

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ศึกษาถึงการสังเคราะห์โพลีบล็อกโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิดหรือพีแอลเอ (PLA-block-NR-block PLA) ด้วยปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl terminated liquid natural rubber หรือ HTNR) กับพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งเรียกว่า พอลิแลคติกแอซิดพรีพอลิเมอร์ (polylactic acid prepolymer หรือ pre-PLA) และเปรียบเทียบผลการทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียว (toughening agent) สำหรับพอลิแลคติกแอซิดของ HTNR กับ PLA-block-NR-block PLA

HTNR ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้กระบวนการแยกสลายด้วยแสงและเคมี (photochemical degradation) ทำให้เกิดการตัดสายโซ่และเติมหมู่ไฮดรอกซิล (depolymerization and hydroxylation) เข้าสู่ด้านปลายสายโซ่ของยางธรรมชาติ pre-PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน 2 ขนาด ซึ่งเรียกว่า PLA1 และ PLA2 ถูกเตรียมขึ้นโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นของกรดแลคติก การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของ HTNR และ pre-PLA ด้วยเทคนิคโปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (^1H and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR) และฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) ยืนยันการปรากฏของ HTNR และ pre-PLA ผลการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอเมชันโครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography, GPC) ซึ่งให้เห็นว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ของ HTNR PLA1 และ PLA2 เท่ากับ 28,000 3,091 และ 9,696 กรัมต่อโมล ตามลำดับ จากการตรวจสอบหมู่ไฮดรอกซิลโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมเลกุล (hydroxyl functionality) ของ HTNR ตามมาตรฐาน ASTM D4274-11 พบว่ามีค่าประมาณ 1.77 ± 0.21

PLA-block-NR-block PLA จำนวน 2 ชนิด ถูกเตรียมขึ้นโดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย ณ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้โทลูอีน และสแตนเนียสออกโทเอท (stannous octoate, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) เป็นตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดแรกเตรียมจาก HTNR และ PLA1 บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดที่ 2 เตรียมจาก HTNR และ PLA2 อัตราส่วนโดยโมลของ HTNR:PLA1 และ HTNR:PLA2 เท่ากับ 1:2 เรียกโคพอลิเมอร์ที่ได้ว่า PLA1-block-NR-block-PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 ตามลำดับ จากผลการสังเคราะห์ พบว่า ผลได้ (yield) ของ PLA1-block-NR-block-PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีค่าเท่ากับ 34.87 ± 0.84 และ 29.85 ± 1.87 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR ^{13}C -NMR และ FTIR ยืนยันการเกิดขึ้นของบล็อกโคพอลิเมอร์ และจากการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC

พบว่า \bar{M}_n ของ PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA2-block-NR-block-PLA2 มีค่าเป็น 34,681 และ 48,487 กรัมต่อโมล ตามลำดับ

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับ HTNR (PLA/HTNR) เตรียมขึ้นโดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน ปริมาณของ HTNR ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 3, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และขึ้นรูปขึ้นทดสอบด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบกดอัด (compression molding) ตรวจสอบสมบัติการดึงและความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ที่ปริมาณ HTNR เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์ [PLA/HTNR(90/10)] มีค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) สูงสุดเท่ากับ 67.78 ± 12.10 กิโลจูลต่อตารางเมตร ซึ่งสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด ประมาณ 3.7 เท่า เปอร์เซ็นต์การดึงยืด (% Elongation) เพิ่มขึ้นจาก 12.91 ± 1.00 เปอร์เซ็นต์ (ของพอลิแลคติกแอซิด) เป็น 127.23 ± 6.00 เปอร์เซ็นต์ [ของ PLA/HTNR(90/10)] ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) และมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่าของพอลิแลคติกแอซิด จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม พบว่า ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของ PLA/HTNR แสดงการกระจายของอนุภาคยาง HTNR ในพอลิแลคติกแอซิดที่เป็นเมทริกซ์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาค HTNR ใน PLA/HTNR(90/10) มีค่าเป็น 0.92 ± 0.71 ไมโครเมตร

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับบล็อกโคพอลิเมอร์เตรียมขึ้นโดยใช้ปริมาณบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (สัดส่วนที่พอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด) ผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน และขึ้นรูปขึ้นทดสอบโดยกระบวนการขึ้นรูปแบบกดอัด (compression molding) จากการตรวจสอบความทนต่อแรงกระแทกแสดงให้เห็นว่า โคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดสามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมความเหนียวแก่พีแอลเอ โดยความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA/PLA2-block-NR-block PLA2 มีค่าเป็น 41.91 ± 6.68 และ 46.42 ± 8.45 กิโลจูลต่อตารางเมตร ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) แต่ยังคงสูงกว่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดประมาณ 2.3 ถึง 2.5 เท่า ในขณะที่ค่ามอดูลัสและค่าความต้านแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับบล็อกโคพอลิเมอร์มีแนวโน้มสูงกว่าของพอลิเมอร์ผสม PLA/HTNR(90/10) จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของอนุภาคบล็อกโคพอลิเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์ผสมมีขนาดเล็กกว่าอนุภาค HTNR ที่กระจายตัวอยู่ใน PLA/HTNR(90/10) โดยขนาดอนุภาคของ PLA1-block-NR-block PLA1 และ PLA2-block-NR-block PLA2 มีค่าเท่ากับ 0.34 ± 0.09 และ 0.22 ± 0.05 ไมโครเมตร ตามลำดับ

Abstract

The current research studied on the synthesis of triblock copolymer of natural rubber (NR) and polylactic acid (PLA) (PLA-block-NR-block-PLA) via condensation reaction of hydroxyl terminated liquid natural rubber (HTNR), and low molecular weight PLA called polylactic acid prepolymer or pre-PLA. The effect of HTNR and PLA-block-NR-block-PLA as a toughening agent for PLA was compared.

HTNR was prepared using photochemical degradation process. This process led to chain scission and the addition of hydroxyl group onto the chain ends of NR. Two different molecular weight pre-PLA named PLA1 and PLA2 were produced using condensation polymerization of lactic acid. The characterization of HTNR and pre-PLA chemical structure using ^1H and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H -NMR and ^{13}C -NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the occurrence of HTNR and pre-PLA. The results from gel permeation chromatography (GPC) indicated the number average molecular weight (\bar{M}_n) of HTNR, PLA1 and PLA2 as 28,000, 3,091 and 9,696 g/mol respectively. Hydroxyl functionality of HTNR was determined according to ASTM D4274-11 and found the value of 1.77 ± 0.21 .

Two kinds of PLA-block-NR-block-PLA were prepared using a solution polymerization at 130°C for 24 h. Toluene and stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) were used as a solvent and a catalyst respectively. The first block copolymer was prepared from HTNR and PLA1, whereas the second block copolymer was produced from HTNR and PLA2. A mole ratio of HTNR: PLA1 and HTNR: PLA2 was 1:2. The obtained copolymers were denoted as PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 respectively. The synthetic results showed that yields of block copolymer PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 were 34.87 ± 0.84 and 29.85 ± 1.87 percent by weight (%wt) respectively. The chemical structure analysis result of block copolymers using ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and FTIR confirmed the appearance of block copolymers. From molecular weight characterization using GPC technique, it was found that \bar{M}_n of PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 was 34,681 and 48,487 g/mol respectively.

Polymer blends of PLA and HTNR (PLA/HTNR) were prepared using internal mixer. The amounts of HTNR in the blend were 3, 5, 10 and 15 %wt. Test specimens were molded using compression molding. Tensile properties and impact strength of the blends were characterized.

The results illustrated that at the amount of HTNR was 10 % wt [PLA/HTNR(90/10)] the blend showed the highest impact strength of $67.78 \pm 12.10 \text{ kJ/m}^2$ which was higher than the impact strength of neat PLA about 3.7 times. % Elongation increased from 12.91 ± 1.00 for neat PLA to 127.23 ± 6.00 for PLA/HTNR(90/10), whereas the tensile strength and modulus of the blend were lower than neat PLA. From the morphological characterization of the blend, the SEM image of impact fractured surface of PLA/HTNR blends showed HTNR particle dispersed in PLA matrix. The average particle diameter of HTNR particles in PLA/HTNR(90/10) was $0.92 \pm 0.71 \text{ }\mu\text{m}$.

Polymer blends of PLA and block copolymer were prepared using 10 wt% of block copolymer (the ratio that PLA/HTNR blends showed the highest impact strength). Internal mixer and compression molding were applied for blending and specimens preparation respectively. The impact testing results showed that both block copolymers could act as toughening agent for PLA. Impact strength of PLA/PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA/PLA2-block-NR-block-PLA2 were respectively 41.91 ± 6.68 and $46.42 \pm 8.45 \text{ kJ/m}^2$ which lower than that of PLA/HTNR(90/10) but the values were still higher than the impact strength of neat PLA about 2.3-2.5 times. Tensile strength and modulus of PLA/block copolymer blends were tended to be higher than PLA/HTNR(90/10). From morphological characterization, the average diameter of block copolymer particles dispersed in the blends was smaller than that of HTNR particles dispersed in PLA/HTNR(90/10) blend. The average particle diameter of PLA1-block-NR-block-PLA1 and PLA2-block-NR-block-PLA2 in the blends were 0.34 ± 0.09 and $0.22 \pm 0.05 \text{ }\mu\text{m}$ respectively.