

การเตรียมและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติก จากแป้งและยางธรรมชาติดัดแปร

Preparation and Properties of Thermoplastic Starch/ Modified Natural Rubber Blend

เจกิตาน์ แก้วพารา (J-Kitar Kaewpara)* ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส (Dr.Wanchai Lerdwijitjarud)**

ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล (Dr.Amnard Sittatrakul)***

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกจากแป้งและยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ยางธรรมชาติถูกนำมาลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยฟีนิลไฮดราซีนให้กลายเป็นยางธรรมชาติเหลว แล้วนำมาถูกกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ปริมาณ 3 phr หรือ 9 phr เมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ยางที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR และ $^1\text{H-NMR}$ พบว่าเกิดพีคที่แสดงถึงหมู่แอนไฮไดรด์จริง หลังจากนั้นนำยางที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ผสมกับแป้งมันสำปะหลังและกลีเซอรอลด้วยเครื่องผสมแบบภายใน ขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดเข้าแม่พิมพ์ แล้วทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก สมบัติการดึงยืด และสมบัติความเสถียรทางความร้อน พบว่า เมื่อปริมาณการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้น impact strength ของชิ้นงานมีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่ไม่ทำให้สมบัติความเสถียรทางความร้อนเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมากนัก

ABSTRACT

The aim of this research is to study the preparation and properties of thermoplastic starch/maleic anhydride-grafted-natural rubber blend. The molecular weight of natural rubber was reduced by reacting with phenylhydrazine to produce liquid natural rubber (LNR). Subsequently, LNR was reacted with maleic anhydride at 3 phr or 9 phr. The FTIR and $^1\text{H-NMR}$ results showed the anhydride characteristic peaks. The cassava starch, maleic anhydride-grafted-natural rubber (MNR), and glycerol were mixed together in an internal mixer. The specimens were prepared in compression molding machine. The impact strength, tensile properties and thermal stability of specimens were examined. From the results we found that the impact strength of the specimens increased with increasing the grafting content. However, the effect of percent grafting on the thermal stability was not significant.

คำสำคัญ: เทอร์โมพลาสติกจากแป้ง ยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ พอลิเมอร์ผสม

Key Words: Thermoplastic starch, Maleic anhydride grafted natural rubber, Polymer blend

* นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

*** อาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทนำ

ปัจจุบันทั่วโลกมีความตื่นตัวในเรื่องของขยะพลาสติกมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งขยะพลาสติกจากบรรจุภัณฑ์และอุตสาหกรรม ทำให้เกิดความต้องการสรรหาทรัพยากรใหม่เพื่อนำมาพัฒนาเป็นวัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แป้งถั่วได้ว่าเป็นวัสดุทางเลือกอีกชนิดหนึ่ง เนื่องจากหาได้ง่ายและราคาถูก (Gross, 2002; Reddy, Ghai and Rashmi, 2003) การเปลี่ยนแป้งให้มีความเป็นเทอร์โมพลาสติกสามารถทำได้โดยนำเม็ดแป้งมาผสมกับพลาสติกไซเซออร์ เช่น น้ำกลีเซอรอล เป็นต้น (Da Roz, 2006; Mathew and Dufresne, 2002) และให้ความร้อนและความดัน แต่เทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากแป้งนั้นมีข้อเสีย คือ แข็ง เปราะ และว่องไวต่อความชื้น จึงมีการพยายามผสมยางธรรมชาติลงไปเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง (Arvanitoyannis, 1997; Yang, 1996) แต่ก็ยังเกิดปัญหาเรื่องการแยกเฟสระหว่างแป้งกับยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก จึงต้องผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลก่อน การลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ไฮโซน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น (Curti, 2003; De Livonnier, 1988; Tangpakdee, 1998) การลดน้ำหนักโมเลกุล ยางธรรมชาติด้วยวิธีการเหล่านี้ ทำให้ได้ยางธรรมชาติ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงไม่มากนัก การลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติด้วย phenylhydrazine (Uthai, 1993) ทำให้ได้ยางธรรมชาติที่มีลักษณะเป็นยางเหลว ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อได้ง่าย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกจากแป้งและยางธรรมชาติ ที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วย phenylhydrazine แล้วกราฟต์ด้วย maleic anhydride เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง โดยลดความเปราะของชิ้นงานลง

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ ยางธรรมชาติ (60% DRC), Phenylhydrazine (95% Acros Organics), Benzoyl Peroxide (Panreac Química SAU) Benzyl alcohol (Extra Pure, Scharlau), Maleic anhydride (99% Acros Organics), Igepal C0-890 (Aldrich), Glycerol (99.5%, QRecTM), Potassium Peroxide (Analytical Grade, Ajax Finechem), และแป้งมันสำปะหลัง (ตราปลามังกร)

วิธีการวิจัย

การเตรียมยางธรรมชาติเหลว

นำยางธรรมชาติ (60% DRC) มาเจือจางให้ได้ % DRC เท่ากับ 30% ทำให้เสถียรด้วย Igepal 0.3 phr กวนทิ้งไว้หนึ่งคืนที่อุณหภูมิห้อง เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 °C เติมน้ำ phenylhydrazine 27.5 phr พร้อมทั้งผ่านอากาศและกวนตลอดเวลา ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 48 ชั่วโมง (Uthai, 1993) ระเหยน้ำออกและล้าง phenylhydrazine ด้วยเอทานอล นำยางที่ได้มาอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 °C จนมีน้ำหนักคงที่ สารที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล ซึ่งสามารถหาน้ำหนักโมเลกุลได้ด้วย Ubbelohde viscometer

การกราฟต์ maleic anhydride ลงบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ

นำยางธรรมชาติเหลวมาละลายในโทลูอีนที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เติมน้ำ benzoyl peroxide 3 phr และเติม maleic anhydride ปริมาณ 3 phr หรือ 9 phr พร้อมทั้งกวนอย่างต่อเนื่อง ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ระเหยโทลูอีนออก ตกตะกอนด้วยอะซิโตน แล้วอบในตู้อบสุญญากาศที่ 40 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวทำละลายที่ตกค้าง (Nakason, 2003) พิสูจน์เอกลักษณ์ยางธรรมชาติเหลวที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR (BRUKER, VERTEX 70) และ ¹H-NMR (BRUKER, AVANCE 300) และหาปริมาณการกราฟต์ด้วยการไตเตรตกับ 0.025 MKOH ใน methanol/benzyl alcohol (อัตราส่วน 1/9, v/v) โดยใช้ phenolphthalein ใน methanol เป็นอินดิเคเตอร์ (Nakason, 2003)

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกจากแป้งและยางตัดแปร

อบแป้งมันสำปะหลังที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผสมกับยางธรรมชาติเหลวที่ผ่านการกราฟต์ด้วย maleic anhydride และกลีเซอรอล โดยใช้ปริมาณ กลีเซอรอล 25% (w/w) และยาง 5% (w/w) ผสมในถุงพลาสติก เขย่าให้เข้ากันประมาณ 30 นาที เก็บไว้ใน desiccator หนึ่งคืน นำมาผสมต่อในเครื่อง internal mixer (BRABENDER, 30/50 EHT) โดยใช้ความเร็วรอบในการหมุนสกรู 50 rpm อุณหภูมิในการผสม 160 °C เป็นเวลา 6 นาที ขึ้นรูปชิ้นงานด้วยกระบวนการอัดเข้าแม่พิมพ์ (CARVER, 2518) ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 20 นาที เก็บชิ้นงานไว้ใน desiccator เพื่อป้องกันความชื้น

การทดสอบสมบัติเชิงกล

ทดสอบสมบัติการต้านทานต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่ได้ โดยทำการทดสอบในรูปแบบ charpy ด้วยลูกตุ้มขนาด 4 จูล (Zwick, B5102.202) ส่วนการทดสอบสมบัติการต้านทานต่อการดึงยึดของชิ้นงาน ใช้เครื่อง universal testing machine (Lloyd Instrument UK, LR 50 K) อัตราเร็วในการดึง 10 mm/min

การทดสอบความเสถียรทางความร้อน

ทดสอบความเสถียรสมบัติความร้อนของชิ้นงาน ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer (Mettler Toledo; TGA/DSC1) จากอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50°C ถึง 500 °C และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

การเตรียมยางธรรมชาติเหลวและปริมาณการกราฟต์ maleic anhydride ลงบนโมเลกุลยางธรรมชาติเหลว

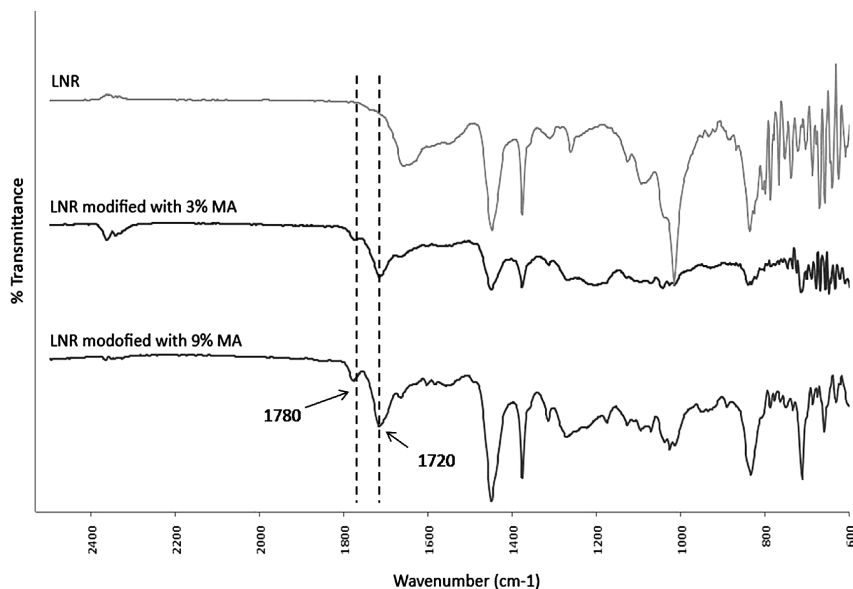
ยางธรรมชาติเหลวที่ได้จากการลดน้ำหนักโดยใช้ออกซิเจนและ phenylhydrazine เมื่อนำมาห้าน้ำหนักโมเลกุลตามสมการ Mark-Houwink equation โดย k เท่ากับ 17.4×10^3 ml/g และ a เท่ากับ 0.74 สำหรับยางธรรมชาติ ใน toluene (Bristow, 1995) ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย $\bar{M}_v$ เท่ากับ 7.9×10^3

เมื่อนำยางธรรมชาติเหลวที่ได้มาทำปฏิกิริยากับ maleic anhydride และทดสอบด้วยเทคนิค FTIR พบพีกของ anhydride ที่บริเวณ $1850 - 1780 \text{ cm}^{-1}$ และ $1770 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O stretching) (Sigma Aldrich, 1992) ดังภาพที่ 1 และเมื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าเกิดพีก chemical shift ที่ตำแหน่ง 2.35 ppm, 2.16 ppm และ 5.1 ppm ซึ่งเป็นแสดงโปรตอนของหมู่ CH_2 , CH_3 และ CH ในยางธรรมชาติตามลำดับ และพบพีกที่ chemical shift ประมาณ 1.95 ppm และ 2.4 ppm ซึ่งแสดงถึงโปรตอนที่ตำแหน่ง CH_2 และ CH ของ maleic anhydride ตามลำดับ (Sigma Aldrich, 1992) แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ maleic anhydride ลงบนยางธรรมชาติเหลวจริง

เมื่อหาปริมาณการกราฟต์ maleic anhydride ลงบนโมเลกุลยางธรรมชาติเหลว ด้วยการไตเตรตกับ KOH โดยใช้ phenolphthalein เป็นอินดิเคเตอร์ พบว่าเมื่อใส่ maleic anhydride ตอนเริ่มต้นทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ปริมาณการกราฟต์จะเพิ่มขึ้น คือ เมื่อใช้ maleic anhydride 3 phr และ 9 phr ร้อยละการกราฟต์ (% grafting) จะมีค่าเท่ากับ 0.90 ± 0.08 และ 2.36 ± 0.252 ตามลำดับ การที่มีหมู่ anhydride บนโมเลกุลยางธรรมชาติเหลวเพิ่มขึ้น จะมีผลทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยากับหมู่ hydroxyl ของแป้งมีมากขึ้น

สมบัติเชิงกล

จากการทดสอบสมบัติการต้านทานต่อแรงกระแทกและสมบัติการดึงยึด ได้ผลแสดงดังตารางที่ 1 จะเห็นได้ในชิ้นงานที่มียางธรรมชาติผสมอยู่จะมีค่า impact strength สูงกว่าชิ้นงานที่ไม่มียางผสมอยู่ (TPS) คือ ชิ้นงานมีความสามารถในการรับแรงกระแทกมากขึ้น เนื่องจากโมเลกุลยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง จึงทำหน้าที่เป็นตัวรับแรงกระแทก และเมื่อปริมาณการกราฟต์เพิ่มมากขึ้น พบว่า impact strength มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากการกราฟต์ด้วย maleic anhydride จะช่วยเพิ่ม interaction ให้กับโมเลกุลของยางธรรมชาติและแป้ง ทำให้แป้งและยางธรรมชาติเข้ากันได้มากยิ่งขึ้น พอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกจากแป้งและยางธรรมชาติจึงสามารถทนต่อแรงกระแทกได้มากขึ้น



ภาพที่ 1 FTIR spectrum ของ NR, MNR 3 phr และ MNR 9 phr

ผลการทดสอบสมบัติการต้านทานต่อแรงดึงยืด แสดงดังตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมยางธรรมชาติลงใน TPS พบว่า ค่า Young's modulus และค่า tensile strength ลดลง แต่ค่า percentage strain มีค่ามากขึ้น แสดงว่าชิ้นงานมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่ต่ำ มีความแข็งแรงลดลง เนื่องจากการมีโมเลกุลยางธรรมชาติซึ่งมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนรูปร่างที่ต่ำผสมอยู่ในระบบ ทำให้ค่า Young's modulus ต่ำ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ที่ต่ำกว่าสถานะการทดสอบ (Loadman, 1985) โมเลกุลยางจึงมีความสามารถในการเคลื่อนไหวสายโซ่ได้มาก มีความยืดหยุ่นสูง จึงทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงลดลง

เมื่อพิจารณาที่ปริมาณการกราฟต์ maleic anhydride ลงบนโมเลกุลยางธรรมชาติ สมบัติความต้านทานต่อการดึงยืดควรเพิ่มขึ้น เมื่อมียางธรรมชาติอยู่ในระบบ แต่จากผลการทดลองนั้น ไม่พบแนวโน้มที่ชัดเจน

สมบัติความเสถียรทางความร้อน

จากการทดสอบสมบัติความเสถียรทางความร้อนของชิ้นงานได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่า การผสมยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วย maleic anhydride ลงไปใน TPS ไม่ทำให้สมบัติความเสถียรทางความร้อนของชิ้นงานเปลี่ยนแปลงไปมากนัก

สมบัติด้านสัณฐานวิทยา

จากการพิสูจน์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา โดยใช้เทคนิค scanning electron microscopy ได้ผลดังภาพที่ 2 โดยเมื่อพิจารณากรณีที่ไม่ได้ทำการกราฟต์ maleic anhydride ลงบนยางธรรมชาติเหลืองจะพบว่า มีการแยกเฟสระหว่างยางและแป้งอย่างเห็นได้ชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากความมีขั้วที่ต่างกันของสารทั้งสองชนิดนี้ แต่เมื่อมีปริมาณการกราฟต์ที่มากขึ้น จะทำให้ความสามารถในการผสมเข้ากันได้ของแป้งและยางเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเกิดแรงกระทำของหมู่ anhydride ของยาง MNR กับหมู่ hydroxyl ของแป้งที่มากขึ้น

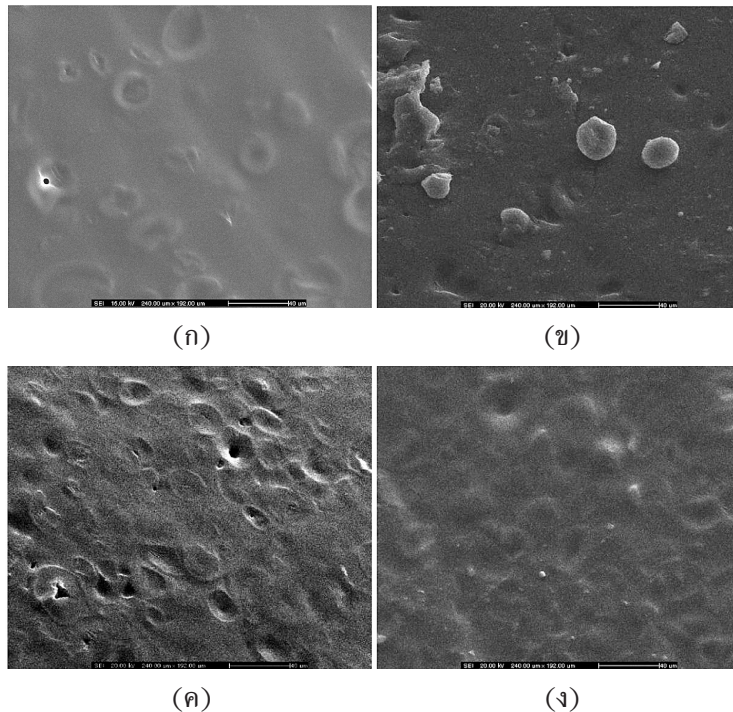
ตารางที่ 1 ผลการทดสอบสมบัติการต้านทานต่อแรงกระแทกและการดึงยึด

ชิ้นงาน	Impact strength (kJ/m ²)*	Young's modulus (MPa)*	Tensile strength (MPa)*	% strain at break*
TPS	0.8±0.10	650±20.1	15.2±1.89	2.9±0.98
TPS+NR	1.1±0.25	339.±39.0	11.4±0.57	6.6±0.9
TPS+MNR3phr	1.4±0.40	260±16.6	8.2±0.82	4.6±1.25
TPS+MNR9phr	1.9±0.36	420±21.9	12.6±0.88	3.5±0.27

*ค่าเฉลี่ย±ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ตารางที่ 2 สมบัติความเสถียรทางความร้อนของชิ้นงาน

ชิ้นงาน	Onset (°C)	Inflection Point (°C)	Endset (°C)
TPS	289.41	308.01	320.55
TPS+NR	287.32	311.56	326.15
TPS+MNR3phr	288.24	314.33	326.88
TPS+MNR9phr	287.51	309.66	325.71



ภาพที่ 2 SEM micrograph ของชิ้นงานที่กำลังขยาย 500 เท่า

(ก) TPS

(ข) TPS/LNR

(ค) TPS/3 phr maleic anhydride-grafted-LNR

(ง) TPS/9 phr maleic anhydride-grafted-LNR

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมเทอร์โมพลาสติกจากแป้งมันสำปะหลัง ผสมยางธรรมชาติเหลวที่ผ่านการกราฟต์ด้วย maleic anhydride โดยใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณการกราฟต์ด้วย maleic anhydride บนโมเลกุลยางเพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่า impact strength ของชิ้นงานเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสามารถเกิด interaction กับหมู่ hydroxyl ของแป้งได้ แต่สมบัติการต้านทานต่อแรงดึงยึดและความเสถียรทางความร้อนไม่เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนงบประมาณการวิจัยในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- Arvanitoyannis, I., Kolokuris, I., Nakayama, A., and Aiba, S. 1997. Preparation and study of novel biodegradable blends based on gelatinized starch and 1,4-transpolyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 34(4), 291-302.
- Carvalho, AJF., Job, AE., Alves, N., Curvelo, AAS., and Gandini A. 2003. Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers*, 53(1), 95-99.
- Curti, PS., Vidotti, GJ., Rubira, AF., and Muniz, EC. 2003. Some kinetic parameters of the degradation of natural rubber. *Polym. Deg. Stab*, 79, 325-331.
- DaRoz, AL., Carvalho, AJF., Gandini, A., and Curvelo, AAS. 2006. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), 417-424.
- De Livonnier, H. 1988. Production and application of liquid rubber. *Proceeding of the First Franco Thai Rubber Technology Symposium*. Hilton International Hotel, Bangkok, April 15-17, 47-61.
- Gross, R. 2002. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297, 803-807.
- Loadman, MJR. 1985. The glass transition temperature of natural rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 30(4), 929-941.
- Mathew, AP., and Dufresne, A. 2002. Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, 3(5), 1101-1108.
- Nakason, C., Kaesaman, A., and Supasanthitkul, P. 2004. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing*, 23(1), 35-41.
- Pouchert, CJ., and Behnke, J. 1993. The Aldrich library of ^{13}C and ^1H FT-NMR spectra. volumn 1. Edition 1. USA: Aldrich Chemical Company Inc.
- Reddy, C., Ghai, R., and Rashmi, V. 2003. Polyhydroxyalkanoates: An overview. *Bioresource Technology*, 87, 137-146.
- Tangpakdee, J., Megumi, M., Endo, A. and Tanaka, Y. 1998. Novel method for preparation of low molecular weight natural rubber latex. *Rubb. Chem. Technol*, 76, 795-802.
- Uthai, L. 1993. Preparation of Photosensitive Elastomer from Liquid Natural Rubber. *J. Natl. Res Council Thailand*, 25(2), 27-42.