

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) กับยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ คือ 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิคผสมแบบหลอมด้วยเครื่องบดผสมภายใน ขึ้นทดสอบถูกขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัด สมบัติทางกล อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) และสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ถูกศึกษา พบว่า ค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) และค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ NR จนถึง 15 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) และค่ามอดูลัส (modulus) ลดลง HDT ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเล็กน้อย ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) แสดงให้เห็นว่า PLA กับ NR ไม่เข้ากัน

ความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดที่มีการทำรอยบากขึ้นทดสอบ (notched Izod impact strength) และไม่ทำรอยบากขึ้นทดสอบ (unnotched Izod impact strength) และค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณ NR เท่ากับ 15 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [PLA/NR(85/15)] โดยมีค่าเท่ากับ 167.22 กิโลจูลต่อตารางเมตร 54.31 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ 257.85 เปรอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR ที่อัตราส่วน 85/15 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจึงถูกเลือกมาศึกษาผลของพอลิดีแลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid), PDLA) ต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และ HDT ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ปริมาณ PDLA มีค่าเป็น 1, 3 และ 5 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA เตรียมโดยการหลอมผสม PLA และ PDLA ในเครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 170 °C ความเร็วรอบโรเตอร์เท่ากับ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที ก่อนที่จะเติม NR ลงไปและผสมต่อจนครบเวลา 10 นาที ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่า ค่าความทนต่อแรงกระแทก และค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PDLA พอลิเมอร์ผสมที่แสดงสมบัติโดยรวมดีที่สุดได้แก่ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA(1) ซึ่งมีปริมาณ PLA NR และ PDLA เท่ากับ 84.5 15 และ 0.85 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ โดย PLA/NR/PDLA(1) มีความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดซึ่งทำรอยบากขึ้นทดสอบ และ HDT เท่ากับ 156.14 ± 14.83 เปรอร์เซ็นต์ 30.20 ± 3.59 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ 61.8 °C ตามลำดับ ในขณะที่พอลิแลคติกแอซิดมีความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเป็น 18.54 ± 3.66 เปรอร์เซ็นต์ ความทนต่อแรงกระแทกเป็น 2.85 ± 0.15 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ HDT เป็น 55.0 °C ปริมาณผลึกและทรานซิชันทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA NR และ PDLA ถูกตรวจสอบโดยเครื่องดิฟ-

เฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) พบว่า ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA NR และ PDLA สูงกว่า PLA จากข้อมูลการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง พบว่า อุณหภูมิการตกผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization temperature, T_{cc}) ของพอลิเมอร์ผสมสูงกว่า T_{cc} ของ PLA อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature, T_m) ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้น ยกเว้น T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA(1) ไม่ปรากฏในการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง ข้อมูลจากการให้ความร้อนครั้งที่สอง พบว่า อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อเติม NR T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA NR และ PDLA ต่ำกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) T_g และ T_m ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเติม PDLA แผนภาพการกระเจิงรังสีเอกซ์ (wide angle X-ray scattering, WAXS, patterns) ของพอลิเมอร์ผสมที่เติม PDLA แสดงพิกการกระเจิงของรังสีเอกซ์อันเนื่องมาผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex crystallite) ณ มุม 2θ เท่ากับ 10.5° 18.5° และ 23.8° ความเข้มของพิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณ PDLA เพิ่มขึ้น

เพื่อศึกษาผลของการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อนและ HDT ของพอลิเมอร์ผสม จึงทดสอบถูกนำไปอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 10, 30 และ 60 นาที พบว่า ค่าความต้านแรงดึง ค่ามอดูลัส ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดและค่าความทนต่อแรงกระแทกพอลิเมอร์ผสมหลังการอบอ่อนมีแนวโน้มลดลง ปริมาณผลึก [X_c (%)] ของ PLA พอลิเมอร์ผสม PLA/NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเวลาการอบอ่อนเท่ากับ 10 นาที เมื่อเวลาการอบอ่อนเพิ่มเป็น 30 และ 60 นาที ปริมาณผลึกไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ค่า HDT มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการอบอ่อน ค่า HDT สูงสุด ของ PLA PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) พบที่เวลาการอบอ่อน 60 นาที มีค่าเท่ากับ 64.1, 60.7, 63.7, 63.3 และ 63.3°C ตามลำดับ

การทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA พอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) ทำที่อุณหภูมิ 58°C เป็นเวลา 30 วัน ผลการทดสอบประกอบไปด้วยเปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือและการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำที่ใช้แช่ซึ่งทดสอบ จากผลการทดลองพบว่า PLA และพอลิเมอร์ผสมมีรูปแบบการดูดซับน้ำ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักคงเหลือและการเปลี่ยนแปลง pH คล้ายกัน ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่า การเติม NR และ PDLA เพื่อเพิ่มความเหนียวและ HDT ให้แก่พอลิแลคติกแอซิดส่งผลต่อพฤติกรรมการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA เพียงเล็กน้อย

Abstract

In this study, polymer blends of poly(lactic acid) (PLA) and natural rubber (NR) at the ratios of 95/5, 90/10, 85/15 and 80/20 (wt%) were melt blended using an internal mixer. The test specimens were molded using a compression molding machine. Mechanical properties, heat distortion temperatures (HDT) and morphologies of PLA/NR blends were studied. It was found that the impact strength and elongation at break of PLA/NR blends increased with increasing NR content up to 15 wt%. While tensile strength and Young's modulus decreased. HDT of the PLA/NR blends was slightly decreased. SEM micrographs showed that PLA/NR blends were immiscible.

The highest unnotched, notched Izod impact strength and elongation at break were found for the blend containing 15 wt% NR [PLA/NR(85/15)] which were 167.22 kJ/m^2 , 54.31 kJ/m^2 and 257.85%, respectively. Therefore, PLA/NR(85/15) was chosen to study the effect of poly(D-lactic acid) (PDLA) on mechanical, thermal properties and HDT of PLA/NR blend. The amounts of PDLA in PLA/NR(85/15) blend were 1, 3 and 5 wt% based on PLA content. PLA/NR/PDLA blends were prepared by melt mixing PLA and PDLA in an internal mixer at 170°C and a rotor speed of 60 rpm for 2 minutes. Afterthat, NR was added into mixing chamber. The mixing was continued until the total mixing time was 10 minutes. The testing results showed that impact strength and elongation at break of PLA/NR(85/15) blend were decreased with increasing PDLA content. PLA/NR/PDLA(1) blend which contained 84.15 wt% PLA, 15 wt% NR and 0.85 wt% PDLA showed the best overall properties. Elongation at break, notched Izod impact strength and HDT of PLA/NR/PDLA(1) were $156.14 \pm 14.83\%$, $30.20 \pm 3.59 \text{ kJ/m}^2$ and 61.8°C respectively, whereas those of PLA were $18.54 \pm 3.66\%$, $2.85 \pm 0.15 \text{ kJ/m}^2$ and 55°C respectively. The crystallinity [X_c (%)] and thermal transitions of PLA/NR/PDLA blends were examined using differential scanning calorimeter (DSC). It was found that X_c (%) of the PLA/NR/PDLA blends was higher than that of neat PLA. From first heating scan results, with an exception of the blend containing 1 %wt PDLA, cold crystallization temperature (T_{cc}) of the blends was higher than that of neat PLA. Melting temperature (T_m) of PLA in the blend was also shifted to higher temperature. T_{cc} of PLA phase did not find in PLA/NR/PDLA(1). From DSC second heating scan results, glass transition temperature (T_g) of PLA was increased with adding NR into PLA. T_{cc} of PLA/NR/PDLA blends were lower than PLA/NR(85/15). T_g and T_m of PLA in the blends did not significantly change with adding PDLA. Wide-angle X-ray scattering patterns of PLA/NR/PDLA blends

exhibited scattering peaks of stereocomplex crystallite at $2\theta = 10.5^\circ$, 18.5° and 23.8° . These scattering peaks become sharper with increasing PDLA content.

To study the effects of annealing treatment on the properties of the blends, the blend specimens were annealed in an air oven at 100°C for 10, 30 and 60 minutes. The tensile strength, Young's modulus, elongation at break and impact strength of the blends after annealing treatment tended to decrease. X_c (%) of PLA, PLA/NR(85/15) and PLA/NR/PDLA blends significantly increased after annealing treatment for 10 minutes. When the annealing time was increased to 30 and 60 minutes, there was no significant change of X_c (%). HDT tended to increase with an increase of annealing time. The highest HDT of PLA, PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1), PLA/NR/PDLA(3) and PLA/NR/PDLA(5) was 64.1, 60.7, 63.7, 63.3 and 63.3 $^\circ\text{C}$ respectively. These HDT values were found at 60 minutes annealing treatment.

Hydrolytic degradation test of PLA, PLA/NR(85/15) and PLA/NR/PDLA(1) blends were performed at 58°C for 30 days. The obtained results included water absorption (%), residual mass (%) and the pH change of immersion medium. It was found that PLA and the blends showed similar water absorption profile, the change of residual mass and the change of pH. It indicated that the addition of NR and PDLA to improve toughness and HDT of PLA only slightly affected the hydrolytic degradation behavior of PLA.