

สาวิตรี ศรีสุวรรณ : การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ
เพื่อใช้ในการเสริมความเหนียวให้กับพอลิแลคติกแอซิด (SYNTHESIS OF
POLY(LACTIC ACID)-NATURAL RUBBER COPOLYMER FOR TOUGHENING
POLY(LACTIC ACID)) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปราณี ชุมสำโรง,
163 หน้า

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้ คือ การสังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิด
กับยางธรรมชาติ (PLA-NR-PLA) ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่
ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl terminated liquid natural rubber หรือ HTNR) กับพอลิแลคติก
แอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (pre-PLA) เปรียบเทียบผลการทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวของ
HTNR และ PLA-NR-PLA ให้กับ PLA และศึกษาผลการเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ของ PLA-
NR-PLA ให้กับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR

HTNR ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้กระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical
degradation) ของยางธรรมชาติชนิด pre-PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน 3 ขนาด เรียกว่า PLA1
PLA2 และ PLA3 ถูกเตรียมขึ้นโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลคติก ไตร-
บล็อกโคพอลิเมอร์สามชนิด ได้แก่ PLA1-NR-PLA1 PLA2-NR-PLA2 และ PLA3-NR-PLA3 ถูก
เตรียมขึ้นจาก HTNR และ pre-PLA ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้
สแตนเนียสออกโทเอท (stannous octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างทางเคมีของ
HTNR pre-PLA และ ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ถูกยืนยันด้วยเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน-13
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (^1H and ^{13}C -nuclear magnetic resonance
spectroscopy, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR) และฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier
transform infrared spectroscopy, FTIR) น้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่
สังเคราะห์ได้ทุกชนิดถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC และ DSC ตามลำดับ

จากการทดสอบสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ HTNR (PLA/HTNR)
พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ HTNR เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าความทนแรง
กระแทก (impact strength) สูงสุดเท่ากับ 67.78 ± 12.10 กิโลจูลต่อตารางเมตร และมีเปอร์เซ็นต์
ความยืดหยุ่น จุดขาด (% Elongation at break) เป็น 127.23 ± 6.00 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสูงกว่าของ PLA และ
พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR (PLA/NR) ผลจากการตรวจสอบด้วย SEM แสดงให้เห็นว่า
อนุภาค HTNR มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 0.92 ± 0.71 ไมโครเมตร ผลการทดลองที่ได้จาก
เทคนิค DSC แสดงให้เห็นว่า T_g ของเฟส HTNR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR มีค่าสูงกว่า T_g ของ
เฟส NR ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

สำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PLA-NR-PLA ค่าความทนแรงกระแทกมีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณโคพอลิเมอร์เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของโซ่ปลาย PLA เพิ่มขึ้น พอลิเมอร์ผสม PLA/PLA3-NR-PLA3 แสดงค่าความทนแรงกระแทกสูงสุดเท่ากับ 54.31 ± 3.87 กิโลจูลต่อตารางเมตร อย่างไรก็ตาม ยังคงต่ำกว่าค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/HTNR ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึงและมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA3-NR-PLA3 มีแนวโน้มสูงกว่าของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยา อนุภาคของยางในพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-NR-PLA มีขนาดลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของโซ่ปลาย PLA เพิ่มขึ้น จากผลการวิเคราะห์ด้วย DSC พบว่า T_g ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของโซ่ PLA ด้านปลายของไตรบล็อกโคพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณยางในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PLA-NR-PLA เป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (R-10) ค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-NR-PLA ทุกชนิดมีค่าสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ สมบัติทางกลของ PLA/PLA3-NR-PLA3 (R-10) สูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR และ PLA/NR การเติมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ลงในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ส่งผลให้ความทนแรงกระแทกและสมบัติการดึงมีค่าเพิ่มขึ้น โดย PLA/NR/PLA3-NR-PLA3 (90/7/3) แสดงสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมพอลิเมอร์

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนักศึกษา ศัทพ์ที ศักดิ์สถิตย์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ประไพ ชัยวงษ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ศุภมาส บุญ

SAWITRI SRISUWAN : SYNTHESIS OF POLY(LACTIC ACID)-
NATURAL RUBBER COPOLYMER FOR TOUGHENING POLY(LACTIC
ACID). THESIS ADVISOR : ASST. PROF. PRANEE CHUMSAMRONG,
Ph.D. 163 PP.

POLY(LACTIC ACID)/ NATURAL RUBBER/ TOUGHENING AGENTS/ BLOCK COPOLYMER

The aim of this research was to synthesize triblock copolymer of natural rubber (NR) and poly(lactic acid) (PLA) (PLA-NR-PLA) via condensation reaction of hydroxyl terminated liquid natural rubber (HTNR) and low molecular weight poly(lactic acid) (pre-PLA). The effect of HTNR and PLA-NR-PLA as a toughening agent for PLA was compared. The application of triblock copolymer as a compatibilizer for PLA/NR blend was also studied.

HTNR was prepared by photochemical degradation of masticated NR. Three different molecular weight pre-PLA which coded as PLA1, PLA2, and PLA3 were prepared by condensation polymerization of L-lactic acid. Three types of triblock copolymers which were PLA1-NR-PLA1, PLA2-NR-PLA2 and PLA3-NR-PLA3 were synthesized from HTNR and pre-PLA at 170 °C for 24 h using Sn(Oct)₂ as a catalyst. The chemical structure of HTNR, pre-PLA, and PLA-NR-PLA was confirmed by ¹H-NMR, ¹³C-NMR and FTIR. Molecular weight and thermal properties of all synthesized polymers were characterized by GPC and DSC techniques respectively.

From the investigation of mechanical properties of PLA/HTNR blends, the blend containing 10 %wt. HTNR showed the highest impact strength of 67.78 ± 12.10 kJ/m² with the elongation at break of $127.23 \pm 6.00\%$ which was higher than PLA and

PLA/NR(90/10) blend. From SEM result, the particle size of HTNR in the blend was $0.92 \pm 0.71 \mu\text{m}$. The results obtained from DSC technique indicated that the T_g of HTNR phase in PLA/HTNR blend was higher than that of NR phase in PLA/NR blend.

For PLA/PLA-NR-PLA blends, the highest impact strength was found for the blend containing 10 %wt. copolymer and it was increased with an increase of the molecular weight of PLA end block. The highest impact strength of $54.31 \pm 3.87 \text{ kJ/m}^2$ was belonged to PLA/PLA3-NR-PLA3 blend. However, it was lower than that of PLA/HTNR and PLA/NR blends. In contrast, tensile strength and modulus of the blend tended to be higher than those of PLA/HTNR(90/10) blend. From SEM observation, the rubber particle size in PLA/PLA-NR-PLA blends was reduced as molecular weight of PLA end block increased. From DSC analysis, T_g of PLA phase in the blends was steadily decreased as molecular weight of PLA end block increase. When the amount of rubber in PLA/PLA-NR-PLA blends was adjusted to 10 %wt. (R-10), the impact strength of all PLA/PLA-NR-PLA blends was significantly improved. PLA/PLA3-NR-PLA3(R-10) blend showed higher mechanical properties than PLA/HTNR and PLA/NR blends. The addition of triblock copolymers into PLA/NR blend resulted in an improvement of impact strength and tensile properties. The optimum mechanical properties were found for PLA/NR/PLA3-NR-PLA3 (90/7/3) blend.

School of Polymer Engineering

Academic Year 2018

Student's Signature Sanitsi Srisuran

Advisor's Signature Pranee Chumsamrong

Co-Advisor's Signature Myaporn Chit