รายงานการวิจัย

เรื่อง

การเตรียมพลาสติกชีวภาพผสมของยางธรรมชาติและพอลิแล็กติกแอซิดแบบสเตริโอคอมเพล็กซ์

Preparation of Bioplastics by Blending natural rubber and stereocomplex poly(lactic acid)

ดรรชนีย์ พลหาญ

ยศฐา ศรีเทพ

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

(งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม ปีงบประมาณ 2559)

หัวข้อวิจัย การเตรียมพลาสติกชีวภาพผสมของยางธรรมชาติและพอลิแล็กติกแอซิดแบบสเตริโอคอมเพล็กซ์

ผู้ดำเนินการวิจัย นางสาวดรรชนีย์ พลหาญ

หน่วยงาน สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

ปี พ.ศ. 2559

บทคัดย่อ

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ได้รับความสนใจอย่างมาก แต่เนื่องจากคุณสมบัติที่ค่อนข้างเปราะ และมีความเสถียรทางความร้อนต่ำจึงทำให้ประยุกต์ใช้งานได้น้อย งานวิจัยนี้สามารถทำการปรับปรุงข้อด้อยทั้งสองด้านของพอลิแล็กติกแอซิดได้โดยการเตรียมสเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิแล็กติกแอซิดผสมกับยางธรรมชาติ โดยใช้พอลิแอลแล็กติกแอซิดกับพอลิดีแล็กติกแอซิดในอัตราส่วนที่เท่ากัน และยางธรรมชาติในปริมาณร้อยละ 5 ถึง 30 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีการหลอมผสม ผลจากเทคนิค FTIR และ XRD แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์สามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์แม้จะทำการหลอมผสมยางธรรมชาติเข้าด้วยก็ตาม โดยเมื่อปริมาณของยางธรรมชาติเพิ่มมากขึ้นผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์จะมีปริมาณลดลง ซึ่งคำนวณได้จากเทคนิค DSC และXRD และนอกจากนี้ผลจาก POM ยังแสดงให้เห็นว่าปริมาณของสเฟียรูไลท์ในตัวอย่างลดลงเมื่อปริมาณยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น เมื่อทำการวัดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของตัวอย่างสเตอริโอคอมเพล็กที่ผสมกับยางธรรมชาติ จะเห็นว่ามีค่าต่ำกว่าสเตอริโอคอมเพล็กซ์ที่ไม่ได้ผสมยางธรรมชาติ ซึ่งมีค่าต่ำลงเป็น 46°C เมื่อหลอมผสมยางในปริมาณร้อยละ 30 เนื่องจากยางที่กระจายตัวอยู่ในโครงสร้างของสเตอริโอคอมเพล็กซ์จะช่วยเพิ่มปริมาตร และเพิ่มการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลได้ ความเสถียรทางความร้อนสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่าสเตอริโอคอมเพล็กซ์ที่มียางผสมอยู่จะมีอุณหภูมิการสูญเสียน้ำหนักที่ร้อยละ 50 โดยน้ำหนักสูงกว่าตอนที่ไม่ได้ผสมยาง

Research Title Preparation of Bioplastics by Blending natural rubber and stereocomplex poly(lactic acid)

Researcher Dutchanee Pholharn

Organization Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Maha Sarakham University

Year 2016

ABSTRACT

Poly(lactide) (PLA) is an interesting biodegradable polymer but has limited application due to its brittleness and low thermal stability. We found that both drawbacks of PLA were solved by forming stereocomlexes augmented with natural rubber (NR). Equal amounts of poly($_L$-lactide) (PLLA) and poly($_D$-lactide) (PDLA) stereoisomers were to form a stereocomplex (St-PLA). Varying amounts of NR (5 to 30 %weight) were added simultaneously to equal amounts of the stereo isomers by melt blending. FTIR and XRD spectra demonstrated that, despite the added NR, the stereocomplex structures were still generated and complete. Stereocomplex crystallinity decreased with increasing NR content, verified by DSC and XRD, as well as polarizing optical micrographs which showed fewer spherulites at higher NR content. Measured glass transition temperatures (T_g) of St-PLA/NR blends were significantly lower than for neat St-PLA, exhibiting shifts to as low as46°C at 30%wt NR content, due to rubber dispersed in St-PLA segments expanding the free volume and enhancing chain mobility. Thermal stability of the blends, estimated by TGA, showed desired results, for example, at the 50% weight loss point, the temperature of all St-PLA/NR blends moved to higher temperatures than neat St-PLA.

กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมพลาสติกชีวภาพผสมของยางธรรมชาติและพอลิแล็กติกแอซิดแบบสเตริโอคอมเพล็กซ์ได้สำเร็จลงตามวัตถุประสงค์เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือ และการสนับสนุนในด้านต่างๆจากบุคคลหลายฝ่าย ผู้จัดทำจึงใคร่ขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมาหาสารคามที่ได้มอบทุนอุดหนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม และคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ และเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ในการทดลอง

ดรรชนีย์ พลหาญ

2559

RAJABHAT MAHA SARAKHAM UNIVERSITY

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 **บทนำ**	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3 ขอบเขตการวิจัย	1
1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย/(นิยามศัพท์เฉพาะ)	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 พอลิแล็คติกแอซิด	3
2.1.1 ชนิดพอลิแล็คติกแอซิด	4
2.1.2 คุณสมบัติของ PLA	4
2.1.3 Stereocomplex PLA	6
2.2 ยางธรรมชาติ	6
2.2.1 สมบัติยางธรรมชาติ	6
2.3 เอกสารที่เกี่ยวข้อง	7
2.4 กรอบแนวคิดในการวิจัย	9
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	10
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ในการทดลอง	10
3.2 วิธีการเตรียมตัวอย่างผสมระหว่าง stereocomplex PLA และ NR	10
3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะ	10
3.3.1 Gel permeation chromatography	10
3.3.2 Fourier transforms infrared spectroscopy	11
3.3.3 Differential scanning calorimetry	11
3.3.4 X-ray diffraction analysis	11

เรื่อง หน้า

3.3.5 Thermogravimetric analysis 12
3.3.6 Polarized optical microscopy 12

บทที่ 4 ผล และอภิปรายผลการวิจัย 13
4.1 น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA และ PDLA 13
4.2 โครงสร้างทางเคมีของ St-PLA และ St-PLA/NR 13
4.3 คุณสมบัติทางความร้อนและปริมาณผลึก 15
4.4 โครงสร้างผลึกและปริมาณผลึก 18
4.5 ความเสถียรทางความร้อน 19
4.6 ลักษณะสัณฐานของผลึก 20

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย 22

บรรณานุกรม 23

ประวัติผู้วิจัย 26

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

3.1 องค์ประกอบของตัวอย่างในการทดลอง.. 10
4.1 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของ PLLA และ PDLA... 13
4.2 ปริมาณทางความร้อนต่างๆที่วิเคราะห์จาก DSC และร้อยละปริมาณผลึก 18

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 วัฏจักรการสังเคราะห์และการสลายตัวของ PLA	3
2.2 โครงสร้างทางเคมีของ L-lactic acid และ D-lactic acid	4
2.3 โครงสร้างทางเคมีของ PLLA และ PDLA	4
2.4 กราฟแสดงค่ามอดูลัสและค่าการยืดตัวของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ	5
2.5 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ	6
2.6 กราฟ DSC ของ $PLLA_{50}/PDLA_{50}$หลอมผสมที่อุณหภูมิของการผสมต่างๆ	8
2.7 Morphology of NR droplets in PLA/NR blends for processing temperature of 160°C	8
2.8 ลักษณะของสารหลังจากการผสมโดยใช้ Internal mixer $PLLA_{50}/PDLA_{50}$	9
2.9 Heat flow curves of the melt blend 50/50 w/w of PLLA and PDLA at 170 °C	9
4.1 FTIR สเปคตรัมของ PLLA St-PLA และ St-PLA+10%NR	14
4.2 FTIR สเปคตรัมของ NR St-PLA และ St-PLA+10%NR	15
4.3 กราฟ DSC ของ St-PLA และ St-PLA/NR ในการให้ความร้อนรอบแรก	16
4.4 กราฟ DSC ของ St-PLA และ St-PLA/NR หลังจากได้รับความร้อนรอบแรกและเกิดการตกผลึกในขณะเย็นตัว	17
4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ NR PLLA St-PLA และ St-PLA/NR	19
4.6 TGA thermograms ของ NR St-PLA และ St-PLA/NR	20
4.7 Polarizing optical micrographs ของ (a) St-PLA (b) St-PLA+5%NR (c) St-PLA+10%NR (d) St-PLA+20%NR และ (e) St-PLA+30%NR	21

บทที่ 1
บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบัน poly(L-lactic acid) (PLLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้จากการสังเคราะห์ (synthetic bioplastics) ที่มีปริมาณการผลิตและการใช้งานจำนวนมาก เนื่องจากสามารถขยายกำลังการผลิตและวัตถุดิบมีราคาถูก แม้ว่า PLLA มีประสิทธิภาพทางกลที่ดี และมีความใสแต่ PLLA ยังมีค่าการต้านทานความร้อนที่ต่ำอัตราการเกิดผลึกที่ช้า การต้านการซึมผ่านของก๊าซที่จำกัด และเปราะ [1] เมื่อมีการค้นพบ stereocomplex poly(lactic acid) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ poly(D-lactic acid) (PDLA) สามารถทำให้จุดหลอมเหลวของ PLLA สูงขึ้นจากประมาณ 170 $^{\circ}$C เป็นที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 $^{\circ}$C [2,3] จึงคาดว่าจะสามารถใช้วัสดุชนิดนี้เป็น high performance PLA ที่มีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีขึ้น

วิธีการที่มักจะถูกใช้ในการทำ stereocomplex คือ ผสมด้วยการใช้สารละลาย (solution blending) และการผสมแบบหลอม (melt blending) อย่างไรก็ตามการผสมด้วยการใช้สารละลายทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการระเหยของสารละลาย ส่วนการผสมแบบหลอม จะต้องใช้อุณหภูมิของการผลิตที่สูง (220-250 $^{\circ}$C) ซึ่งทำให้เกิดการสลายตัว และทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ poly(lactic acid)(PLA) ลดลงได้ ซึ่งอาจส่งผลเสียต่อการเกิด stereocomplex PLA และสมบัติเชิงกล [4]

การผสม (blending) ระหว่างยางธรรมชาติกับพลาสติกชีวภาพนั้นมีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการลดความเปราะของพลาสติกชีวภาพโดยอาศัยสมบัติยืดหยุ่นที่ดีของยางธรรมชาติ โดยเฉพาะ PLA ซึ่งเป็นพลาสติกชีวภาพที่มีความเปราะมากเนื่องจากมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ประมาณ +60 $^{\circ}$C อย่างไรก็ตามผลการวิจัยการผสมยางธรรมชาติกับ stereocomplex PLA เพื่อให้ได้ยางเทอร์มอพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ (biodegradable thermoplastic rubber, BTPR) ยังมีข้อมูลที่จำกัด ผู้วิจัยมาจึงคาดว่าจะทำให้เข้าใจประสิทธิภาพการผสมของยางธรรมชาติกับstereocomplex PLA ได้ดีมากขึ้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิต biodegradable thermoplastic rubber ที่สามารถควบคุมสมบัติต่างๆ ได้แก่ สมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกล สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพที่มีความยืดหยุ่นต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพิ่มคุณสมบัติความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง stereocomplex PLA กับยางธรรมชาติที่มีอัตราส่วนผสมต่างๆด้วยเทคนิคการผสมแบบหลอม

ขอบเขตการวิจัย

- เตรียม Stereocomplex PLA โดยการผสม PLLA และ PDLA ด้วยเทคนิคการผสมแบบหลอม
- เตรียมและศึกษาสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ผสมของ natural rubber/stereocomplex PLA blends

ที่มีอัตราส่วนผสมต่างๆ

คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย/(นิยามศัพท์เฉพาะ)

- Stereocomplex PLA หมายถึง การผสมกันระหว่างสเตอริโอไอโซเมอร์ของ PLA สองชนิด ได้แก่ PLLA และ PDLA อาจทำได้ด้วยการหลอมผสม หรือการผสมด้วยตัวทำละลาย

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

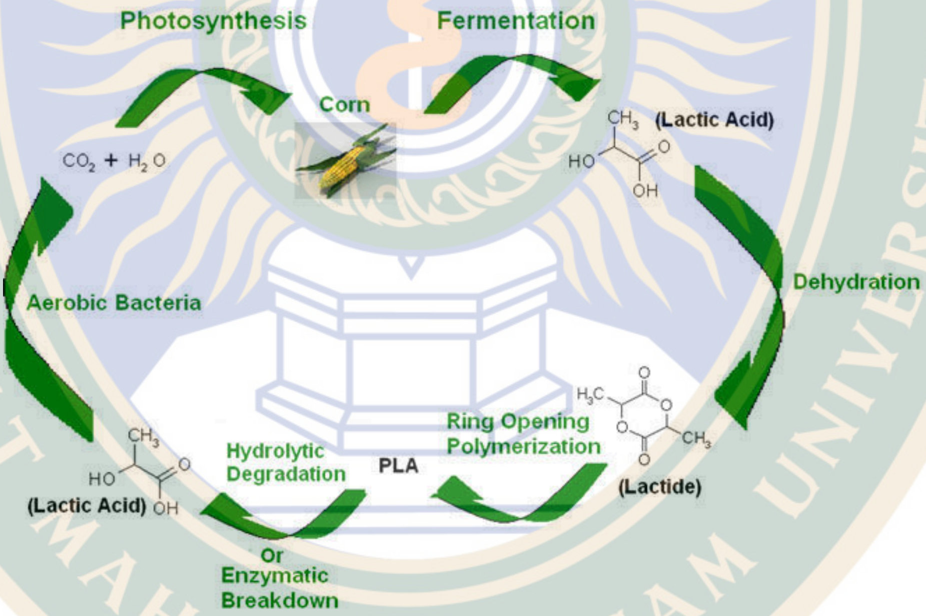
ได้วัสดุ biodegradable thermoplastic rubber ที่มีคุณสมบัติทนความร้อน และยืดหยุ่นสูงขึ้น

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 **พอลิแล็คติกแอซิด** (poly(lactic acid))

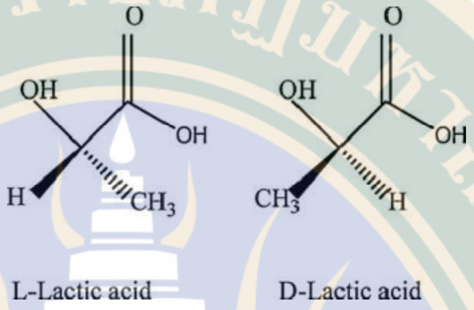
พอลีแลคติคแอซิด (Poly(lactic Acid)) หรือ PLA วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต polylactic acid (PLA) คือแป้งที่มาจากทรัพยากรธรรมชาติที่เกิดขึ้นใหม่ได้ (renewable resource) ซึ่งได้แก่พืชที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง โดยมีกระบวนการผลิตเริ่มต้นจากการบดหรือโม่พืชนั้นให้ละเอียดเป็นแป้ง จากนั้นทำการย่อยแป้งให้ได้เป็นน้ำตาล และนำไปหมัก (fermentation) ด้วยจุลินทรีย์เกิดเป็น lactic acid ซึ่งมีกรรมวิธีคล้ายกับการหมักเบียร์ จากนั้นนำ lactic acid ที่ได้มาผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสารใหม่ที่มีโครงสร้างทางเคมีเป็นวงแหวนเรียกว่า lactide หลังจากนั้นนำมากลั่นในระบบสุญญากาศเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างได้เป็นโพลิเมอร์ของ lactide ที่เป็นสายยาวขึ้นเรียกว่า PLA แสดงที่มาของ PLA ได้ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งการกำหนดความยาวของสายโพลิเมอร์ให้ได้ตามที่ต้องการจะเป็นสิ่งที่ทำให้คุณสมบัติของ PLA เปลี่ยนไปตามลักษณะการใช้งาน ทั้งนี้ PLA สามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกได้เช่นเดียวกับเม็ดพลาสติกจากปิโตรเลียม อีกทั้ง PLA ยังมีคุณสมบัติพิเศษคือมีความใส ไม่ย่อยสลายในสภาพแวดล้อมทั่วไป แต่สามารถย่อยสลายได้เองเมื่อนำไปฝังกลบในดิน



รูปที่ 2.1 วัฏจักรการสังเคราะห์และการสลายตัวของ PLA [1]

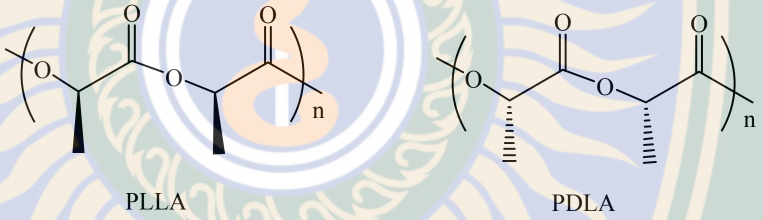
2.1.1 ชนิดพอลิแล็คติกแอซิด [2]

กรดแล็คติก (lactic acid) มีไอโซเมอร์เชิงแสง 2 ไอโซเมอร์ ได้แก่ กรดแล็คติกแอล (L-lactic acid) และกรดแล็คติกดี (D-lactic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของ L-lactic acid และ D-lactic acid [2]

เมื่อกรดแล็คติกแอล และกรดแล็คติกดี เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแล็คติกแอซิด 2 ชนิดตามชนิดของสารตั้งต้นได้แก่ พอลิแอล-แล็คติกแอซิด (poly(L-lactic acid); PLLA) และพอลิดี-แล็คติกแอซิด (poly(D-lactic acid); PDLA) ซึ่งโครงสร้างทางเคมีแสดงในรูปที่ 2.3



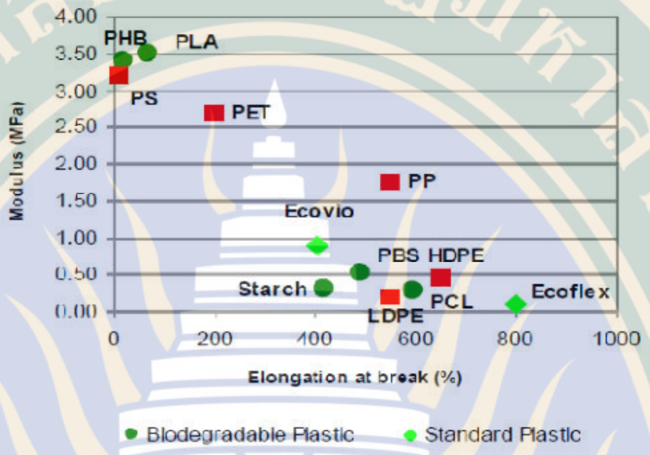
รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของ PLLA และ PDLA [2]

2.1.2 คุณสมบัติของ PLA

แม้ว่า PLA จะมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการเช่น มีฐานวัตถุดิบที่มาจากผลิตผลทางการเกษตรที่มีอย่างมากมายในประเทศไทย เช่น อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง เป็นต้น มีความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) มีความสามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ (biocompatibility) และมีอุณหภูมิหลอมอยู่ในระดับสูงพอสมควร แต่ขณะเดียวกัน PLA ก็ยังคงมีสมบัติบางประการที่เป็นข้อเสียหรือข้อจากัดซึ่งต้องมีการปรับปรุงก่อนนาไปใช้งานดังนี้ [3]

1. PLA มีลักษณะแข็งและค่อนข้างเปราะโดยเมื่อพิจารณาในด้านของค่ามอดูลัสพบว่าอยู่ในระดับที่ใกล้เคียงกับพอลิสไตรีน (รูปที่ 2.4) ในขณะที่การยืดตัวจะสูงกว่าพอลิสไตรีนเล็กน้อย

(แต่จะยังคงต่ำกว่าพอลิเอธิลีนเทเรฟธาเลต, PET) ซึ่งลักษณะดังกล่าวข้างต้นทาให้มีข้อจำกัดในการนำ PLA ไปใช้ในงานบางด้านเช่นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการการยืดตัวดังนั้นในการใช้งานจึงนิยมเติมสารพลาสติไซเซอร์ลงไปในสูตร PLA คอมปาวด์และหรือผสม PLA กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความเหนียวและการยืดตัวที่ดีกว่าเช่นพอลิคาโปรแลคโทนและ ECOFLEX



รูปที่ 2.4 กราฟแสดงค่ามอดูลัสและค่าการยืดตัวของ PLA เทียบกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ [3]

2. PLA ไม่ทนความร้อนโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าหากไม่ทาการอบไล่ความชื้นก่อนนาไปขึ้นรูปอาจจะเกิดการเสื่อมสภาพในระหว่างกระบวนการผลิตขึ้นรูป ผ่านกลไกแบบไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และกลไกแบบตัดสายโซ่ (chain scission) ดังนั้นในการใช้งานจึงควรทำการอบเม็ด PLA ให้แห้งปราศจากความชื้นเสียก่อนซึ่งโดยทั่วไปแล้วปริมาณความชื้น (water content) ที่อยู่ใน PLA ควรจะมีระดับน้อยกว่า 500 ppm เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนดังกล่าวข้างต้นสำหรับเวลาที่ใช้ในการอบเม็ด PLA โดยใช้ลมร้อนที่มีค่า DEW POINT -40 องศาเซลเซียสและอัตราการไหล 0.016 m3/ (min kg) จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ตัวอย่างเช่นที่อุณหภูมิ 45°C จะใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมงแต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 90°C จะใช้เวลาสั้นลงเหลือประมาณ 2 ชั่วโมง
3. ความแข็งแรงของ PLA ขณะอยู่ในรูปของพอลิเมอร์หลอม (melt strength) จะมีค่าต่ำทาให้มีปัญหาในการนาไปผลิตขึ้นรูปโดยกระบวนการบางอย่างเช่นกระบวนการอัดรีดและเป่าขึ้นรูปเป็นฟิล์ม (extrusion blown film process) เนื่องจากฟิล์มที่เป่าขึ้นต่อจากพอลิเมอร์ที่ไหลออกจากรูทางออกจะไม่เสถียรดังนั้นในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ฟิล์ม PLA จากกระบวนการดังกล่าวจึงต้องทาการปรับปรุงสมบัติดังกล่าว

จากข้อจากัดของ PLA ดังกล่าวข้างต้นจึงทำให้มีการพัฒนาผลิตภัณฑ์จาก PLA โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น หรือดัดแปลงโครงสร้างของ PLA เพื่อปรับปรุงสมบัติที่เป็นข้อด้อยให้ดียิ่งขึ้น

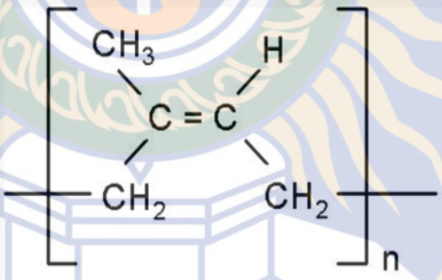
2.1.3 Stereocomplex PLA

เมื่อมีการค้นพบ stereocomplex PLA ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ PDLA สามารถทำให้จุดหลอมเหลวของ PLLA สูงขึ้นจากประมาณ 170 $^{\circ}C$ เป็นที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 $^{\circ}C$ [4,5] จึงคาดว่าจะสามารถใช้วัสดุชนิดนี้เป็น high performance PLA ที่มีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีขึ้น

วิธีการที่มักจะถูกใช้ในการทำ stereocomplex คือ ผสมด้วยการใช้สารละลาย (solution blending) และการผสมแบบหลอม (melt blending) อย่างไรก็ตามการผสมด้วยการใช้สารละลายทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการระเหยของสารละลาย ส่วนการผสมแบบหลอม จะต้องใช้อุณหภูมิของการผลิตที่สูง (220-250 $^{\circ}C$) ซึ่งทำให้เกิดการสลายตัว และทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA ลดลงได้ ซึ่งอาจส่งผลเสียต่อการเกิด stereocomplex PLA และสมบัติเชิงกล [6]

2.2 ยางธรรมชาติ (natural rubber) [7]

โครงสร้างทางเคมียางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี cis-1,4-polyioprene กล่าวคือมี isoprene (C_5H_8)โดยที่ n มีค่าตั้งแต่ง15-20,000 เนื่องจากประกอบยางธรรมเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้วดังนั้นยางจึงละลายได้ดีทำดีทำลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้นโดยทั่วไปยางธรรมชาติโครสร้างการจัดการจัดเรียกตัวโมเลกุลแบบอสัณฐาน แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียกตัวค่อนข้างเป็นระเบียบทีอุณหภูมิต่ำ ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดีนั้นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง คนทนทานต่อการฉีกขาด และความทานต่อความต่อการขัดสีสูง



รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ [7]

2.2.1 สมบัติยางธรรมชาติ

คุณสมบัติของยางธรรมชาติ 7 มีดังนี้

1) ยางธรรมชาติมีสมบัติดีเยี่ยมในด้านการทนต่อแรงดึง แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรงและมีความยืดหยุ่นสูงมากจึงเหมาะที่ใช้ในการผลิตภัณฑ์บางชนิดเช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย ยางรัดของ เป็นต้น

RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

2) ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดีมีความยืดหยุ่นสูงในขณะที่มีความร้อนภายใน ที่เกิดขณะใช้งานต่ำ และมีสมบัติการเหนียวติดกันที่ดีจึงเหมาะสำหรับการผลิตยางรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบินหรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์

3) ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูงจึงเหมาะสำหรับการผลิตกระเป๋าน้ำร้อนเพราะในการแกะชิ้นงานออกจากเบ้าในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องดึงชิ้นงานออกจากเบ้าพิมพ์ในขณะที่ร้อนยางที่ใช้จึงต้องมีความต้านทานต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง

4) ความยืดหยุ่นยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับมันหมดไป ยางก็จะกลับสู่รูปร่างและขนาดเดิม หรือใกล้เคียง อย่างรวดเร็ว

5) สมบัติทางกายภาพ มีค่าความถ่วงจำเพาะของยางธรรมชาติที่ 29 องศาเซลเซียสเท่ากับ 0.934 และมีค่าเพิ่มขึ้นถ้ายางถูกแช่แข็ง หรือถูกยืด ค่าความร้อนจำเพาะ 20 องศาเซลเซียสเท่ากับ 0.502 มีความต้านทานไฟฟ้า 1015 โอห์มเซนติเมตร ซึ่งใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี

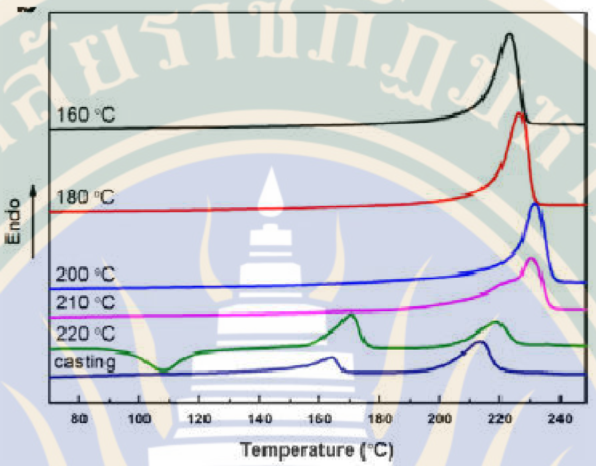
6) ความสามารถในการแปรรูป ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงทำให้แปรรูปได้ยากจึงต้องทำการบดก่อนแปรรูปทุกครั้ง การบดยางทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดต่ำ ทำให้ยางนิ่มลงแต่อาจทำให้เกิดปัญหาต่างๆ เช่นในกรณีการอัดเบ้าจะเกิดอากาศขัง ในยางได้ง่าย นอกจากนี้ยางธรรมชาติความเหนียวติดที่ดี ไหลได้ง่าย และมีความต้านทานสูงต่อการฉีกขาดที่อุณหภูมิสูงได้ดี จึงไม่มีปัญหาในการผลิตภัณฑ์ยางโดยการอัดเบ้า

7) พฤติกรรมในตัวทำละลาย ยางธรรมชาติสามารถเกิดการบวมพองและละลายระดับการเชื่อมโยงดังนั้นการเชื่อมโยงทางเคมีจะช่วยปรับปรุงความทนทานต่อการบวมพองในตัวทำละลายยางธรรมชาติได้แม้ว่ายางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีเหมาะสำหรับการผลิต ผลิตภัณฑ์ยางต่างๆมากมายแต่ยางธรรมชาติก็มีข้อเสียหลักคือ การเสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อน เนื่องจากโมเลกุลธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน โดยมีแสงแดดและความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในระหว่างการผลิต ผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิดเพื่อยืดอายุการใช้งาน นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีประสิทธิภาพการทนต่อสารละลายไม่มีขั้ว น้ำมัน และสารเคมีต่ำ จึงไม่สามารถใช้ในการผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับสิ่งต่าง

2.3 เอกสารที่เกี่ยวข้อง

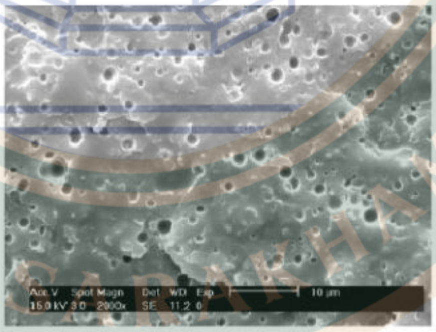
Stereocomplex PLA เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการผสมระหว่าง PLLA และ PDLA ในอัตราส่วนที่เหมาะสม [8] ซึ่ง stereocomplex PLA มีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าทั้ง PLLA และ PDLA ที่คาดว่าจะพัฒนาเป็น high performance bioplastics หรือ engineering bioplastics ในอนาคต อย่างไรก็ตาม ยังมีรายงานการวิจัยในปริมาณน้อยที่มีการศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของสารเติมแต่งต่างๆ ใน stereocomplex PLA ที่จะช่วยให้มีคุณสมบัติใช้งานเฉพาะด้านหรือเหมาะสมกับการขึ้นรูปเฉพาะอย่างมากขึ้น

สำหรับการหลอมผสมที่อุณหภูมิต่างๆ กราฟ DSC ของ $PLLA_{50}/PDLA_{50}$หลอมผสมที่อุณหภูมิของการผสมต่างๆ (รูปที่ 2.6) จะเห็นได้ว่า ที่ช่วงอุณหภูมิของการหลอมผสม 160-200 °C จะมีจุดหลอมเหลวเพียงแค่จุดเดียว (1 Peak) ดังสังเกตได้ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 223-232 °C



รูปที่ 2.6 กราฟ DSC ของ $PLLA_{50}/PDLA_{50}$หลอมผสมที่อุณหภูมิของการผสมต่างๆ [6]

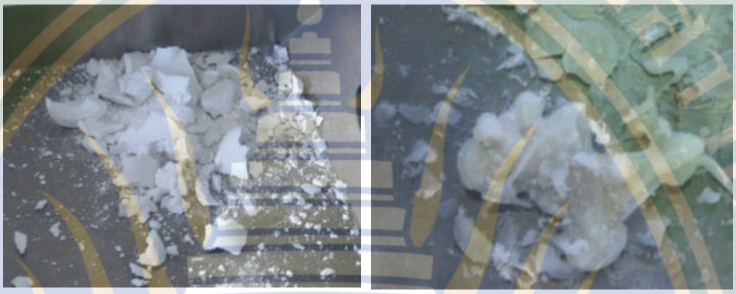
จากรายงานการวิจัยการผสมยางธรรมชาติกับ PLA พบว่ามีการใช้ PLLAเกรด 2002D (Naturework) [9-11] เท่านั้น ซึ่งพบว่ามีการกระจายตัวของเฟสยางใน PLLA matrix ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งขนาดหยดของยางนี้จะใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการผสมเพิ่มขึ้นจาก 160 °C เป็น 180 °C [6] โดยการผสม 10% NR (natural rubber)จะทำให้พอลิเมอร์ผสมมี elongation at break ประมาณ 200% (pure PLAมี elongation at break ประมาณ 5%) นอกจากนี้ขนาดหยดของเฟสยางจะเล็กลงเมื่อใช้ NR-g-PMMA (natural rubber grafted with poly(methyl methacrylate) หรือ epoxidized natural rubber (ยาง ENR) แทน ยางธรรมชาติ [10] โดยยางธรรมชาติที่ผ่านการ mastication 100 ครั้ง (M_n = 202,000 g/mol) จะทำให้มีค่า elongation at break ประมาณ 20% ดังนั้นจะเห็นว่าการแยกเฟสกันที่เกิดขึ้นเนื่องจากความมีขั้วและความเป็นผลึกที่ต่างกันเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติเชิงกล



รูปที่ 2.7 Morphology of NR droplets in PLA/NR blends for processing temperature of 160°C [9]

2.4 กรอบแนวคิดในการวิจัย

ซึ่งจากผลการวิจัยเบื้องต้นของคณะผู้วิจัยโดยการผสม PDLA/PLLA (1 แขน)ในอัตราส่วน 1:1 ใน Internal mixer เป็นที่น่าสนใจว่าการผสมที่อุณหภูมิ 170 °C สารที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงขนาดในไมโครเมตร แต่ลักษณะเป็นผงเช่นนี้จะไม่เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการผสมอยู่ที่ 230 °C ดังแสดงในรูปที่ 2.8 แต่ที่อุณหภูมิ 170 °C นี้ PLLA หรือ PDLA บริสุทธิ์ ที่อยู่ภายใน Internal mixer จะเกิดการหลอมเหลวได้ นั่นคือจะไม่แสดงลักษณะเป็นผง

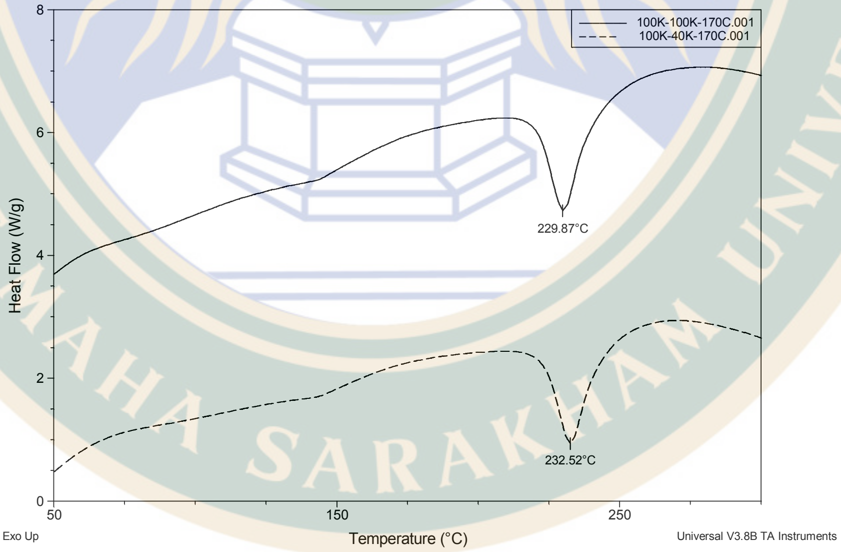


(a) (b)

รูปที่ 2.8 ลักษณะของสารหลังจากการผสมโดยใช้ Internal mixer $PLLA_{50}/PDLA_{50}$

(a) ผสมที่อุณหภูมิ 170 °C (b) 230 °C

นอกจากนี้การวิจัยเบื้องต้นพบว่าสารที่ได้จากการผสมในรูปที่ 1(a) และ 1(b) มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 230 °C และ 232 °C ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งการวิจัยนี้จะได้ศึกษาสมบัติต่างๆ และผลกระทบของการผสมยางธรรมชาติกับ stereocomplex PLA ต่อไปโดยคาดว่าจะทำให้ stereocomplex PLA ที่เตรียมได้มีความเสถียรทางความร้อนและมีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 2.9 Heat flow curves of the melt blend 50/50 w/w of PLLA and PDLA at 170 °C

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ในการทดลอง

PLLA และ PDLA ที่ได้จากการสังเคราะห์จากห้องปฏิบัติการห้องปฏิบัติการวิจัยของกลุ่มวิจัย Biodegradable Polymers Research Unit ที่อาคารวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทาลัยมหาสารคาม และยางธรรมชาติ (Natraral rubber; NR) เกรด RSS3 จากชุมนุมสหกรณ์ยางพารา จังหวัดตรัง

3.2 วิธีการเตรียมตัวอย่างผสมระหว่าง stereocomplex PLA และ NR (stereocomplex PLA/NR)

อบ PLLA และ PDLA ที่อุณหภูมิ 80°C ด้วยตู้อบสุญญากาศก่อนนำมาใช้ทำการทดลองเพื่อไล่ความชื้น ทำการเตรียม sreocomplex PLA (St-PLA) โดยการหลอมผสม PLLA และ PDLA ในอัตราส่วน 1:1 และมี NR เป็นองค์ประกอบในวัสดุผสม ในปริมาณ 5% 10% 20% หรือ 30% โดยน้ำหนัก ในเครื่องผสมภายใน (HAAKE Poly lab OS system) ความเร็วของสกรู 100 rmp ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 4 นาที ซึ่งองค์ประกอบตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียมแสดงดังตารางที่ 3.1 หลังจากเตรียมตัวอย่าง นำไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆดังหัวข้อที่ 3.3

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของตัวอย่างในการทดลอง

ตัวอย่าง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	PLLA	PDLA	NR
St-PLA	50	50	-
St-PLA+5%NR	47.5	47.5	5
St-PLA+10%NR	45	45	10
St-PLA+20%NR	40	40	20
St-PLA+30%NR	35	35	30

3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะ

3.3.1 Gel permeation chromatography (GPC)

วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุล และค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index; PDI) ของ PLLA และ PDLA ด้วยเทคนิค GPC โดยนำสารตัวอย่างประมาณ 7mg ละลายในเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) และแช่ในอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนตัวอย่างละลาย และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GPC ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น RID-10A HPLC System โดยมีพอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน ด้วยอัตราการไหลของสารตัวอย่างเท่ากับ 1.0 ml/min

3.3.2 Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR)

วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของตัวอย่าง St-PLA และ St-PLA/NR ด้วยเทคนิค FTIR ด้วยเครื่องยี่ Bruker รุ่น Tensor27 FTIR spectrometer ที่ความยาวคลื่น 500-4,000 cm^{-1} และใช้โหมด Attenuated Total Reflection (ATR)

3.3.3 Differential scanning calorimetry (DSC)

วิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างด้วยเทคนิค DSC ด้วยเครื่องยี่ห้อ Perkin-Elmer รุ่น model DSC 4000 โดยใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 5mg ให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจากอุณหภูมิ from -10 ถึง 250°C อัตราเร็ว 10°C/min จุดหลอมเหลว (melting temperature; T_m) วิเคราะห์ได้จากการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างในครั้งแรก เมื่ออุณหภูมิถึง 250°C ค้างไว้เป็นเวลา 3นาที หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึง -10°C ด้วยอัตราเร็ว 10°C/min เพื่อวิเคราะห์อุณหภูมิในการตกผลึกของตัวอย่าง (crystallization temperature; T_c) ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature; T_g) หาได้จากการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างในรอบที่สอง และคำนวณหาร้อยละปริมาณผลึก (percentage of crystallinity; χ_{st}(%)) ในตัวอย่างด้วยสมการที่ (1) [12]

$$\chi_{st}(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^{\circ} \times (1 - \emptyset NR)} \times 100 \qquad (1)$$

เมื่อ ΔH_m คือเอนทาลปีของการหลอมเหลว ΔH_m° คือเอนทาลปีของการหลอมเหลวของผลึกบริสุทธิ์ของ stereocomplex PLA มีค่า 142 J/g [13] ΔH_{cc} คือเอนทาลปีการเกิดผลึกของ stereocomplex PLA และ $\emptyset NR$ คือ เศษส่วนโมลของยางธรรมชาติที่อยู่ใน St-PLA/NR

3.3.4 X-ray diffraction analysis (XRD)

หลังจากผสมตัวอย่างในเครื่องผสมภายในแล้วนำมาวิเคราะห์ลักษณะผลึก และปริมาณผลึกของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD เครื่องยี่ห้อ Karlsruhe รุ่น Bruker/D8 Advance Bruker Bio Spin AG โดยช่วงของมุม 2θ ตั้งแต่ 2° ถึง 40° ทำการสแกนในอัตราเร็ว 2°/min และใช้โปรแกรม Powderx ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ใต้พีคในส่วนที่เป็นผลึก และปริมาณของส่วนที่เป็นอสัณฐาน ร้อยละปริมาณผลึกของ PLLA และPDLA (χ_{hc} (%)) คำนวณได้จากสมการที่ (2) และร้อยละปริมาณผลึกของ St-PLA (χ_{st} (%)) คำนวณได้จากสมการที่ (3) [14]

$$\chi_{hc}(\%) = \frac{I_{hc}}{I_{hc} + I_{st} + I_{amor}} \times 100 \qquad (2)$$

$$\chi_{st}(\%) = \frac{I_{st}}{I_{hc} + I_{st} + I_{amor}} \times 100 \qquad (3)$$

เมื่อ I_{hc} คือค่าความเข้มแสงทั้งหมดที่กระเจิงจากผลึกของ PLLA และ PDLA ซึ่งจะแสดงตำแหน่งของพีคการกระเจิงแสงที่มุม 2ϴ เท่ากับ 16.5° และ 18.8° [15] I_{st} คือความเข้มแสงทั้งหมดที่กระเจิงจากผลึกของ St-PLA ซึ่งจะแสดงตำแหน่งของพีคการกระเจิงแสงที่มุม 2ϴ เท่ากับ 11.9°, 20.7° and 23.9° [15, 16] และ I_{amor} คือความเข้มแสงทั้งหมดที่เกิดจากส่วนที่เป็นอสัณฐาน

3.3.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

ความเสถียรทางความร้อนของตัวอย่าง St-PLA และ St-PLA/NR ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องยี่ห้อ TA instrument รุ่น SDT Q600 ภายใต้สภาวะไนโตรเจน โดยใช้ตัวอย่างประมาณ 10mg ให้ความร้อนจาก 25-800 °C ด้วยอัตราเร็ว 20°C/min ซึ่งจะรายงานผลของอุณหภูมิที่ตัวอย่างเกิดการสลายตัวในปริมาณร้อยละต่างๆ

3.3.6 Polarized optical microscopy (POM)

ลักษณะผลึกแบบสเฟียรูไลท์ของตัวอย่างสามารถแสดงให้เห็นได้จากเทคนิค POM โดยใช้เครื่องยี่ห้อ Leitz รุ่น SM-Lux วิเคราะห์โดยใช้สารตัวประมาณ 2mg วางระหว่างแผ่นกระจกสไลด์ 2 แผ่นแล้วให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 240°C และค้างไว้เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นทำให้ตัวอย่างเย็นตัวลงด้วยอัตราเร็วประมาณ 20 °C/min จนถึงอุณหภูมิห้อง และถ่ายรูปผลึกแบบสเฟียรูไลท์ด้วยกล้องดิจิตอล

บทที่ 4
ผล และอภิปรายผลการวิจัย

4.1 น้ำหนักโมเลกุลของ PLLA และ PDLA

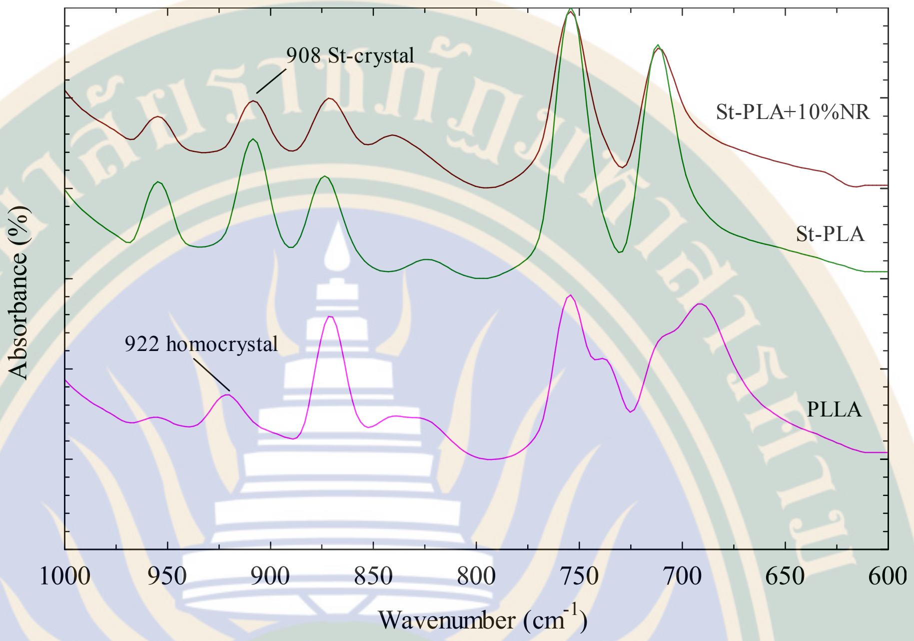
การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล และค่า PDI ของ PLLA และ PDLA ด้วยเทคนิค GPC และอุณหภูมิ T_g และ T_m วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แสดงผลดังตารางที่ 4.1 ซึ่งข้อมูลที่ได้เป็นข้อมูลเบื้องต้นของสารตั้งต้นเพื่อที่จะใช้ในการวิเคราะห์ อภิปรายผล ของตัวอย่าง St-PLA/NR ต่อไป

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของ PLLA และ PDLA

Poly(lactide)	Density (g/cm^3)	Mw (g/mol)	PDI	T_g (°C)	T_m (°C)
PLLA	1.24	95,000	1.62	~60	~170
PDLA	1.24	45,000	1.73	~60	~170

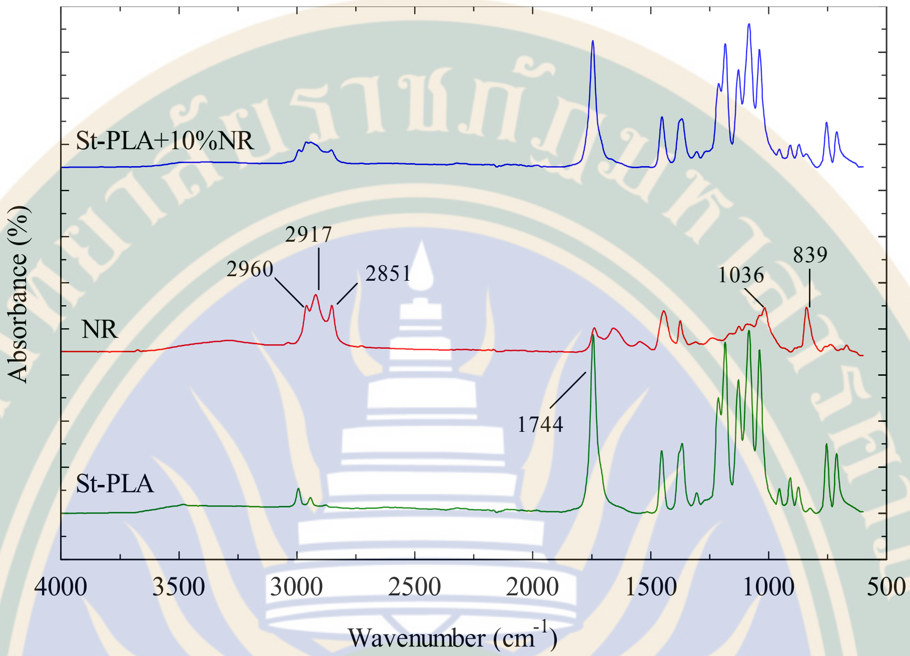
4.2 โครงสร้างทางเคมีของ St-PLA และ St-PLA/NR

รูปที่ 4.1 แสดง FTIR สเปคตรัม ของ PLLA St-PLA และ St-PLA+10%NR โดยพีคการดูดกลืนพลังอยู่ในช่วงเลขคลื่น600-1000 cm^{-1} โครงสร้างทางเคมีของ PLLA และ PDLA จะเหมือนกันดังนั้นผู้ทดลองจึงได้นำเฉพาะ PLLA มาทดสอบลักษณะองค์ประกอบทางเคมีเพื่อเปรียบเทียบกับ St-PLA และ St-PLA/NR โดยใช้ตัวอย่าง St-PLA+10%NR เป็นตัวแทนของวัสดุผสมที่มี NR เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากโครงสร้างก็ยังคงเหมือนกัน ใน PLLA จะพบพีคการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่น 922 cm^{-1} ซึ่งหมายถึง ผลึกบริสุทธิ์ของ PLLA (หรือ PDLA) แต่หลังจากทำการหลอมผสม PLLA และ PDLA ในอัตราส่วนที่เท่ากันเข้าด้วยกันจนกลายเป็น St-PLA แล้ว จะพบพีคที่เลขคลื่น 908 cm^{-1} ซึ่งค่าการดูดกลืนพลังงานตำแหน่งนี้หมายถึง ผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ และจะสังเกตเห็นว่า ที่เส้นสเปคตรัมของตัวอย่าง St-PLA ไม่พบพีคที่ตำแหน่ง 922 cm^{-1} เกิดขึ้น ซึ่งแสดงว่าการเกิด St-PLA เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ไม่เหลือผลึกของ PLLA หรือ PDLA ปนอยู่ และเมื่อทำการเติม NR 10% หลอมผสมกับ PLLA และ PDLA จะสังเกตเห็นว่ายังคงพบพีคที่ตำแหน่ง 908cm^{-1} อยู่ นั่นแสดงให้เห็นว่า NR ที่เติมเข้ามาผสม ไม่ได้มีผลรบกวนต่อการเกิดอันตรกิริยากันระหว่างโมเลกุลของ PLLA และ PDLA โครงสร้างแบบ St-PLA ยังคงเกิดขึ้นสมบูรณ์ (ไม่พบพีคที่ 922 cm^{-1}) ดังเดิม แม้ว่าลักษณะสเปคตรัมของตัวอย่าง St-PLA และ St-PLA+10%NR จะมีลักษณะที่คล้ายกัน แต่ความเข้มของสเปคตรัมในตัวอย่าง St-PLA+10%NR จะต่ำกว่า ซึ่งลักษณะที่เป็นเช่นจะได้อธิบายต่อไปในผลของปริมาณผลึกในตัวอย่างที่วิเคราะห์จากเทคนิค DSC และ XRD



รูปที่ 4.1 FTIR สเปคตรัมของ PLLA St-PLA และ St-PLA+10%NR

ทำการพิจารณาสเปคตรัมของตัวอย่าง NR St-PLA และ St-PLA+10%NR ในช่วง 500-4000cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า NR แสดงพีคการดูดกลืนพลังที่ 2960 cm^{-1} 2917 cm^{-1} และ 2851 cm^{-1} ซึ่งหมายถึงการสั่นแบบยืด (stretchig vibration) ของหมู่เมทิล (-CH_3) และเมทีน (-CH_2) ในโครงสร้างของ NR ที่ตำแหน่ง 1036 cm^{-1} หมายถึงหมู่เอมีน (–NH) ของโปรตีนที่มีอยู่ใน NR และพีคที่ 839 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ในบริเวณพันธะคู่ที่มีในโครงสร้าง NR [18] ตัวอย่าง St-PLA จะพบพีคที่สำคัญที่ 1744 cm^{-1} ซึ่งหมายถึงหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่อยู่ในโครงสร้าง PLA [16] หลังจากหลอมผสม St-PLA และ NR เข้าด้วยกัน ในสเปคตรัมของตัวอย่าง St-PLA+10%NR จะพีคที่ตำแหน่งสำคัญที่เดียวกับของ NR และ St-PLA แต่จะพบว่าตรงตำแหน่ง 2960 cm^{-1} 2917 cm^{-1} 2851 cm^{-1} และ 1036 cm^{-1} มีความเข้มต่ำลงกว่าสเปคตรัมของ NR และที่ตำแหน่ง 1744 cm^{-1} ก็มีความเข้มของพีคต่ำกว่าของตัวอย่าง St-PLA เช่นกัน การที่พีคตำแหน่งดังกล่าวมีความเข้มลดต่ำลงเนื่องจากมีการเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างอะตอมไฮโดรเจนที่อยู่ในหมู่ –NH -CH_3 หรือ –CH_2 ของ NR กับอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในหมู่ C=O ของ St-PLA จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถกล่าวได้ว่า เมื่อทำการเติม NR ไปหลอมผสมกับ St-PLA แล้ว NR จะเกิดการกระจายตัวและเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับ St-PLA ได้ อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองของ Bitinis และคณะที่ได้ทำการหลอมผสม NR เข้ากับ PLA พบว่ามีการแยกเฟสเกิดขึ้นระหว่าง NR และ PLA โดยที่ NR จะรวมกันเป็นเม็ดเล็กๆใน PLA ที่เป็นเฟสพื้น [19] ซึ่งในการทดลองของผู้วิจัยก็ได้พบลักษณะการแยกเฟสเป็นเม็ดของ NR เกิดขึ้นเช่นเดียวกัน ดังแสดงได้จากผลของ POM ในรูปที่ 4.7

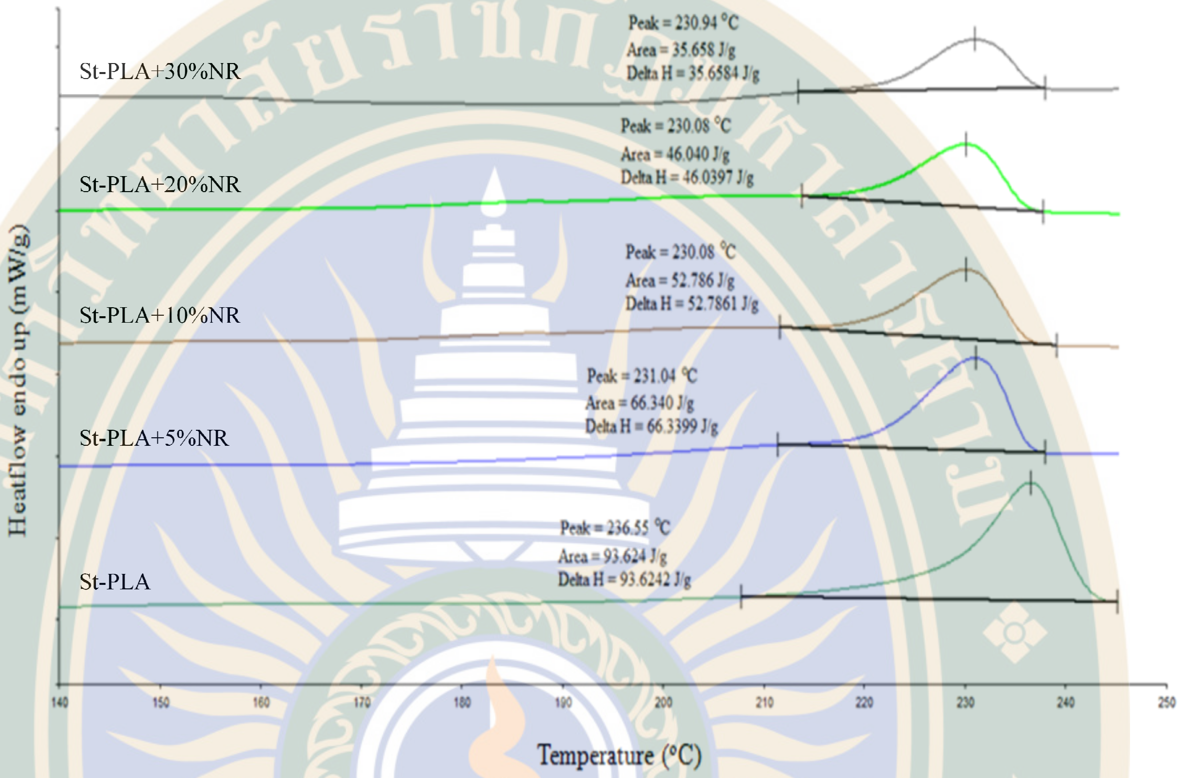


รูปที่ 4.2 FTIR สเปคตรัมของ NR St-PLA และ St-PLA+10%NR

4.3 คุณสมบัติทางความร้อนและปริมาณผลึก

เมื่อทำการหลอมผสม NR เข้ากับ St-PLA คาดว่า NR จะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางความร้อนต่างๆแก่ St-PLA รวมถึงด้านการเกิดผลึกด้วย ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการวิเคราะห์ T_m, T_g, T_c และ χ_{st}(%) ของตัวอย่าง St-PLA ที่มี NR เป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่างๆ โดยใช้เทคนิค DSC จากการวิเคราะห์เมื่อให้ความร้อนครั้งแรกแก่ตัวอย่าง จะสามารถวัดค่า T_m และ χ_{st}(%) ได้ จากรูปที่ 4.3 จะพบว่าตัวอย่างทุกชนิดจะแสดงพีคของค่า T_m เพียงพีคเดียวคือที่อุณหภูมิ 230-236°C ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ [4,5] จากผลการทดลองนี้เป็นการยืนยันอีกครั้งว่าการทดลองในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียม St-PLA ได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจาก PLLA หรือ PDLA บริสุทธิ์ปกติจะมี T_m ที่ประมาณ 170°C [4,5] เมื่อพิจารณาสมบัติทางความร้อนของ St-PLA พบว่ามีค่า T_m อยู่ที่อุณหภูมิ 236.6 °C และค่าเอนทาลปีของการหลอมเหลวเท่ากับ 93.6 J/g และเมื่อคำนวณค่า χ_{st} แล้วมีค่า 66% ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ในขณะที่ตัวอย่าง St-PLA/NR ทุกชนิดพบว่าค่า T_m ลดลงเป็นประมาณ 230°C ส่วนเอนทาลปีของการหลอมเหลว และ χ_{st} ลดลงตามปริมาณของ NR ที่เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองสรุปได้ว่า NR จะส่งผลกระทบทำให้ปริมาณผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ลดลง เมื่อเทียบกับ St-PLA ที่ไม่ได้ผสม NR ทั้งนี้เนื่องจาก NR เป็นสารที่มีความเป็นอสัณฐาน (ยืนยันได้จากผลของเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 4.5) โดยที่อนุภาคยางจะเกิดการรวมตัวกัน (coalescences) ทำให้เกิดเป็นเม็ดของยางและไปขัดขวางการเติบโตของผลึกแบบสเตอริโอคอม

เพล็กซ์ส่งผลให้ปริมาณผลึกลดลงดังได้กล่าวมาแล้ว และจากผลของเทคนิค POM ดังแสดงในรูปที่ 4.7 จะเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อปริมาณ NR เพิ่มมากขึ้นเม็ดของ NR ที่รวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ และส่งผลให้สเฟียรูไลท์มีปริมาณลดลงด้วย

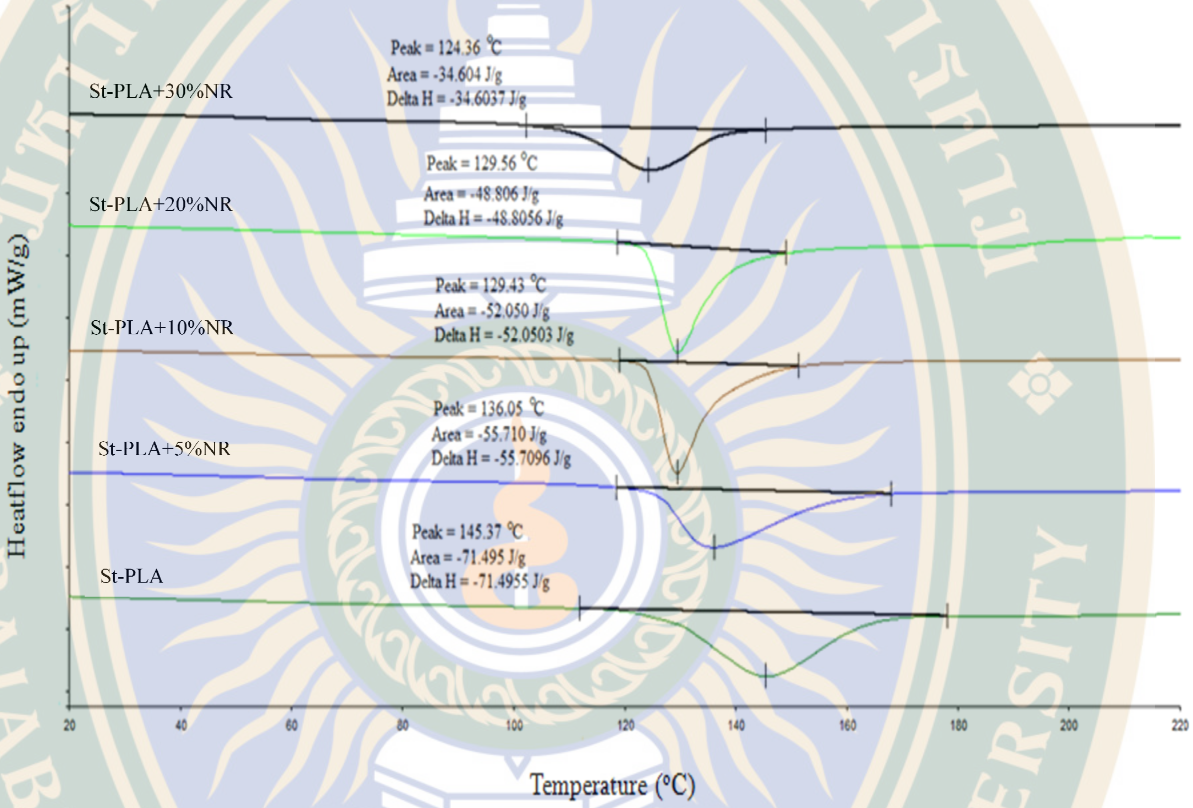


รูปที่ 4.3 กราฟ DSC ของ St-PLA และ St-PLA/NR ในการให้ความร้อนรอบแรก

หลังจากทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนแก่ตัวอย่างโดยการให้ความร้อนในครั้งแรกแล้ว ตัวอย่างจะถูกทำให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิ -10°C ด้วยอัตรา 10 °C/min อุณหภูมิในการเกิดผลึก (crystallization temperature (T_c)) ของตัวอย่างถูกวิเคราะห์ในขณะกระบวนการเย็นตัว พบว่าตัวอย่าง St-PLA มีค่า T_c ที่ 145.4°C และเอนทาลปีของการเกิดผลึกมีค่า -71.5 J/g ดังแสดงในรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.2 สังเกตเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อปริมาณของ NR เพิ่มขึ้นค่า T_c ของตัวอย่าง St-PLA/NR จะลดลงอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งเป็นอุณหภูมิ 124.4°C เมื่อปริมาณ NR เป็น 30% การที่ค่า T_c ของตัวอย่างลดลงแสดงให้เห็นว่าการเกิดผลึกในตัวอย่างนั้นเกิดได้ช้าลง และการที่ปริมาณเอนทาลปีของการเกิดผลึกต่ำลง หมายถึงมีผลึกเกิดขึ้นในปริมาณน้อยลงด้วย ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุล PLLA และ PDLA ที่จะเกิดเป็นผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์นั้นถูกขัดขวางด้วย NR ดังนั้นจะเห็นว่าเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้นค่า χ_{st} ของตัวอย่างที่วิเคราะห์จากเทคนิค DSC ก็น้อยลงด้วย ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่หาได้จากเทคนิค XRD ด้วยเช่นกัน

อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature; T_g) วิเคราะห์ได้จากการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างในรอบที่สอง ตัวอย่าง St-PLA มีค่า T_g ที่ 62.3°C ในขณะที่ St-PLA/NR

มีค่า T_g ที่ลดต่ำลงเป็น 46-49°C ดังแสดงในตารางที่ 4.2 เมื่อหลอมผสม NR ในปริมาณ 30% เข้ากับ St-PLA จะพบว่าทำให้วัสดุผสม St-PLA/NR มีค่า T_g ต่ำที่สุดเป็น 46.2°C ซึ่งผู้วิจัยคาดว่า NR เป็นสารที่ทำให้ค่า T_g ของ St-PLA ลดลง เนื่องจากอนุภาคของ NR ซึ่งมีความเป็นอสัณฐานมีความสามารถในการเคลื่อนไหวโมเลกุลได้ดีกว่าโครงสร้างที่เป็นแบบผลึก เมื่อ NR กระจายตัวเข้าไปใน St-PLA จะส่งผลให้ปริมาตรของวัสดุเพิ่มมากขึ้น และทำให้สายโซ่โมเลกุลขยับได้มากขึ้น ซึ่งลักษณะของสารพอลิเมอร์ที่มีค่า T_g ต่ำ และค่า χ_{st} ต่ำจะส่งผลให้พอลิเมอร์มีแนวโน้มการยืดตัวได้ดีขึ้น [20]



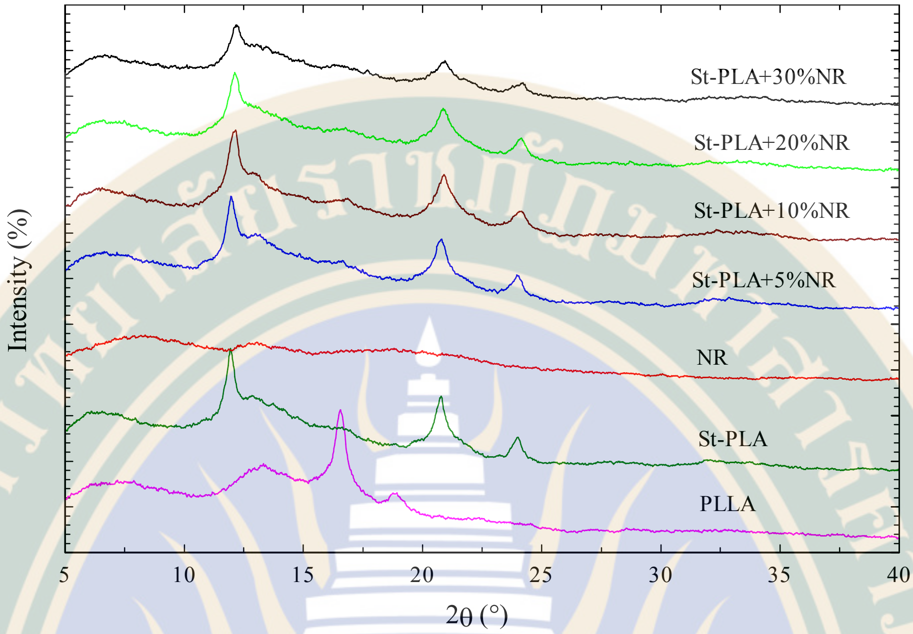
รูปที่ 4.4 กราฟ DSC ของ St-PLA และ St-PLA/NR หลังจากได้รับความร้อนรอบแรกและเกิดการตกผลึกในขณะเย็นตัว

ตารางที่ 4.2 ปริมาณทางความร้อนต่างๆที่วิเคราะห์จาก DSC และร้อยละปริมาณผลึก

Sample	DSC						XRD
	T_m (^{o}C)	ΔH_m (J/g)	T_c(^{o}C)	ΔH_C (J/g)	T_g (^{o}C)	χ_{st}(%)	χ_{st}(%)
St-PLA	236.6	93.6	145.4	-71.5	62.3	66	51
St-PLA+5%NR	231.0	66.3	136.1	-55.7	49.2	49	35
St-PLA+10%NR	230.1	52.8	129.4	-52.1	48.2	41	28
St-PLA+20%NR	230.1	46.0	129.6	-48.8	48.2	40	24
St-PLA+30%NR	230.9	35.7	124.4	-34.6	46.2	36	17

4.4 โครงสร้างผลึกและปริมาณผลึก

เพื่อเป็นการยืนยันว่าการหลอมผสมระหว่าง PLLA และ PDLA เมื่อมี NR เป็นองค์ประกอบสามารถเกิดโครงสร้างผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ได้หรือไม่ ผู้วิจัยจึงได้นำตัวอย่าง PLLA St-PLA St-PLA/NR และ NR มาวิเคราะห์เพื่อศึกษารูปแบบของผลึก ด้วยเทคนิค XRD และนอกจากนี้ยังสามารถหา χ_{st}(%) ได้อีกด้วย ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD profile) ของตัวอย่างชนิดต่างๆแสดงดังรูปที่ 4.5 พีคสำคัญที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนของ PLLA (มีลักษณะเหมือนกันกับของ PDLA) คือที่มุม 2θ เท่ากับ 16.5^{o} และ 18.8^{o} ซึ่งเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึก PLLA ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ α pseudo-orthorhombic unit cell [15, 17, 21] ตัวอย่าง St-PLA มีพีคปรากฏที่มุม 2θ เท่ากับ 11.9^{o} 20.7^{o} และ 23.9^{o} ซึ่งเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนที่พบในผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ triclinic unit cell [15-17, 21] ซึ่งตัวอย่าง St-PLA/NR ในทุกๆปริมาณของ NR ก็มีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบของ St-PLA ซึ่งจากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า ผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์สามารถก่อเกิดขึ้นได้แม้ว่าจะทำการหลอมผสม NR เพิ่มไปด้วย ซึ่งข้อสรุปนี้สอดคล้องกับผลที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค FTIR ด้วย จากผลของ XRD สามารถคำนวณค่า χ_{st} ของตัวอย่างได้จากโปรแกรม Powerx ซึ่งแสดงผลในตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้นค่า χ_{st} ในตัวอย่าง St-PLA/NR จะลดลง ซึ่งผลสอดคล้องกับค่า χ_{st} ที่ได้จากเทคนิค DSC อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นได้ว่าค่า χ_{st} ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค XRD มีค่าต่ำกว่าที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค DSC ความแตกต่างนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากในเทคนิค DSC มีการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างในขณะทำการวิเคราะห์ ความร้อนจะช่วยเสริมให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่และเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นจากเทคนิค DSC จึงมีค่า χ_{st} ที่สูงกว่า [22]



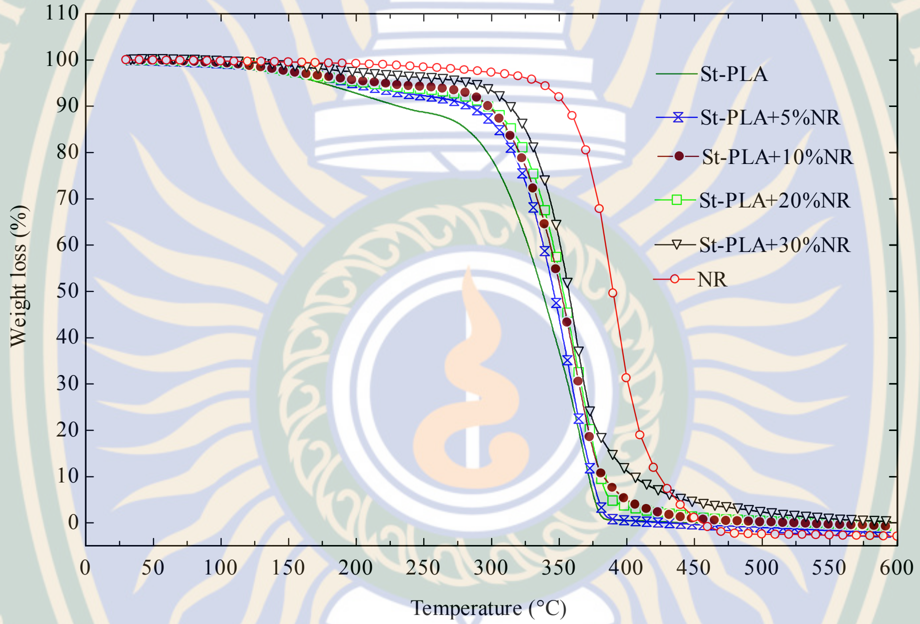
รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ NR PLLA St-PLA และ St-PLA/NR

4.5 ความเสถียรทางความร้อน

เป็นที่ทราบกันดีว่า PLA จะมีความทนทานและความเสถียรต่อความร้อนต่ำ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 200°C PLA จะเกิดการสลายตัวอย่างชัดเจน [23] แต่มีรายงานว่าการที่นำสเตอริโอไอโซเมอร์ของ PLA (ได้แก่ PLLA และ PDLA) มาผสมกันในอัตราส่วนที่เท่ากันเกิดเป็นผลึกแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์จะสามารถเพื่อความเสถียรทางความร้อนให้แก่ PLA ได้ [24, 25] ซึ่งการที่ PLA มีคุณสมบัติเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้นนั้นจะเพิ่มความสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในทางอุตสาหกรรมได้มากขึ้น การทดสอบความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TGA โดยจะวัดอุณหภูมิที่ทำให้สารตัวอย่างเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุด [26] โดยในการทดลองครั้งนี้วิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนของ St-PLA NR และ St-PLA/NR โดยให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่อุณหภูมิตั้งแต่ 25 to 800 °C ด้วยอัตรา 20°C/min รูปที่ 4.6 แสดงกราฟอุณหภูมิการสลายตัวของตัวอย่างชนิดต่างๆ และอุณหภูมิต่างๆที่ตัวอย่างเกิดการสลายตัวไปเป็นร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 3 โดยเขียนเป็นสัญลักษณ์ $T_{x\%}$

NR และ St-PLA จะมีอุณหภูมิการสลายตัวที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยเลือกพิจารณาจากอุณหภูมิที่ทำให้ตัวอย่างสลายตัวไปเป็นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ($T_{50\%}$) ซึ่งเห็นได้ชัดเจนว่า $T_{50\%}$ ของ NR (388°C) สูงกว่าของ St-PLA (336°C) และสังเกตได้ว่า St-PLA เริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 170°C โดยดูจากค่า $T_{5\%}$ แต่เมื่อทำการหลอมผสม NR ใน St-PLA เช่น St-PLA+5%NR ทำให้ค่า $T_{50\%}$ เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดคือเป็น 305-324°C และช่วยทำให้การสลายตัวเริ่มเกิดช้าลงด้วย (ค่า $T_{5\%}$ เพิ่มขึ้น)

ความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมี โดยปกติแล้วสายโซ่ของพอลิเมอร์ประกอบไปด้วยพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C) ดังนั้นความเสถียรทางความร้อนก็จะสัมพันธ์กับความเสถียรของ C-C ที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งหากสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ประกอบไปด้วยหมู่แทนที่ที่ว่องไวต่อความร้อน เช่น อะตอมของออกซิเจน ก็จะทำให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ง่ายไปด้วย [26] ดังนั้น St-PLA ซึ่งสายโซ่หลักของโมเลกุลประกอบไปด้วยออกซิเจน ที่อยู่บนหมู่เอสเทอร์จึงเกิดการสลายตัวได้ง่ายกว่า NR ที่บนสายโซ่หลักเป็น *cis*-polyisoprene [27] ซึ่งไม่มีหมู่แทนที่ใดที่ไวต่อความร้อน มีเพียง C-C และ C=C และเมื่อ NR หลอมผสมกับ St-PLA มันจะไปกระจายล้อมรอบสายโซ่โมเลกุลของ St-PLA เป็นการช่วยป้องกันความร้อน ทำให้สลายตัวได้ช้าลง นั่นคือความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น



รูปที่ 4.6 TGA thermograms ของ NR St-PLA และ St-PLA/NR

4.6 ลักษณะสัณฐานของผลึก

เพื่อเป็นการตรวจสอบลักษณะสัณฐานของผลึกในตัวอย่าง ผู้วิจัยได้ใช้เทคนิค POM และถ่ายรูปจากภาพที่ปรากฏขึ้นเมื่อแสงโพลาไรซ์ตกกระทบตัวอย่าง หลังจากทำการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 240°C แล้วให้เย็นตัวลงด้วยอัตรา 20°C/min ลักษณะผลึกของ St-PLA และ St-PLA/NR เป็นสเฟียรูไลท์ (spherulite) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 จะเห็นได้ St-PLA (รูปที่ 4.7(a)) มีลักษณะเป็นสเฟียรูไลท์ที่สมบูรณ์ แต่หลังจากทำการหลอมผสม NR เพิ่มเป็น 5% ลักษณะของสเฟียรูไลท์เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย พร้อมกับเห็นเม็ดของ NR กระจายตัวระหว่างสเฟียรูไลท์ดังรูปที่ 4.7(b)

เมื่อ NR มีปริมาณมากขึ้น เม็ดของ NR ที่ปรากฏก็มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย การที่เม็ดของ NR มีขนาดใหญ่มากขึ้นเนื่องจากอนุภาคของ NR เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน [9] ดังที่เคยได้อภิปรายในผลของ DSC ในหัวข้อที่ 4.3 แล้วว่าการรวมตัวเป็นกลุ่มของ NR นี้จะมีผลขัดขวางการเติบโตของสเฟียรูไลท์ได้ ซึ่งจากผลการทดลองนี้ก็เห็นได้ชัดว่า เมื่อปริมาณ NR เพื่อขึ้นความหนาแน่นของสเฟียรูไลท์จะลดลง

รูปที่ 4.7 Polarizing optical micrographs ของ (a) St-PLA (b) St-PLA+5%NR (c) St-PLA+10%NR (d) St-PLA+20%NR และ (e) St-PLA+30%NR

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม RAJABHAT MAHA SARAKHAM UNIVERSITY

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย

5.1 **สรุปผลการวิจัย**

การทำวัสดุผสมระหว่างสเตอริโอคอมเพล็กซ์กับยางธรรมชาติ (St-PLA/NR) ในงานวิจัยนี้สามารถประสบผลสำเร็จได้ โดยวิธีการหลอมผสม โดยผลึกของวัสดุที่เกิดขึ้นยังคงเป็นแบบสเตอริโอคอมเพล็กซ์อยู่แม้ว่าจะมียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบ ซึ่งการที่เปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ PLA ให้มีลักษณะเป็นสเตอริโอคอมเพล็กซ์นี้จะช่วยเพิ่มความเสถียรทางความร้อนให้สูงขึ้นกว่าเดิมได้ และผลจากการเติมยางธรรมชาติสามารถทำให้ค่า T_g ของ St-PLA มีค่าต่ำลงได้ (ต่ำลงที่สุดเป็น 46°C เมื่อปริมาณยางธรรมชาติ เท่ากับ 30%) ประกอบกับปริมาณผลึกลดลง ซึ่งการที่ค่า Tg ต่ำลง และปริมาณผลึกน้อย หมายถึงการที่พอลิเมอร์มีแนวโน้มที่จะมีความยืดตัวเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ายางธรรมชาติยังช่วยป้องกันไม่ให้สายโซ่ของ St-PLA ถูกทำลายด้วยความร้อน จึงส่งผลมีความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้นกว่าตอนที่ไม่ได้ผสมยางธรรมชาติ

บรรณานุกรม

[1] Cairncross research group. (2012). *USDA/DOE Biomass Research and Development Initiative Project Moisture Management in Polylactide and Polylactide Copolymers.* 27 September 2016. Website: http://www.chemeng.drexel.edu/cairncrossgroup/research /MMinPLA/default.aspx

[2] ยอดธง ใบมาก. (2550). *พอลิเมอร์แตกสลายทางชีวภาพได้*. มหาสารคาม: มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.

[3] จตุพร วุฒิกนกกาญจน์และคณะ. *งานวิจัยและสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาบรรจุภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพชนิด PLA*. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

[4] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon S-H. (1987). Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactides). *Macromolecules*. (20), 904.

[5] Tsuji H, Hyon S-H, Ikada Y. (1985). *PolymPrepr Japan*. (34), 2389.

[6] Bao R, Yang W, Jiang W, Liu Z, Xie B, Yang M, Fu Q. (2012). Stereocomplex formation of high molecular-weight polylactide: A low temperature approach. *Polymer*. (53), 5449.

[7] บทความทางวิทยาศาสตร์. (2553). *ยางธรรมชาติ (Natural rubber)*. 27 กันยายน 2559. http://www.electron.rmutphysics.com/sciencenews.../index.php?option=com_content&task=view&id=141&Itemid=0

[8] Tsuji H. (2005). Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications. *MacromolBiosci*. (5), 569.

[9] N. Bitinis et al. (2011). Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Mater. Chem. Phys*. (129), 823-831.

[10] R. Jaratrotkamjorn et al. (2012) Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci*. (124), 5027-5036.

[11] N. Bitinis et al. (2012). Physicochemistry properties of organoclay filled polylactic acid /natural rubber blend bionanocomposites. *Composit. Sci. Technol*. (72), 305-313.

[12] Arenaza IM, Sarasua JR, Amestoy H, Lopez-Rodriguez N, Zuza E, Meaurio E, et al. (2013). Polylactide stereocomplex crystallization prompted by multiwall carbon nanotubes. *J Appl Poym Sci. 130*(6), 4327-37.

[13] Huang Y, Zhang C, Pan Y, Zhou Y, Jiang L, Dan Y. (2013). Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA. *Polym Degrad Stab*. *98*(5), 943-50.

[14] Song Y, Zhang X, Yin Y, de Vos S, Wang R, Joziasse CA, et al. (2015). Enhancement of stereocomplex formation in poly (L-lactide)/poly (D-lactide) mixture by shear. *Polymer*. (72), 185-92.

[15] Jing Z, Shi X, Zhang G, Li J, Li J, Zhou L, et al. (2016). Formation, structure and promoting crystallization capacity of stereocomplex crystallite network in the poly(lactide) blends based on linear PLLA and PDLA with different structures. *Polymer*. (92), 210-21.

[16] Quynh TM, Mai HH, Lan PN. (2013). Stereocomplexation of low molecular weight poly(L-lactic acid) and high molecular weight poly (D-lactic acid), radiation crosslinking PLLA/PDLA stereocomplexes and their characterization. *Radiat Phys Chem*. (83),105-10.

[17] Qi F, Tang M, Chen X, Chen M, Guo G, Zhang Z. (2015). Morphological structure, thermal and mechanical properties of tough poly(lactic acid) upon stereocomplexes. *Eur Polym J*. (71), 314-24.

[18] Wang Z-F, Peng Z, Li S-D, Lin H, Zhang K-X, She X-D, et al. (2009). The impact of esterification on the properties of starch/natural rubber composite. *Compos Sci Technol*. *69*(11), 1797-803.

[19] Bitinis N, Verdejo R, Cassagnau P, Lopez-Manchado MA. (2011). Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Mater Chem Phys*. *129*(3), 823-31.

[20] Liu Y, Shao J, Sun J, Bian X, Feng L, Xiang S, et al. (2014). Improved mechanical and thermal properties of PLLA by solvent blending with PDLA-b-PEG-b-PDLA. *Polym Degrad Stab*. (101), 10-7.

[21] Tsuji H, Ikada Y. (1999). Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactic acid) s. XI. Mechanical properties and morphology of solution-cast films. Polymer. *40*(24), 6699-708.

[22] Srithep Y, Nealey P, Turng LS. Effects of annealing time and temperature on the crystallinity and heat resistance behavior of injection-molded poly (lactic acid). (2013). *Polym Eng Sci*. *53*(3), 580-8.

[23] Srithep Y, Pholharn D, Turng L-S, Veang-in O. (2015). Injection molding and characterization of polylactide stereocomplex. Polym Degrad Stab. (120), 290-9.

[24] Pan P, Han L, Bao J, Xie Q, Shan G, Bao Y. (2015). Competitive stereocomplexation, homocrystallization, and polymorphic crystalline transition in poly (L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) racemic blends: molecular weight effects. *J Phys Chem B*. *119*(21), 6462-70.

[25] Tsuji H. (2005). Poly (lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromol Biosci*. *5*(7), 569-97.

[26] Stephen R, Jose S, Joseph K, Thomas S, Oommen Z. (2006). Thermal stability and Ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends. *Polym Degrad Stab*. *91*(8), 1717-25.

[27] Nimpaiboon A, Amnuaypornsri S, Sakdapipanich J. (2013). Influence of gel content on the physical properties of unfilled and carbon black filled natural rubber vulcanizates. *Polym Test*. *32*(6), 1135-44.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ นางสาวดรรชนีย์ พลหาญ
ตำแหน่ง อาจารย์
หน่วยงานสังกัด สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.ราชภัฏมหาสารคาม
โทรศัพท์ 084-112-0116

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2550 วิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) สาขาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

พ.ศ. 2553 วิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.ม.) สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

พ.ศ. 2556 กำลังศึกษาต่อ ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) สาขาเคมี มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ผลงานวิจัย

1. Dutchanee Ph., Jaruporn P., Namphet Pr. and Pornpun N.' "Improving Thermal stability of Natural Rubber by Modified Functionality and Composited with Para Rubber Seed and Shell", The 4^{th} Global Conference on Materials Science and Engineering, 3-6 August 2015, Macau, China.

2. YotthaSrithep, DutchaneePholharn,, OnpreeyaVeang-in and John Morris, "Effect of Nucleation and Stereocomplex Formation of Poly(lactic acid", The 4^{th} Global Conference on Materials Science and Engineering, 3-6 August 2015, Macau, China.

3. YotthaSrithep, DutchaneePholharn, Lih-Sheng Trung and OnpreeyaVeang-in, 'Injection molding and characterization of polylactidestereocomplex', Polymer Degradation and Stability, Vol.20 (2015) pages 290-299.

4. YotthaSrithep, DutchaneePholharn, Lih-Sheng Trung, OnpreeyaVeang-in and John Morris, "Effect of Nucleation and Stereocomplex Formation of Poly(lactic acid)", Journal of Polymer Engineering, accepted September 25, 2015.

5. YotthaSrithep, DutchaneePholharn, OnpreeyaVeang-in and Suphan Yangyuen, "Effect of banana fibers and plasticizer on melt processing of poly(vinyl alcohol)", Journal of Polymer Engineering, accepted June 18, 2016.