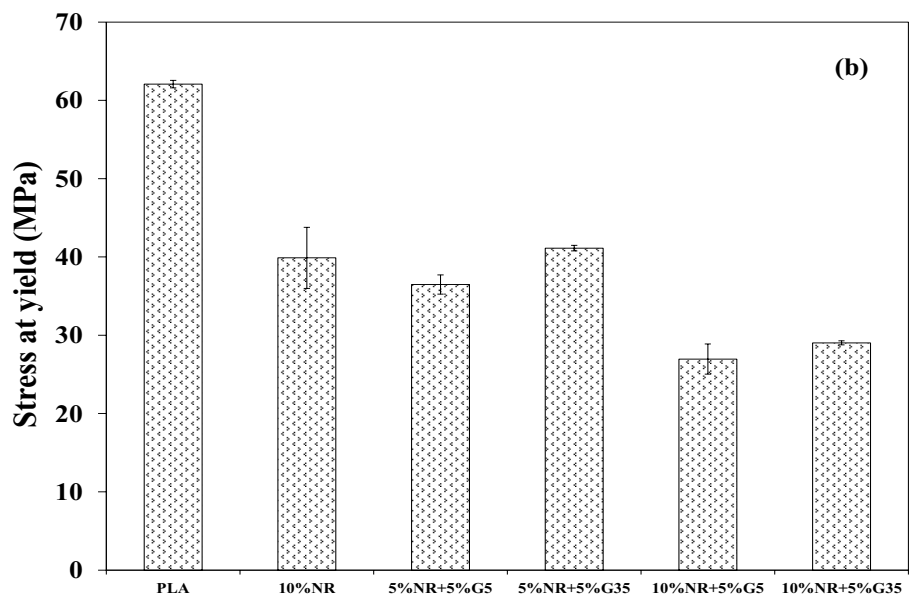
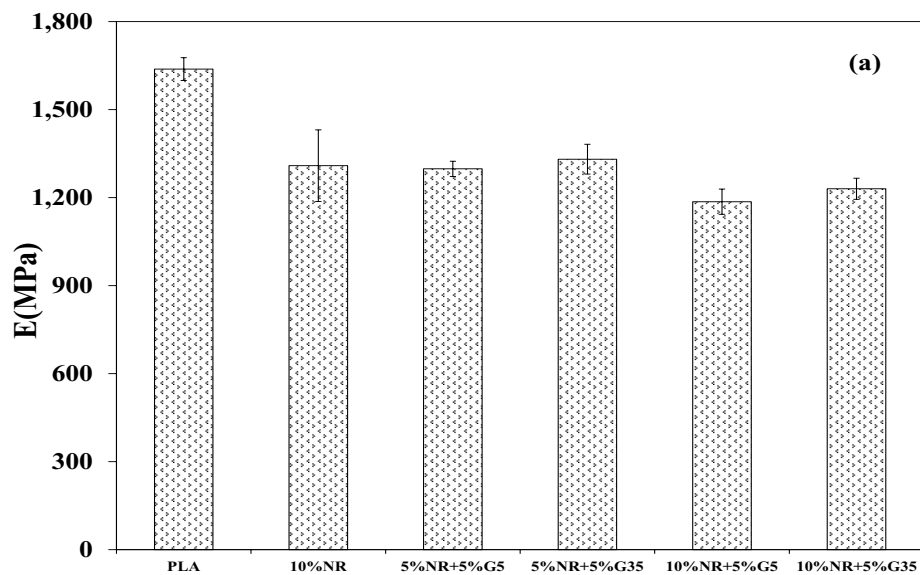
ตารางที่ 4.13 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends

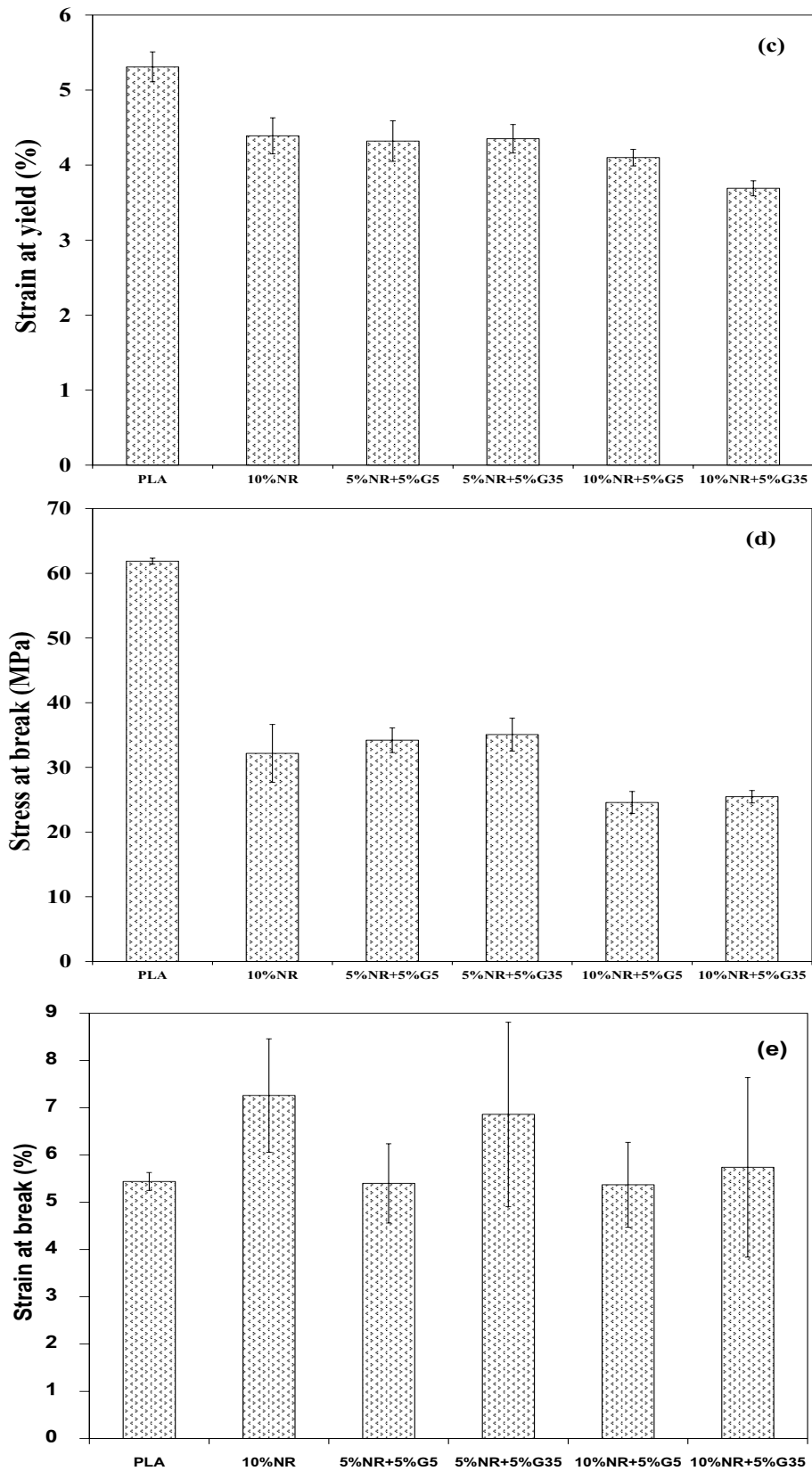
Sample	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched	Notched	Un-notched
PLA	2.54 $\pm$ 0.55	19.24 $\pm$ 5.22	2.85 $\pm$ 0.66	19.55 $\pm$ 2.67
10%NR	4.29 $\pm$ 0.54	30.16 $\pm$ 5.90	6.36 $\pm$ 0.36	unbroken
5%NR+5%G5	2.72 $\pm$ 0.63	13.19 $\pm$ 3.05	3.78 $\pm$ 0.48	16.29 $\pm$ 3.33
5%NR+5%G35	4.10 $\pm$ 0.45	26.33 $\pm$ 3.41	5.41 $\pm$ 0.85	29.21 $\pm$ 4.08
10%NR+5%G5	3.09 $\pm$ 0.52	13.76 $\pm$ 0.38	3.72 $\pm$ 0.49	15.26 $\pm$ 2.16
10%NR+5%G35	4.55 $\pm$ 0.32	35.55 $\pm$ 1.11	8.45 $\pm$ 0.39	17.47 $\pm$ 3.54

#### 4.4.2 ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม แสดงในรูปที่ 4.23 และตารางที่ 4.14 พบว่า เมื่อเติม 5%G5 และ 5%G35 ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 5 wt% และ 10 wt% ค่ามอดุลัส ความเค้น ณ จุดคราก และความเครียด ณ จุดครากของพอลิเมอร์

ผสมชนิด ternary blends ทุกตัวมีค่าลดลง ความเค้น ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ทุกตัวมีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA และระยะยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR และ G35 เท่ากับ 5%NR+5%G35 มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA แต่อย่างไรก็ตาม พบว่า ระยะยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends (5%NR+5%G35) มีค่าน้อยกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%





รูปที่ 4.23 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends: (a) E, (b)  $\omega_y$ , (c)  $K_y$ , (d)  $\omega_b$  และ (e)  $K_b$

ตารางที่ 4.14 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends

Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	1,638 $\pm$ 39	62.08 $\pm$ 0.48	5.31 $\pm$ 0.20	61.88 $\pm$ 0.48	5.44 $\pm$ 0.19
10%NR	1,309 $\pm$ 122	39.89 $\pm$ 3.90	4.39 $\pm$ 0.24	32.16 $\pm$ 4.47	7.26 $\pm$ 1.20
5%NR+5%G5	1,298 $\pm$ 26	36.48 $\pm$ 1.22	4.32 $\pm$ 0.27	34.20 $\pm$ 1.91	5.40 $\pm$ 0.84
5%NR+5%G35	1,331 $\pm$ 51	41.13 $\pm$ 0.35	4.35 $\pm$ 0.19	35.06 $\pm$ 2.54	6.86 $\pm$ 1.95
10%NR+5%G5	1,186 $\pm$ 43	26.96 $\pm$ 1.93	4.10 $\pm$ 0.11	24.57 $\pm$ 1.70	5.37 $\pm$ 0.90
10%NR+5%G35	1,230 $\pm$ 36	29.03 $\pm$ 0.25	3.69 $\pm$ 0.10	25.47 $\pm$ 0.96	5.74 $\pm$ 1.90

#### 4.4.3 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง

ความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends แสดงในตารางที่ 4.15 พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ G5 และ G35 เท่ากับ 5 wt% ตัวอย่างไม่หักหลังการทดสอบ ยกเว้น พอลิเมอร์ผสมที่มี G5 และ NR เท่ากับ 5 wt% (5%NR+5%G5) ตัวอย่างเกิดรอยหักตรงข้ามหัวกด ดังนั้น จากผลการทดสอบ พบว่า กราฟตีโคพอลิเมอร์ที่เติมในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 5 wt% และ 10 wt% สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงดัดโค้งได้

ตารางที่ 4.15 สมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของ PLA กับพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends

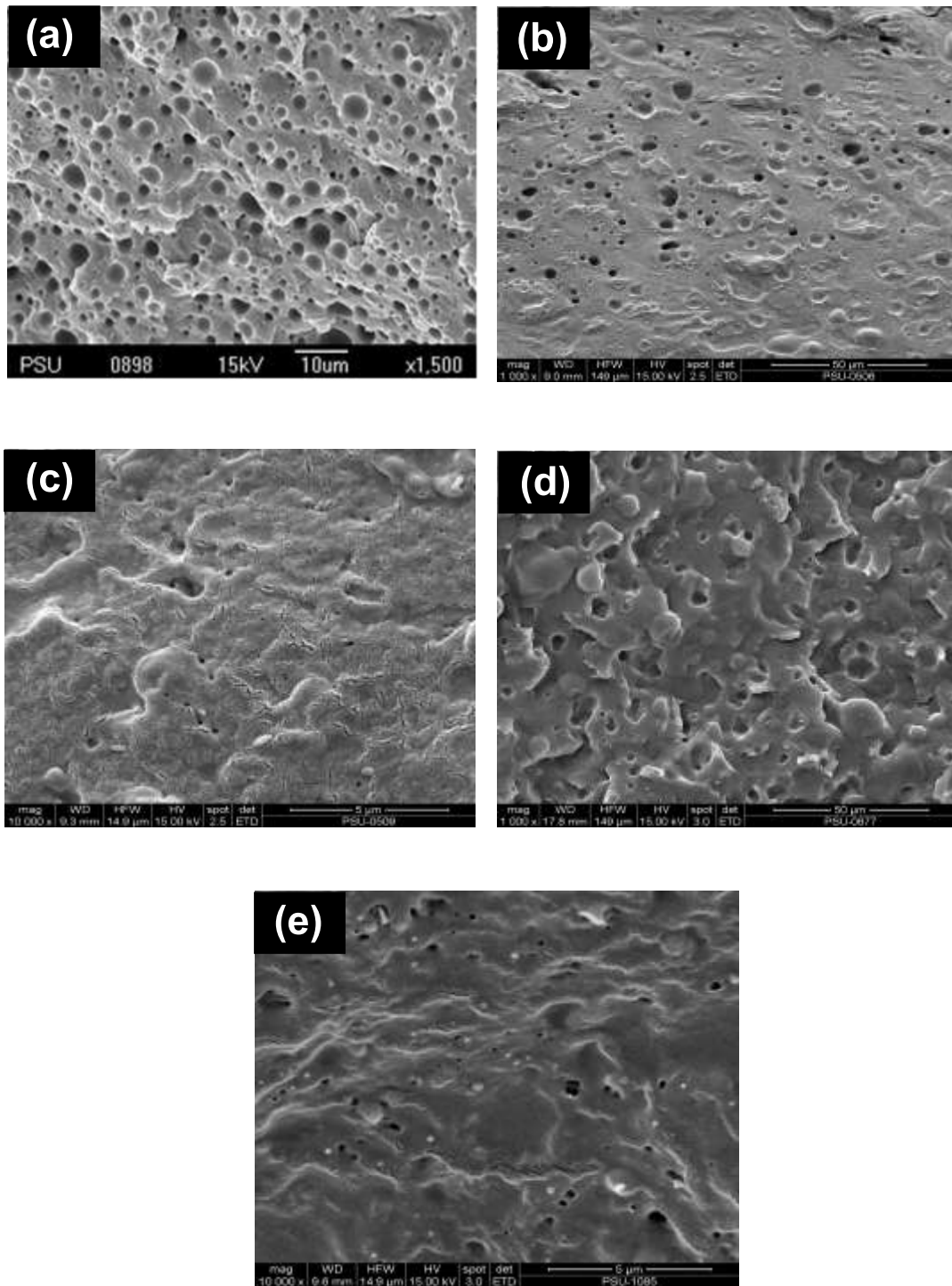
Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	3,739 $\pm$ 107	101.34 $\pm$ 5.41	3.98 $\pm$ 0.03	95.81 $\pm$ 5.95	4.42 $\pm$ 0.52
10%NR	unbroken				
5%NR+5%G5 <sup>1</sup>	2,847 $\pm$ 78	71.29 $\pm$ 1.48	3.92 $\pm$ 0.08	47.28 $\pm$ 4.06	7.67 $\pm$ 0.64
5%NR+5%G35	unbroken				
10%NR+5%G5	unbroken				
10%NR+5%G35	unbroken				

\* ชั้นตัวอย่างเกิดรอยหักตรงข้ามหัวกด

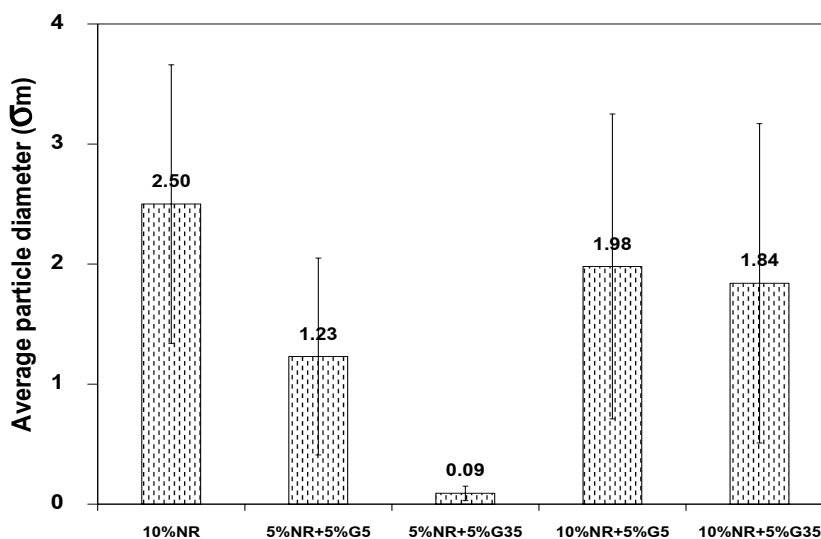
#### 4.4.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

จากรูปที่ 4.24 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ที่กำลังขยายต่างกัน พบว่า เมื่อเติมกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณ G5 และ G35 เท่ากับ 5 wt% ลงในพอลิเมอร์ผสมที่มี NR เท่ากับ 5 wt% และ 10 wt% ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมทุกตัวแสดงถึงการแยกของวัฏภาคลดลง ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของ NR ลดลง แสดงในตารางที่ 4.25 และตารางที่ 4.16 พิจารณาระหว่างพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ NR เท่ากับ 5 wt% และมีปริมาณ G5 เท่ากับ 5 wt% (5%NR+5%G5) กับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ NR เท่ากับ 5 wt% และมีปริมาณ G35 เท่ากับ 5 wt% (5%NR+5%G35) พบว่า พอลิเมอร์ผสม 5%NR+5%G35 แสดงสัณฐานวิทยาที่เข้ากันได้มากกว่าพอลิเมอร์ผสม 5%NR+5%G5 ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค NR ในพอลิเมอร์ผสม 5%NR+5%G35 มีขนาดเล็กลงเท่ากับ  $0.09 \pm 0.06 \text{ }\mu\text{m}$  เมื่อเปรียบเทียบกับ 5%NR+5%G5 ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค NR เท่ากับ  $1.23 \pm 0.82 \text{ }\mu\text{m}$  แสดงในรูปที่ 4.24b และ 4.24c พิจารณาระหว่างพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ NR เท่ากับ 10 wt% และมีปริมาณ G5 เท่ากับ 5 wt% (10%NR+5%G5) กับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ NR เท่ากับ 10 wt% และมีปริมาณ G35 เท่ากับ 5 wt% (10%NR+5%G35) แสดงในรูปที่ 4.24d และ 4.24e พบว่า พอลิเมอร์ผสม 10%NR+5%G35 แสดงสัณฐานวิทยาที่เข้ากันได้มากกว่าพอลิเมอร์ผสม 10%NR+5%G5 ซึ่งขนาดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค NR ในพอลิเมอร์ผสม 10%NR+5%G35 มีขนาดเล็กลง เท่ากับ  $1.84 \pm 1.33 \text{ }\mu\text{m}$  เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม 10%NR+5%G5 ที่มีค่าเท่ากับ  $1.98 \pm 1.27 \text{ }\mu\text{m}$

จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ทุกตัว กราฟต์โคพอลิเมอร์ G5 และ G35 สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของ NR ในพอลิเมอร์ผสมพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบเชิงกล กล่าวคือ เมื่อความเข้ากันได้มากขึ้นขนาดอนุภาคก็จะลดลง ส่งผลให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น และเมื่อพิจารณาความสามารถในการเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า G35 เหมาะสมที่จะเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้มากกว่า G5 แสดงให้เห็นว่าปริมาณของ PMMA ในกราฟต์โคพอลิเมอร์มีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม โดยเมื่อปริมาณของ PMMA เพิ่มขึ้น (G35) ความเข้ากันได้ก็มากขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM พอลิเมอร์ผสม: (a) 10%NR, (b) 5%NR+5%G5,  
(c) 5%NR+5%G35, (d) 10%NR+5%G5 และ (e) 10%NR+5%G35



รูปที่ 4.25 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสม

ตารางที่ 4.16 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสม

Sample	Average particle diameter ( $\sigma_m$ )
10%NR	2.50 $\sigma$ 1.16
5%NR+5%G5	1.23 $\sigma$ 0.82
5%NR+5%G35	0.09 $\sigma$ 0.06
10%NR+5%G5	1.98 $\sigma$ 1.27
10%NR+5%G35	1.84 $\sigma$ 1.33

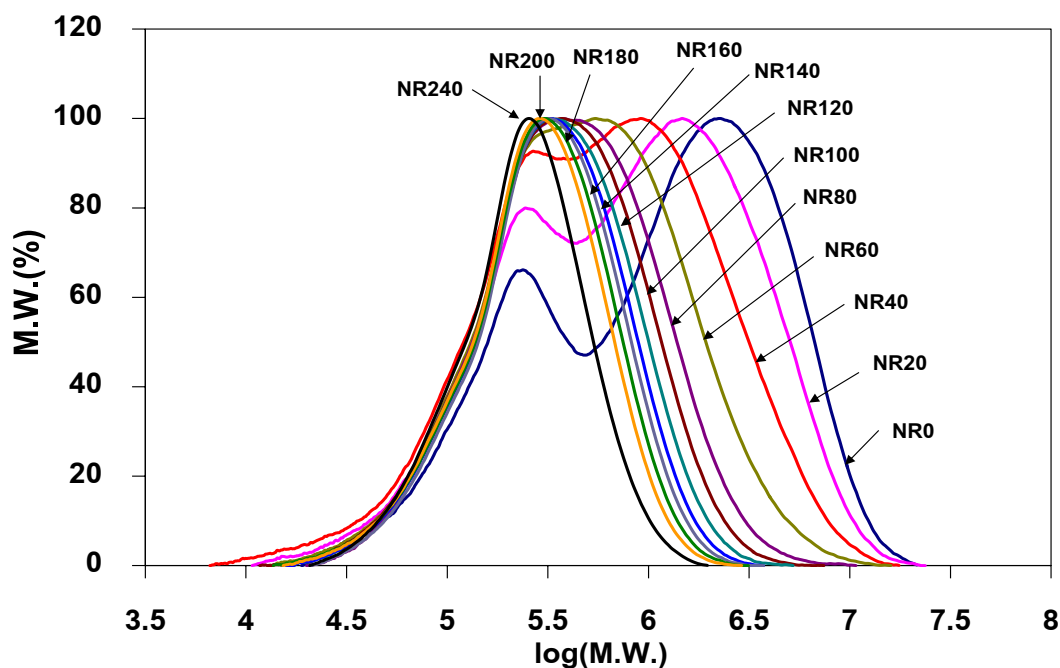
#### 4.5 อิทธิพลการบดยาง

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยชิ้นนี้คือการเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ด้วย NR พบว่า ประสบผลสำเร็จโดยความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น และเมื่อศึกษาขงชนิดอื่นร่วมด้วย คือ ENR และ NR-g-PMMA พบว่า ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่ยังคงให้ค่าน้อยกว่า NR ถึงแม้ว่า NR ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูง แต่เมื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า เป็นการผสมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จึงนำกราฟดีโคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA มาเติมในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เพื่อเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าอนุภาคของ NR มีขนาดเล็กลง แสดงถึงความเข้ากันได้มากขึ้น ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงอิทธิพล

ของการบดยาง ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่า NR เป็นสารเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระทำได้ดีที่สุด ดังนั้น จึงลดน้ำหนักโมเลกุลของ NR ด้วยการบดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง เพื่อศึกษาว่าน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงรวมทั้งความหนืดที่ลดลงนั้นจะส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมหรือไม่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติความต้านทานต่อแรงกระทำ เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR ที่ผ่านการบด ที่มีปริมาณ NR ที่บดเท่ากับ 10 wt% ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

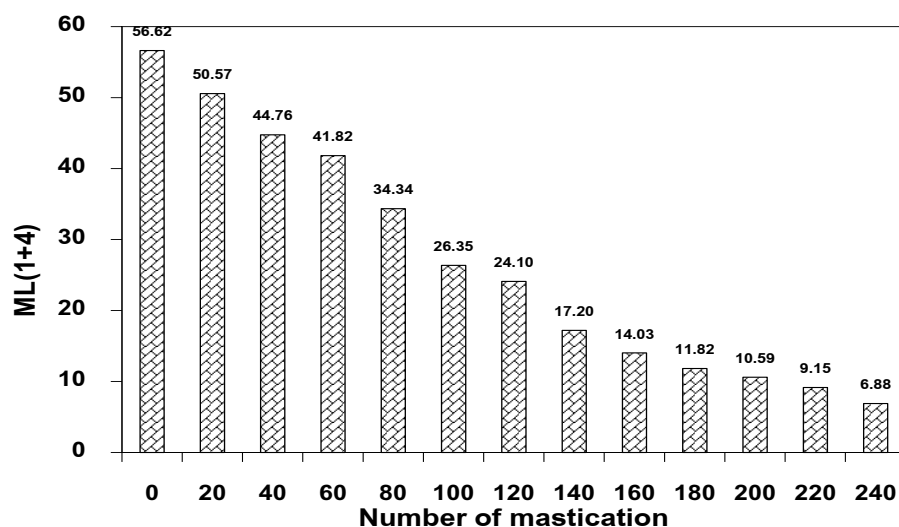
#### 4.5.1 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและความหนืด

วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ แสดงในรูปแบบที่ 4.26 และตารางที่ 4.17 พบว่า NR ที่บด 0 รอบ (NR0) กราฟจะมีลักษณะเป็น 2 พีก แสดงถึงการกระจายของน้ำหนักที่กว้างของ NR มีทั้งสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงและต่ำอยู่รวมกัน แต่เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการบด NR เป็น 20 รอบ (NR20) ก็ยังคงปรากฏกราฟที่มี 2 พีก เช่นกัน แต่กราฟมีการเลื่อนไปทางที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า แสดงถึงน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ลดลง และเมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการบดมากกว่า 20 รอบ พบว่า กราฟปรากฏเพียงพีกเดียว นั่นแสดงถึงส่วนของสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถูกทำลาย ส่งผลให้กราฟเลื่อนไปทางที่น้ำหนักโมเลกุลลดลง และเมื่อวิเคราะห์ความหนืดมุนนี้ก็ให้ผลที่สอดคล้องกันเมื่อจำนวนรอบในการบดยางมากขึ้น ความหนืดก็ลดลงเช่นกัน แสดงในรูปแบบที่ 4.27 และตารางที่ 4.17



รูปที่ 4.26 จำนวนรอบในการบดยางตั้งแต่ 0-240 รอบ ต่อน้ำหนักโมเลกุลของ NR



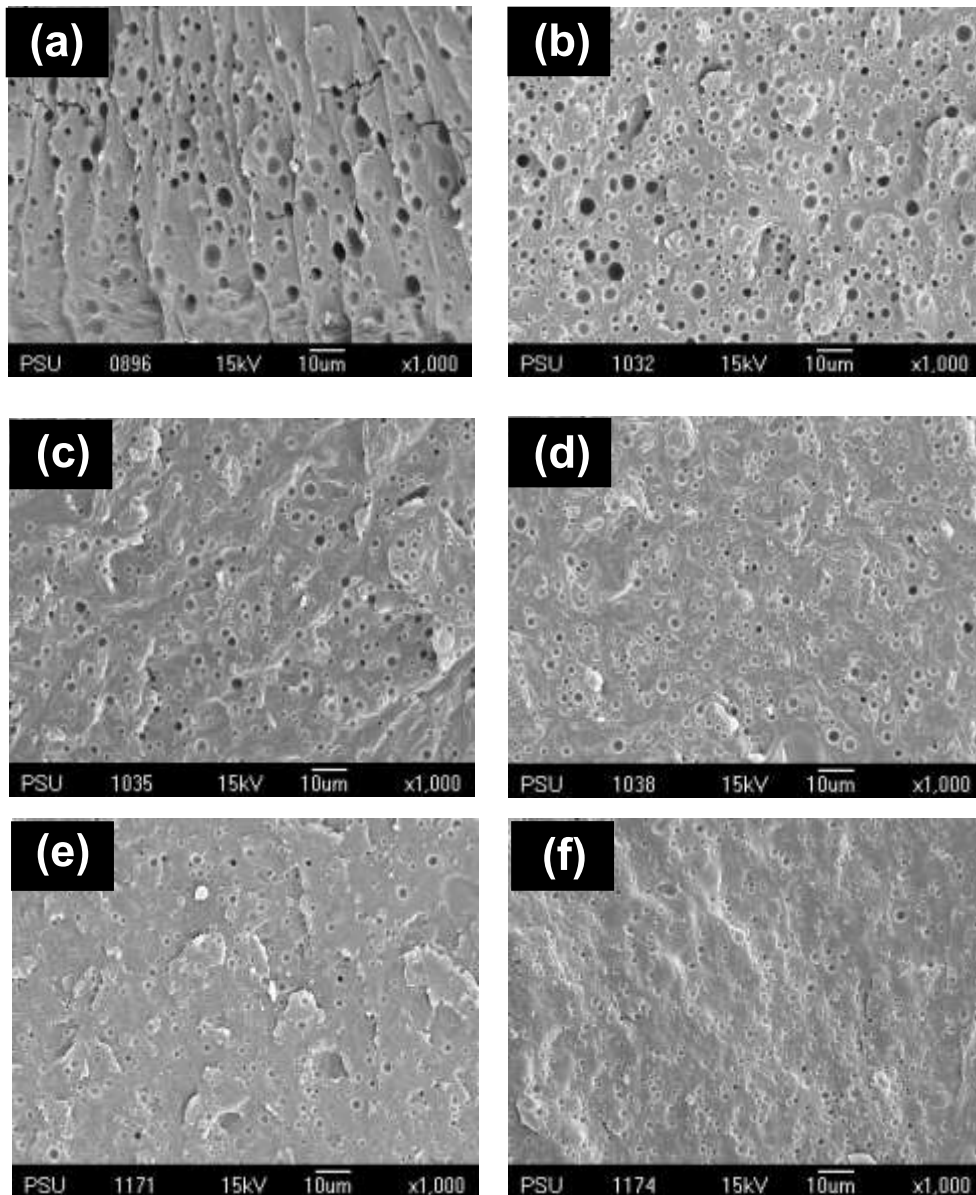


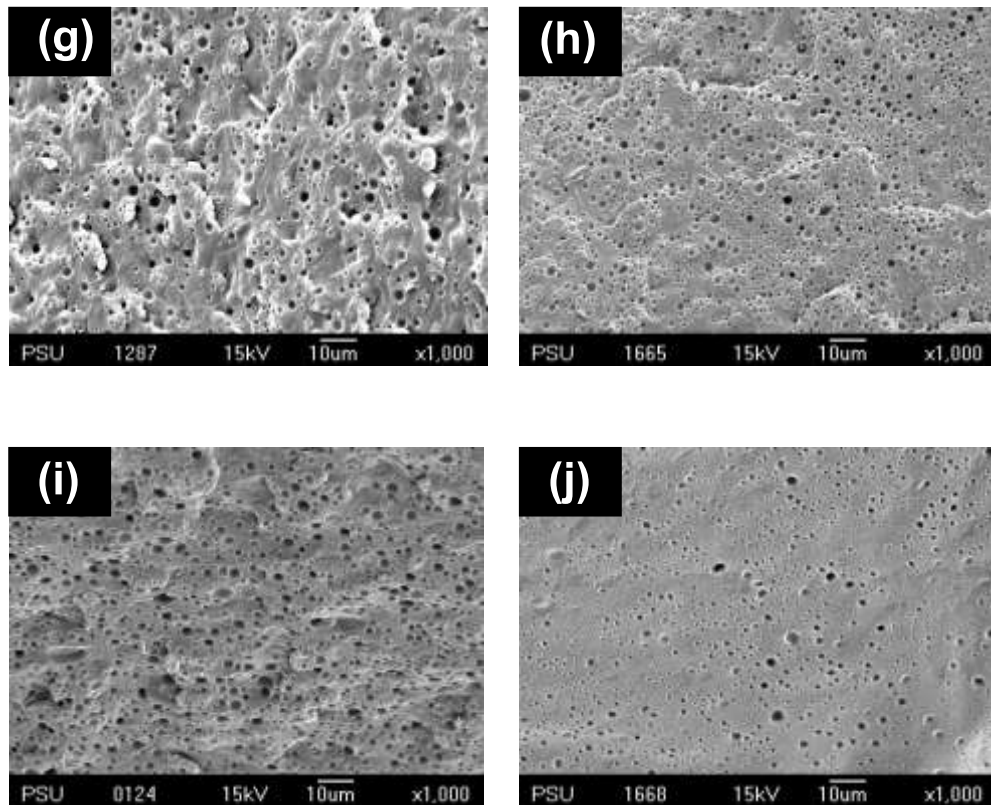
รูปที่ 4.27 จำนวนรอบในการบดยางตั้งแต่ 0-240 รอบต่อค่าความหนืดมูนิ  
ตารางที่ 4.17 น้ำหนักโมเลกุลของ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ

Sample	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	ML(1+4)
NR0	1,485,000 ∂ 32000	2,702,000 ∂ 42000	1.82 ∂ 0.03	56.62
NR20	1,200,000 ∂ 30800	2,169,000 ∂ 31000	1.81 ∂ 0.02	50.57
NR40	992,000 ∂ 24000	1,668,000 ∂ 3600	1.68 ∂ 0.02	44.76
NR60	225,000 ∂ 7000	705,000 ∂ 6500	3.13 ∂ 0.12	41.82
NR80	210,000 ∂ 14000	538,000 ∂ 9400	2.56 ∂ 0.12	34.34
NR100	202,000 ∂ 5000	468,000 ∂ 1000	2.32 ∂ 0.06	26.35
NR120	190,000 ∂ 10000	416,500 ∂ 7000	2.19 ∂ 0.09	24.10
NR140	189,000 ∂ 1500	389,300 ∂ 3000	2.06 ∂ 0.00	17.20
NR160	187,000 ∂ 7400	368,500 ∂ 4100	1.97 ∂ 0.06	14.03
NR180	176,000 ∂ 2700	343,400 ∂ 4400	1.95 ∂ 0.04	11.82
NR200	168,000 ∂ 1400	319,400 ∂ 5000	1.90 ∂ 0.02	10.59
NR240	158,000 ∂ 3800	271,000 ∂ 4500	1.72 ∂ 0.01	6.88

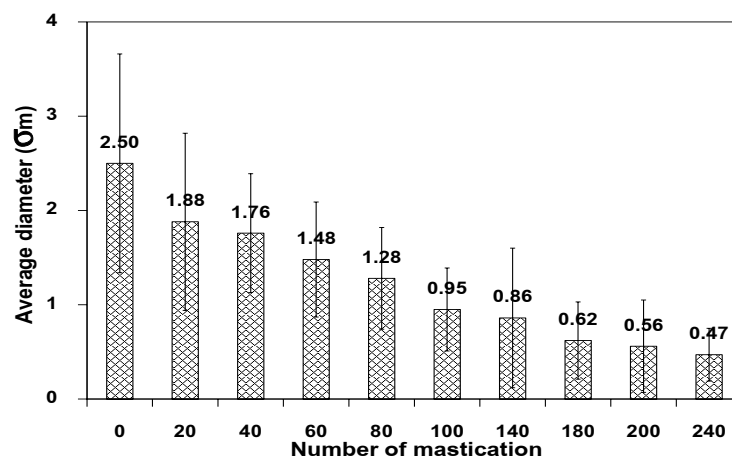
#### 4.5.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยา

อิทธิพลของการบิดยางต่อสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ซึ่งจำนวนรอบในการบิดตั้งแต่ 0-240 รอบ แสดงในรูปที่ 4.28 ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า พบว่า เมื่อจำนวนรอบในการบิดมากขึ้น อนุภาคของ NR ก็มีขนาดลดลง แต่อนุภาคของ NR ยังคงมีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค NR0 ลดลงจาก  $2.50 \pm 1.16 \text{ }\mu\text{m}$  เป็น  $0.47 \pm 0.28 \text{ }\mu\text{m}$  ที่ NR240 แสดงในรูปที่ 4.29 และตารางที่ 4.18 จากภาพถ่าย SEM พบว่า สอดคล้องกับน้ำหนักโมเลกุลและความหนืด กล่าวคือ การบิด NR ทำให้น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของ NR ลดลง เป็นสาเหตุให้ขนาดอนุภาคของ NR ลดลง





รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบด เท่ากับ 10 wt%: (a) 0 รอบ (b) 20 รอบ (c) 40 รอบ (d) 60 รอบ (e) 80 รอบ (f) 100 รอบ (g) 140 รอบ (h) 180 รอบ (i) 200 รอบ และ (j) 240 รอบ ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า



รูปที่ 4.29 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคยางที่ผ่านการบดในพอลิเมอร์ผสมโดยแปรปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%

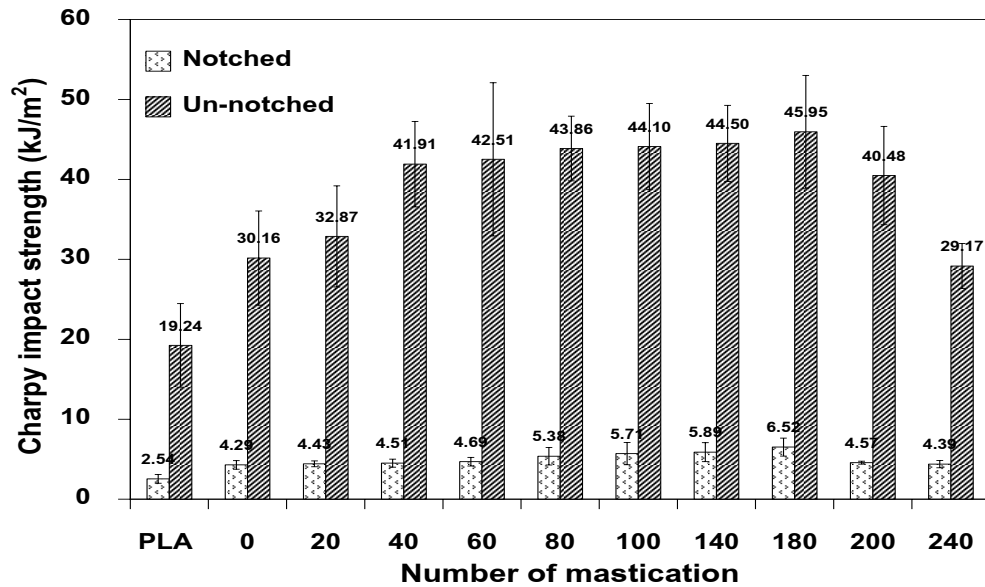
ตารางที่ 4.18 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคยางที่ผ่านการบดในพอลิเมอร์ผสม ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt%

Sample	Average diameter ( $\sigma_m$ )
NR0	2.50 $\sigma$ 1.16
NR20	1.88 $\sigma$ 0.94
NR40	1.76 $\sigma$ 0.63
NR60	1.48 $\sigma$ 0.61
NR80	1.28 $\sigma$ 0.54
NR100	0.95 $\sigma$ 0.44
NR140	0.86 $\sigma$ 0.74
NR180	0.62 $\sigma$ 0.41
NR200	0.56 $\sigma$ 0.49
NR240	0.47 $\sigma$ 0.28

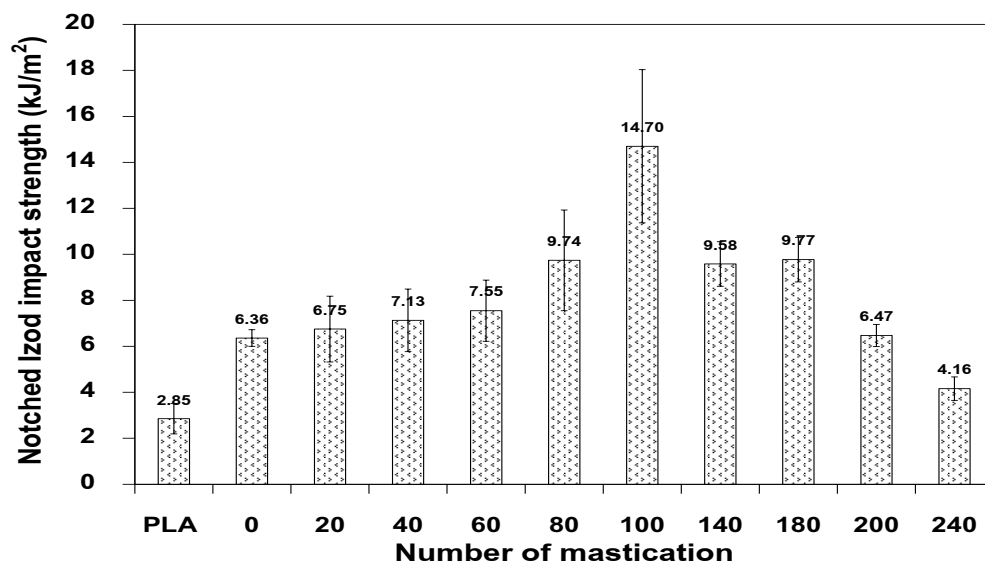
#### 4.5.3 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก

ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR ที่ผ่านการบดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งตั้งแต่ 0–240 แสดงในรูปที่ 4.30 และตารางที่ 4.19 การทดสอบแบบ Charpy พบว่า เมื่อจำนวนรอบในการบดยางมากขึ้น ตั้งแต่ 20-180 ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกก็เพิ่มสูงขึ้นทั้งตัวอย่างแบบบากและไม่บาก แต่หลังจาก 180 รอบ ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกจะลดลง นอกจากนี้พบว่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บาก และบากของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR240 กับ PLA/NR0 มีค่าใกล้เคียงกัน จากภาพถ่าย SEM ในหัวข้อ 4.5.2 แสดงให้เห็นว่า เมื่อจำนวนรอบในการบดยางเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของ NR เล็กลง เนื่องจากความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง พบว่า จำนวนรอบในการบดยางที่เหมาะสมคือ 40-180 รอบ ซึ่ง NR มีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 1.76  $\sigma$  0.63  $\sigma_m$  ถึง 0.62  $\sigma$  0.41  $\sigma_m$  รูปที่ 4.31 แสดงผลทดสอบแบบ Izod พบว่า ตัวอย่างแบบไม่บากไม่หักหลังการทดสอบ และสำหรับตัวอย่างแบบบากค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ที่จำนวนรอบการบดยาง 100 รอบ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 14.7 kJ/m<sup>2</sup> เมื่อเปรียบเทียบกับยางที่บด 0 รอบ ที่มีค่าเท่ากับ

6.36 kJ/m<sup>2</sup> สาเหตุสำคัญที่ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น คือ ความหนืดที่ลดลง ซึ่งเกิดจากการบด NR เมื่อความหนืดลดลงการผสมกันก็จะเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคของ NR ลดลง



รูปที่ 4.30 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Charpy ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%



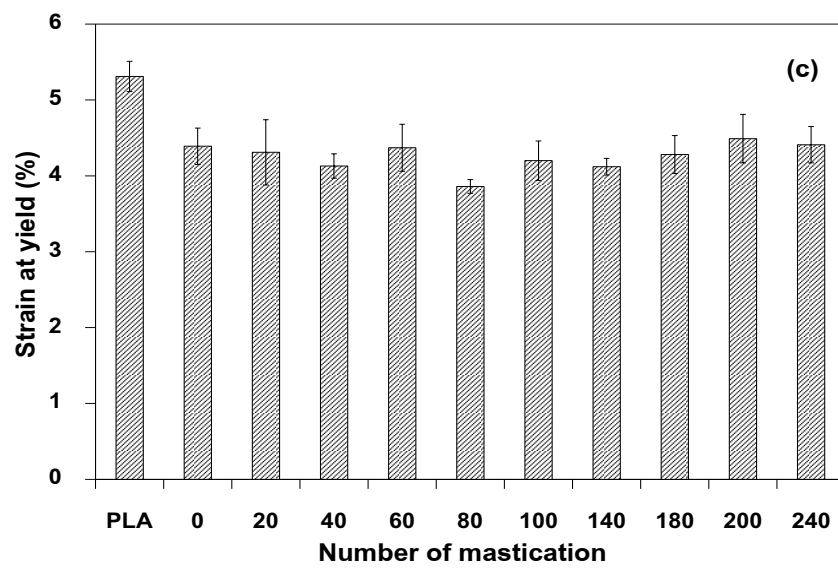
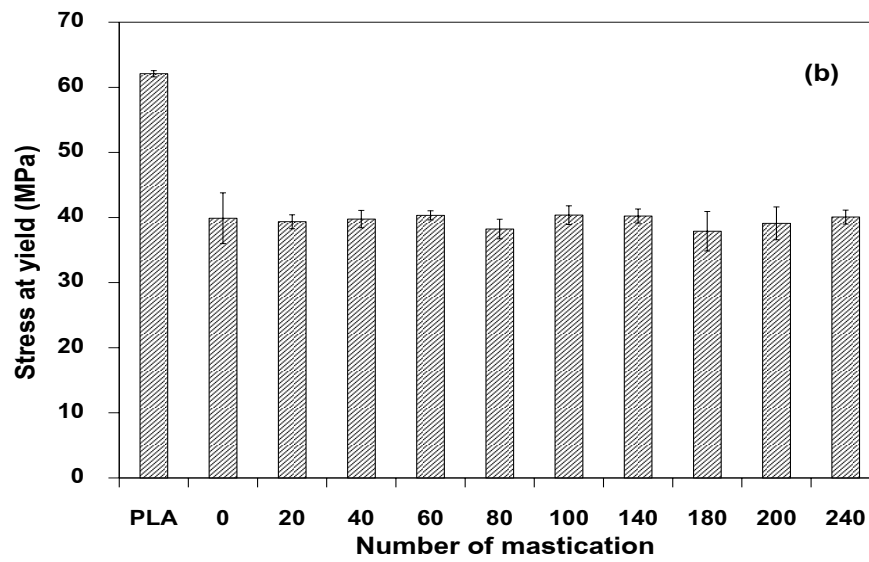
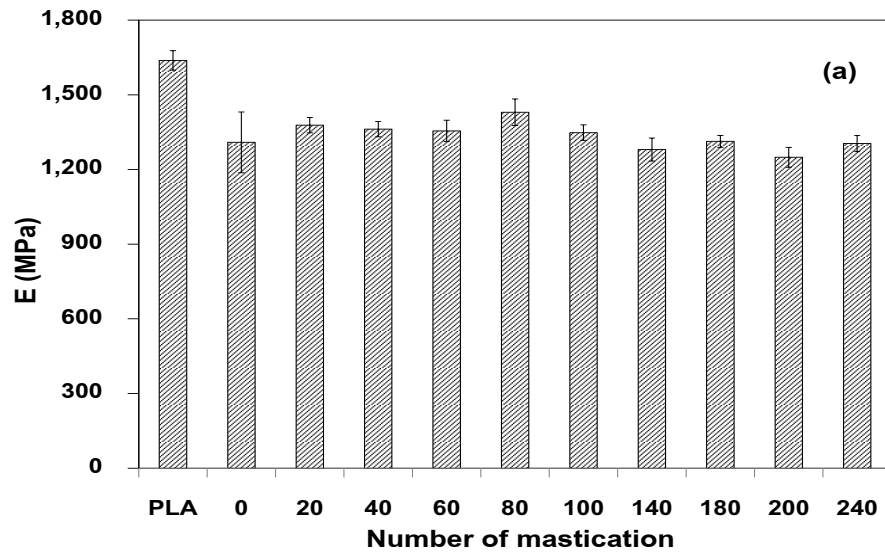
รูปที่ 4.31 กราฟความต้านทานต่อแรงกระแทกในการทดสอบแบบ Izod ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%

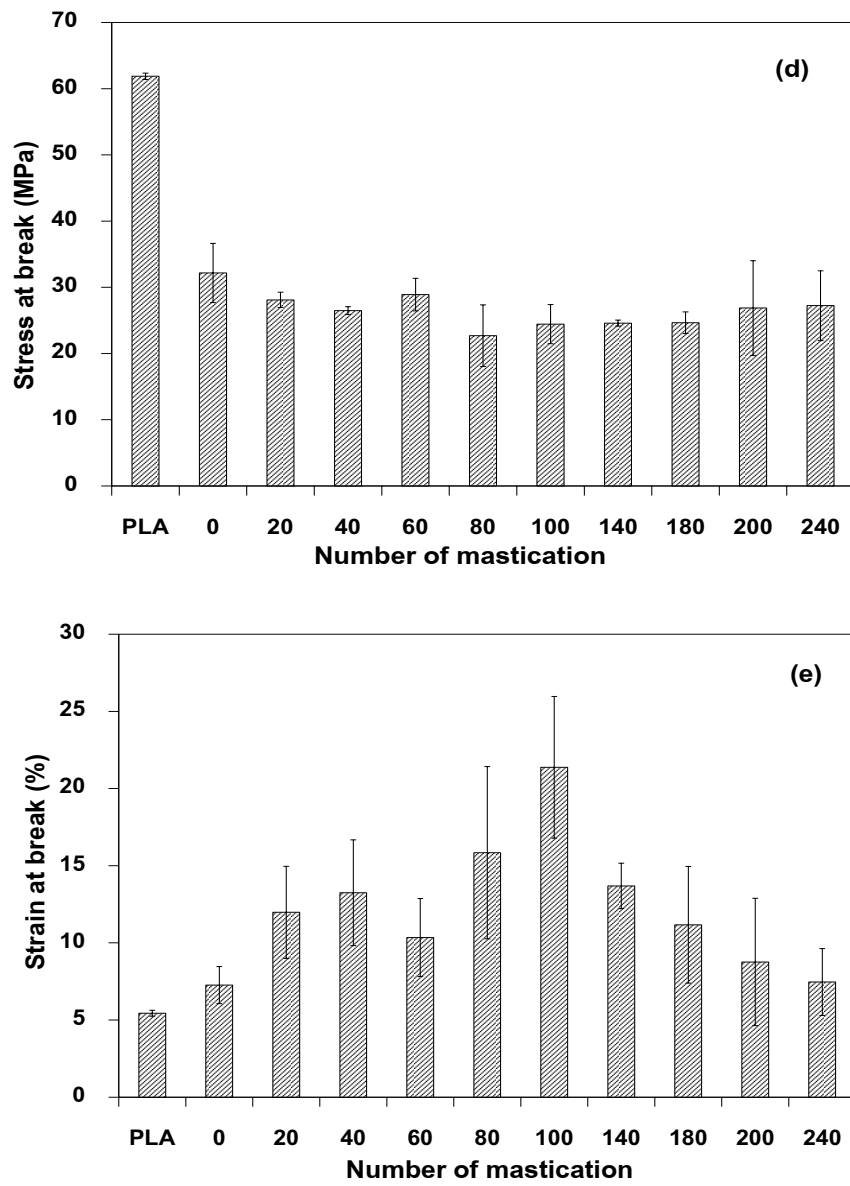
ตารางที่ 4.19 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบด เท่ากับ 10 wt%

Sample	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched	Notched	Un-notched
PLA	2.54 $\pm$ 0.55	19.24 $\pm$ 5.22	2.85 $\pm$ 0.66	19.55 $\pm$ 2.67
NR0	4.29 $\pm$ 0.54	30.16 $\pm$ 5.90	6.36 $\pm$ 0.36	unbroken
NR20	4.43 $\pm$ 0.36	32.87 $\pm$ 6.32	6.75 $\pm$ 1.43	unbroken
NR40	4.51 $\pm$ 0.50	41.91 $\pm$ 5.35	7.13 $\pm$ 1.36	unbroken
NR60	4.69 $\pm$ 0.54	42.51 $\pm$ 9.58	7.55 $\pm$ 1.33	unbroken
NR80	5.38 $\pm$ 1.10	43.86 $\pm$ 4.04	9.74 $\pm$ 2.19	unbroken
NR100	5.71 $\pm$ 1.39	44.10 $\pm$ 5.39	14.70 $\pm$ 3.33	unbroken
NR140	5.89 $\pm$ 1.19	44.50 $\pm$ 4.76	9.58 $\pm$ 0.97	unbroken
NR180	6.52 $\pm$ 1.13	45.95 $\pm$ 7.05	9.77 $\pm$ 0.97	unbroken
NR200	4.57 $\pm$ 0.18	40.48 $\pm$ 6.15	6.47 $\pm$ 0.48	unbroken
NR240	4.39 $\pm$ 0.46	29.17 $\pm$ 2.80	4.16 $\pm$ 0.51	unbroken

#### 4.5.4 ผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง

อิทธิพลของการบดยางต่อสมบัติความทนต่อแรงดึง แสดงในรูปที่ 4.32 และตารางที่ 4.20 พบว่า ค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยที่จำนวนรอบการบด 20-100 เมื่อเทียบกับ NR ที่ไม่ผ่านการบด และเมื่อเพิ่มรอบในการบดมากกว่า 100 รอบ พบว่า ค่ามอดูลัสลดลง เมื่อพิจารณาความเค้น ณ จุดคราก ความเครียด ณ จุดคราก และความเค้น ณ จุดขาด ก็มีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อพิจารณาถึงระยะยืด ณ จุดขาด พบว่า เมื่อจำนวนรอบในการบดยางมากขึ้นตั้งแต่ 20-100 รอบ ค่าระยะยืด ณ จุดขาดก็เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับ NR ที่ไม่ผ่านการบด จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าอิทธิพลของการบดยางมีผลต่อระยะยืด ณ จุดขาด โดยอย่างที่บดก่อนการผสมจะให้ค่าระยะยืด ณ จุดขาดดีกว่าอย่างที่ไม่บดก่อนการผสมและจำนวนรอบที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 60-100 รอบ





รูปที่ 4.32 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%: (a) E, (b)  $\omega$ , (c)  $K_y$ , (d)  $\omega_b$  และ (e)  $K_b$



ตารางที่ 4.20 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR โดยแปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบดตั้งแต่ 0-240 รอบ เท่ากับ 10 wt%

Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	1,638 $\div$ 39	62.08 $\div$ 0.48	5.31 $\div$ 0.20	61.88 $\div$ 0.48	5.44 $\div$ 0.19
NR0	1,309 $\div$ 122	39.89 $\div$ 3.90	4.39 $\div$ 0.24	32.16 $\div$ 4.47	7.26 $\div$ 1.20
NR20	1,378 $\div$ 31	39.35 $\div$ 1.08	4.31 $\div$ 0.43	28.10 $\div$ 1.16	11.98 $\div$ 2.98
NR40	1,362 $\div$ 31	39.76 $\div$ 1.33	4.13 $\div$ 0.16	26.48 $\div$ 0.59	13.25 $\div$ 3.43
NR60	1,355 $\div$ 43	40.33 $\div$ 0.70	4.37 $\div$ 0.31	28.90 $\div$ 2.47	10.34 $\div$ 2.53
NR80	1,430 $\div$ 53	38.24 $\div$ 1.51	3.86 $\div$ 0.09	22.70 $\div$ 4.66	15.84 $\div$ 5.58
NR100	1,348 $\div$ 31	40.37 $\div$ 1.43	4.20 $\div$ 0.26	24.44 $\div$ 2.95	21.38 $\div$ 4.59
NR140	1,280 $\div$ 46	40.23 $\div$ 1.08	4.12 $\div$ 0.11	24.59 $\div$ 0.46	13.69 $\div$ 1.47
NR180	1,313 $\div$ 24	37.90 $\div$ 3.04	4.28 $\div$ 0.25	24.65 $\div$ 1.64	11.17 $\div$ 3.78
NR200	1,249 $\div$ 40	39.10 $\div$ 2.52	4.49 $\div$ 0.32	26.87 $\div$ 7.16	8.76 $\div$ 4.13
NR240	1,304 $\div$ 32	40.08 $\div$ 1.07	4.41 $\div$ 0.24	27.23 $\div$ 5.27	7.46 $\div$ 2.17

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

เมื่อปริมาณของ MMA เพิ่มขึ้น ปริมาณของโฮโมพอลิเมอร์ และปริมาณของ PMMA ที่กราฟต์บนโมเลกุล NR ก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน ยืนยันโครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย  $^1\text{H-NMR}$  ปรากฏสัญญาณค่าเคมีคัลชิฟต์ที่ตำแหน่ง 3.5 และ 5.1 ซึ่งเป็นของเมทอกซีโปรตอน ( $4\text{OCH}_3$ ) ของ PMMA และโอเลฟินิกโปรตอน ( $|\text{CH}_4$ ) ของ NR ตามลำดับ

#### 5.2 พอลิเมอร์ผสม PLA/NR

##### 5.2.1 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

NR สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA ได้ และปริมาณ NR ที่เหมาะสมที่สุดเท่ากับ 10 wt% เมื่อปริมาณ NR มากขึ้น พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกลดลง เนื่องจากการรวมตัวกันของอนุภาค NR

##### 5.2.2 ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

NR ทำให้ค่ามอดูลัส ความเค้น ณ จุดคราก ความเครียด ณ จุดคราก และความเค้น ณ จุดขาดของ PLA ลดลง ยกเว้น ระยะเวลา ณ จุดขาด ของ PLA เพิ่มขึ้น พอลิเมอร์ผสมแสดงการแตกหักแบบเหนียวเมื่อเทียบกับ PLA

##### 5.2.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR เป็นการผสมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เกิดการแยกวัฏภาคอย่างชัดเจนระหว่าง PLA และ NR โดย PLA เป็นวัฏภาคหลัก และ NR เป็นวัฏภาคกระจาย เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของ NR ก็มีขนาดเพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากการรวมตัวกันของอนุภาค NR ส่งผลให้สมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกลดต่ำลง

### 5.3 อิทธิพลของชนิดของยาง

#### 5.3.1 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

ในการทดสอบแบบ Charpy พบว่า NR, G5 และ G35 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบากและไม่บากของ PLA ได้ แต่ ENR50 ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบากและไม่บากของ PLA ลดลง การทดสอบแบบ Izod พบว่า NR และ G5 ตัวอย่างไม่หักหลังการทดสอบ นั่นคือ พอลิเมอร์ผสมมีความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น NR, ENR25 และ G5 ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบากของ PLA เพิ่มขึ้น ส่วน ENR50 พบว่า ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบบากและไม่บากของ PLA ลดลง จากผลการทดสอบสรุปได้ว่า NR และ G5 สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ได้ เมื่อพิจารณาถึงชนิดของยางที่สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกได้ดีที่สุด พบว่า NR เหมาะที่จะเป็นสารเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA มากกว่า G5

#### 5.3.2 ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

NR, ENR และ NR-g-PMMA ทำให้ค่ามอดุลัสและความเค้น ณ จุดขาดของ PLA ลดลง เมื่อเติม ENR และ G35 ความเค้น ณ จุดครากและความเครียด ณ จุดครากไม่ปรากฏ เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีความเปราะเพิ่มขึ้น เมื่อเติม ENR และ NR-g-PMMA พบว่า ระยะเวลายืด ณ จุดขาดลดลง ยกเว้น เมื่อเติม NR พบว่า ค่าระยะเวลายืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้น สรุปได้ว่ายางชนิดต่าง ๆ ได้แก่ NR, ENR และ NR-g-PMMA ไม่สามารถปรับปรุงความทนต่อแรงดึงของ PLA ได้

#### 5.3.3 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง

NR สามารถเพิ่มความต้านทานต่อแรงดัดโค้งของ PLA ได้ แต่เมื่อเติม ENR และ NR-g-PMMA พบว่า มอดุลัส ความเค้น ณ จุดขาด และระยะเวลายืด ณ จุดขาด ของ PLA ลดลง เมื่อเติม ENR ความเค้น ณ จุดคราก และความเครียด ณ จุดครากไม่ปรากฏ เนื่องจากพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR มีความเปราะเพิ่มขึ้น

#### 5.3.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR เป็นการผสมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากเกิดการแยกวัฏภาคอย่างชัดเจนระหว่าง PLA กับ NR เมื่อเปรียบเทียบชนิดของยาง พบว่า ENR และ NR-g-PMMA มีความเข้ากันได้กับ PLA มากกว่า NR ปริมาณของความเป็นขั้วและปริมาณของ PMMA ในกราฟดีโคพอลิเมอร์มีผลต่อความเข้ากันได้ คือ เมื่อความเป็นขั้วเพิ่มมากขึ้น

(ENR50) และเมื่อปริมาณของ PMMA ในกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น (G35) ความเข้ากันได้ก็มากขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคเล็กลง

### 5.3.5 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล

NR มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง เนื่องจากมีสายโซ่ของน้ำหนักโมเลกุลที่สูงและต่ำอยู่รวมกัน ยางตัดแปรร (ENR และ NR-g-PMMA) มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบกว่า NR นอกจากนี้เมื่อปริมาณการตัดแปรรเพิ่มขึ้น (ENR50 และ G35) น้ำหนักโมเลกุลก็จะลดต่ำลง

### 5.3.6 ผลการศึกษาทางกลศาสตร์อุณหพลศาสตร์

$T_g$  ของพอลิเมอร์ผสมทุกตัวไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงถึงการผสมที่ไม่เข้ากัน มอดูลัสสะสมของ PLA ลดลงเมื่อเติมยาง ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง และมอดูลัสสูญเสียของ PLA ลดลงเมื่อเติม ENR และ G35 นั่นคือพอลิเมอร์แสดงพฤติกรรมแบบอีลาสติกเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเติม NR พบว่ามอดูลัสสูญเสียเพิ่มขึ้นแสดงถึงความเป็นของไหลที่เพิ่มขึ้น

### 5.3.7 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อน

ประวัติทางความร้อนมีผลต่อปริมาณผลึกของ PLA พบว่า หลังการขึ้นรูปปริมาณของผลึกจะลดลง  $T_g$  และ  $T_m$  มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย และไม่ปรากฏ  $T_{cc}$  พอลิเมอร์ผสมทุกตัวไม่มีการเปลี่ยนแปลง  $T_g$  อย่างมีนัยสำคัญ มีการปรากฏของ  $T_{cc}$  ในพอลิเมอร์ผสมทุกตัว เนื่องจากยางที่เติมลงไปทำหน้าที่เป็นสารเหนียวทำให้เกิดผลึกใน PLA และอาการการจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PLA ขณะให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_g$  พอลิเมอร์ผสมปรากฏค่า  $T_m$  2 ค่า เนื่องจาก  $T_m$  ที่อุณหภูมิต่ำเกิดจากการหลอมของผลึกที่สมบูรณ์กว่าผลึกที่อุณหภูมิต่ำ ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมทุกตัว ( $X_{c1}$ ) มีค่าต่ำกว่า PLA นั่นคือ พอลิเมอร์ผสมเป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐาน

## 5.4 พอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends

### 5.4.1 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมสูตร 10%NR+5%G35 เพิ่มขึ้นทั้งตัวอย่างแบบบากและไม่บากในการทดสอบแบบ Charpy นอกจากนี้ความต้านทานต่อแรงกระแทกแบบไม่บากที่เพิ่มขึ้นมีค่ามากกว่า 10%NR และการทดสอบแบบ Izod พบว่า พอลิ

เมอร์ผสมสูตร 10%NR+5%G35 เพิ่มขึ้นในตัวอย่างแบบบวมเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA และ 10%NR ดังนั้น G35 สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงขึ้น

#### 5.4.2 ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

พอลิเมอร์ผสมสูตร 5%NR+5%G5, 5%NR+5%G35, 10%NR+5%G5 และ 10%NR+5%G35 มีค่ามอดุลัส ความเค้น ณ จุดคราก ความเครียด ณ จุดคราก และ ความเค้น ณ จุดขาดลดลง ยกเว้นระยะยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมสูตร 5%NR+5%G35 มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA

#### 5.4.3 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดโค้ง

พอลิเมอร์ผสมสูตร 5%NR+5%G35, 10%NR+5%G5 และ 10%NR+5%G35 มีค่าความต้านทานต่อแรงดัดโค้งเพิ่มขึ้น ยกเว้นพอลิเมอร์ผสมสูตร 5%NR+5%G5 ตัวอย่างเกิดรอยหักตรงข้ามหัวกด

#### 5.4.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

กราฟต์โคพอลิเมอร์ G5 และ G35 สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของ NR ในพอลิเมอร์ผสมพอลิเมอร์ผสมชนิด ternary blends ลดลงเมื่อพิจารณาความสามารถในการเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า G35 เหมาะสมที่จะเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้มากกว่า G5 นั่นคือ ปริมาณของ PMMA ในกราฟต์โคพอลิเมอร์มีผลต่อความเข้ากันได้

### 5.5 อิทธิพลการบดยาง

#### 5.5.1 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและความหนืด

เมื่อจำนวนรอบในการบด NR เพิ่มมากขึ้น น้ำหนักโมเลกุลและความหนืดก็ลดลง

#### 5.5.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยา

เมื่อจำนวนรอบในการบดยางมากขึ้น ขนาดอนุภาคของ NR ก็ลดลง เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง

#### 5.5.3 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

ในการทดสอบแบบ Charpy เมื่อจำนวนรอบในการบดยางเพิ่มมากขึ้นตั้งแต่

20-180 รอบ ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกก็เพิ่มสูงขึ้นทั้งตัวอย่างแบบบากและไม่บาก ในการทดสอบแบบ Izod พบว่า ตัวอย่างแบบไม่บากไม่หักหลังการทดสอบ และค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากในตัวอย่างแบบบาก ที่จำนวนรอบการบิดยาง 100 รอบ ความต้านทานต่อแรงกระแทกที่เพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบในการบิดยางเพิ่มขึ้น เนื่องจากการบิดยางทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของ NR ลดลง ซึ่งขนาดอนุภาค NR ที่ลดลงส่งผลดีต่อการผสม ทำให้การผสมเป็นเนื้อเดียวกันดีขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้น

#### 5.5.4 ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

ค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยที่จำนวนรอบการบิด 20-100 เมื่อเทียบกับ NR ที่ไม่ผ่านการบิด แต่ยังคงน้อยกว่า PLA ความเค้น ณ จุดคราก ความเครียด ณ จุดคราก และความเค้น ณ จุดขาดลดลงอย่างใกล้เคียงกัน แต่ระยะยืด ณ จุดขาดมีค่าเพิ่มขึ้น 3 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับ NR ที่ไม่ผ่านการบิด

#### 5.6 ข้อเสนอแนะ

1. ควรนำตัวอย่าง NR-g-PMMA ก่อนสกัดไฮโมพอลิเมอร์และ NR ที่ไม่เกิดการกราฟต์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  เพื่อหาปริมาณของ PMMA ที่กราฟต์บน NR เนื่องจาก NR-g-PMMA ที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมเป็นตัวอย่างที่ไม่ผ่านการสกัดไฮโมพอลิเมอร์และ NR ที่ไม่เกิดการกราฟต์

## บรรณานุกรม

- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 2551. การทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก. สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ.  
[http://civilx.unm.edu/laboratories\\_ss/mechmat/charpy.html](http://civilx.unm.edu/laboratories_ss/mechmat/charpy.html) (สืบค้นเมื่อ 19 มกราคม 2555).
- เกียรติศักดิ์ เอียดรอด. 2544. รีเอกทีฟเบลนด์ระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลทและแป้งมันสำปะหลัง: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- เจริญ นาคะสรรค์, อาชีชัน แกสमान, คำนึ่ง เกษรินทร์, และ นิกร ยิ้มวัลย์. 2543. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำและน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงด้วยเมทิลเมทาคริเลท: คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์. 2548. การดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยบิวทิลเมทาคริเลทและ 2-ไธเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลท. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์: มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- ณัทร สันข์ทอง. 2551. การเตรียมและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไมด์ 6 และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- เต็มสุข แดงหอม. 2004. เคมีพอลิเมอร์. คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา.  
[http://www.sci.buu.ac.th/~chemistry/staff/thanida/Polymer\\_Chemistry/image\\_files/staffer.html](http://www.sci.buu.ac.th/~chemistry/staff/thanida/Polymer_Chemistry/image_files/staffer.html) (สืบค้นเมื่อวันที่ 23 สิงหาคม 2554).
- ชนาวดี ลี้จากภัย. 2549. พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม. พิมพ์ครั้งที่ 1. ปทุมธานี: ไทยเอฟเฟคสตูดิโอ.
- ปรีชา พหลเทพ. 2536. โพลีเมอร์. พิมพ์ครั้งที่ 8. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- ปรีชา สุนทรเรืองยศ. 2542. การกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลทบนยางธรรมชาติในกระบวนการอิมัลชันแบบกะและกึ่งกะ ภาควิชาเคมี: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- ปวีณา ชารุโสภา. 2548. การสังเคราะห์อนุภาคเชิงประกอบของยางธรรมชาติกับ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลท ภาควิชาเคมี: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- พงษ์ธร แซ่ฮ้อย. 2547. ชนิดของยางและการใช้งาน. นครปฐม: หน่วยเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล.

- พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ.เข้าถึงได้จาก [http://www2.mtec.or.th/th/special/biodegradableplastic/bio\\_de\\_plas.html](http://www2.mtec.or.th/th/special/biodegradableplastic/bio_de_plas.html) (วันที่สืบค้น 19 เมษายน 2553)
- พงษ์ธร แซ่อู่ย และ ชาคริต สิริสิงห. 2550. *ยางกระบวนการผลิตและการทดสอบ*. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ(สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
- วารสารณ์ ดันรัตน์กุล. 2548. *เคมีเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์ 1*. สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์. 2548. การสังเคราะห์อนุภาคเชิงประกอบของยางธรรมชาติกับพอลิ-สไตรีนโดยวิธีอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- สุนิษา สุชาติ 2548. *ยางธรรมชาติ*. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์ 2551. *แผนที่นำทางแห่งชาติเพื่อการพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ*.
- อะคริลิก. เข้าถึงได้จาก: <http://www.forcharm.com/main/content> (วันที่สืบค้น 19 เมษายน 2553)
- อาชีชัน แกสมาน, เจริญ นาคะสรรค์, และ ทศนียา หวังหมัด. 2546. การเตรียมยางเบลนด์จากกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและพอลิเมทิลเมทาคริเลทกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- อนันดาษ์ รัชเวทย์. 2552. *พอลิเมอร์: สำนักพิมพ์ดวงกมลพับลิชชิง*.
- Afrifah, A., and Matuana, M. 2010. Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer. *Macromolecular Materials and Engineering* 295: 802- 811.
- Anancharungsuk, W., Tanpantree, S., Sruanganurak, A., and Tangboriboonrat, P. 2007. Surface Modification of Natural Rubber Film by UV-Induced Graft Copolymerization with Methyl Methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science* 104:2270-2276.
- Anderson, KS., Lim, SH., and Hillmyer, MA. 2003. Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* 89:3757–3768.



- Arakawa, K., Mada, T., Todo, M. Takahashi, J., and Ooka, S. 2006. Impact tensile fracture testing of a brittle polymer. *Polymer Testing* 25:1095-1100.
- Arayaprane, W., and Rempel, G.L. 2008. Preparation of a Natural Rubber Core/Polymer Shell in a Nanomatrix by Graft Copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 110:2475-2482.
- Baiardo, M., Frisoni, g., Scandola, m., Rimelen, m., Lips, d., Ruffieux, k., and Wintermantel, e. 2003. Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* 90:1731-1738.
- Budchar, P., Ruksakulpiwat, C., and Khansawai, P. 2008. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber prepared by emulsion polymerizations. *Khon Kaen University Research* 13:663-668.
- Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P and Lopez-Manchado, M.A. 2011. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Material Chemistry and Physics* 129:823-831.
- Carrasco, F., Pages, P., Gamez-Perez, J., Santana, O.O., and MasPOCH, M.L. 2010. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* 95:116-125.
- Clarival, A-M., and Halleux, J. 2005. Biodegradable polymers for industrial applications. *France Woodhead Publishing Limited*:1-31.
- Chang-Hong, Ho., Chau-Hui, Wang., Chin-I, Lin., and Yu-Der, Lee. 2008. Synthesis and Characterization of TPO-PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends. *Polymer* 49:3902-3910.
- Chin-San, Wu., and Hsin-Tzu, Liao. 2005. A new biodegradable blends prepared from polylactide and hyaluronic acid. *Polymer* 46:10017-10026.
- Ebewele, R.O. 1996. *Polymer science and technology*. Nigeria: Department of chemical engineering.

- Eguiburu, J.L., Irui, J.J., Fernandez-Berridi., and San Roman, J. 1998. Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): a miscibility study. *Polymer* 39:6891-6897.
- Emulsion polymerization. เข้าถึงได้จาก: <http://www.wikimedia.com> (วันที่สืบค้น 19 เมษายน 2553)
- Fei, F., and Lin, Y. 2010. Morphology and Mechanical Properties of Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 119:2778-2783.
- Ferreira, M., Mendonca, R.J., Coutinho-Netto, J., and Mulato, M. 2009. Angiogenic Properties of Natural Rubber Latex Biomembranes and The Serum Fraction of *Hevea brasiliensis*. *Physics* 39:564-569.
- Gajria, AM., Davé, V., Gross, RA., and McCarthy, SP. 1996. Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). *Polymer* 37:437-44.
- Han, J-J., and Huang, H-X. 2011. Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 120:3217-3223.
- Henton, D.E., Gruber, P., Lunt, J., and Randall, J. 2005. Poly(lactic acid) Technology. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*:527-577.
- Hong, H., Wei, J., Yuan, Y., Chen, F-P., Wang, J., Qu, X., and Liu, C-S. 2011. A Novel Composite Coupled Hardness with Flexibility-Polylactic Acid Toughened with Thermoplastic Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science* 121:855-861.
- Ishida, S., Nagasaki, R., Chino, K., Dong, T., and Inoue, Y. 2009. Toughening of Poly(lactic acid) by Melt Blending with Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science* 113:558-566.
- Jamshidian, M., Tehrany, E., Imran, M., Jacquot, M., and Desobry, S. 2010. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9:552-571.

- Jin, H., Chin, I., Kim, M., Kim, S., and Yoon, J. 2000. Blending of poly(L-lactic acid) with poly(cis-1,4-isoprene). *European Polymer Journal* 36:165-169.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. 2010. The study of using glycidyl methacrylate grafted natural rubber as an impact modifier of polylactic acid. *Clean Technology*:302-305.
- Kalkornsurapranee, E., Sahakaro, K., Kaesaman, A., and Nakason C. 2009. From a Laboratory to a Pilot Scale Production of Natural Rubber Grafted with PMMA. *Applied Polymer Science* 114:587-597.
- Kim, N-Y., Yun, Y-S., Lee, J-Y., Choochottiro, C., Pyo, H., Chin, I-J., and Jin, H-J. 2011. Enhanced Impact Properties of Polylactide by Poly(lactide-*b*-butadiene-*b*-lactide) Triblock Copolymer. *Macromolecular Research* 19:943-947.
- Kochthongrasamee, T., Prasassarakich, P., and Kiatkamjornwong, S. 2006. Effects of Redox Initiator on Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 101:2587-2601.
- Kongparakul, S., Prasassarakich, P., and Rempel, G.L. 2007. Effect of grafted methyl methacrylate on the catalytic hydrogenation of natural rubber. *European Polymer Journal* 44:1915-1920.
- Lai, Wei-Chi., Liao, Wen-Bin., and Lin, Tai-Tso. 2004. The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer* 45:3073-3080.
- Li, Y., and Shimizu, H. 2007. Toughening of Polylactide by Melt Blending with a Biodegradable Poly(ether)urethane Elastomer. *Macromolecular Bioscience* 7: 921-928.
- Li, Y., and Shimizu, H. 2009. Improvement in toughness of poly(L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS):Morphology and properties. *European Polymer Journal* 45:738-746.
- Lim, L-T., Auras, R., and Rubino, M. 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* 33:820-852.

- Madhavan Nampoothiri, K., Rajendran Nair, N., and Pappy John, R. 2010. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 101: 8493-8501.
- Mansion, J.A., and Sperling, L. H. 1976. Polymer blends and composites. New York.
- Martin, O., and Avérous, L. 2001. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase system. 42:6209-6219.
- Nakasan, C., Kaesaman, A., and Yimwan, N. 2000. Preparation graft copolymers of deproteinised natural rubber latex and high ammonia concentrated natural rubber lattices with methyl methacrylate. *Songklanakarin Journal* 22:467-476.
- Nakasan, C., Kaesaman, A., and Eardrod, K. 2005. Cure and mechanical properties of natural rubber-g-poly(methyl methacrylate)-cassava starch compounds. *Materials Letters* 59:4020-4025.
- Nakasan, C., Kaesaman, A., and Supasanthitikul, P. 2004. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing* 23:35-41.
- Oliveira, P., Oliveira, A., Garcia, A., Barboza, J., and Zavaglia, C., 2005. Modification of natural rubber: A study by <sup>1</sup>H 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* 41:1883–1892.
- Oommen, Z., Gopinathan, M.R., and Thomas, S. 1996. Compatibilizing Effect of Natural Rubber-g-Poly(Methyl Methacrylate) in Heterogeneous Natural Rubber/Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Polymer Engineering and Science* 36:151-160.
- Oyama, H-T. 2009. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. *Polymer* 50:747-751.
- Pang, X., Zhuang, X., Tang, Z., and Chen, X. 2010. Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal* 5:1125-1136.
- Rasal, Rahul M., Janorkar, Amol V., and Hirt, Douglas E. 2010. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* 35:338-356.

- Sheth, M., Kumar, RA., Davé, V., Gross, RA., and McCarthy, SP. 1997. Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol) 66:1495–1505.
- Smith, R. 2005. Biodegradable Polymers for Industrial Applications. New York.
- Somdee, P. 2009. Natural rubber Toughened Polylactic acid. Degree of Master of Engineering in Polymer Engineering. Suranaree University of Technology.
- Suksut, B and Deeprasertkul, C. 2011. Effect of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber. *Polymer Environ* 19:288-296.
- Sun, S., Zhang, M., Zhang, H., and Zhang, X. 2011. Polylactide Toughening with Epoxy-Functionalized Grafted Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Particles. *Applied Polymer Science* 122:2992-2999.
- Taib, R. M., Ghaleb, Z. A., and Ishak, Z. A. 2011. Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Polylactic Acid Toughened with an Impact Modifier. *Applied Polymer Science*.
- Thiraphattaraphun, L., Kiatkamjornwong, S., Prasassarakich, P., and Damronglerd, S. 2001. Natural Rubber-g-Methyl Methacrylate/Poly(methyl methacrylate) Blends 81:428-439.
- Xu, J., Zhang, J., Gao, W., Liang, H., Wang, H., and Li, J. 2009. Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning. *Material Letters* 63:658-660.
- Wang, Y., and Hillmyer, A. 2001. Polyethylene-Poly(L-lactide) Diblock Copolymer: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-lactide)/Polyethylene Blends. *Polymer Science* 39:2755-2766.
- Yan-Bing, L., Wen-Da, L., Xiu-Li, W., Da-Yan, X., and Yu-Zhong, W. 2009. Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO<sub>2</sub>. *Acta materialia* 58:3182-3191.
- Yuan, Y., and Ruckenstein, E. 1998. Polyurethane toughened polylactide. *Polymer Bulletin* 40:485-490.

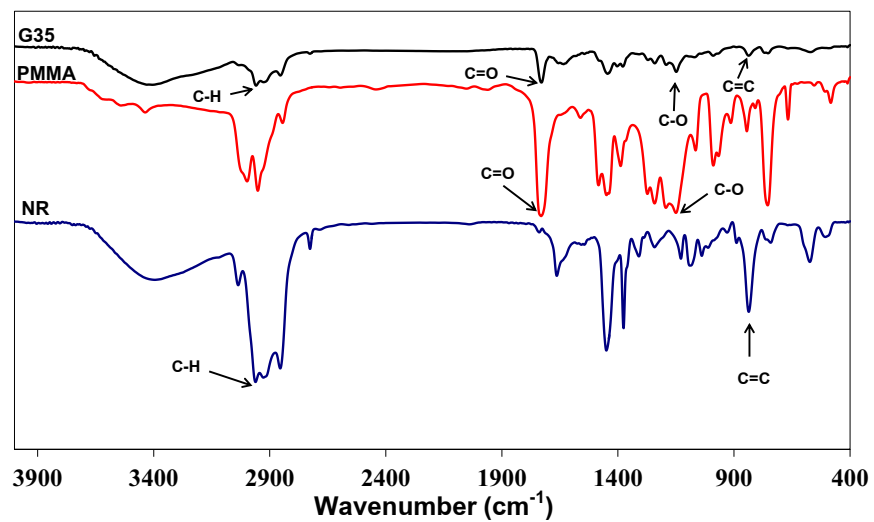
- Zenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P., Moraczewski, K., Stepczynska, M., and Karasiewicz, T. 2009. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer testing* 28:412-418.
- Zhang, C., Man, C., Pan, Y., Wang, W., Jiang, L., and Dan, Y. 2011. Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate). *Polymer Int.*
- Zhang, G., Zhang, J., Wang, S., and Shen, D. 2003. Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Polylactide and Poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics* 41:23-30.
- Zhizhong, S., Qiuying, L., Yongjun, L., Guo-Hua H., and Chifei, W. 2009. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). *European Polymer Journal* 45:2428-2433.

ภาคผนวก

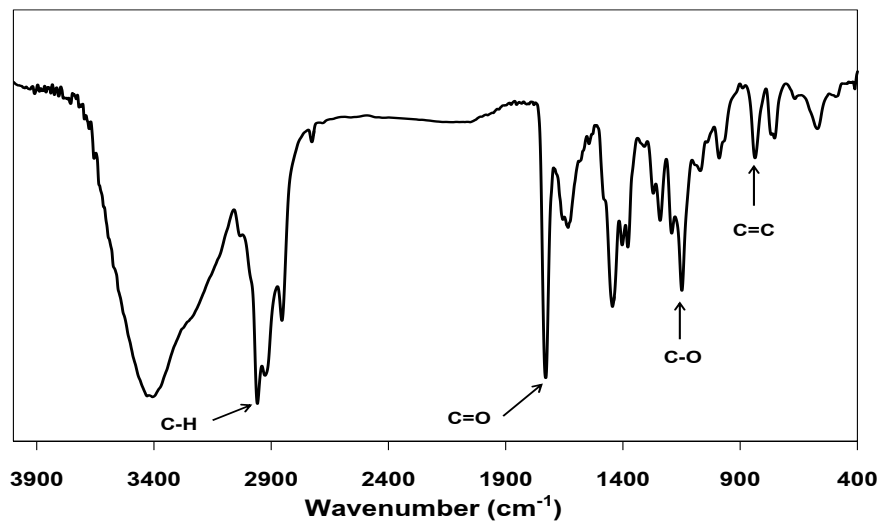
## ภาคผนวก ก

## ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR

โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ NR-g-PMMA (G35) หลังจากสกัดไฮโมพอลิเมอร์และ NR ที่ไม่เกิดการกราฟต์ แสดงในรูปที่ ก.1 และ ก.2 ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าปรากฏแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 2960, 1732, 1151 และ 839  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการยืดของพันธะ C-H, C=O, C-O และการสั่นของพันธะ C=C ตามลำดับ



รูปที่ ก.1 FTIR สเปกตรัมของ NR, PMMA และ G35



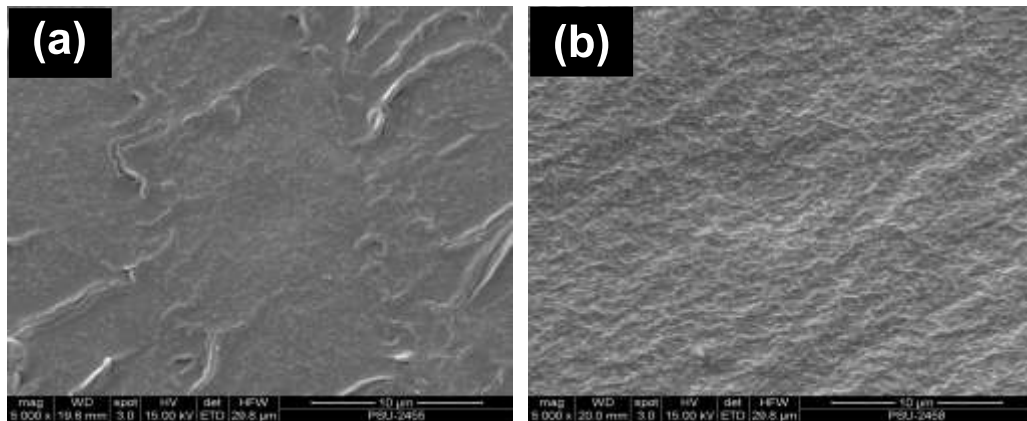
รูปที่ ก.2 FTIR สเปกตรัมของ G35



## ภาคผนวก ข

### สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PMMA

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PMMA ที่มีปริมาณ PMMA เท่ากับ 10 wt% โดยแปรจำนวนรอบในการผสม คือ 1 และ 2 รอบ ผสมแบบหลอมด้วยเครื่องอัดรีดแบบ สกรูคู่ อุณหภูมิในการผสมดังนี้ อุณหภูมิโซนที่ 1, 2 และ 3 (บริเวณหัวฉีด) เท่ากับ 120 $^{\circ}$ C, 160 $^{\circ}$ C และ 160 $^{\circ}$ C ตามลำดับ ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 150 (รอบที่ 1) และ 190 (รอบที่ 2) rpm แสดงในรูปที่ ข.1 พบว่า พอลิเมอร์ผสมไม่ปรากฏการแยกวัฏภาคระหว่าง PLA กับ PMMA



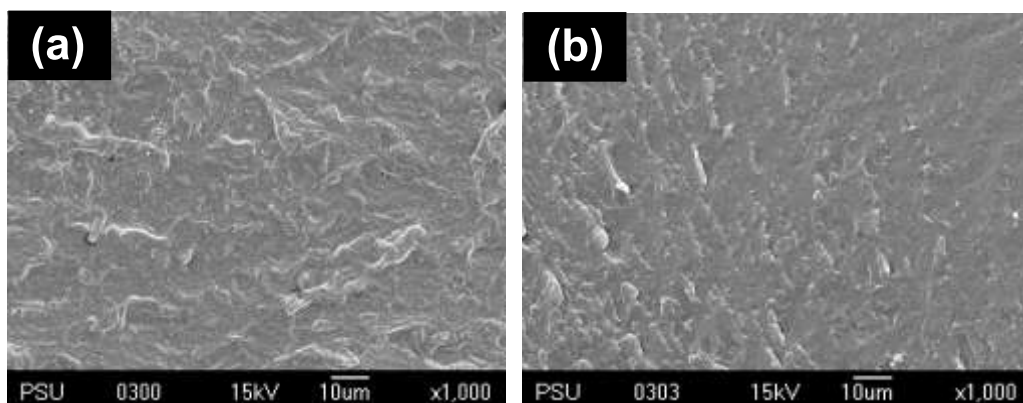
รูปที่ ข.1 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PMMA: (a) ผสมรอบที่ 1 และ (b) ผสมรอบที่ 2 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

## ภาคผนวก ค

### สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR50

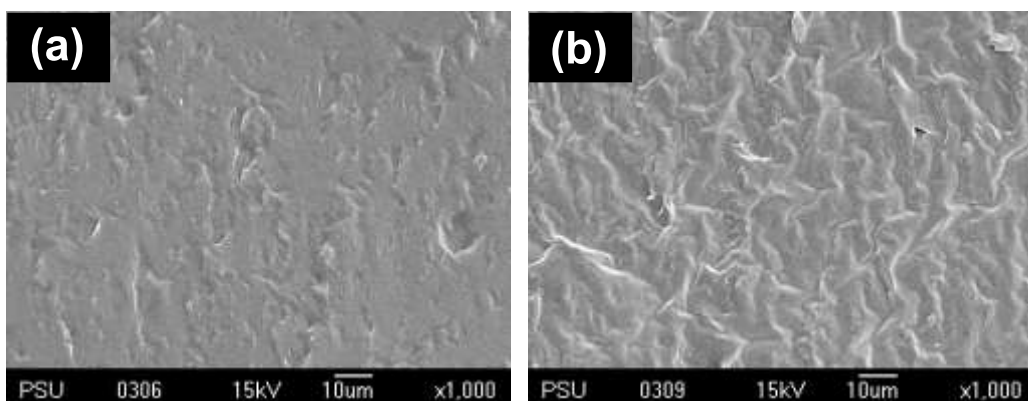
สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR50 เมื่อแปรปริมาณ ENR50 เท่ากับ 10 wt%, 20 wt% และ 30 wt% และแปรจำนวนรอบในการผสม คือ 2 และ 3 รอบ อุณหภูมิในการผสมดังนี้ อุณหภูมิโซนที่ 1, 2 และ 3 (บริเวณหัวฉีด) เท่ากับ  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $140^{\circ}\text{C}$  และ  $160^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ ความเร็วของสกรูเท่ากับ 100 (รอบที่ 1 และ 2) และ 120 (รอบที่ 3) rpm แสดงในรูปแบบที่ ค.1, ค.2 และ ค.3 พบว่า พอลิเมอร์ผสมทุกตัวไม่ปรากฏการแยกวัฏภาค

(i) ปริมาณเท่ากับ ENR50 10 wt%



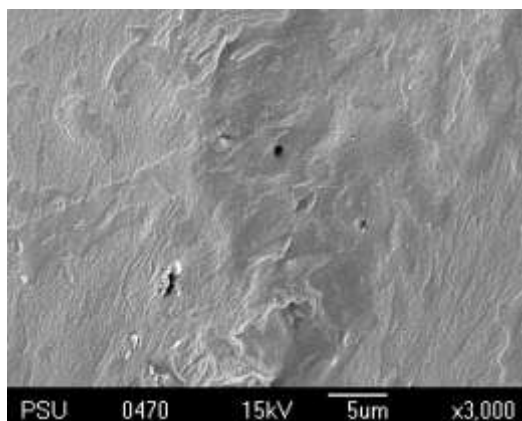
รูปที่ ค.1 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม 10%ENR50: (a) ผสม 2 รอบ และ (b) ผสม 3 รอบ  
ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า

(ii) ปริมาณ ENR50 เท่ากับ 20 wt%



รูปที่ ค.2 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม 20%ENR50: (a) ผสม 2 รอบ และ (b) ผสม 3 รอบ  
ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า

(iii) ปริมาณ ENR50 เท่ากับ 30 wt%



รูปที่ ค.3 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม 30%ENR50 ผสม 3 รอบ ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า

## ภาคผนวก ง

### อิทธิพลของจำนวนรอบในการผสม

(i) ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

อิทธิพลของจำนวนรอบในการผสมต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางต่างชนิดกัน คือ NR และ G5 และแปรจำนวนรอบในการผสม คือ 2 และ 3 รอบ แสดงในตารางที่ ง.1 พบว่า การผสมรอบที่ 3 ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA มีแนวโน้มลดลง ทั้งตัวอย่างแบบบากและไม่บาก

ตารางที่ ง.1 จำนวนรอบในการผสมต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

Sample	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched
PLA	2.54 ± 0.55	19.24 ± 5.22
10%NR-2	4.29 ± 0.54	30.16 ± 5.90
10%NR-3	3.43 ± 0.25	29.29 ± 2.92
10%G5-2	3.67 ± 0.61	24.87 ± 5.93
10%G5-3	3.02 ± 0.73	25.40 ± 2.91

\* 2 หมายถึง การผสม 2 รอบ และ 3 หมายถึง การผสม 3 รอบ

(ii) ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

สมบัติความทนต่อแรงดึง แสดงในตารางที่ ง.2 พบว่า  $E$ ,  $\omega_y$ ,  $K_y$  และ  $\omega_b$  มีแนวโน้มลดลง แต่  $K_b$  เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อผสม NR และเมื่อจำนวนรอบในการผสมเพิ่มขึ้น พบว่า  $K_b$  มีแนวโน้มลดลง

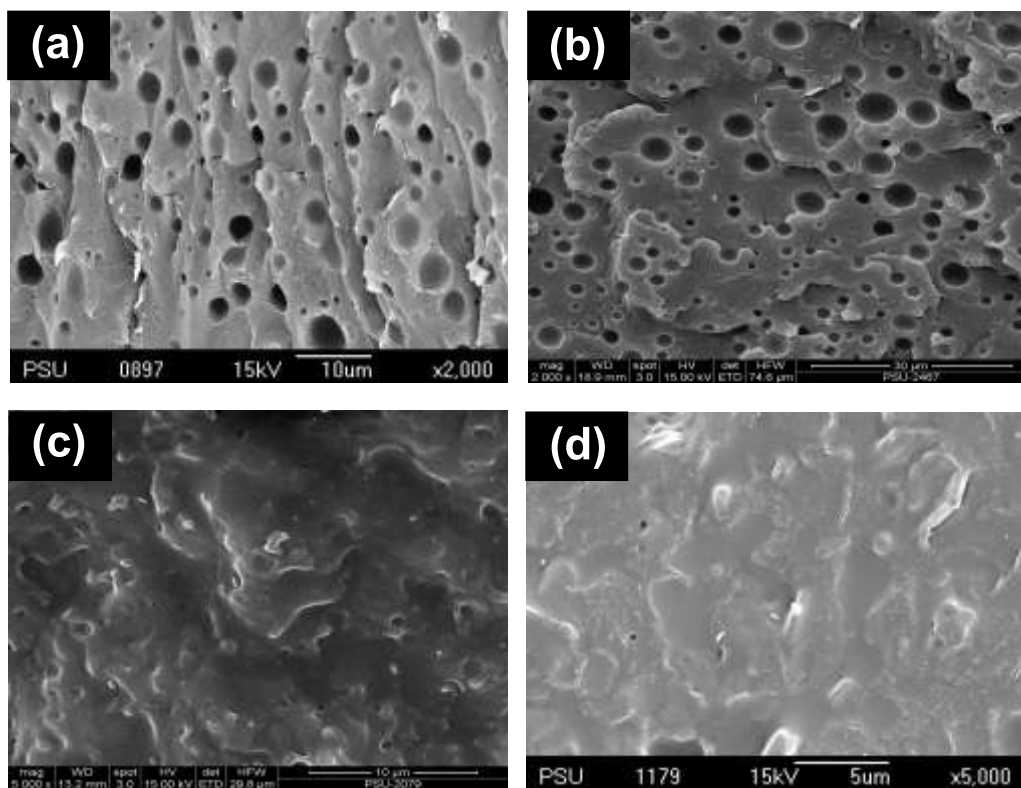
ตารางที่ ง.2 จำนวนรอบในการผสมต่อสมบัติความทนต่อแรงดึง

Sample	E (MPa)	$\omega_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\omega_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	1,638 ∂ 39	62.08 ∂ 0.48	5.31 ∂ 0.20	61.88 ∂ 0.48	5.44 ∂ 0.19
10%NR-2	1,309 ∂ 122	39.89 ∂ 3.90	4.39 ∂ 0.24	32.16 ∂ 4.47	7.26 ∂ 1.20
10%NR-3	1,294 ∂ 56	38.27 ∂ 1.03	4.16 ∂ 0.23	30.52 ∂ 2.91	8.22 ∂ 4.31
10%G5-2	1,319 ∂ 28	34.50 ∂ 1.13	3.77 ∂ 0.14	31.50 ∂ 3.05	4.61 ∂ 0.79
10%G5-3	1,391 ∂ 43	35.35 ∂ 1.98	3.72 ∂ 0.22	32.87 ∂ 4.36	4.05 ∂ 0.51

\* 2 หมายถึง การผสม 2 รอบ และ 3 หมายถึง การผสม 3 รอบ

## (iii) สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

สัณฐานวิทยาของผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 10 wt% แปรจำนวนรอบในการผสม คือ 2 และ 3 รอบ อุณหภูมิในการผสมดังนี้ อุณหภูมิโซนที่ 1, 2 และ 3 (บริเวณหัวฉีด) เท่ากับ 120°C, 160°C และ 160°C ตามลำดับ ความเร็วของสกรูเท่ากับ 150 (รอบที่ 1) และ 190 (รอบที่ 2 และ 3) rpm แสดงในรูปที่ ง.1 พบว่า มีการแยกวัฏภาคเกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสม 10%NR-2 และ 10%NR-3 แสดงในรูปที่ ง.1a และ ง.1b และไม่ปรากฏการแยกวัฏภาคในพอลิเมอร์ผสม 10%G5-2 และ 10%G5-3 แสดงในรูปที่ ง.1c และ ง.1d



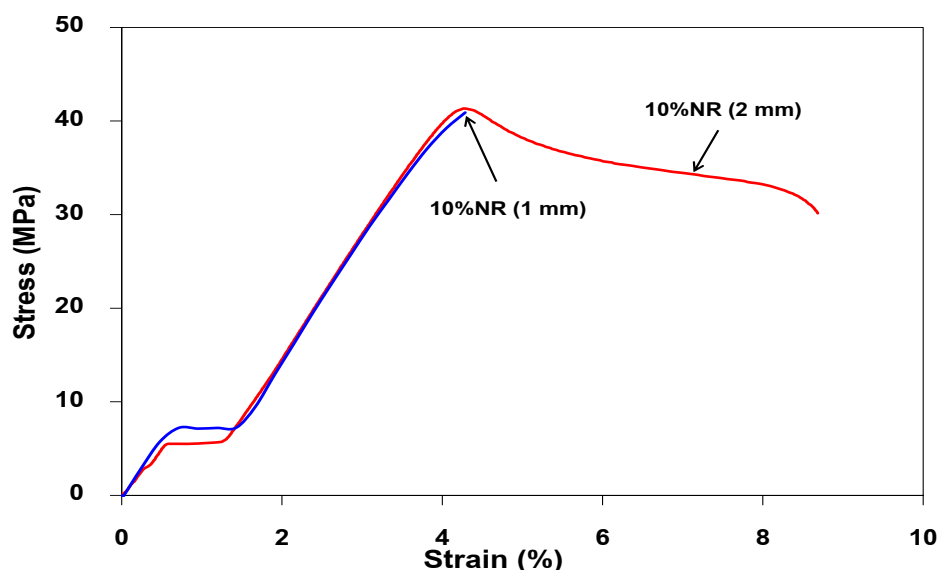
รูปที่ ง.1 สัณฐานวิทยาของผสมที่มีปริมาณยาง 10 wt%: (a) 10%NR-2, (b) 10%NR-3, (c) 10%G5-2 และ (d) 10%G5-3 ที่กำลังขยาย 2,000 และ 5,000 เท่า

## ภาคผนวก จ

อิทธิพลของแรงและความหนาของตัวอย่างต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ  
PLA และพอลิเมอร์ผสม 10%NR

(i) ใช้แรงขนาด 50 kN

สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม 10%NR ที่มีความหนาต่างกัน คือ 1 และ 2 mm และใช้แรงทดสอบขนาด 50 kN แสดงในรูปที่ จ.1 และตารางที่ จ.1 พบว่า E มีค่าใกล้เคียงกัน ยกเว้น ค่าระยะยืด ณ จุดขาด ที่ความหนา 2 mm มีค่าสูงกว่า



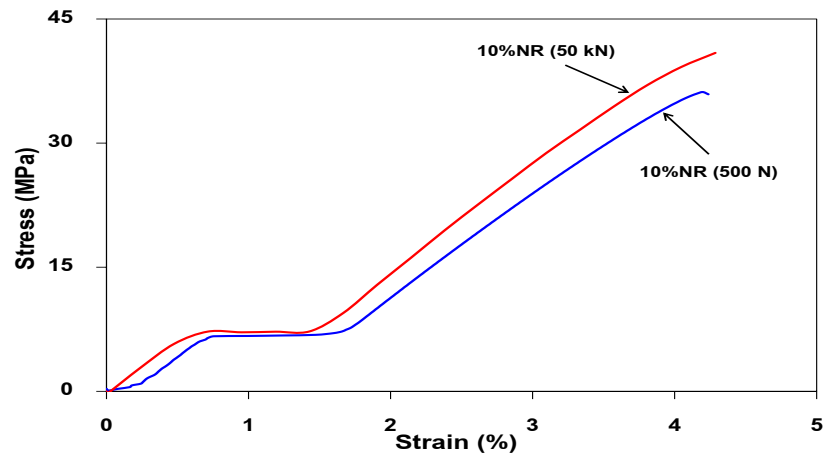
รูปที่ จ.1 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีความหนาต่างกัน ใช้แรงทดสอบขนาด 50 kN

ตารางที่ จ.1 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีความหนาต่างกัน ใช้แรงทดสอบขนาด 50 kN

Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
10%NR (2mm)	1,309 ± 122	39.89 ± 3.90	4.39 ± 0.24	32.16 ± 4.47	7.26 ± 1.20
10%NR (1mm)	1,363 ± 32	-	-	39.57 ± 1.26	4.19 ± 0.13

(ii) ความหนาของตัวอย่าง เท่ากับ 1 mm

สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม 10%NR เมื่อใช้แรงในการทดสอบต่างกัน คือ 500 N และ 50 kN และความหนาของตัวอย่างเท่ากับ 1 mm แสดงในรูปที่ จ.2 และตารางที่ จ.2 พบว่า ที่แรงดึงขนาด 50 kN มีค่า E สูงกว่าแรงดึงขนาด 500 N เล็กน้อย



รูปที่ จ.2 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เมื่อใช้แรงทดสอบ 500 N และ 50 kN

ตารางที่ จ.2 ความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมเมื่อใช้แรงในการทดสอบ 500 N และ 50 kN

Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
10%NR (500 N)	1,273 ± 24	36.56 ± 0.64	4.25 ± 0.15	36.21 ± 0.52	4.34 ± 0.17
10%NR (50 kN)	1,363 ± 32	-	-	39.57 ± 1.26	4.19 ± 0.13

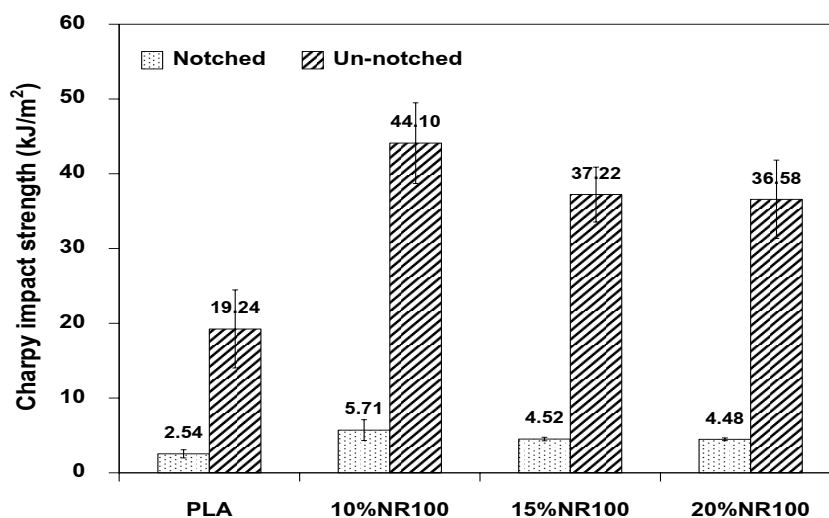
## ภาคผนวก จ

## สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100

(i) ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

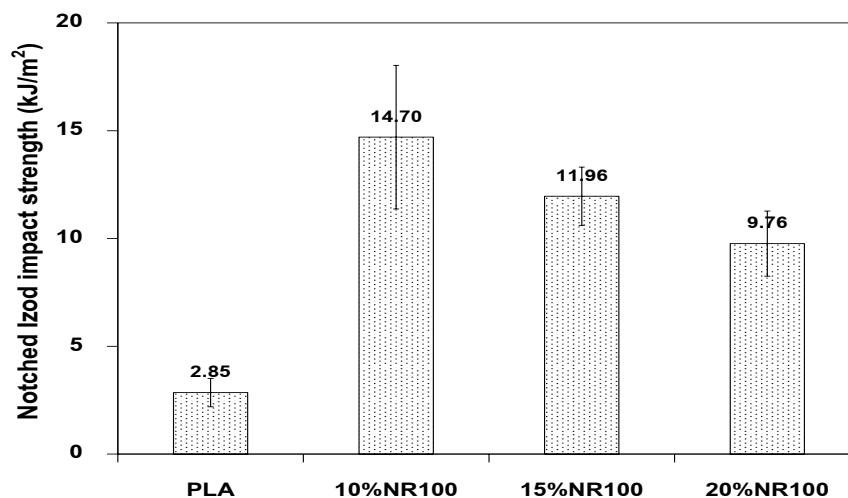
ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แปรปริมาณ NR ที่ผ่านการบด 100 รอบ (NR100) ดังนี้ คือ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% ตารางที่ จ.1 และรูปที่ จ.1 แสดงการทดสอบแบบ Charpy พบว่า ความต้านทานต่อแรงกระแทกทั้งแบบบากและไม่บากลดลง เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกก็มีค่าสูงกว่า PLA ตารางที่ จ.1 และรูปที่ จ.2 แสดงการทดสอบแบบ Izod พบว่า ตัวอย่างแบบไม่บากไม่หักหลังการทดสอบ และตัวอย่างแบบบากค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกลดลง เมื่อปริมาณ NR100 มากขึ้น และค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกก็มีค่าสูงกว่า PLA ตารางที่ จ.1 อิทธิพลของปริมาณ NR100 ต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA

Sample	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched	Notched	Un-notched
PLA	2.54 ± 0.55	19.24 ± 5.22	2.85 ± 0.66	19.55 ± 2.67
10%NR100	5.71 ± 1.39	44.10 ± 5.39	14.70 ± 3.33	unbroken
15%NR100	4.52 ± 0.24	37.22 ± 3.67	11.96 ± 1.35	unbroken
20%NR100	4.48 ± 0.19	36.58 ± 5.24	9.76 ± 1.51	unbroken



รูปที่ จ.1 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA/NR100 ที่แปรปริมาณ NR100 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% ในการทดสอบแบบ Charpy





รูปที่ ๒.2 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA/NR100 ที่แปรปริมาณ NR100 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% ในการทดสอบแบบ Izod

(ii) ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

ความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100 ที่แปรปริมาณ NR100 ดังนี้ 10 wt%, 15 wt% และ 20 wt% แสดงในตารางที่ ๒.2 พบว่า ค่า  $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $K_y$  และ  $\sigma_b$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ NR100 เพิ่มขึ้น ยกเว้น ค่าระยะยืด ณ จุดขาดของ 10%NR100 เพิ่มขึ้นประมาณ 4 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA เมื่อปริมาณ NR100 เพิ่มขึ้น พบว่า ระยะยืด ณ จุดขาดลดลง

ตารางที่ ๒.2 อิทธิพลของปริมาณ NR ที่บด 100 รอบต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA

Sample	$E$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	1,638 ± 39	62.08 ± 0.48	5.31 ± 0.20	61.88 ± 0.48	5.44 ± 0.19
10%NR100	1,348 ± 31	40.37 ± 1.43	4.20 ± 0.26	24.44 ± 2.95	21.38 ± 4.59
15%NR100	1,144 ± 27	31.20 ± 1.20	4.05 ± 0.31	22.48 ± 1.90	9.08 ± 3.19
20%NR100	1,065 ± 22	27.74 ± 1.49	3.91 ± 0.18	24.52 ± 2.04	4.65 ± 0.45

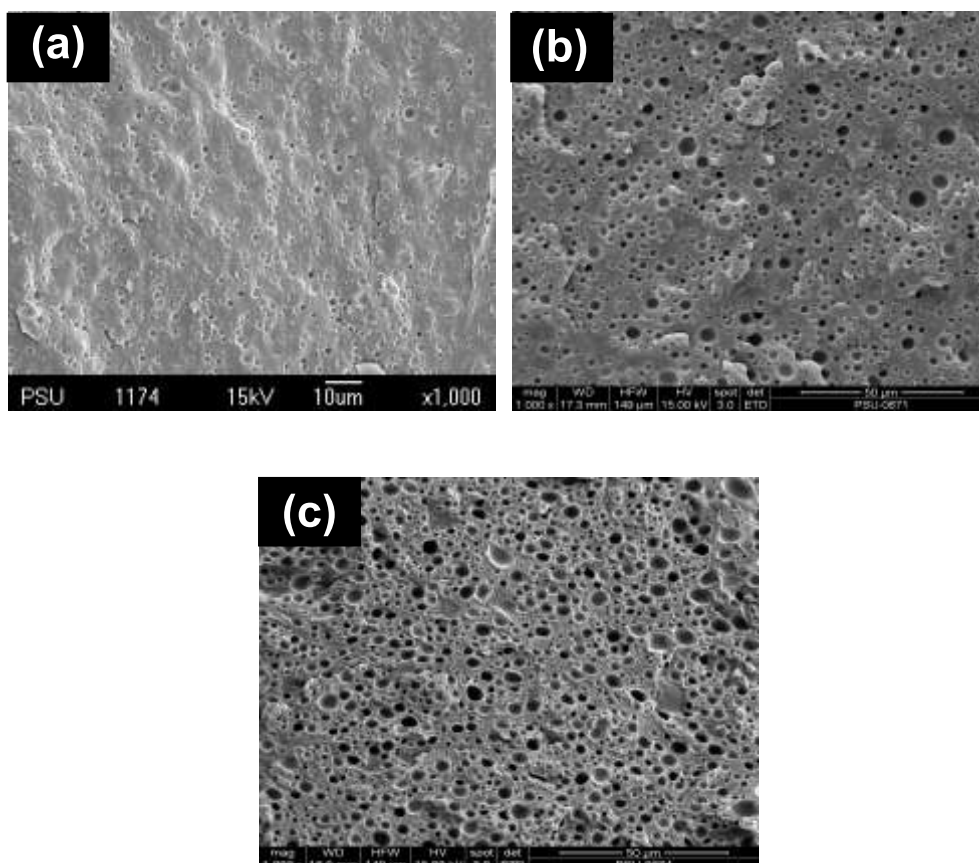
(iii) สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR100 ที่แปรปริมาณ NR 100 ดังนี้ 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% แสดงในรูปที่ ๒.3 พบว่า พอลิเมอร์ผสมเกิดการแยกวัฏภาค มี PLA เป็นวัฏภาคหลัก และ NR100 เป็นวัฏภาครอง อนุภาคของยางกระจายอย่างทั่วถึงในวัฏภาคของ PLA อนุภาค

NR100 มีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ  $0.95 \pm 0.44 \text{ }\mu\text{m}$  แสดงในตารางที่ จ.3 และเมื่อปริมาณของ NR100 เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเป็น  $1.00 \pm 0.43 \text{ }\mu\text{m}$  และ  $1.28 \pm 0.68 \text{ }\mu\text{m}$  ที่ปริมาณ NR เท่ากับ 15 wt% และ 20 wt% ตามลำดับ เนื่องจากอนุภาค NR100 เกิดการรวมตัวกัน

ตารางที่ จ.3 เส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100 ที่แปรปริมาณ NR100

Sample	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )
10%NR100	$0.95 \pm 0.44$
15%NR100	$1.00 \pm 0.43$
20%NR100	$1.28 \pm 0.68$



รูปที่ จ.3 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100 เมื่อแปรปริมาณ NR: (a)10%NR100, (b) 15%NR100 และ (c) 20%NR100 ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า

## ภาคผนวก ข

### สมบัติเชิงกลพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100/NR-g-PMMA

(i) ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก

ความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100/NR-g-PMMA แสดงในตารางที่ ข.1 พิจารณาการทดสอบแบบ Charpy พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกในตัวอย่างแบบบากเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA และในตัวอย่างแบบไม่บาก พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของ 85%PLA+10%NR100+5%G35 (10%NR100+5%G35) และ 90%PLA+5%NR100 +5%G35 (5%NR100+5%G35) มีค่าเพิ่มขึ้น พิจารณาการทดสอบแบบ Izod ในตัวอย่างแบบบาก พบว่า พอลิเมอร์ผสมทุกตัวมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น และ ตัวอย่างแบบไม่บากไม่หักหลังการทดสอบ ยกเว้นพอลิเมอร์ผสม 5%NR100+5%G5 ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้น ตารางที่ ข.1 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100/NR-g-PMMA

Sample	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched	Notched	Un-notched
PLA	2.54 ± 0.55	19.24 ± 5.22	2.85 ± 0.66	19.55 ± 2.67
5%NR100+5%G5	3.97 ± 0.24	14.45 ± 2.44	4.99 ± 0.67	22.15 ± 3.51
5%NR100+5%G35	5.45 ± 0.77	30.72 ± 2.94	6.17 ± 0.11	unbroken
10%NR100+5%G5	4.36 ± 0.39	14.19 ± 2.95	6.02 ± 0.27	unbroken
10%NR100+5%G35	7.61 ± 0.60	36.33 ± 3.30	6.15 ± 0.14	unbroken

(ii) ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR100/NR-g-PMMA แสดงในตารางที่ ข.2 พบว่า ค่ามอดุลัส ความเค้น ณ จุดคราก ความเค้น ณ จุดคราก ความเครียด ณ จุดคราก ของพอลิเมอร์ผสมทุกตัวมีค่าลดลง ยกเว้นระยะยืด ณ จุดขาด มีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ ข.2 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR100/NR-g-PMMA

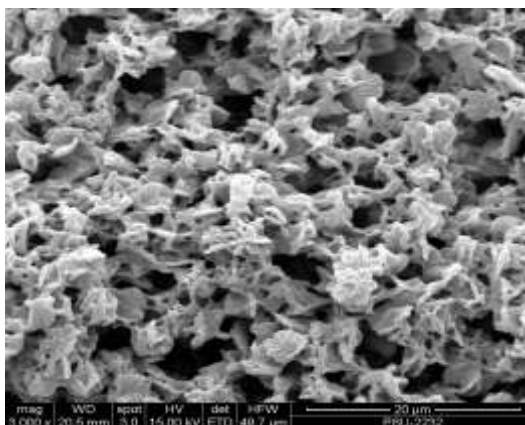
Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$K_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$K_b$ (%)
PLA	1,638 ± 39	62.08 ± 0.48	5.31 ± 0.20	61.88 ± 0.48	5.44 ± 0.19
5%NR100+5%G5	1,313 ± 40	33.36 ± 1.22	3.86 ± 0.12	25.86 ± 1.51	8.29 ± 1.81
5%NR100+5%G35	1,374 ± 44	39.30 ± 1.41	4.17 ± 0.21	27.43 ± 1.85	12.18 ± 2.03
10%NR100+5%G5	1,184 ± 38	27.93 ± 0.61	3.72 ± 0.14	23.12 ± 1.06	6.05 ± 1.05
10%NR100+5%G35	1,235 ± 35	30.38 ± 0.66	3.72 ± 0.06	20.90 ± 0.97	24.92 ± 3.53

## ภาคผนวก ข

### สัณฐานวิทยาของ PLA

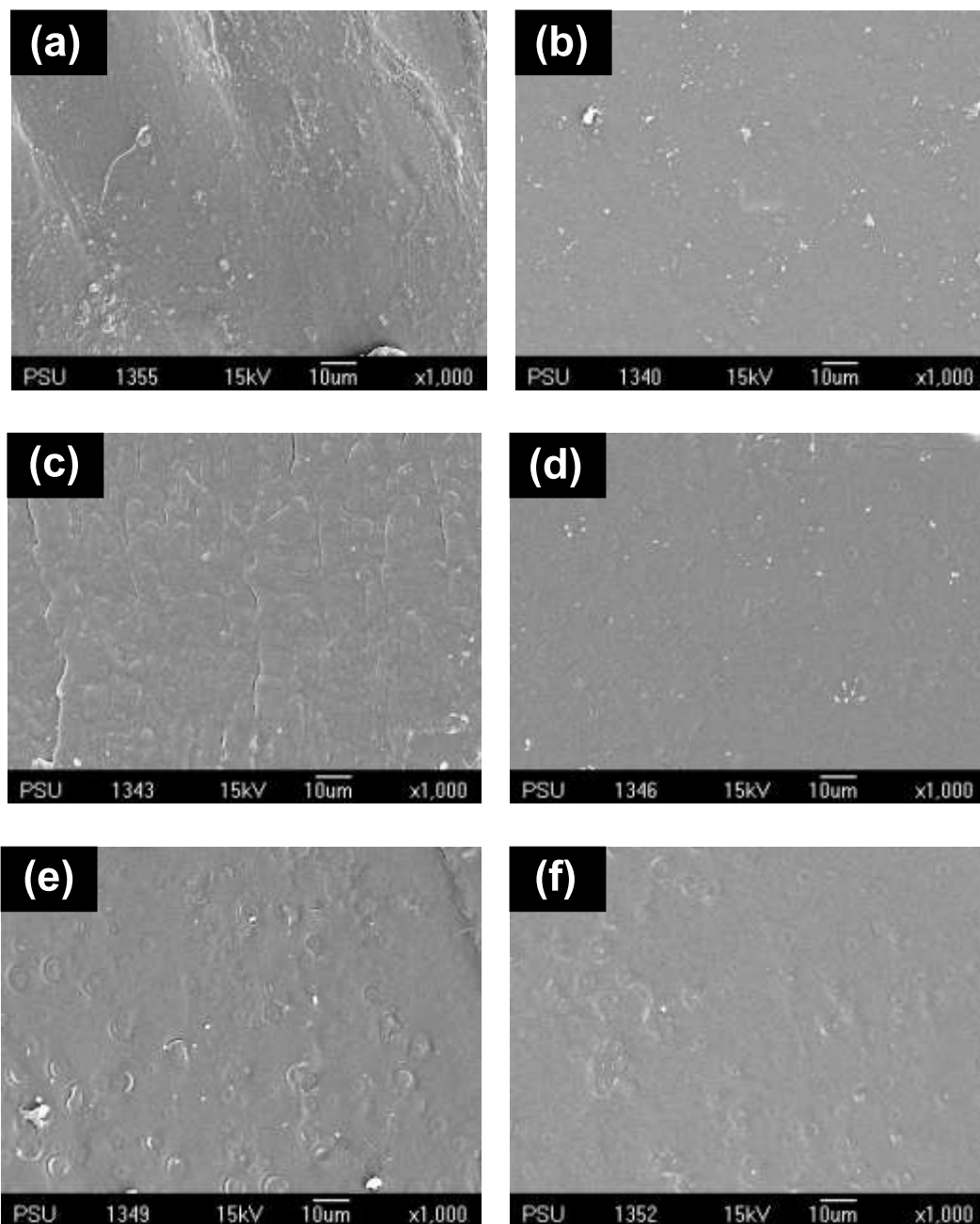
#### (i) สารละลายโทลูอีน

เนื่องจากการสกัด NR ออกจากพอลิเมอร์ผสม NR/ENR และ NR/NR-g-PMMA เพื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยา ดังนั้น ต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม กล่าวคือ ตัวทำละลายนั้นจะต้องสามารถละลาย NR ได้และไม่ทำลายผิวหน้าของตัวอย่าง ตัวทำละลายที่เลือกได้แก่ โทลูอีน และปิโตรเลียมอีเทอร์ รูปที่ ข.1 แสดงสัณฐานวิทยาของ PLA หลังทดสอบการละลายด้วยโทลูอีนเป็นเวลา 2 h พบว่า ผิวหน้าของ PLA ถูกทำลายจนไม่สามารถตรวจสอบสัณฐานวิทยาได้ ดังนั้น สารละลายโทลูอีนจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการสกัด NR และเมื่อทดสอบการละลายด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ ที่เวลาต่างกันตั้งแต่ 1-6 h แสดงในรูปที่ ข.2 พบว่า ผิวหน้าของ PLA ไม่ถูกทำลาย ดังนั้น ปิโตรเลียมอีเทอร์จึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวทำละลายเพื่อสกัด NR ในพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ ข.1 สัณฐานวิทยาของ PLA หลังทดสอบการละลายด้วยโทลูอีนเป็นเวลา 2 h ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า

## (ii) ทดสอบการละลายด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์

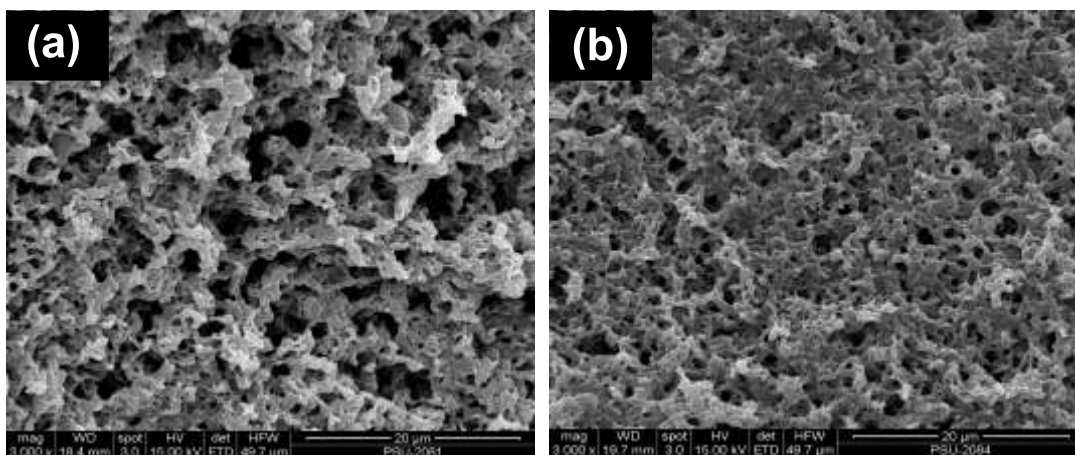


รูปที่ ๒.๒ สัณฐานวิทยาของ PLA หลังทดสอบการละลายด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ โดยแปรเวลาในการทดสอบ: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 5 h และ (f) 6 h ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า

## ภาคผนวก ญ

### สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PMMA หลังสกัดอนุภาค NR ออก ด้วยตัวทำละลายโทลูอีน

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR-g-PMMA หลังสกัด NR ด้วยตัวทำละลายโทลูอีน รูปที่ ญ.1 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม 10%G5 และ 10%G35 หลังสกัดด้วยโทลูอีนเป็นเวลา 2 h พบว่า ผิวหน้าของตัวอย่างถูกทำลายจนไม่สามารถตรวจสอบสัณฐานวิทยาได้



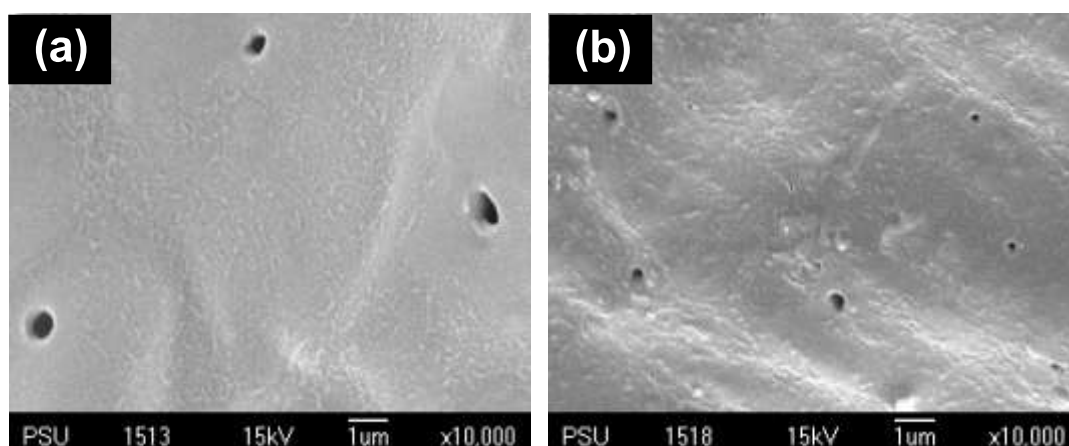
รูปที่ ญ.1 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR-g-PMMA ที่ปริมาณ NR-g-PMMA เท่ากับ 10 wt% หลังสกัดด้วยโทลูอีนเป็นเวลา 2 h: (a) 10%G5 และ (b) 10%G35 ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า

## ภาคผนวก ก

### สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR หลังสกัดอนุภาค NR ออกด้วย ปิโตรเลียมอีเทอร์

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม 10%ENR25 และ 10%ENR50 หลังสกัดด้วย  
ด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นเวลา 6 h แสดงในรูปที่ ก.1 พบว่า ทั้ง 10%ENR25 และ 10%ENR50  
ปรากฏที่มีลักษณะค่อนข้างกลมของ NR

(i) ที่ 6 h



รูปที่ ก.1 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่ปริมาณ ENR เท่ากับ 10 wt% หลังสกัด  
ด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นเวลา 6 h: (a) 10%ENR25 และ (b) 10%ENR50 ที่กำลัง  
ขยาย 10,000 เท่า



**ภาคผนวก ก**

**เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน**

# Toughness Enhancement of Poly(lactic acid) by Melt Blending with Natural Rubber

Ruedee Jaratrotkamjorn, Chuanpit Khaokong, Varaporn Tanrattanakul

Bioplastic Research Unit, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112, Thailand

Received 9 August 2011; accepted 10 September 2011

DOI 10.1002/app.35617

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

**ABSTRACT:** Rubber toughened poly(lactic acid) (PLA) was prepared by blending with natural rubber (NR)-based polymers. The blends contained 10 wt % of rubber and melt blended with a twin screw extruder. Enhancement of impact strength of PLA was primarily concerned. This study was focused on the effect of rubber polarity, rubber viscosity and molecular weight on mechanical properties of the blends. Three types of rubbers were used: NR, epoxidized natural rubber (ENR25 and ENR50), and natural rubber grafted with poly(methyl methacrylate) (NR-g-PMMA). Effect of viscosity and molecular weight of NR, rubber mastication with a two-roll mill was investigated.

It was found that all blends showed higher impact strength than PLA and NR became the best toughening agent. Viscosity and molecular weight of NR decreased with increasing number of mastication. Impact strength of PLA/NR blends increased after applying NR mastication due to appropriate particle size. DMTA and DSC characterization were determined as well. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 000: 000–000, 2011

**Key words:** biodegradable polymer; epoxidized natural rubber; impact resistance; natural rubber; poly(lactic acid); renewable resource

## INTRODUCTION

Poly(lactide or poly(lactic acid) (PLA) is a well-known biodegradable polymer. Advantages and disadvantages of PLA have been summarized by Rasal et al.<sup>1</sup> PLA is an eco-friendly and biocompatible bioplastic. PLA can be processed by conventional processing methods such as extrusion, tubular blown film, injection molding, and thermoforming. One of the significant drawbacks of PLA is poor toughness. This limits the applications of PLA in order to replace the conventional thermoplastics. Toughening PLA has been reviewed by Anderson et al.<sup>2</sup> There are many methods for increasing toughness of PLA, including controlled stereochemistry of PLA, addition of plasticizers and other polymers. Rubber toughened PLA can be classified into two types: blending with nonbiodegradable polymers and blending with biodegradable polymers. Typically, the impact strength is an indicator of toughness whereas the elongation at break indicates ductility of materials. The impact strength of PLA increases

when blending with polycaprolactone, polyurethane, caprolactone/trimethyl carbonate copolymer, caprolactone/lactide diblock copolymer, poly(butylene adipate-co-terephthalate), poly(butylenes succinate), and acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer.<sup>1–6</sup> Linear low-density polyethylene and styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer can improve impact strength as well.<sup>10,11</sup>

Natural rubber (NR) is an eco-friendly rubber and derived from a renewable resource. NR should be a good toughening agent due to its high molecular weight and very low glass transition temperature (~–70°C). Based on our knowledge, there is little publication reporting a polymer blend between PLA and NR. Considering chemical structure of NR and PLA, chemical-modified NR may provide more miscibility than the virgin NR. It has been reported that the toughness of the PLA/NR blend was improved by adding the natural rubber grafted with glycidyl methacrylate (NR-g-GMA).<sup>12</sup> There are many factors affecting the toughness of the rubber toughened plastics. For instance, the blends should have high interfacial adhesion between the plastic matrix and the dispersed phase (the rubber particles) and the melt viscosity of both polymers should not be much different. Furthermore, mechanical properties of all polymer blends are strongly dependent on blending method and sample preparation. Although the rubber toughened plastics are not a miscible blend, but it is required to have low surface tension in the

Correspondence to: V. Tanrattanakul (varaporn.t@psu.ac.th)

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund, Prince of Songkla University and Higher Education Commission, Ministry of Education; contract grant number: RMU5380013.

*Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 000, 000–000 (2011)  
© 2011 Wiley Periodicals, Inc.

blends in order to obtain the appropriate rubber particle diameter. It is believed that the PLA blended with poly(methyl methacrylate) could be a miscible blend.<sup>13–15</sup> Therefore, using NR-g-PMMA as a compatibilizer should increase the toughness of the PLA/NR blend, which was one of our assumptions. NR-g-PMMA is not a new polymer and it has been studied for more than 10 years.<sup>16–23</sup> It also has been reported that cumene hydroperoxide (CHP)/tetraethylene pentamine (TEPA) is the most effective redox initiator. As a result, this study selected this system to synthesize the NR-g-PMMA because the new method of graft copolymerization was not the objective of this study. Another assumption was that the lower molecular weight of NR should show the smaller particle diameter in the blend. Basically, NR is a high molecular weight polymer. Mastication of NR by using a two-roll mill is a typical method in order to decrease its molecular weight. Polarity of rubber should be concerned for preparation the rubber toughened PLA. Consequently, it was interesting to compare the commercialized epoxidized NR with NR.

The aims of this study were to determine the effect of NR-g-PMMA, viscosity of NR and type of rubber (NR and ENR) on mechanical properties, particularly the impact strength, of the rubber toughened PLA. Although there are many publications about toughened PLA, but it is difficult to compare among those results and this study. Because there are several parameters that significantly affect mechanical properties including PLA grade, type of rubber, rubber content, blending method (equipment and condition), specimen preparation, and testing condition. Therefore, there is no attempt to make a comparison between this study and those publications.

## EXPERIMENTAL

### Materials

All polymers used are commercial grade. PLA Ingeo<sup>®</sup> 2002D produced by Natureworks LLC. It contains ~ 96.0% of *l*-lactide configuration and ~ 4.0% of *d*-lactide configuration. NR, STR5 CV60, was produced by Jana Concentrated Latex Co., Songkla, Thailand. Epoxyprene<sup>®</sup> 25 (ENR25) and Epoxyprene<sup>®</sup> 50 (ENR50) were produced by Meuang Mai Guttri (Thailand) Co., Suratthani, Thailand. Their degree of epoxidation was 25 and 50 mol %, respectively. Antioxidant of the rubber (Wingstay<sup>®</sup> L) was added during blending. High ammonium concentrated NR latex was produced by Jana Concentrated Latex Co., Thailand. Methyl methacrylate (99% purification, Sigma-Aldrich) was used as a monomer for graft copolymerization. Sodium hydroxide (Ajax Finechem) and calcium chloride (Ajax

Finechem) were used for MMA purification and dehydration processes. CHP (Fluka) and TEPA (Fluka) were a redox initiator. The 37 wt % potassium laurate aqueous solution acted as a stabilizer of latex and was prepared from potassium hydroxide (Lab-scan Asia) and lauric acid (QReCā).

### NR-g-PMMA copolymerization

NR-g-PMMA was copolymerized and determined grafting efficiency according to Kalkornsurapranee et al.<sup>21</sup> Methyl methacrylate was purified by 10% (w/v) sodium hydroxide aqueous solution, washed with distilled water until MMA was neutral, and dehydrated by using anhydrous sodium sulfate. The mixture containing latex, TEPA, potassium laurate, and water was stirred for 30 min at 50°C under nitrogen gas. Then, solution of MMA and CHP was added drop-wise within 1 h. The mixture was then left for 2 h. Graft copolymer was coagulated with 10% (w/w) calcium chloride solution, then washed and dried at 40°C for 48 h. Prior to determine the grafted PMMA content, PMMA homopolymer and free NR were eliminated by Soxhlet extraction using acetone at 60°C for 24 h and petroleum ether at 40°C for 24 h for extraction of free PMMA and free NR, respectively. Percentage of grafted PMMA in the NR-g-PMMA was evaluated by the <sup>1</sup>H-NMR (Varian INOVA, 500 Hz) using deuterated chloroform as a solvent.

### Polymer blend preparation

Melt blending was performed in a twin screw extruder, Prism<sup>®</sup> TSE16TC, at 160°C and the screw speed of 190 rpm. NR was mixed with the antioxidant (1 phr of Wingstay<sup>®</sup> L) prior to blending with PLA. The NR-g-PMMA was used as received, without extraction of free PMMA and free NR. The blends consisted of 10 wt % rubber. Compression molding was carried out at 160°C for 9 min to obtain a 2-mm thick sheet. The blends were kept in a desiccator before testing. Rubber mastication was done by using a two-roll mill. It was controlled by a number of passing such as 20–240 passes.

### Mechanical properties testing

Tensile properties, flexural properties (three-point bending), and impact resistance were carried out according to ASTM D412, ASTM D790, and ASTM D256, respectively. Eight specimens were used for every sample. Testing speed was 5 mm/min and 1.3 mm/min for tensile properties and flexural properties, respectively. Impact strength was investigated by using v-notched and un-notched specimens. Both Izod and Charpy test modes were applied.

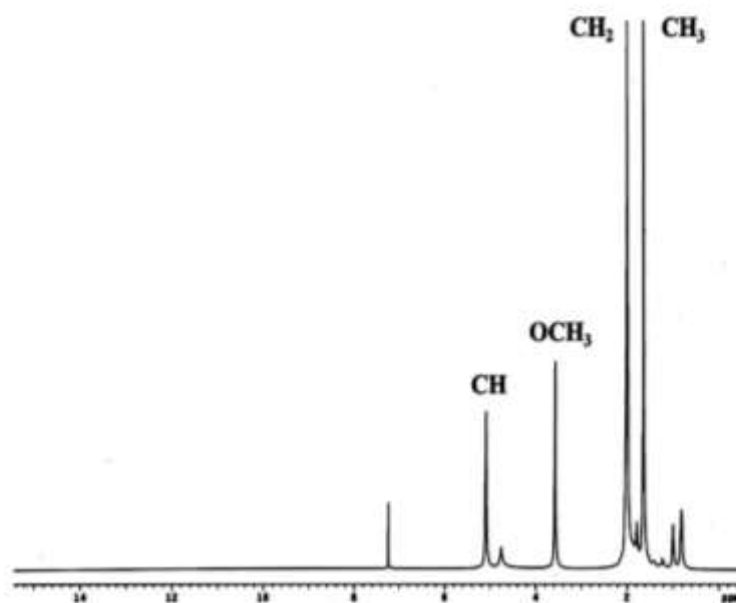


Figure 1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the NR-g-PMMA containing 35% grafted PMMA (G35).

#### Blend characterization

Molecular weight of polymers was determined with a gel permeation chromatography (SHIMADZU LC-20AD-230V) by using refractive index detector. Three runs were applied for every sample and reported in terms of an average value and a standard deviation. Perkin Elmer<sup>®</sup>DSC7 was used for measurement of thermal properties at a heating scan of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  from  $20^\circ\text{C}$  to  $200^\circ\text{C}$ . After the first heating scan the sample was cooled at a cooling rate of  $-100^\circ\text{C}/\text{min}$  and then heated again. DSC thermograms were recorded from both the first heating scan and the second heating scan. The heat of fusion of pure crystalline PLLA ( $\Delta H_f$ ) is  $93\text{ J/g}$ .<sup>5,24</sup> Dynamic mechanical thermal analysis was investigated by using Rheometric Scientific DMTA V under the following condition: frequent 1 Hz, heating rate  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , strain control 0.01%, and dual cantilever mode. Mooney viscosity of NR was examined by using Alpha Technology Rheometer MV2000. Testing was performed by using a large rotor at  $100^\circ\text{C}$  and the specimen was warmed for 1 min and tested for 4 min, as called ML(1 + 4). Scanning electron micrographs were recorded by using JEOL<sup>®</sup>JSM5800LV and Quanta<sup>®</sup>400 FEL All

specimens were immersed in liquid nitrogen for 4 h and immediately fractured prior to coating with gold.

## RESULTS AND DISCUSSION

#### Graft copolymerization

Two different grafted PMMA contents were synthesized, coded as G5 and G35 according to percentage of grafted PMMA. Figure 1 represents the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the sample (G35) after Soxhlet extraction of both free NR and free PMMA. The main characteristic peaks confirming the grafting of PMMA on NR backbone are 3.5 ppm ( $\text{OCH}_3$  protons of PMMA) and 5.1 ppm ( $\text{C}=\text{CH}_2$  protons of NR).<sup>20,21</sup> Table I shows details of the derived NR-g-PMMA, determined according to Kalkornsurapraanee.<sup>21</sup> It is common to obtain higher free PMMA (homopolymer) when using higher MMA content.<sup>18,21</sup> Therefore, G35, containing 35% grafted PMMA, showed higher PMMA homopolymer during graft copolymerization than G5. Percentage of conversion and grafting efficiency were high, 80–90%.

TABLE I  
Characteristics of Synthesized NR-g-PMMA

Sample code	Conversion (%)	Free NR (%)	Free PMMA (%)	Grafting efficiency (%)	Grafted PMMA (wt %)
G35	83.99	2.31	28.07	79.70	35.42
G5	93.17	5.18	0.84	94.02	4.67

TABLE II  
Tensile Properties of PLA and the Blends Containing Different NR-Based Rubbers

Sample	$E$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	1638 $\pm$ 39	62.08 $\pm$ 0.48	61.88 $\pm$ 0.48	5.44 $\pm$ 0.19
10% NR	1309 $\pm$ 122	39.89 $\pm$ 3.90	32.16 $\pm$ 4.47	7.26 $\pm$ 1.20
10% G5	1319 $\pm$ 29	35 $\pm$ 1	31.50 $\pm$ 3.05	4.61 $\pm$ 0.79
10% G35	1375 $\pm$ 152	-	26.42 $\pm$ 4.50	2.90 $\pm$ 0.30
10% ENR25	1382 $\pm$ 27	-	19.30 $\pm$ 0.40	2.31 $\pm$ 0.08
10% ENR50	1360 $\pm$ 46	-	17.80 $\pm$ 4.60	2.25 $\pm$ 0.33
5% NR + 5% G5	1298 $\pm$ 26	36.48 $\pm$ 1.22	34.20 $\pm$ 1.91	5.40 $\pm$ 0.84
5% NR + 5% G35	1331 $\pm$ 51	41.13 $\pm$ 0.35	35.06 $\pm$ 2.54	6.86 $\pm$ 1.95

#### Effect of chemical modification on mechanical properties

Tensile properties of the blends containing NR, ENR, and NR- $\gamma$ -PMMA were compared as shown in Table II. Obviously, these rubbers decreased the Young's modulus ( $E$ ), the yield stress ( $\sigma_y$ ), and the tensile strength ( $\sigma_b$ ) of PLA. Furthermore, the addition of NR- $\gamma$ -PMMA and ENR did not improve the elongation at break of PLA. In general, addition of a soft polymer, e.g., rubber, into the plastic matrix causes deterioration in modulus and strength of that blend. The Young's modulus of the blends containing NR- $\gamma$ -PMMA and ENR seemed to be higher than that of PLA/NR blend. This may attributed from the presence on PMMA and epoxide ring due to their higher rigidity than the purely flexible chains in NR. The yield stress of PLA dropped largely when blended with 10% of NR and G5. No yielding appeared in the blends containing 10% of G35, ENR25, and ENR50 and these blends became more brittle than PLA. This should be due to their rigidity as well. The lower stress at break in these blends may relate to their lower ductility. NR gave higher tensile strength and ductility than ENR; although ENR should be more compatible to PLA than NR because ENR is more polar which, theoretically, provides more miscibility providing smaller particle size of ENR in the blends [Fig. 2(c)]. G5 and G35 should be used as a compatibilizer rather than used as a second polymer in the blends as demonstrated in Table II. They increased the yield stress, the tensile strength and the elongation at break of the blends after adding 5% NR- $\gamma$ -PMMA in the blends containing 5% NR. This result indicated the effect of PMMA which agreed with our assumption in enhancing compatibility of the PLA/NR blend.

Three-point bending was applied to determine flexural properties of the blends. The addition of ENR and NR- $\gamma$ -PMMA reduced flexural properties of PLA. Flexural modulus, flexural strength, and flexural strain of these blends were much lower than PLA (Table III). In contrast, the blend consisted of NR did not break under the same testing condition, indicating higher flexibility.

Impact resistance was tested by Izod and Charpy test mode with notched and un-notched specimens. Impact strength of the notched specimens may not relate to that of the un-notched ones. The tip of the v-notched specimen is a stress concentrator bringing about fracture at this position. On the other hand, a crack in the un-notched specimen will start at any point in the specimen that behaves as a stress concentrator. Basically the rubber particles in a rubber toughened polymer will be a craze starter or crack initiator. As a result, fracture in the un-notched specimen can occur randomly in the test samples. It is common to obtain higher impact strength in the un-notched specimen because the v-shaped notch generates high stress concentration. Table IV represents the impact strength of PLA and the blends. The notched impact strength was lower than the un-notched impact strength in both Izod and Charpy test modes. It can also be seen that the Izod impact strength was different from the Charpy impact strength. As the testing method of both modes is not similar; therefore, it is not necessary to compare results between both modes. Moreover, it was not the objective of this study to identify the origin of this difference. Tai et al.<sup>25</sup> and Rogers and Plumtree<sup>26</sup> have found the difference between Izod impact strength and Charpy impact strength. Regarding to the Izod impact test, NR and G5 acted as a toughening agent of PLA, whereas G35, ENR25, and ENR50 decreased the impact strength of PLA. For Charpy test mode, NR, G5, and G35 enhanced impact strength of PLA in both un-notched and notched specimens. Meanwhile, ENR25 showed good promising only in the un-notched specimens and ENR50 showed inferiority. G35 acted as a compatibilizer for the PLA/NR blend, similarly to the tensile testing. The ternary blend (PLA/NR/G35) exhibited increases in un-notched Izod and Charpy impact strength. Generally speaking, it was successful to enhance the toughness of PLA by using NR, ENR25, and NR- $\gamma$ -PMMA. PMMA content in NR- $\gamma$ -PMMA revealed significant effect in the impact strength and morphology of the blends. The lower content (G5) could be used as a toughening agent

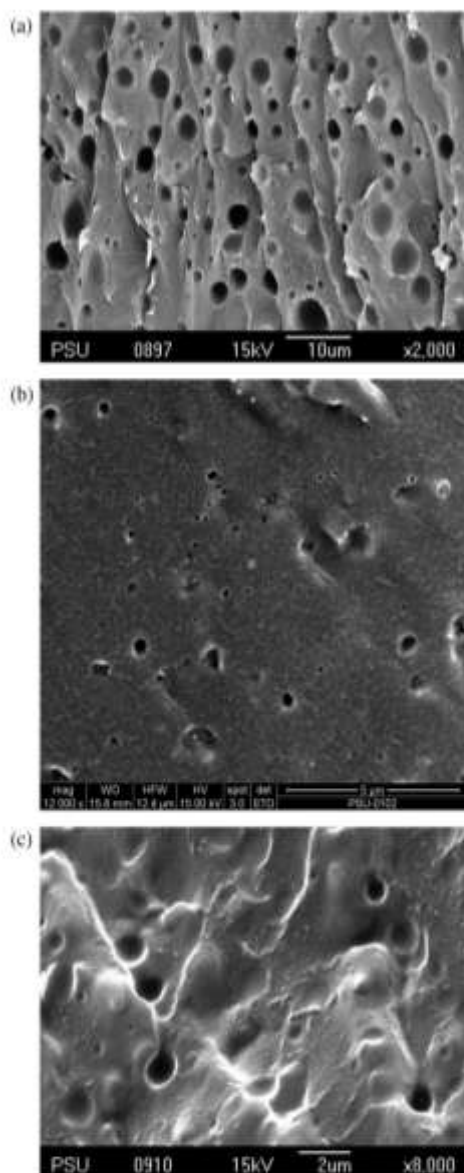


Figure 2 SEM micrographs of freeze fractured surfaces of the blends: (a) 10% NR, (b) 10% NR-g-PMMA (G35), and (c) 10% ENR25.

but the higher content (G35) was suitable for compatibilization as displayed in the PLA/NR/G35 blend. It should be noted that the PLA/NR/G35 blend had less NR content than the binary blend (PLA/NR).

The results of impact test agreed with both test results described earlier. NR became the best tough-

ening agent compared with NR-g-PMMA and ENR. At this stage, it is not so clear as to the exact cause for the observed highest mechanical properties from NR. This result was unique because polarity of rubber did not play an important role in mechanical properties of the blends. Molecular weight of these rubbers was determined and revealed in Table V. It was shown that chemical modification of NR decreases its molecular weight and the more modification the more reduction in molecular weight. It may be expected that higher molecular weight of NR attributes to higher mechanical properties of the blends. This hypothesis did not coincide with the results in the following section. Another key factor should be considered which was diameter of rubber particles in the blends (Table IV). All blends displayed relatively spherical rubber particles (Fig. 2). In the binary blends, the average particle diameter of NR was largest (2.50  $\mu\text{m}$ ), whereas NR-g-PMMA and ENR showed submicron size. The smaller size of the chemical-modified NR indicated higher miscibility than virgin NR. However, the lower molecular weight of these rubbers might affect the particle size as well because of lower viscosity. It was assumed that particle size of NR-g-PMMA and ENR is too small for acting as a good toughening agent. Moreover, NR-g-PMMA and ENR have more structural rigidity than NR.

#### Effect of rubber mastication on mechanical properties

The effect of mastication of NR on tensile properties shows in Figure 3. Compared with the un-masticated NR, the Young's modulus slightly increased when number of mastication was 20–100 passes, then the value slightly dropped when increased number of mastication. Mastication of NR insignificantly affected on the yield stress but tended to decrease the tensile strength of the blends. The advantage of rubber mastication appeared in the elongation at break which increased as increasing number of mastication from 20 to 100. Further increase of the number of mastication decreased this

TABLE III  
Flexural Properties of PLA and the Blends Containing Different NR-Based Rubbers Tested at a Speed of 1.3 mm/min

Sample	$E$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA	3739 $\pm$ 107	101.34 $\pm$ 5.41	4.42 $\pm$ 0.52
10% NR		Unbroken	
10% G5	3056 $\pm$ 99	52.00 $\pm$ 0.60	2.40 $\pm$ 0.24
10% G35	3162 $\pm$ 158	32.90 $\pm$ 4.30	1.20 $\pm$ 0.15
10% ENR25	2884 $\pm$ 98	22.00 $\pm$ 1.80	0.87 $\pm$ 0.06
10% ENR50	2804 $\pm$ 144	20.40 $\pm$ 3.50	0.83 $\pm$ 0.10

TABLE IV  
Impact Strength and Particle Diameter of the Blends Containing Different NR-Based Rubbers

Sample	Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )		Average particle diameter (μm)
	Un-notched	Notched	Un-notched	Notched	
PLA	19.55 ± 2.67	2.85 ± 0.66	19.24 ± 5.22	2.54 ± 0.55	–
10% NR	Unbroken	6.36 ± 0.36	30.16 ± 5.90	4.29 ± 0.54	2.50 ± 1.16
10% G5	Unbroken	5.46 ± 0.65	24.87 ± 5.93	3.67 ± 0.61	0.25 ± 0.17
10% G35	9.42 ± 2.99	2.25 ± 0.77	22.39 ± 5.83	3.49 ± 0.80	0.08 ± 0.02
10% ENR25	7.96 ± 1.75	3.14 ± 0.36	23.10 ± 6.67	2.55 ± 0.88	0.45 ± 0.03
10% ENR50	9.18 ± 3.00	2.26 ± 0.66	12.57 ± 1.36	1.17 ± 0.19	0.14 ± 0.09
5% NR + 5% G5	16.29 ± 3.33	3.78 ± 0.48	13.19 ± 3.05	2.72 ± 0.63	1.23 ± 0.82
5% NR + 5% G35	29.21 ± 4.08	5.41 ± 0.85	26.33 ± 3.41	4.10 ± 0.45	0.10 ± 0.06

property but it still higher than that of PLA. Practically, the number of mastication between 60 and 100 seemed to be most appropriate for improvement tensile properties by increasing tensile toughness of the PLA/NR blend. Moreover, rubber mastication gave better tensile properties of the blends than rubber modification.

High flexibility of the PLA/NR blends has been observed from three-point bending test. All samples did not break during testing even though the testing speed increased to 15 mm/min.

Rubber mastication significantly increased the impact strength of the blends (Fig. 4). All un-notched Izod specimens did not break, and the notched Izod specimens showed the enhanced impact strength, i.e., 50%, from 6.36 to 9.77 kJ/m<sup>2</sup>. The suitable number of mastication for Izod impact strength was 80–180. The Charpy impact strength increased with increasing the number of rubber mastication from 20 to 180. The optimal number of mastication was 80–180, similarly to the Izod test results. Beyond 180 passes, the Charpy impact resistance decreased.

As stated previously, viscosity and particle diameter are the key factors in the rubber toughened plastics. Certainly, chain scission of NR molecules occurs during mastication due to applied stress. Figure 5 shows molecular weight distribution of NR before and after mastication. Normally, molecular weight of NR is bimodal. It revealed that the higher molecular weight part was destroyed and the average

molecular weight moved toward to the lower part. Molecular weight and Mooney viscosity of NR decreased with increasing number of mastication

TABLE V  
Molecular Weight of the Different Rubbers Used

Rubber	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)
NR	1,485,000 ± 32,000	2,702,000 ± 42,000
G5	230,000 ± 8000	849,000 ± 30,000
G35	157,000 ± 12,000	618,000 ± 5000
ENR25	309,000 ± 4200	780,000 ± 12,000
ENR50	181,000 ± 15,600	558,000 ± 11,000

Average value ± standard deviation.

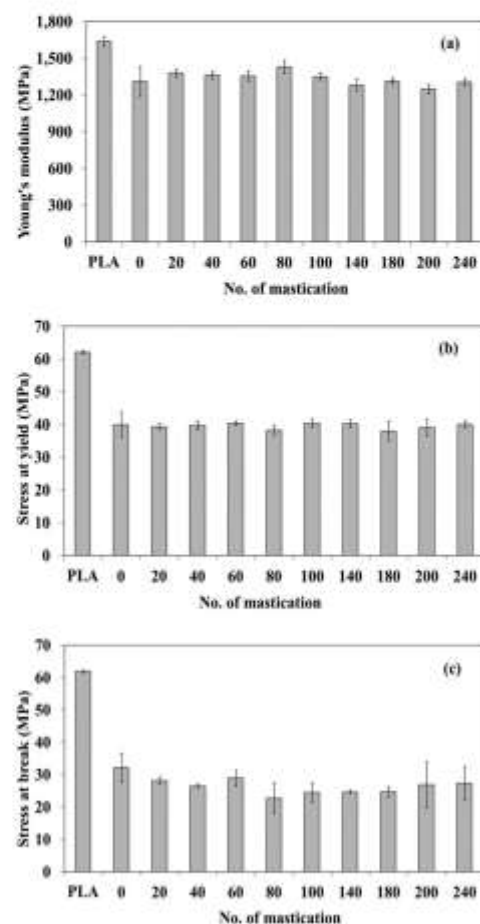


Figure 3 Effect of rubber mastication on the tensile properties of the PLA/NR blends: (a) Young's modulus, (b) yield stress, (c) stress at break, and (d) elongation at break.

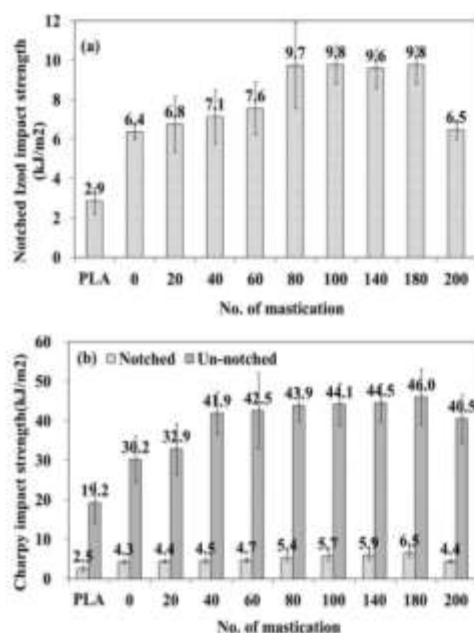


Figure 4 Effect of rubber mastication on the impact strength of the PLA/NR blends: (a) Izod testing and (b) Charpy testing.

(Table VI). These attributed to reduction in NR particle size in the blends (Table VI). It is noticeable that NR particles reduced from 2.50 to 0.62  $\mu\text{m}$  after mastication at 180 passes. Lower particle diameter, e.g., 0.56 and 0.47  $\mu\text{m}$ , was not favorable for impact resistance of the PLA/NR blend. The optimal NR diameter should be  $\sim 0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}$ .

#### Blend characterization

The objectives of these experiments were to investigate miscibility of the blends whether changes in the glass transition temperature ( $T_g$ ) occurring or not and observe the effect of rubber on thermal proper-

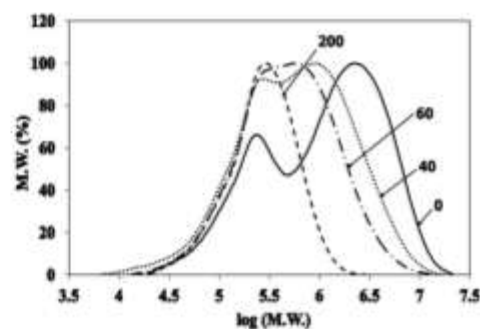


Figure 5 Effect of rubber mastication on the molecular weight of NR.

ties of PLA. Transition behavior of the blends was evaluated by DMTA and DSC. Figure 6 shows  $\tan \delta$  of PLA and the blends and transition temperatures are listed in Table VII. The NR-140 was NR masticated at 140 passes. All blends revealed two transition temperatures in the temperature range of 40–140°C. The lower temperature represents  $T_g$  of PLA. The higher transition temperature, assigned as  $T_{Hf}$ , did not appear in PLA [Fig. 6(c)]. Unfortunately, this study was unable to characterize the unvulcanized rubber under this condition.  $T_g$  of PLA changed insignificantly after blending with these rubbers. This result substantiated a characteristic of an immiscible blend in these blends. The lower surface tension in the blends containing ENR and NR-g-PMMA as confirmed by very small particle diameter seemed to not relate to  $T_g$ . At the present time, it is unable to explain the effect of the second transition temperature ( $T_{Hf}$ ) because its existence was not relevant to mechanical properties, particularly the impact strength.

DSC thermograms of PLA and the blends are demonstrated in Figure 7 and thermal properties are listed in Table VIII. Thermal history dominated degree of crystallinity and melting temperature of PLA. Crystallization of PLA significantly decreased

TABLE VI  
Characteristics of Masticated NR

No. of mastication	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	ML(1 + 4) at 100°C	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )
0	1,485,000 $\pm$ 32,000	2,702,000 $\pm$ 42,000	56.62	2.50 $\pm$ 1.16
20	1,200,000 $\pm$ 30,800	2,169,000 $\pm$ 31,000	50.57	1.88 $\pm$ 0.94
40	992,000 $\pm$ 24,000	1,668,000 $\pm$ 3,600	44.76	1.76 $\pm$ 0.63
60	225,000 $\pm$ 7,000	705,000 $\pm$ 6,500	41.82	1.48 $\pm$ 0.61
80	210,000 $\pm$ 14,000	538,000 $\pm$ 9,400	34.34	1.28 $\pm$ 0.54
100	202,000 $\pm$ 5,000	468,000 $\pm$ 1,000	26.35	0.95 $\pm$ 0.44
140	189,000 $\pm$ 1,500	389,300 $\pm$ 3,000	17.20	0.86 $\pm$ 0.74
180	176,000 $\pm$ 2,700	343,400 $\pm$ 4,400	11.82	0.62 $\pm$ 0.41
200	168,000 $\pm$ 1,400	319,400 $\pm$ 5,000	10.59	0.56 $\pm$ 0.49
240	158,000 $\pm$ 3,800	271,000 $\pm$ 4,500	6.88	0.47 $\pm$ 0.28



TABLE VIII  
Thermal Transition Temperature of PLA and the Blends Obtained from the First Heating Scan of DSC

Sample	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{cc}$	$\Delta H_m$	$X_{C1}$ (%)	$X_{C2}$ (%)
PLA pellet	58.9	–	151.3	–	39.6	42.6	42.6
PLA sheet	57.9	–	147.0	–	13.7	14.7	14.7
10% NR	60.7	106.3	144.3, 152.2	28.6	29.7	1.2	31.9
10% NR-140	58.0	108.8	145.2, 150.3	23.2	26.6	3.7	28.6
10% ENR25	59.4	106.5	144.3, 151.7	32.5	32.3	0.2	34.7
10% ENR50	60.4	113.0	144.2, 151.0	29.3	32.7	3.7	35.2
10% G5	56.0	104.0	143.8, 151.3	30.7	31.0	0.3	33.3
10% G35	58.7	100.8	143.0, 150.8	32.2	32.2	0	34.6

$$X_{C1} = [(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \times 100] / 93 \text{ and } X_{C2} = [\Delta H_m \times 100] / 93.$$

new crystallization in the sample during heating. For that reason, PLA in the blends became amorphous due to little degree of crystallinity ( $X_{C1} \leq 4\%$ ). The amorphous PLA showing cold crystallization and melting peak has been reported by Degirmenbasi et al.<sup>24</sup> as well. In the second heating scan, PLA pellet and PLA sheet became amorphous, no melting peak was observed in the pellet, whereas the sheet showed 2% of crystallinity. The blends exhibited  $T_{cc}$  at higher temperature, e.g., 124–128°C and one single melting peak. PLA in the blends was amorphous due to little degree of crystallinity (< 1%).

Another aspect on crystallization should be concerned, neglecting the original crystallization concept. The apparent crystallinity ( $X_{C2}$ ) was determined, regardless the duration of crystallization. In this point of view, all blends showed higher degree of crystallinity ( $X_{C2}$ ) as shown in Table VIII. This behavior was noticed in the second heating scan which did not show here. Without rubber, PLA did not show cold crystallization resulting in lower apparent crystallinity.

### CONCLUSIONS

Rubber mastication method was more effective than chemical modification method in order to raise the

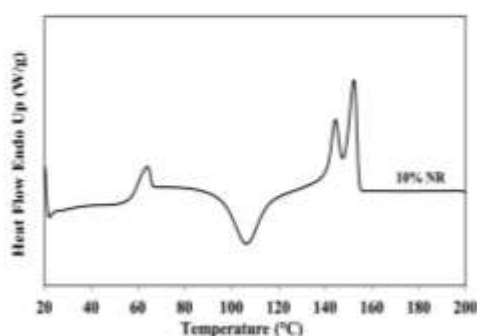


Figure 8 Typical DSC thermograms recorded from the first heating scan of the blend containing 10% NR.

toughness of PLA in this study. NR seemed to be the best toughening agent than ENR and NR-g-PMMA and the masticated NR was better than the virgin NR. This indicated that molecular weight and viscosity of rubber played a major role in the mechanical properties and morphology of the blends. The appropriate particle diameter was very important and perhaps more important than rubber polarity. The tiny particles of ENR and NR-g-PMMA in the blends designated higher miscibility to PLA than virgin NR. But these particles may be too small to promote toughening and they were also more structural rigidity than NR.

### REFERENCES

- Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. *Prog Polym Sci* 2010, 35, 338.
- Anderson, K. S.; Schreck, K. M.; Hillmyer, M. A. *Polym Rev* 2008, 48, 85.
- Grijpma, D. W.; Van Hoöslot, R. D. A.; Super, H.; Nijenhuis, A. J.; Pennings, A. J. *Polym Eng Sci* 1994, 34, 1674.
- Semba, T.; Sitagawa, K.; Ishiaku, U. S.; Hamada, H. *J Appl Polym Sci* 2006, 101, 1816.
- Simões, C. L.; Viana, J. C.; Cunha, A. M. *J Appl Polym Sci* 2009, 112, 345.
- Li, Y.; Shimizu, H. *Macromol Biosci* 2007, 7, 921.
- Hong, H.; Wei, J.; Yuan, Y.; Chen, F. P.; Wand, J.; Qu, X.; Liu, C. S. *J Appl Polym Sci* 2011, 121, 855.
- Harada, M.; Ohya, T.; Iida, K.; Hayashi, H.; Hirano, K.; Fukuda, H. *J Appl Polym Sci* 2007, 106, 1813.
- Li, Y.; Shimizu, H. *Eur Polym J* 2009, 45, 738.
- Anderson, K. S.; Lim, S. H.; Hillmyer, A. J. *J Appl Polym Sci* 2003, 89, 3757.
- Qi, R.; Luo, M.; Huang, M. *J Appl Polym Sci* 2011, 120, 2690.
- Juntack, P.; Ruksakulpiwat, C.; Chumsamrong, P.; Ruksakulpiwat, Y. *Proceeding of Clean Technology Conference, Anaheim, 2010*, p. 302.
- Eguiburu, J. L.; Irin, J. J.; Berridi, M. J. F.; Román, J. S. *Polymer* 1998, 39, 6891.
- Zhang, G.; Ahang, J.; Wang, S.; Shen, D. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2003, 41, 23.
- Li, S. H.; Woo, E. M. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2008, 46, 2355.
- Mishra, S. N.; Lenka, S.; Nayak, P. L. *Eur Polym J* 1991, 27, 1319.
- Oommen, Z.; Nair, M. R. G.; Thomas, S. *Polym Sci Eng* 1996, 36, 151.
- Thiraphattaraphun, L.; Kitkamjornwong, S.; Prassasarakich, P.; Damronglert, S. *J Appl Polym Sci* 2001, 81, 428.

19. Lee, D. Y.; Subramaniam, N.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, 40, 809.
20. Kochthongrasamee, T.; Prasansarakich, P.; Kiatkamjornwong, S. *J Appl Polym Sci* 2006, 101, 2587.
21. Kalkoravuraprane, E.; Sahakaro, K.; Kaesaman, A.; Nakason, C. *J Appl Polym Sci* 2009, 114, 367.
22. Ozturk, T.; Yilmaz, S. S.; Hazer, B.; Merceloglu, Y. Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 364.
23. Vayachuta, L.; Phinyocheep, P.; Derouet, D.; Pascual, S. *J Appl Polym Sci* 2011, 121, 508.
24. Degirmenbası, N.; Ozkan, S.; Kalyon, D. M.; Yu, X. *J Biomed Mater Res* 2009, 88A, 94.
25. Tai, C. M.; Li, R. K. Y.; Ng, C. N. *Polym Test* 2000, 19, 143.
26. Rogers, M. G.; Phuntree, A. *Polym Test* 1992, 11, 13.
27. Gedde, U. L. F. M. *Polymer Physics*; Chapman & Hall: London, 1995; p 193.
28. Ali, F.; Chang, Y. W.; Kang, S. C.; Yoon, J. Y. *Polym Bull* 2009, 62, 91.
29. Oyama, H. T. *Polymer* 2009, 50, 747.

## Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Blended with Natural Rubber

**Ruedee Jaratrotkamjorn** and Varaporn Tanrattanakul  
Bioplastic Research Unit, Department of Materials Science and Technology,  
Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112, Thailand  
Phone 0-7428-8362, Fax 0-7444-6725, E-Mail: [varaporn.t@psu.ac.th](mailto:varaporn.t@psu.ac.th)

### Abstract

The objective of this study is to investigate the effect of NR, NR grafted with poly(methyl methacrylate) (NR-g-PMMA) and epoxidized NR (ENR25 and ENR50) on mechanical properties of PLA. The PLA/rubber blends were prepared by using a twin screw extruder and compression molded to obtain a sheet. The blends consisted of 10% rubber. STR5CV60 NR was used directly and grafted with PMMA. NR-g-PMMA was synthesized by using 2 mole ratios between NR and MMA (95:5 and 60:40). Impact resistance, tensile properties and flexural properties were determined. Because the twin screw extruder is very small (23.4 cm length and 15.6 mm diameter), it was necessary to melt blending twice in order to obtain homogeneity. The residence time of each extrusion was 50 sec; therefore, twice extrusion should not generate thermal degradation of the blends. It is found that NR and NR-g-PMMA increased impact strength of the blend (Table 1). The graft copolymer with higher PMMA (NR-g-PMMA(40)) showed slightly lower impact strength than the one with lower PMMA content (NR-g-PMMA(5)). ENR25 improved only the un-notched specimens. ENR50 decreased impact strength of PLA. Because of the small size of the extruder, the first blending was undesirable due to the large NR particles were noticeable by eyes. The third extrusion (#3) caused a decrease in the impact strength (Table 2). Tensile properties and flexural properties of PLA decreased after blending with rubbers, except the elongation at break increased slightly when blending with NR. SEM micrographs showed NR and ENR25 particles having the average diameter  $\sim 2.50 \mu\text{m}$  and  $\sim 1 \mu\text{m}$ , respectively whereas no rubber particles were observed in the blends containing ENR50 and NR-g-PMMA (Fig. 1).

Table 1 Effect of rubber on impact strength of PLA

Sample Code	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched
PLA	2.54 ± 0.55	19.24 ± 5.22
10% NR	4.29 ± 0.54	30.16 ± 5.90
10% NR-g-PMMA(5)	3.67 ± 0.61	24.87 ± 5.93
10% NR-g-PMMA(40)	3.49 ± 0.80	22.39 ± 5.83
10% ENR25	2.55 ± 0.88	23.10 ± 6.67
10% ENR50	1.17 ± 0.19	12.01 ± 1.94

Table 2 Effect of number of extrusion on impact strength of the blends

Sample Code	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Notched	Un-notched
PLA	2.54 ± 0.55	19.24 ± 5.22
10%NR #2	4.29 ± 0.54	30.16 ± 5.90
10%NR #3	3.43 ± 0.25	29.29 ± 2.92
10% NR-g-PMMA #2	3.67 ± 0.61	24.87 ± 5.93
10% NR-g-PMMA #3	3.02 ± 0.73	25.40 ± 2.91

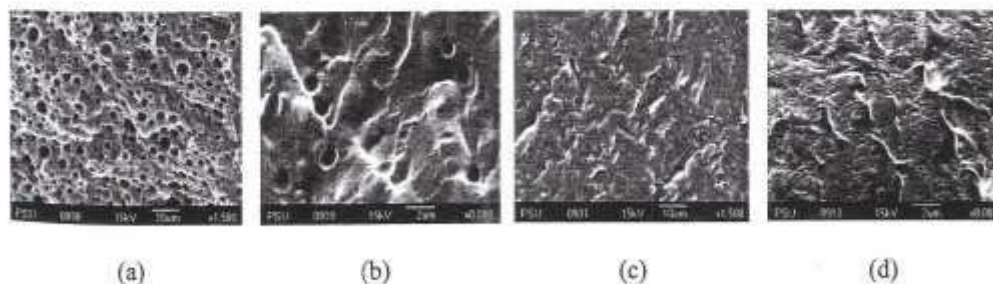


Figure 1 SEM micrographs of the blends : (a) 10%NR , (b) 10% ENR25, (c) 10% ENR50 and (d) 10%NR-g-PMMA(40)

**Keywords:** Poly(lactic acid), Natural rubber, Biodegradable polymer, Renewable resources, Polymer blends

## NATURAL RUBBER – TOUGHENED POLY(LACTIC ACID): EFFECT OF RUBBER MASTICATION

**R. Jaratrotkamjorn, V. Tanrattanakul**

Bioplastic Research Unit, Department of Materials Science and Technology,  
Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla, 90112, Thailand  
[varaporn.t@psu.ac.th](mailto:varaporn.t@psu.ac.th)

### Introduction

Poly(lactic acid) (PLA) is well known as one of biodegradable polyesters. PLA is a glassy polymer that has low elongation at break (<10%); therefore, many plasticizers have been added to improve this property. Many non-biodegradable and biodegradable polymers have been blended with PLA [1]. Another drawback of PLA is its relatively low toughness. Commercial toughening agents for PLA include Biomax<sup>®</sup>, Blendex<sup>®</sup>338, and Pellethane<sup>®</sup>2102-75A. Toughness or impact strength of PLA increased when blended via reactive blending with PCL, PHAs (Nodax<sup>®</sup>), PBAT, PBS, poly(paradoxanone) and poly(propylene carbonate) [1]. Anderson *et al.* have been reviewed toughening PLA [2]. Impact strength of PLA also increased by blending with ABS [3] and poly(ethylene-glycidyl methacrylate) [4]. Recently, natural rubber (NR) and the chemical modified NR such as ENR and NR-g-PMMA have been used as a toughening agent of PLA [5]. The objective of this work is to investigate the effect of physical modification of NR, by mastication, on impact strength of PLA.

### Experimental

PLA used was Ingeo<sup>®</sup> 2002D produced by Natureworks LLC. A rubber block, STR5 CV60 NR, was produced in Thailand. NR was masticated by using a two-roll mill before blending with PLA in a twin screw extruder at 160°C. The blends contained 90 wt% PLA and 10 wt% NR. Compression molding was carried out at 160 °C for 9 min to obtain a 2 mm-thick sheet. Impact testing was carried out according to ASTM D256 and 8 specimens were used for every testing. Tetrahydrofuran was used as a mobile phase for gel permeation chromatography technique.

### Results and Discussion

Rubber mastication was determined by the number of mastication in the two-roll mill which is the total rounds of rubber passing through the rollers. It is known that mastication of NR causes chain degradation due to the applied stress during passing the rollers. Rubber mastication is applied to NR processing in order to decrease NR viscosity at the appropriate level. Theoretically, viscosity of both polymers is one of the key factors for miscibility or compatibility of polymer blends. Previous work [5] has shown that NR is a good toughening agent for PLA and the virgin NR provides higher impact strength than ENR and NR-g-PMMA. The present work showed that rubber mastication is a useful technique to improve toughness of the PLA/NR blend. Impact strength of the blend increased with increasing number of mastication (Table 1). Obviously, there was significant difference between Charpy and Izod test modes. The Charpy impact strength was lower than the Izod one. This is not unexpected because it has been established earlier [6,7]. Due to the limitation of the equipment, the 4 J size of the hammer cannot break the un-notched Izod specimens. The Charpy results seemed to be more useful and showed the same trend in both notched and un-notched specimens. The maximum Charpy impact strength was derived at the mastication of 180 rounds whereas the notched Izod impact strength was highest at 100 rounds. The freeze fractured surface of the blends was observed by using a scanning electron microscope to determine NR particle size. It was found that the average diameter of NR particles in the blends decreased with increasing number of mastication (Table 1). The NR particle diameter before mastication was 2.50  $\mu\text{m}$  and the diameter became lower than 1  $\mu\text{m}$  after number of mastication  $\geq$  100. This was attributed from the reduction of molecular weight and viscosity (Table 2). Generally, NR shows very high molecular weight and viscosity. Shear and tensile stresses were generated in NR during mastication causing molecular chain scission and, then, lowering viscosity. In practice, the droplet break up process of the dispersed phase in the blends occurs more easily when its viscosity decreases. Therefore, the diameter of NR particles decreased with decreasing viscosity. The lower Charpy and Izod impact strength when the number of

m  $\geq 200$  may be due to the too low molecular weight of NR which was lacking  $\alpha$ -elastomeric properties.

### Conclusion

NR was a good toughening agent, particularly the masticated NR. Mastication decreased molecular weight and viscosity of NR, resulting to decrease rubber particle size in the blends. The present study displayed that rubber mastication was a useful technique to enhance toughness of the PLA/NR blends. The optimal number of mastication was 180 and 100 for the Charpy and Izod impact strength, respectively. It seems that the effective rubber particle diameter in the blends should be in a sub-micron scale.

Table 1 Impact resistance and average diameter of NR particles of the 90PLA/10NR blends

No. of Mastication	Charpy impact strength ( $\text{kJ/m}^2$ )		Izod impact strength ( $\text{kJ/m}^2$ )		Diameter ( $\mu\text{m}$ )
	Notched	Un-notched	Notched	Un-notched	
PLA 2002D	$2.54 \pm 0.55$	$19.24 \pm 5.22$	$2.85 \pm 0.66$	$19.55 \pm 2.67$	-
0	$4.29 \pm 0.54$	$30.16 \pm 5.90$	$6.36 \pm 0.36$	unbroken	$2.50 \pm 1.16$
20	$4.43 \pm 0.36$	$35.00 \pm 3.96$	$6.75 \pm 1.43$		$1.88 \pm 0.94$
40	$4.51 \pm 0.50$	$41.91 \pm 5.35$	$7.13 \pm 1.36$		$1.76 \pm 0.63$
60	$4.69 \pm 0.54$	$42.51 \pm 9.58$	$7.55 \pm 1.33$		$1.48 \pm 0.61$
80	$5.38 \pm 1.10$	$43.86 \pm 4.04$	$9.74 \pm 2.19$		$1.28 \pm 0.54$
100	$5.71 \pm 1.39$	$44.10 \pm 5.39$	$14.7 \pm 3.33$		$0.95 \pm 0.44$
140	$5.89 \pm 1.19$	$44.50 \pm 4.76$	$9.58 \pm 0.97$		$0.86 \pm 0.74$
180	$6.52 \pm 1.13$	$45.95 \pm 7.05$	$9.77 \pm 0.97$		$0.62 \pm 0.41$
200	$4.57 \pm 0.18$	$40.48 \pm 6.15$	$6.47 \pm 0.48$		$0.56 \pm 0.49$
240	$4.39 \pm 0.46$	$29.17 \pm 2.80$	$7.39 \pm 0.82$		$0.47 \pm 0.28$

Table 2 Molecular weight and Mooney Viscosity of the 90PLA/10NR blends

No of Mastication	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	Mooney Viscosity (ML(1+4) @ 100°C)
0	$1,485,000 \pm 32,000$	$2,702,000 \pm 42,000$	$1.82 \pm 0.03$	56.62
20	$1,200,000 \pm 30,800$	$2,169,000 \pm 31,000$	$1.81 \pm 0.02$	50.57
40	$992,000 \pm 24,000$	$1,668,000 \pm 3,600$	$1.68 \pm 0.02$	44.76
60	$225,000 \pm 7,000$	$705,000 \pm 6,500$	$3.13 \pm 0.12$	41.82
80	$210,000 \pm 14,000$	$538,000 \pm 9,400$	$2.56 \pm 0.12$	34.34
100	$202,000 \pm 5,000$	$468,000 \pm 1,000$	$2.32 \pm 0.06$	26.35
140	$189,000 \pm 1,500$	$389,300 \pm 3,000$	$2.06 \pm 0.00$	17.20
180	$176,000 \pm 2,700$	$343,400 \pm 4,400$	$1.95 \pm 0.04$	11.82
200	$168,000 \pm 1,400$	$319,400 \pm 5,000$	$1.90 \pm 0.02$	10.59
240	$158,000 \pm 3,800$	$271,000 \pm 4,500$	$1.72 \pm 0.01$	6.88

### References

1. R.M. Rasal; A.V. Janorkar; D.E. Hirt Prog. Polym. Sci. 2010, 35, 338.
2. K.S. Anderson; K.M. Schrech; M.A. Hillmyer Polym. Rev. 2008, 48, 85.
3. Y. Li; H. Shimizu Euro. Polym. J. 2009, 45, 738.
4. H.T. Oyama Polymer 2009, 50, 747.
5. R. Jaratrotkamjorn; V. Tanrattanakul, 1<sup>st</sup> Polymer Conference of Thailand, 2010, Bangkok, Thailand, Book of Abstracts, p. 85.
6. M.G. Rogers; A. Plumtree Polym. Test. 1992, 11, 13.
7. C.M. Tai; R.K.Y. Li; C.N. Ng Polym. Test. 2000, 19, 143.

