



รหัสโครงการ SUT 7-710-51-24-59

## รายงานการวิจัย

การศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของ

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับยางธรรมชาติ

Study on thermal, mechanical and morphological properties of  
poly(lactic acid)/ natural rubber blends

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รหัสโครงการ SUT 7-710-51-24-59

## รายงานการวิจัย

การศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของ

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับยางธรรมชาติ

Study on thermal, mechanical and morphological properties of  
poly(lactic acid)/ natural rubber blends

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทิมา ดีประเสริฐกุล

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2551-2552

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

เมษายน 2554

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนวิจัย สำหรับโครงการวิจัยด้านพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพและยางธรรมชาตินี้ นอกจากนี้ งานวิจัยคงไม่สามารถลุล่วงได้หากขาดผู้ช่วยวิจัยทั้งระดับปริญญาโทและปริญญาตรี เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือและวิเคราะห์ วิทยาศาสตร์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (มทส.) คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าผู้สนใจอ่านงานวิจัยฉบับนี้จะได้รับประโยชน์ตามสมควร

จันทิมา ตีประเสริฐกุล

หัวหน้าโครงการฯ

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิด (PLA) และยางธรรมชาติ (NR) จากการที่ PLA เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีค่ามอดูลัสและความแข็งแรงสูง แต่เปราะ จึงทำการผสมกับยางธรรมชาติเพื่อช่วยเพิ่มความเหนียว พบว่า ยางธรรมชาติช่วยเพิ่มความเหนียวแบบดึงและความทนต่อแรงกระแทกให้กับ PLA ได้ โดยสัมพันธ์กับโครงสร้างเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่ได้เมื่อใช้ปริมาณยางและปัจจัยการขึ้นรูปต่าง ๆ ทั้งนี้ พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางธรรมชาติ 10% โดยน้ำหนัก ผสมที่อุณหภูมิ 180°C ด้วยความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที ซึ่งให้ขนาดอนุภาคยางเท่ากับ 2.23 ไมโครเมตรกระจายอย่างสม่ำเสมอในเนื้อเมทริกซ์ PLA แสดงสมบัติด้านความเหนียวดังกล่าวสูงที่สุด เมื่อปริมาณยางสูงกว่า 10% โอกาสการรวมตัวของอนุภาคยางขณะผสมมีสูงขึ้น ทำให้ได้อนุภาคขนาดใหญ่และกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ส่งผลให้สมบัติเชิงกลลดลง ในด้านสมบัติทางความร้อน การผสมยางธรรมชาติแทบไม่ส่งผลต่อปริมาณผลึกของ PLA แม้ว่าจะเอื้อต่อการเกิดผลึกที่มีความสมบูรณ์สูงกว่า

## Abstract

Physical properties of the blends of polylactic acid (PLA) and natural rubber (NR) were investigated in this study. PLA is a biodegradable polymer which shows high modulus and strength. However, due to the brittleness of PLA, NR was blended to improve its toughness. It was found that NR helped increase both tensile and impact toughness. The toughness improvement was related to phase morphology of the blends, as a result of rubber loadings and processing conditions. The blend with 10wt% rubber mixing at temperature of 180°C with rotor speed of 50 rpm showed the highest toughness. At this loading, NR particles with the average diameter of 2.23 micron were evenly dispersed in PLA matrix. The larger NR particle sizes and unevenly dispersed in matrix were obtained at higher loadings as coalescence of the rubber particles were more likely to occur. With this morphology, the blends showed poor mechanical properties. In the presence of NR, degree of crystallinity of PLA was not significantly affected though the more perfect crystal was obtained.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ .....	ก
บทคัดย่อ .....	ข
Abstract .....	ค
สารบัญ .....	ง
สารบัญตาราง .....	ฉ
สารบัญรูป .....	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1    วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย .....	3
1.2    ขอบเขตของโครงการวิจัย .....	3
1.3    ทฤษฎี สมมติฐาน หรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework).....	3
1.4    การทบทวนวรรณกรรม (Literature review).....	4
1.4.1    สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกติกแอซิด (Thermal properties of polylactic acid blends).....	4
1.4.2    สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม .....	5
1.4.3    สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจากพอลิแลกติกแอซิด .....	5
1.4.4    การเปลี่ยนรูปร่างและการแตกของหยดของเหลว (Droplet deformation and breakup).....	6
1.5    ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย .....	7
<b>บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>8</b>
2.1    วัสดุและสารเคมี .....	8
2.2    การเตรียมพอลิเมอร์ผสม .....	8
2.3    การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	9

2.3.1	การดึง (Tensile test).....	9
2.3.2	การกระแทกแบบทำรอยบากบนชิ้นงาน (Notched impact test) .....	9
2.4	การทดสอบสมบัติทางความร้อน.....	9
2.5	การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis) .....	10
2.6	การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning electron microscopy, SEM).....	10
2.7	การวัดวิทยากระแส (Rheological measurement).....	11
<b>บทที่ 3 ผลและการอภิปราย .....</b>		<b>12</b>
3.1	อุณหภูมิการผสม (Mixing temperature).....	12
3.1.1	สมบัติเชิงกล.....	12
3.2	ปริมาณยาง (Rubber content) หรืออัตราส่วนการผสม .....	17
3.2.1	สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยา.....	17
3.2.2	สมบัติทางความร้อน (Thermal properties).....	20
3.2.3	สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical properties).....	24
3.3	อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio).....	26
3.3.1	สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยา (mechanical properties and morphology).....	27
3.4	ความเร็วรอบ (rotor speed) ของการผสม .....	28
<b>บทที่ 4 สรุป .....</b>		<b>32</b>
<b>เอกสารอ้างอิง .....</b>		<b>33</b>
<b>ภาคผนวก</b>		
ภาคผนวก ก ภาพถ่ายตัวอย่างแผ่นฟิล์มและแผ่นแข็งจาก PLA/NR10 ที่เตรียมได้ .....		36
ภาคผนวก ข ผลงานวิจัย .....		38
<b>ประวัติผู้วิจัย .....</b>		<b>51</b>

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	สมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 180°C .....	14
ตารางที่ 3.2	สมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 200°C .....	14
ตารางที่ 3.3	สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR จากการให้ความร้อนครั้งที่สอง .....	21
ตารางที่ 3.4	สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR จากการให้ความร้อนครั้งแรกใน DSC .....	23
ตารางที่ 3.5	ขนาดและการกระจายตัวของเฟสกระจาย NR ใน PLA ที่ความเร็วรอบการผสมต่าง ๆ .....	31



## สารบัญรูป

รูปที่ 3.1	กราฟความเค้นและความเครียดของ PLA/NR ที่ปริมาณยางต่าง ๆ ที่อุณหภูมิการผสม .....	13
รูปที่ 3.2	ความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ของ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 180°C และ 200°C .....	15
รูปที่ 3.3	ความเหนียวการดึงของ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 180°C และ 200°C.....	16
รูปที่ 3.4	ภาพ SEM ของผิวหน้าจากการแตกหักที่ผ่านการทดสอบความทนต่อการกระแทก (impact fractured surface) ของ PLA/NR ที่ปริมาณยางต่าง ๆ.....	18
รูปที่ 3.5	ขนาดของเฟสยาง ( $\bar{d}_v$ ) ที่ปริมาณยางต่าง ๆ.....	19
รูปที่ 3.6	DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating) ของ PLA/NR ที่ปริมาณยางต่าง ๆ (ตามตัวเลขกำกับ).....	21
รูปที่ 3.7	DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating) ของ PLA/NR ที่ปริมาณยางต่าง ๆ (ตามตัวเลขกำกับ).....	23
รูปที่ 3.8	สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA และ PLA/NR เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (a) ค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus, $E'$ ) (b) ค่า $\tan \delta$ (loss tangent, $E''/E'$ ) ในช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว .....	25
รูปที่ 3.9	ความหนืด [ $\eta(\dot{\gamma})$ ] และ $\eta^*(\omega)$ ] กับอัตราเฉือน ( $\dot{\gamma}$ และ $\omega$ ) ของ PLA สองเกรด คือ เกรดสำหรับงานเป่าฟิล์ม (สี่เหลี่ยม, $\blacksquare$ ) และงานฉีด (วงกลม $\bullet$ ) ที่อุณหภูมิ 180°C โดยสัญลักษณ์ที่บได้จากการวัด SAOS ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ติดตั้งด้วยแผ่นขนานคู่ (parallel plate) สัญลักษณ์โปร่งได้จากการวัด steady shear flow ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบแคปิลลารี.....	26
รูปที่ 3.10	SEM ของผิวหน้าที่แตกจากการทดสอบการกระแทก (impact fractured surface) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ NR 10 wt% เมื่อใช้ PLA สองเกรด (a) เกรดสำหรับงานเป่าฟิล์ม (blown film grade) และ (b) งานฉีด (injection grade).....	28
รูปที่ 3.11	ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ PLA/NR ที่ปริมาณ NR (a) 5 wt% และ (b) 10 wt% เติร์ยมที่ความเร็วรอบต่าง ๆ .....	29
รูปที่ 3.12	ไมโครกราฟ SEM ของพอลิเมอร์ PLA/NR ที่ปริมาณ NR 5 wt% (แถวซ้าย) และ 10 wt% (แถวขวา) เติร์ยมที่ความเร็วรอบต่าง ๆ ตามระบุบนรูป .....	30

## บทที่ 1

### บทนำ

พอลิแลคติกแอซิด [Poly(lactic acid), PLA] เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยเป็นพอลิเอสเตอร์ชนิดอะลิฟาติกสายโซ่ตรง (linear aliphatic polyester) ที่ได้จากกรดแลคติก (lactic acid) ซึ่งได้จากการหมักแป้ง<sup>1,2</sup> กรดแลคติกสามารถอยู่ในสอง enantiomeric form คือ D(+) configuration และ L(-) configuration ทำให้ได้ PLA ที่เป็น enantiomeric polymer โดยทั่วไป PLA ที่มีการใช้ประโยชน์เชิงพาณิชย์จะเป็นโคพอลิเมอร์ของ L-lactide และ D-lactide PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจในการนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านบรรจุภัณฑ์และการแพทย์ ทั้งนี้เพราะ PLA มีสมบัติเชิงกลที่ดี<sup>3</sup> สามารถขึ้นรูปได้ง่าย สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และเตรียมจากแป้งซึ่งจัดเป็นทรัพยากรที่สามารถเกิดขึ้นใหม่ทดแทนได้ (renewable resources)

เนื่องจาก PLA มีมอดูลัสสูง (แข็ง) และความเครียดที่จุดขาดต่ำ (strain at break) รวมทั้งมีราคาค่อนข้างสูง จึงมีข้อจำกัดในการนำมาใช้ประโยชน์ ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางเพื่อหาแนวทางการปรับปรุงสมบัติของ PLA และลดค่าใช้จ่ายของผลิตภัณฑ์จาก PLA ได้แก่ การทำนาโนคอมโพสิต<sup>4-9</sup> การทำพอลิเมอร์ผสม<sup>10-21</sup> การเติมพลาสติกไซเซอร์<sup>10,22,23</sup> การทำโคพอลิเมอร์<sup>24-31</sup> เป็นต้น ทั้งนี้ การทำพอลิเมอร์ผสมจัดเป็นแนวทางที่น่าสนใจ สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติได้ รวมทั้งสะดวกและประหยัด ในการทำพอลิเมอร์ผสมจาก PLA พบว่า การผสม PLA กับพอลิเอทิลีนไกลคอล [poly(ethylene glycol), PEG] ช่วยเพิ่มความเครียดที่จุดขาดและความอ่อนนุ่มของ PLA อย่างมาก และที่ปริมาณ PEG ไม่เกิน 30 wt% พอลิเมอร์ผสมนี้สามารถเข้ากันได้ (miscible) โดยไม่เกิดผลึกจากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด<sup>32-35</sup> ที่ปริมาณ PEG สูง พบว่า PEG สามารถเกิดผลึกได้บางส่วนระหว่างที่ทำให้เย็นตัว<sup>34,35</sup> ถ้า PLA มี optical purity สูง PLA จะเกิดผลึก อย่างไรก็ตาม PLA และ PEG จะไม่เกิดผลึกร่วม (cocrystallize)<sup>36,37</sup> ถึงแม้ว่า PEG จะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PLA ได้ แต่พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความไม่เสถียร กล่าวคือ สมบัติเปลี่ยนแปลงตามเวลา<sup>32,35,38</sup> Anderson และคณะ<sup>39</sup> ได้ทำการผสมพอลิแลคไทด์กับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (linear low density polyethylene, LLDPE) เพื่อปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคไทด์ พบว่า เมื่อเติม

บล็อกโคพอลิเมอร์ซึ่งใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ช่วยเพิ่มความเหนียวของพอลิเมอร์ผสมที่มีพอลิแลกไทด์ชนิดอสัณฐานให้สูงขึ้น ขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่มีพอลิแลกไทด์ชนิดกึ่งผลึกมีความเหนียวสูงขึ้นโดยไม่ใช้บล็อกโคพอลิเมอร์

ขณะที่ยางมีสมบัติด้านความเหนียว ทนต่อแรงกระแทกที่ดี จะช่วยลดความเปราะและเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ที่เปราะได้ จากการสืบค้น พบการใช้ยางโดยการผสมกับพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ อาทิ ยางถูกนำมาผสมกับแป้งเพื่อการใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ Arvanitoyannis และคณะ<sup>40</sup> ได้ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่างแป้งกับ 1,4-trans พอลิไอโซพรีน (gutta percha) เพื่อใช้ในบรรจุภัณฑ์อาหารและงานทางการแพทย์ โดยเปรียบเทียบผลของการใช้พลาสติกไซเซออร์/สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า ที่ปริมาณพลาสติกไซเซออร์ต่ำ พอลิเมอร์ผสมจะมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น ขณะที่ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซและน้ำ (gas and water permeability) ของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าอยู่ระหว่างพอลิเมอร์ที่นำมาผสม Carvalho และคณะ<sup>41</sup> ได้ศึกษาการผสมแป้งข้าวโพดกับน้ำยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 150°C โดยผสมยางในปริมาณ 2.5 ถึง 20% และเติมกลีเซอรอลเพื่อเป็นพลาสติกไซเซออร์ พบว่า พอลิเมอร์ผสมมีค่ามอดุลัสและความแข็งแรงลดลง เปรียบน้อยกว่าแป้ง การแยกเฟส (phase separation) จะขึ้นกับปริมาณของยางและกลีเซอรอลที่ใช้

นอกจากนี้ จากงานวิจัยที่มีมาก่อนซึ่งศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้านแรงกระแทก (ลดความเปราะ) ของพอลิ-แอล-แลกไทด์ (poly-L-lactide, PLLA) ด้วยการผสมกับยาง พบว่า PLLA ผสมกับยางสังเคราะห์พอลิ (ซิส-1,4-ไอโซพรีน) ได้พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ เมื่อทำการกราฟ (grafting) ยางด้วยมอนอเมอร์ไวนิลอะซีเตทได้โคพอลิเมอร์แล้วนำมาผสมกับ PLLA ช่วยเพิ่มความเหนียวของ PLLA ได้ ~ 2.5 เท่า (ที่สัดส่วนยาง 20% โดยน้ำหนัก) แม้ว่าจะเป็นพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ก็ตาม<sup>42</sup> เมื่อผสมพอลิ (d, l-แลกไทด์-โค-ไกลโคไลด์ (PDLLGAs) ชนิดโครงสร้างสายโซ่เชิงเส้น (linear) และดาว 6 แฉก (6-arm star) กับยางพอลิ (ไตรเมทิลีน-โค-ε-คาโปรแลกโตน) (poly(TMC-co-εCL) ได้พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ โดยเฟสของยางที่กระจายอยู่ช่วยทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเหนียวสูงขึ้นอย่างมาก (ปริมาณยางที่ใช้ ~20-30% โดยน้ำหนัก) พบว่า สมบัติการทนต่อแรงกระแทกนี้ขึ้นกับปริมาณของยางที่เติมอย่างมาก ขณะที่ขึ้นกับองค์ประกอบและโครงสร้างสายโซ่ของเมทริกซ์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น<sup>43</sup>

งานวิจัยนี้อาศัยสมบัติที่โดดเด่นของทั้ง PLA และยางธรรมชาติ โดยมีจุดมุ่งหมายที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PLA โดยเฉพาะอย่างยิ่งความเครียดที่จุดขาด เพื่อให้ได้ PLA ที่เหมาะสมกับการใช้งานทั่วไป (ไม่แข็ง แตกหักง่าย) โดยผลิตภัณฑ์นั้นยังคงความสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ทั้งนี้อาศัยการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และยางธรรมชาติที่สัดส่วนต่าง ๆ และศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

### 1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้านความทนต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ประโยชน์

### 1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และยางธรรมชาติของไทยที่สัดส่วนต่าง ๆ ศึกษาสมบัติเชิงกลเพื่อได้ข้อมูลในการเลือกสรรพอลิเมอร์ผสมมาใช้ประโยชน์ ศึกษาสมบัติทางความร้อนและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมเพื่อใช้เป็นข้อมูลประกอบการอธิบายสมบัติเชิงกล

### 1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน หรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework)

การทำพอลิเมอร์ผสมเป็นการผสมพอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นจากพอลิเมอร์ที่นำมาผสม เป็นแนวทางการปรับปรุงสมบัติพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมแนวทางหนึ่ง พอลิเมอร์ที่นำมาผสมอาจผสมเข้ากันได้ (miscible) หรือผสมเข้ากันไม่ได้ (immiscible)

พอลิแลคติกแอซิด [Poly(lactic acid), PLA] เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เตรียมได้จากทรัพยากรที่สามารถเกิดขึ้นใหม่ทดแทนได้ (renewable resources) มีสมบัติเชิงกลด้านมอดูลัสสูง แต่ความเครียดที่จุดขาดต่ำ (strain at break) ขณะที่ยางสามารถถูกดึงยืดได้สูง (ความเครียดที่จุดขาดสูง) มอดูลัสต่ำ สามารถทำหน้าที่ดูดซับพลังงานได้ดี อาศัยการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพลาสติกกับยางจึงเป็นแนวทางที่ใช้ปรับปรุงสมบัติทนแรงกระแทกของพลาสติกได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ จะใช้ยางธรรมชาติของไทยซึ่งมีสมบัติดังกล่าวที่ดี และผลิตได้ในประเทศ นอกจากนี้ ยางธรรมชาติสามารถได้จากต้นยางพาราซึ่งจัดเป็นทรัพยากรที่สามารถเกิดขึ้นใหม่ทดแทนได้เช่นกัน

#### 1.4 การทบทวนวรรณกรรม (Literature review)

การผสม (blending) เป็นวิธีการที่นิยมใช้มากที่สุดในการปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ โดยภายหลังการผสม อาจเป็นพอลิเมอร์ผสมชนิดที่เข้ากันได้ (miscible) และเข้ากันไม่ได้ (immiscible) จากงานวิจัยที่มีมาก่อน พบว่า โดยมาก การปรับปรุงสมบัติของ PLA ก็อาศัยการผสมเช่นกัน โดยผสม PLA กับทั้งพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้/ไม่ได้ทางชีวภาพ ซึ่งมีจุดมุ่งหมายหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ PLA ในที่นี้ จะจำกัดในกลุ่มที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเป็นหลัก

##### 1.4.1 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลคติกแอซิด (Thermal properties of polylactic acid blends)

อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) เป็นสมบัติทางความร้อนที่บ่งบอกความเข้ากันได้ (miscibility) ของพอลิเมอร์ผสมได้อย่างหนึ่ง โดยสามารถศึกษาด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมตรี (differential scanning calorimetry, DSC) การวิเคราะห์เชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analysis, DMA) เป็นต้น กรณีที่ผสมเข้ากันได้ (miscible) จะแสดงค่า  $T_g$  เพียงค่าเดียว ถ้าผสมเข้ากันไม่ได้ (immiscible) จะแสดง  $T_g$  ของแต่ละพอลิเมอร์ที่นำมาผสม เช่น PLA ผสมกับพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทเรพทาเรต [poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT]<sup>44</sup> นอกจากนี้ กรณีที่ผสมเข้ากันได้บางส่วน (partial miscible) จะพบ  $T_g$  ของแต่ละพอลิเมอร์เลื่อนจากค่าอุณหภูมิของแต่ละพอลิเมอร์ที่นำมาผสมเข้าหากันมากขึ้น บ่งบอกถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ที่นำมาผสม เช่น PLA กับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต [poly(butylene succinate), PBS] ที่อัตราส่วนการผสม 80:20<sup>45</sup> PLA กับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเปต [poly(butylene succinate adipate), PBSA] ที่อัตราส่วนการผสม 20:80<sup>46</sup> ซึ่งทั้ง PBAT, PBS และ PBSA เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้

นอกจาก  $T_g$  แล้ว การศึกษาเกี่ยวกับการเกิดผลึกและปริมาณผลึก สามารถใช้เทคนิคทางความร้อน DSC ได้เช่นกัน ดังทราบกันดีว่า PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีอัตราการเกิดผลึกช้าและปริมาณผลึกต่ำ การเติมสารก่อผลึกหรือใช้กระบวนการหล่อเย็นที่ช้าจะช่วยลดข้อด้อยดังกล่าวได้ นอกจากนี้ พบว่า การผสมพอลิเมอร์ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดผลึกและปริมาณผลึกของ PLA เช่นกัน<sup>44, 47, 48</sup>

#### 1.4.2 สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้จะแสดงลักษณะเนื้อเดียว ขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้จะแสดงโครงสร้างของเฟสที่มีพอลิเมอร์ที่เป็นเฟสกระจาย (disperse phase) กระจายในพอลิเมอร์ที่เป็นเนื้อต่อเนื่อง (matrix) ซึ่งสามารถศึกษาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (scanning electron microscopy, SEM) เป็นต้น ขนาดและการกระจายตัวของเฟสกระจายในเมทริกซ์นี้จะขึ้นกับธรรมชาติของพอลิเมอร์ สัดส่วนการผสม สภาวะการขึ้นรูป เป็นต้น โครงสร้างของเฟสมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม ส่วนมากพอลิเมอร์ผสมของ PLA กับพอลิเมอร์อื่นจะเป็นแบบที่เข้ากันไม่ได้<sup>44, 46</sup>

#### 1.4.3 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจากพอลิแลกติกแอซิด

อย่างที่ทราบกันว่า PLA มีสมบัติเปราะ ดังนั้นการเสริมความเหนียวจึงเป็นเรื่องสำคัญ ความเหนียว (toughness) เป็นสมบัติเชิงกลอย่างหนึ่งบ่งบอกถึงความต้านทานต่อการแตกหัก (fracture) ของวัสดุ ซึ่งอาจเป็นความเหนียวแบบดึง (tensile toughness) หรือความทนต่อแรงกระแทก (impact toughness) ก็ได้ โดยทั่วไป วิธีที่นิยมใช้ในการเสริมความเหนียว คือ การผสมด้วยยาง ซึ่งภายหลังการผสมสมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ ปริมาณและขนาดของยาง ระยะห่างระหว่างอนุภาค (interparticle distance, i.d.) เป็นหลัก โดยที่ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคยางและปริมาณยางที่เหมาะสม (optimum)<sup>49</sup> และ i.d. ที่น้อยกว่าค่าวิกฤติ<sup>50,51,52</sup> จะช่วยเสริมสมบัติความเหนียวได้

จากงานวิจัยที่มีมาก่อน พบว่า เมื่อผสม PLA ด้วย PBAT ที่ PBAT 5-20% ช่วยเพิ่มระยะยืดที่จุดขาด (elongation at break) และความเหนียวดึง (tensile toughness) อย่างมาก ขณะที่ทำให้ค่ามอดุลัส (modulus) และความแข็งแรงดึง (tensile strength) ลดลง<sup>44</sup> เมื่อผสมด้วย PES ช่วยเสริมความเหนียวของ PLA ได้โดยยังรักษาค่ามอดุลัสให้คงที่ได้ เมื่อศึกษาผิวหน้าของตัวอย่างพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการแตกหักด้วย SEM ยืนยันกลไกการแตกหักของ PLA ซึ่งเปลี่ยนจากแบบแข็งเปราะ (brittle) เป็นแบบเหนียว (ductile) เมื่อมีการผสม<sup>47</sup>

#### 1.4.4 การเปลี่ยนรูปร่างและการแตกของหยดของเหลว (Droplet deformation and breakup)

ปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม คือ โครงสร้างของเฟส (phase structure) ซึ่งถูกควบคุมด้วยสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสม สถานะการขึ้นรูป เป็นต้น ในขั้นตอนการผสม/ขึ้นรูป พอลิเมอร์จะอยู่ในสถานะหลอม (melt state) อัตราเฉือนที่ใช้ในขั้นตอนนี้รวมทั้งสัดส่วนความหนืดของพอลิเมอร์ผสม จะเป็นตัวแปรสำคัญที่กำหนดโครงสร้างของเฟส นอกเหนือจากตัวแปรอื่น ๆ ดังที่ Taylor ซึ่งเป็นคนแรกที่ได้เสนอทฤษฎีเกี่ยวกับการเปลี่ยนรูปร่างและการแตกของหยดของเหลวนิวทอนเนียน<sup>53</sup> โดยใช้ Capillary number (Ca) และสัดส่วนความหนืดของพอลิเมอร์ผสม ( $\eta_r$ ) (นิยามดังสมการข้างล่างนี้) โดยทำนายว่าหยดของเหลวจะแตก (breakup) เมื่อของเหลวเปลี่ยนรูปร่าง (deform) มากกว่าค่า Capillary numberวิกฤต ( $Ca_{crit}$ ) อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาต่อมา พบว่า ถ้า  $\eta_r \leq 0.05$  หยดของเหลวจะเปลี่ยนรูปร่างอย่างมากก่อนแตกออก<sup>54</sup> แต่ถ้า  $\eta_r \geq 4$  หยดของเหลวจะเปลี่ยนรูปร่างเพียงเล็กน้อยแม้ว่าจะมีค่า Ca สูง และจะไม่เกิดการแตกออกของหยดของเหลว<sup>55</sup>

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m R}{\Gamma}$$

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

$$Ca_{crit} = 0.5 \left( \frac{16\eta_r + 16}{19\eta_r + 16} \right)$$

โดยที่  $\eta_m$  แทน ความหนืดของเมทริกซ์

$\eta_d$  แทน ความหนืดของเฟสกระจาย (viscosity of disperse phase)

$\dot{\gamma}$  แทน อัตราเฉือน (shear rate)

R แทน รัศมีของหยดของเหลว

$\Gamma$  แทน แรงตึงผิว (interfacial tension)

การแตกออกของหยดของเหลวจะทำให้ได้เฟสกระจายขนาดเล็กได้ อย่างไรก็ตาม ภายใต้สภาวะการขึ้นรูป เมื่อมีปริมาณของเฟสกระจายมาก อาจก่อให้เกิดการรวมตัว (coalescence) ของหยดของเหลวได้เช่นกัน จะเห็นได้ว่า สภาวะการขึ้นรูป มีบทบาทต่อโครงสร้างของเฟสของพอลิเมอร์ผสมอย่างมาก

### 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

จากการวิจัยทำให้ทราบถึงปริมาณของยางธรรมชาติและสภาวะต่าง ๆ ในการผสมที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและยางธรรมชาติให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น รวมทั้งบทบาทของปัจจัยเหล่านี้ต่อสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกล ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างเฟสของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ การเลือกใช้ยางธรรมชาติในการผสมเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์นี้เป็นการเพิ่มทางเลือกในการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับยางธรรมชาติแทนที่จะส่งออกในรูปแบบของวัตถุดิบเท่านั้น



## บทที่ 2

### วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการนี้ มีวิธีดำเนินการวิจัยประกอบด้วยขั้นตอนหลัก คือ การผสมพอลิเมอร์ที่สัดส่วนต่าง ๆ โดยปรับสภาวะที่ใช้ในการผสม การเตรียมชิ้นทดสอบพอลิเมอร์ผสม การทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ การดึง การทนแรงกระแทก การทดสอบสมบัติทางความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิทรานสิชันแก้ว อุณหภูมิหลอม การวิเคราะห์เชิงกลพลวัต การตรวจสอบสัณฐานวิทยา และการวัดวิทยากระแส

#### 2.1 วัสดุและสารเคมี

1. พอลิแลกติกแอซิด (PLA) ซื้อจาก บ. NatureWorks LLC เกรด 4042D (ใช้สำหรับงานเป่าฟิล์ม) ซึ่งเป็นเกรดหลักที่ใช้ และเกรด 3051D (ใช้สำหรับงานฉีด) ใช้ศึกษาผลของสัดส่วนความหนืด
2. น้ำยางธรรมชาติเข้มข้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber latex) ซื้อจาก บ.ไทยฮั้ว ยางพารา จำกัด (มหาชน) ทำการอบให้แห้ง โดยเทน้ำยางลงใน Petri disk นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 70°C เมื่อเปลี่ยนเป็นของแข็ง อาจมีการทำให้เป็นชิ้นเล็กเพื่อช่วยลดระยะเวลาในการอบให้แห้ง อบจนยางแห้ง โดยสังเกตจากความใส (การทำยางแห้งจากน้ำยางธรรมชาติเข้มข้นนี้ จะเป็นแนวทางเพื่อใช้น้ำยางสดโดยตรงได้)

#### 2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

1. ทำการบดผสม PLA กับยางที่สัดส่วนการผสมต่าง ๆ โดยใช้เครื่องบดผสมภายใน Haake รุ่น Rheomix 600p ความเร็วรอบของแกนหมุน 50 rpm ที่อุณหภูมิ 180 (หรือ 200°C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิผสม) เป็นเวลา 20 นาที โดยก่อนผสมทำการอบทั้งเม็ด PLA และยางที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
2. นำออกจากเครื่องบดผสมภายใน ทิ้งพอลิเมอร์ผสมให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำมาบดด้วยเครื่องบด Retsch ให้มีลักษณะเป็นเม็ด เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เตรียมชิ้นตัวอย่างเพื่อใช้ทดสอบสมบัติเชิงกล ด้วยการกดอัดพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องกดอัด Gotech รุ่น GT-7014-A30 เข้าแม่พิมพ์ที่ทำขึ้นเองตามมาตรฐาน ASTM D468, type V (รูปร่าง dumbbell) สำหรับ

การทดสอบการดึง และมาตรฐาน ASTM 256 สำหรับการทดสอบแรงกระแทกแบบ Notched Izod (รูปร่างแท่ง) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 10 นาที ปั่นและกดอัด 10 นาที โดยก่อนเตรียม ทำการอบแห้งเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

## 2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกล

### 2.3.1 การดึง (Tensile test)

1. ทดสอบการดึงด้วยเครื่อง Instron universal testing รุ่น 5569 โดยใช้ load cell ขนาด 5 kN
2. จับยึดชิ้นตัวอย่างด้วยหัวจับ (grip) ขนาดของ gauge length เท่ากับ 7.62 มิลลิเมตร ทำการดึงที่ความเร็วของ crosshead 1 มิลลิเมตร/นาที ที่อุณหภูมิห้อง
3. ทำการทดสอบชิ้นตัวอย่าง อย่างละ 5 ชิ้น บันทึกผล
4. อ่านค่าความเค้นที่จุดขาด ความเครียดที่จุดขาด คำนวณหามอดูลัส ความเหนียวดึง

### 2.3.2 การกระแทกแบบทำรอยบากบนชิ้นงาน (Notched impact test)

1. ทดสอบการกระแทกด้วยเครื่อง Atlas testing รุ่น BPI โดยใช้ pendulum energy 2.7 J ที่อุณหภูมิห้อง
2. ทำการทดสอบชิ้นตัวอย่าง อย่างละ 5 ชิ้น บันทึกผล
3. คำนวณค่า impact strength

## 2.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

1. ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง differential scanning calorimetry (DSC) ของ Perkin Elmer รุ่น DSC-7 ทำการ run baseline ช่วงอุณหภูมิ 25-200°C ที่อัตรา 10 °C/นาที
2. บรรจุพอลิเมอร์ลงในจานอลูมิเนียม (aluminum pan) ปริมาณ 5-10 มิลลิกรัม ใส่ลงในเครื่อง DSC
3. ทำการทดสอบโดยเริ่มให้ความร้อนจาก 25 ถึง 200°C ที่อัตรา 10 °C/นาที (first heating) รักษาอุณหภูมิให้คงที่ 2 นาที (isothermal) จากนั้นทำให้เย็นตัวจาก 200 ถึง 25°C ที่อัตรา 10 °C/นาที

(cooling) และให้ความร้อนจาก 25 ถึง 200°C ที่อัตรา 10 °C/นาที (second heating) บันทึกการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน

4. คำนวณพลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอม ( $\Delta H_m$ ) พลังงานความร้อนที่ใช้ในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน ( $\Delta H_{cc}$ ) และปริมาณผลึก (degree of crystallinity, %X<sub>c</sub>) ตามสมการ

$$\%X_c = \frac{[(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m^0]}{\Phi_{PLA}}$$

โดยที่  $\Delta H_m$  แทน เอนทาลปีของการหลอม

$\Delta H_{cc}$  แทน เอนทาลปีของการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อน (cold crystallization)

$\Delta H_m^0$  แทน เอนทาลปีการหลอมของ PLA ที่ปริมาณผลึก 100% มีค่าเท่ากับ 93 J/g<sup>56</sup>

$\Phi_{PLA}$  แทน สัดส่วนโดยน้ำหนักของ PLA

## 2.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis)

1. ทดสอบด้วยเครื่อง dynamic mechanical analyzer ของ Perkin Elmer รุ่น DMA 7e ในโหมด 3-point bending โดยเตรียมชิ้นงานด้วยการกดอัดในแม่พิมพ์ดั่งข้างต้น ให้ได้ขนาดของชิ้นงาน กว้าง x ยาว x หนา เท่ากับ 6 x 19 x 1 มม
2. ทำการทดสอบ ที่ขนาดความเครียด 0.02% ช่วงอุณหภูมิ -100 ถึง 80°C ควบคุมอุณหภูมิด้วยไนโตรเจนเหลว อัตราการให้ความร้อน 5°C/min ที่ความถี่ 1 เฮิร์ต บันทึกผล

## 2.6 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning electron microscopy, SEM)

1. ชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบแรงกระแทก ถูกนำมาเคลือบผิวหน้าด้วยทอง 3 นาทีก่อนการวิเคราะห์
2. นำมาส่องด้วยกล้อง SEM (SEM, JEOL model JSM 6400) ที่มีค่า Acceleration voltage 20 kV
3. วิเคราะห์ขนาดอนุภาคของยางที่กระจายในพอลิแลกติกแอซิดด้วย Computerized image analyzer และ Axio Vision software คำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตร ( $\bar{d}_v$ ) ตามสมการข้างล่างนี้

$$\bar{d}_v = \frac{\sum_i f(D_i) V_i D_i}{\sum_i f(D_i) V_i} = \frac{\sum_i n_i D_i^4}{\sum_i n_i D_i^3}$$

โดยที่  $D_i$  แทน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

$n_i$  แทน จำนวนอนุภาคทั้งหมดที่ขนาด  $D_i$

$V_i$  แทน ปริมาตรรวมทั้งหมดของอนุภาคที่ขนาด  $D_i$

## 2.7 การวัดวิทยากระแส (Rheological measurement)

การวัดวิทยากระแส ทำโดย

1. วัด small amplitude oscillatory shear (SAOS) ด้วยเครื่องวิทยากระแสของ TA Instrument รุ่น AR-G2 ที่ติดตั้งแผ่นคู่ขนาน (parallel plate geometry) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ความหนาชิ้นงาน 1 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิ 180°C ความถี่เชิงมุม 0.1-100 rad/s ขนาด % ความเครียด เท่ากับ 2 บันทึกผล
2. วัด steady shear ด้วยเครื่องวิทยากระแสแคปปีลลารี (Kayeness) ใช้หัวอัดรีดที่มี L/D 15 (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร) มุมทางเข้า 120° ทดลองที่อุณหภูมิ 180°C อัตราเฉือน 500-7,000 1/s

## บทที่ 3

### ผลและการอภิปราย

ในบทนี้ จะกล่าวถึงผลและวิเคราะห์ผลของปัจจัยต่าง ๆ อันได้แก่ อุณหภูมิการผสม อัตราส่วนการผสม อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio) ความเร็วรอบของการผสมที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

#### 3.1 อุณหภูมิการผสม (Mixing temperature)

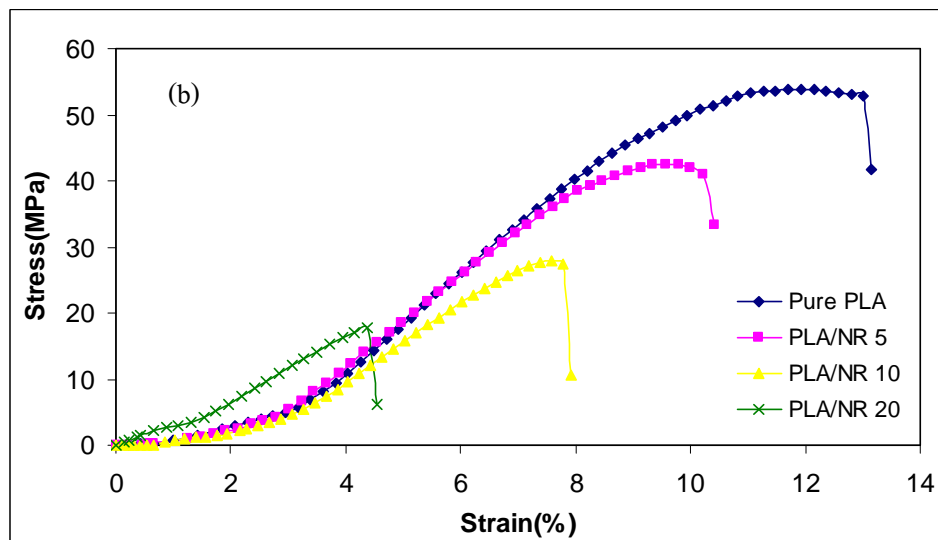
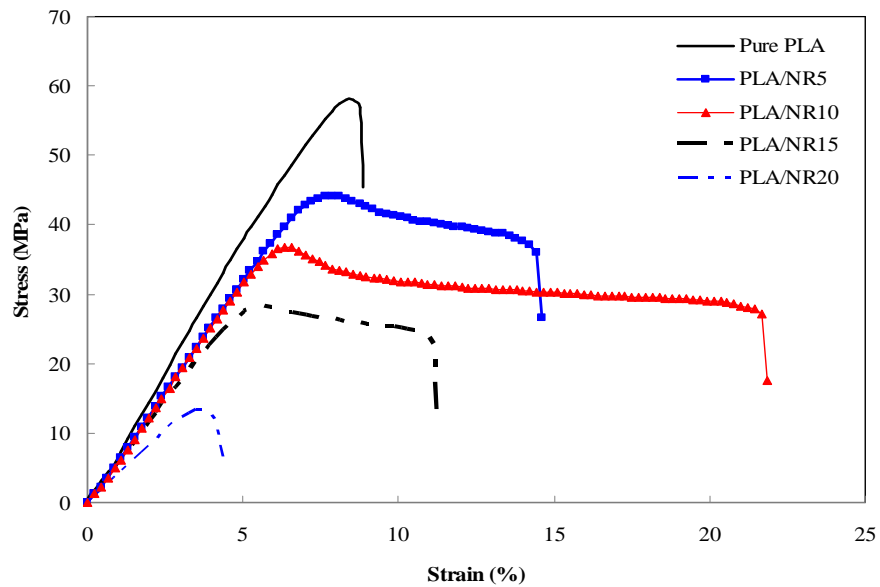
อุณหภูมิการผสมเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อความหนืดของพอลิเมอร์ ซึ่งจะส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ ภายหลังจากการผสม แม้ว่าของผสมที่ได้ต้องผ่านกระบวนการกดอัดในการขึ้นรูปขึ้นทดสอบ เกิดการหลอมอีกครั้ง เนื่องจากพอลิเมอร์มีความหนืดสูง การแพร่เกิดขึ้นได้ยาก สามารถใช้สมมติฐานว่าภายใต้การกดอัด สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมไม่เปลี่ยนแปลงจากขั้นตอนการผสม ในงานวิจัยใช้อุณหภูมิผสมที่ 180 และ 200 °C เมื่อค่าแรงบิด (torque) ในการผสมคงที่เป็นเวลา 5 นาที ถือว่าพอลิเมอร์ผสมอยู่ในสภาวะสมดุล (equilibrium)

##### 3.1.1 สมบัติเชิงกล

###### 3.1.1.1 สมบัติการดึง (Tensile property)

ผลการทดสอบการดึงพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR (PLA/NR) ที่ผสมยาง 5, 10, 15 และ 20% (โดยน้ำหนัก) (ที่ปริมาณยางมากกว่า 20% พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่ได้จะเหนียวติดมือ และมีค่ามอดุลัสต่ำ จึงจำกัดปริมาณยางสูงสุดที่ 20%) ที่อุณหภูมิผสม 180 และ 200 °C แสดงดังรูปที่ 3.1 ซึ่งเป็นกราฟระหว่างความเค้นและความเครียด (stress-strain curve) จากรูป จะเห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการผสมมีผลต่อสมบัติการดึงของ PLA/NR โดยที่ 180 °C ให้สมบัติด้านความเหนียวที่ดีกว่า 200 °C และที่อุณหภูมิการผสมหนึ่ง ๆ ปริมาณ NR ส่งผลต่อสมบัติการดึงของ PLA อย่างมาก พิจารณาได้จากค่าความเครียดที่จุดขาด ( $\epsilon_b$ ) และความเหนียวดึง (tensile toughness) ซึ่งคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟ ดังรวบรวมในตารางที่

3.1 และ 3.2 นอกจากนี้ คำนวณค่าโมดูลัส (E) ซึ่งคำนวณจากความชันของกราฟที่ความเครียดต่ำ ซึ่งแสดงถึงความแข็ง และความเค้นที่จุดขาด ( $\sigma_b$ ) ซึ่งแสดงถึงความทนต่อการดึง ก็ถูกรวบรวมในตารางดังกล่าวเช่นกัน



รูปที่ 3.1 กราฟความเค้นและความเครียดของ PLA/NR ที่ปริมาณต่าง ๆ ที่อุณหภูมิการผสม (a) 180°C และ (b) 200°C

ตารางที่ 3.1 สมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 180°C

PLA/NR (wt%)	มอดุลัสดึง (MPa)	ความเค้นที่ จุดขาด (MPa)	ค่าดึงยืดที่ จุดขาด (%)	ความเหนียวดึง (MPa)	ความทนต่อแรง กระแทก (KJ/m <sup>2</sup> )
100/0	751.1	55.1	9.3	317.4	2.3
95/5	644.0	35.2	14.9	503.1	5.8
90/10	593.8	26.8	20.1	609.6	6.7
85/15	543.9	23.3	10.7	234.7	3.7
80/20	430.1	12.5	3.7	33.3	3.2

ตารางที่ 3.2 สมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 200°C

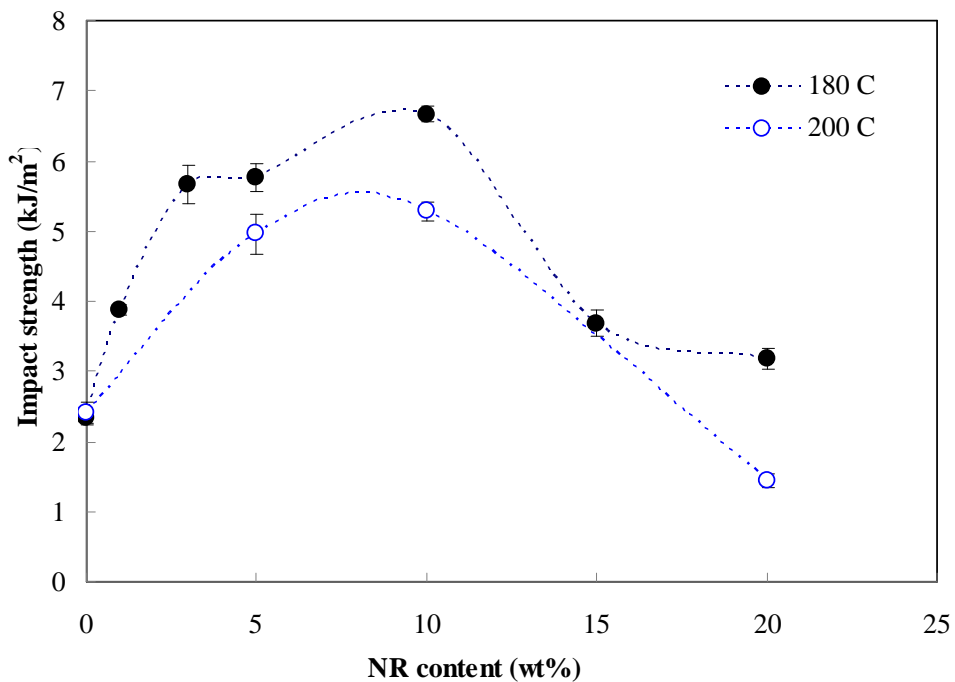
PLA/NR (wt%)	มอดุลัสดึง (MPa)	ความเค้นที่ จุดขาด (MPa)	ค่าดึงยืดที่ จุดขาด (%)	ความเหนียวดึง (MPa)	ความทนต่อแรง กระแทก (KJ/m <sup>2</sup> )
100/0	658.9	52.8	10.4	335.8	2.4
95/5	653.3	40.9	8.2	196.9	3.1
90/10	581.0	27.4	5.3	98.9	4.9
85/15	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
80/20	462.9	17.7	4.4	40.4	1.4

ที่อุณหภูมิผสม 180°C นี้ การผสม NR ใน PLA ที่ปริมาณไม่เกิน 10%(โดยน้ำหนัก) ช่วยเพิ่มสมบัติความเหนียวให้กับ PLA ได้ จากค่า  $\epsilon_b$  ของ PLA เท่ากับ 9.3% เพิ่มเป็น 20.1% ที่ปริมาณยาง 10% ซึ่งเป็นค่าสูงสุด โดยที่ค่ามอดุลัสแทบจะไม่เปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น พบว่า ความเหนียว

และค่ามอดุลัสกลับลดลง นอกจากนี้ จะสังเกตเห็นการคราก (yielding) เกิดขึ้นที่ปริมาณยางเท่ากับ 5 และ 10% ขณะที่ปริมาณยาง 15% และ 20% กลับไม่พบการครากนี้ ซึ่งให้เห็นว่า พฤติกรรมความเค้น-ความเครียดของ PLA สามารถเปลี่ยนจากลักษณะแบบเปราะ (brittle) เป็นแบบเหนียว (ductile) ได้เมื่อผสมด้วยยางธรรมชาติในปริมาณที่เหมาะสม กลศาสตร์การแตกหัก (fracture mechanics) ที่ต่างกันนี้เป็นเรื่องที่น่าสนใจและน่าสนใจ ซึ่งอยู่นอกขอบเขตของการวิจัยนี้

### 3.1.1.2 สมบัติการกระแทก (Notched impact property)

นอกจากสมบัติการดึง ยังมีการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิเมอร์ผสมเตรียมที่อุณหภูมิผสม 180 และ 200°C เพื่อศึกษาความเหนียว ผลที่ได้เมื่อเติมยางธรรมชาติที่ปริมาณต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 3.2 และรวบรวมค่าดังแสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2 จะเห็นว่า การเติม NR ช่วยเพิ่ม

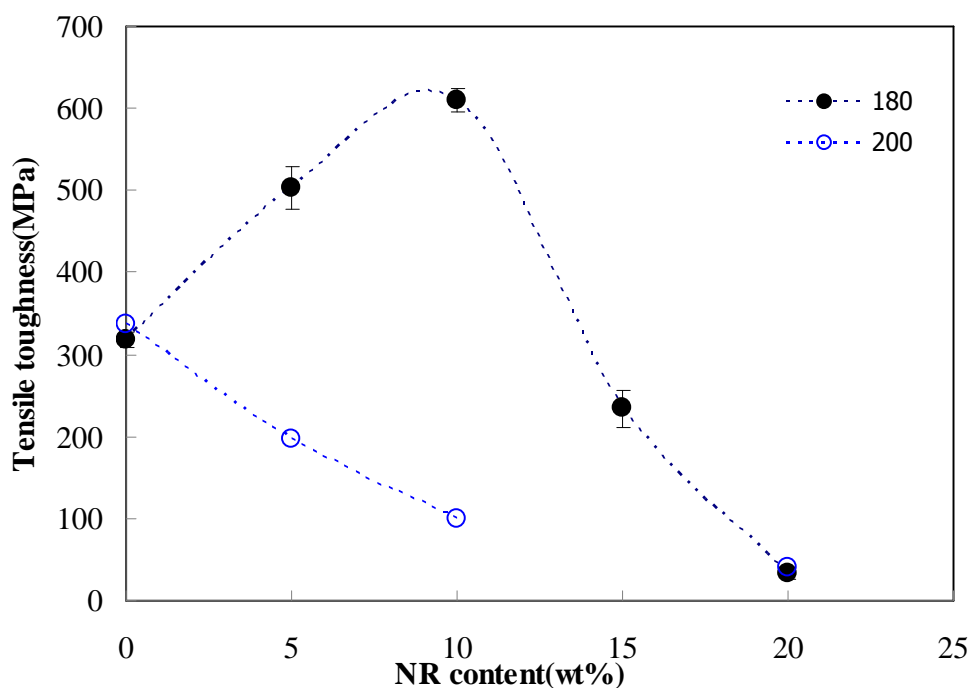


รูปที่ 3.2 ความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ของ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 180°C และ 200°C



ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA โดยพอลิเมอร์ผสมเตรียมที่อุณหภูมิ 180°C มีสมบัติที่ดีกว่า 200°C และที่ปริมาณยาง 10% (โดยน้ำหนัก) จะได้ค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) สูงที่สุดทั้งสองอุณหภูมิ (สูงถึง 3 เท่ากรณีที่ 180°C เมื่อเทียบกับพอลิแล็กติกแอซิด) ความทนต่อแรงกระแทกนี้สอดคล้องกับความเหนียวที่ได้จากการทดสอบการดึง ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งแสดงความเหนียวการดึงของ PLA/NR ที่อุณหภูมิการผสม 180°C ทั้งนี้ การทดสอบการดึงและการทดสอบการกระแทกสามารถให้ผลที่บ่งบอกความเหนียวทั้งคู่ แตกต่างกันในเรื่องอัตราเร็วของการให้แรง ซึ่งจะสอดคล้องกับการนำไปใช้ประโยชน์ที่แตกต่างกัน

จากสมบัติเชิงกลที่ได้ จะเห็นว่า อุณหภูมิการผสมที่ 180°C เหมาะสมสำหรับการผสมพอลิแล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาติ



รูปที่ 3.3 ความเหนียวการดึงของ PLA/NR ที่อุณหภูมิผสม 180°C และ 200°C

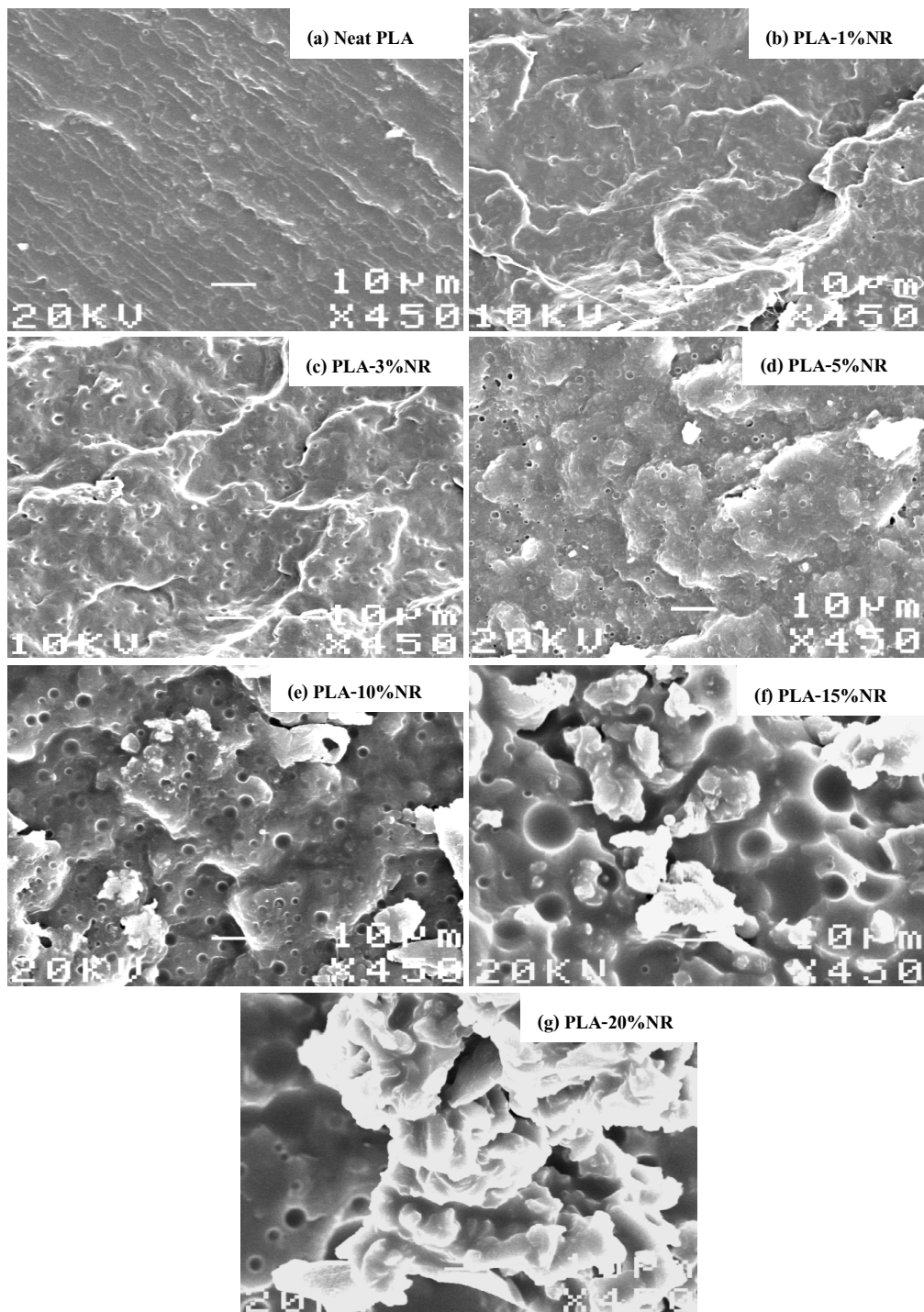
### 3.2 ปริมาณยาง (Rubber content) หรืออัตราส่วนการผสม

จากผลที่ได้จากอุณหภูมิผสมข้างต้น การศึกษาผลของปริมาณยางจะเลือกที่อุณหภูมิในการผสม 180°C โดยปริมาณยางธรรมชาติที่ใช้ในการผสมกับพอลิแลกติกแอซิดมีค่าเท่ากับ 1, 3, 5, 10, 15 และ 20% (โดยน้ำหนัก)

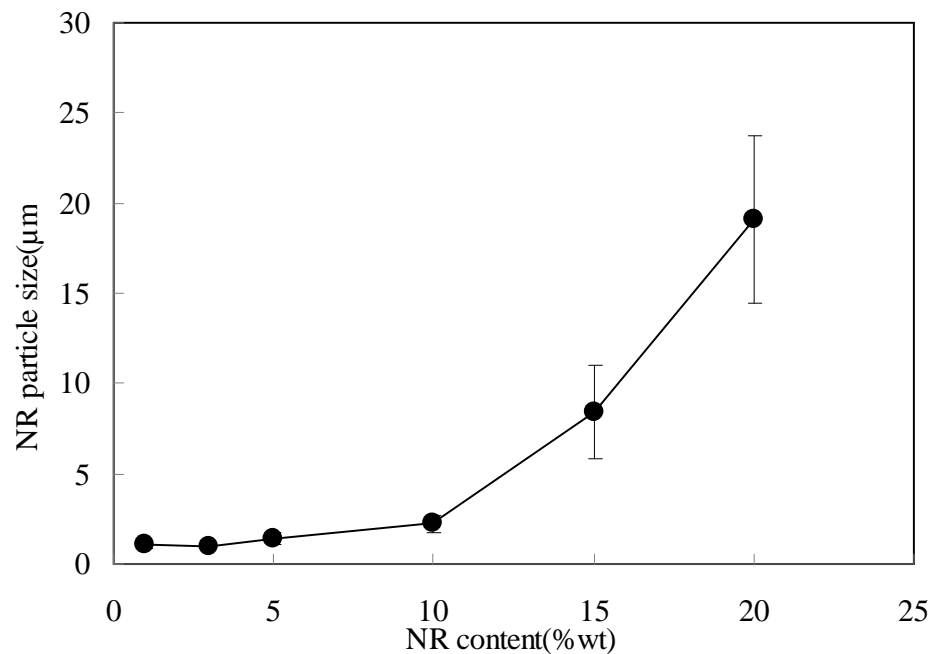
#### 3.2.1 สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยา

จากผลดังแสดงในรูปที่ 3.1-3.3 และตารางที่ 3.1-3.2 ข้างต้น จะเห็นว่า เมื่อมีการผสมยางธรรมชาติถึง 10% โดยน้ำหนัก ช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกล โดยเฉพาะด้านความเหนียวให้กับ PLA ได้ ที่ปริมาณยางสูงกว่า 10% กลับทำให้สมบัติเชิงกลด้อยลง แสดงว่า ที่ 10% เป็นค่าที่เหมาะสม (optimum) ในการปรับปรุงสมบัติของ PLA ด้วย NR เป็นที่ทราบกันว่า นอกเหนือจากปริมาณของเฟสกระจายแล้ว ธรรมชาติของเมทริกซ์ (matrix) และเฟสกระจาย (disperse phase) ขนาดและการกระจายตัว (dispersion) ของเฟสกระจาย ต่างมีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม

ขนาดและการกระจายตัวของเฟสกระจาย NR ในเมทริกซ์ PLA นี้ สามารถศึกษาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM) โดยศึกษาจากผิวหน้าของชิ้นทดสอบที่ผ่านการทดสอบการกระแทก (impact fractured surface) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 สังเกตเห็นว่า ลักษณะผิวหน้าของ PLA ค่อนข้างเรียบ ซึ่งเป็นลักษณะการแตกหักแบบเปราะ (brittle fracture) เมื่อมียางผสมอยู่ ลักษณะผิวหน้าของชิ้นทดสอบขรุขระเพิ่มขึ้น โดยมีเฟสกระจาย NR กระจายในเนื้อเมทริกซ์ PLA ที่ปริมาณ NR น้อยกว่า 15% เฟสกระจาย NR มีลักษณะกลมขนาดเล็กเท่า ๆ กันกระจายอย่างสม่ำเสมอในเมทริกซ์ ขณะที่ 15% และ 20% เฟสกระจาย NR จะมีขนาดใหญ่และกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ขนาดของเฟสยาง ( $\bar{d}_v$ ) ที่ปริมาณยางต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3.5 เมื่อพิจารณาที่ปริมาณยาง 10% ซึ่งให้ค่าการดึงยึดและความทนต่อแรงกระแทกสูงที่สุด พบว่า ขนาดของเฟสยาง ( $\bar{d}_v$ ) มีค่าเท่ากับ 2.23 ไมโครเมตร จากผลที่ได้ ชี้ให้เห็นว่า เมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น โอกาสที่เฟสของยางจะรวมตัวกัน (coalesce) ขณะผสมในสถานะหลอมจะสูงกว่าเมื่อมีปริมาณยางน้อย ทำให้ได้เฟสกระจายที่มีขนาดใหญ่



รูปที่ 3.4 ภาพ SEM ของผิวหน้าจากการแตกหักที่ผ่านการทดสอบความทนต่อการกระแทก (impact fractured surface) ของ PLA/NR ที่ปริมาณต่าง ๆ



รูปที่ 3.5 ขนาดของเฟสยาง ( $\bar{d}_v$ ) ที่ปริมาณต่าง ๆ

จากรูปที่ 3.5 เป็นที่สังเกตได้ว่า ขนาดของเฟสยางที่ปริมาณต่าง ๆ 3, 5 และ 10% มีค่าใกล้เคียงกัน ขณะที่ความทนต่อแรงกระแทกที่ 10% มีค่าสูงสุด อาจกล่าวได้ว่า ที่ขนาดของเฟสกระจายใกล้เคียงกัน ปริมาณยางสูงกว่าจะให้ความเหนียวสูงกว่า ความเหนียวเป็นสมบัติธรรมชาติของยาง ดังนั้นเมื่อมีปริมาณยางสูงจะมีความเหนียวสูงนั่นเอง ในทางปฏิบัติ การแยกบทบาทระหว่างขนาดและปริมาณของเฟสกระจายต่อสมบัติความเหนียวทำได้ยาก อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยที่มีมาก่อนซึ่งศึกษาสมบัติการดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิโพรพิลีนกับยางอีพิตีเอ็ม พบว่า ในการผสมพอลิเมอร์คู่นี้ ขนาดอนุภาคของยางอีพิตีเอ็มไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณยาง (สูงสุดใช้ 24% โดยน้ำหนัก)<sup>57</sup> เอื้อต่อการศึกษบทบาทของปริมาณของเฟสกระจายรวมทั้งระยะห่างระหว่างอนุภาค (interparticle distance) ได้ ซึ่งพบว่าปริมาณของเฟสกระจาย (ยางอีพิตีเอ็ม) สูงทำให้พอลิเมอร์ผสมทนต่อการแตกหักได้ดีขึ้น

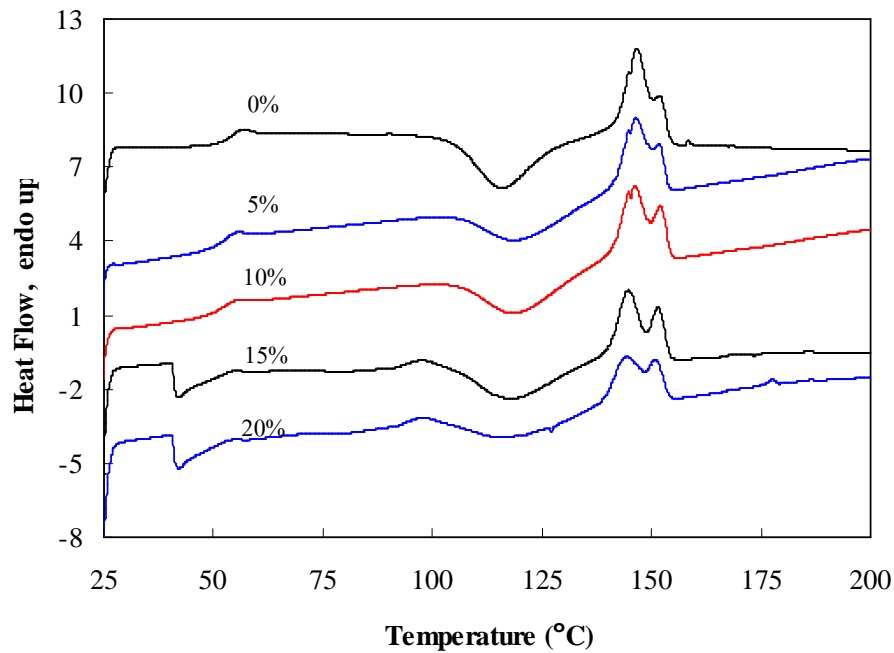
### 3.2.2 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR นี้ ศึกษาด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งคาลอริเมทรี (DSC) โดยให้ความร้อน (first heating) ทำให้เย็น (cooling) และให้ความร้อนอีกครั้ง (second heating) ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  ภายใต้ขั้นตอนดังกล่าว ผลที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่งจะสัมพันธ์กับประวัติทางความร้อน (thermal history) ที่พอลิเมอร์ได้รับก่อนและขณะได้รับความร้อนนี้ หลังจากการให้ความร้อนนี้ พอลิเมอร์หลอมถูกทำให้เย็นลง ผลที่ได้จะสัมพันธ์กับกระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิ ในที่นี้ ภายใต้การทำให้เย็นที่อัตราการให้ความร้อนนี้ สำหรับ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ไม่พบเอกโซเทอมิกที่แสดงถึงการเกิดผลึก (crystallization) เมื่อให้ความร้อนครั้งที่สอง ผลที่ได้สัมพันธ์กับประวัติทางความร้อนที่พอลิเมอร์ได้รับช่วงการทำให้เย็นและขณะได้รับความร้อนนี้

เทอร์โมแกรมที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่สองด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี (DSC) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3.6 จะเห็นว่า PLA แสดงอุณหภูมิหลอม (melting temperature,  $T_m$ ) ซึ่งเป็นเอนโดเทอมิก (endothermic) มีลักษณะเป็นพีคสองยอด ที่  $146.68^{\circ}\text{C}$  และ  $151.87^{\circ}\text{C}$  แสดงถึงโครงสร้างผลึกที่มีการจัดเรียงตัวแตกต่างกันสองแบบ ซึ่งผลึกที่อุณหภูมิสูงกว่า ( $T_{m1}$ ) แสดงถึงผลึกที่มีความสมบูรณ์กว่าที่อุณหภูมิต่ำ ( $T_{m2}$ )<sup>58, 59</sup> และพบอุณหภูมิ cold-crystallization ( $T_{cc}$ ) ซึ่งเป็นเอกโซเทอมิก (exothermic) ที่  $116.06^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมินี้แสดงถึงการเกิดผลึกขณะที่มีการให้ความร้อน รวมทั้งอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) ที่  $52.14^{\circ}\text{C}$  เมื่อคำนวณหาปริมาณผลึก ( $X_c$ ) ของ PLA จะได้เท่ากับ 25.23%

เมื่อผสมยางธรรมชาติ พบว่า เมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น พอลิเมอร์ผสมยังแสดง  $T_m$  เป็นลักษณะพีคสองยอด โดยยอดที่อุณหภูมิสูงกว่า ( $T_{m2}$ ) มีสัดส่วนเพิ่มขึ้น และลักษณะของ  $T_{cc}$  กว้างขึ้น ขณะที่  $T_g$  มีค่าใกล้เคียงกับ PLA ค่าอุณหภูมิต่าง ๆ นี้ รวมทั้งปริมาณผลึก (degree of crystallinity, % $X_c$ ) ได้รวบรวมในตารางที่ 3.3 จะเห็นว่า การผสม NR ทำให้ปริมาณผลึกของ PLA เปลี่ยนแปลงไม่มาก ขณะที่ช่วยให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์ขึ้น

อนึ่ง จากการทดสอบความทนต่อความร้อนของ PLA ด้วยการอบอ่อน (annealing) ที่อุณหภูมิ 100°C ในตู้อบ โดยเตรียมเป็นฟิล์ม PLA พบว่า ฟิล์ม PLA จะเกิดการเสื่อมสภาพ (degrade) เมื่อผ่านการให้ความร้อนเป็นเวลานานกว่า 96 ชั่วโมง โดยสีของฟิล์มจะเข้มขึ้นและมีลักษณะแข็งเปราะเพิ่มขึ้น



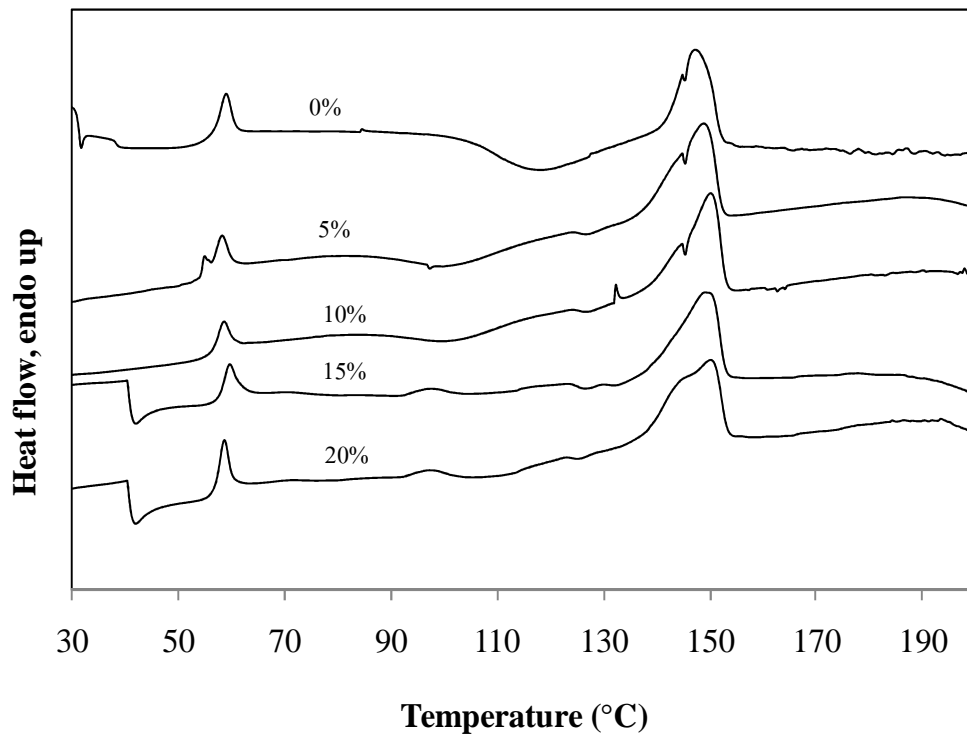
รูปที่ 3.6 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating) ของ PLA/NR ที่ปริมาณต่าง ๆ (ตามตัวเลขกำกับ)

ตารางที่ 3.3 สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR จากการให้ความร้อนครั้งที่สอง

NR content (wt%)	$T_g$ (°C) DSC test	$T_g$ (°C) DMA test	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)		$X_c$ (%)
				$T_{m1}$	$T_{m2}$	
0	52.14	60.62	116.06	146.68	151.87	25.23
5	53.31	59.91	118.55	146.34	151.69	20.80
10	54.40	60.35	118.39	146.17	152.03	23.96
15	54.99	60.50	118.14	144.76	151.45	30.04
20	54.58	59.51	117.31	144.93	150.96	27.34

รูปที่ 3.7 แสดงเทอร์โมแกรมที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ซึ่งพอลิเมอร์ผสมนี้เป็นชั้นทดสอบที่ได้โดยตรงจากกระบวนการกดอัด พอลิเมอร์เหล่านี้ แสดง  $T_g$ ,  $T_{cc}$  และ  $T_m$  เช่นกัน เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 3.6 ซึ่งเป็นการให้ความร้อนครั้งที่สอง จะสังเกตเห็นว่า  $T_g$  มีลักษณะเป็นแอนโดเทอมิกพีค ไม่ใช่ลักษณะเป็นขั้น ส่วน  $T_{cc}$  จะเห็นได้ชัดเจนในกรณีของ PLA เมื่อเป็นพอลิเมอร์ผสม เห็น  $T_{cc}$  ได้ไม่ชัดเจน และ  $T_m$  เป็นพีคขนาดใหญ่ที่ลักษณะพีคสองยอดแยกกันไม่ชัดเจน โดยทั่วไป สำหรับพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_g$  ค่าความจุความร้อนจะมีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_g$  ทำให้เห็น  $T_g$  มีลักษณะเป็นขั้น การที่  $T_g$  มีลักษณะเป็นพีคนี้ ชี้ให้เห็นว่า มีกระบวนการดูดพลังงานความร้อนซึ่งส่วนหนึ่งใช้ในรูปความร้อนแฝง (latent heat) และอีกส่วนใช้เพื่อเพิ่มอุณหภูมิ  $T_g$  เป็นอุณหภูมิซึ่งเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลีเมอร์ในส่วนอสัณฐาน (amorphous phase) อาจเป็นไปได้ว่า ความร้อนที่ดูดเข้าไปนี้ใช้ในการจัดเรียงตัวของสายโซ่เมื่อมีการเคลื่อนไหวของสายโซ่ หรือ ใช้ในการเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลีเมอร์ในส่วนอสัณฐานซึ่งแทรกอยู่ในส่วนผลึก (crystalline phase) ซึ่งการเคลื่อนไหวถูกจำกัด (restricted) มาก สำหรับ  $T_{cc}$  ที่เห็นได้ไม่ชัด บ่งบอกว่า ภายใต้อัตราการให้ความร้อนในเครื่อง DSC นี้ แทปไม่ช่วยเพิ่มปริมาณผลึกของชิ้นงานหลังจากที่เตรียมได้จากการกดอัด ซึ่งมีค่าสูงอยู่แล้ว (ดูจาก %Xc ในตาราง 3.4) ส่วน  $T_m$  ซึ่งยอดพีคแยกกันไม่ชัดเจน (จึงอ่านค่าจากอุณหภูมิที่ยอดพีคสูงสุด) เมื่อมีปริมาณยางผสม 10-20% จะแสดงอุณหภูมิใกล้เคียงกับ  $T_{m2}$  (ตารางที่ 3.3) ทำให้รู้ว่า ภายใต้กระบวนการกดอัด จะให้พอลิเมอร์ผสมที่มีความสมบูรณ์ของผลึกลดลงเมื่อเทียบกับสถานะของการทำให้เย็น (cooling) และการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating) ในเครื่อง DSC อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติยังคงเอื้อต่อการเกิดผลึกที่สมบูรณ์ขึ้น

โดยรวม อาจกล่าวได้ว่า ภายใต้สถานะของกระบวนการกดอัด ทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณผลึกสูงกว่า แต่ผลึกที่ได้มีความสมบูรณ์น้อยกว่าภายใต้อัตราการให้ความร้อน  $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  (ใน DSC) และมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โพลีเมอร์ในส่วนอสัณฐานที่ถูกจำกัดมากกว่า อย่างไรก็ตาม การผสมด้วยยางธรรมชาติมีแนวโน้มให้ได้ปริมาณผลึกที่มีความสมบูรณ์ของพอลิแลกติกแอซิดมากขึ้น



รูปที่ 3.7 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งแรก (first heating) ของ PLA/NR ที่ปริมาณต่าง ๆ (ตามตัวเลขกำกับ)

ตารางที่ 3.4 สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR จากการให้ความร้อนครั้งแรกใน DSC

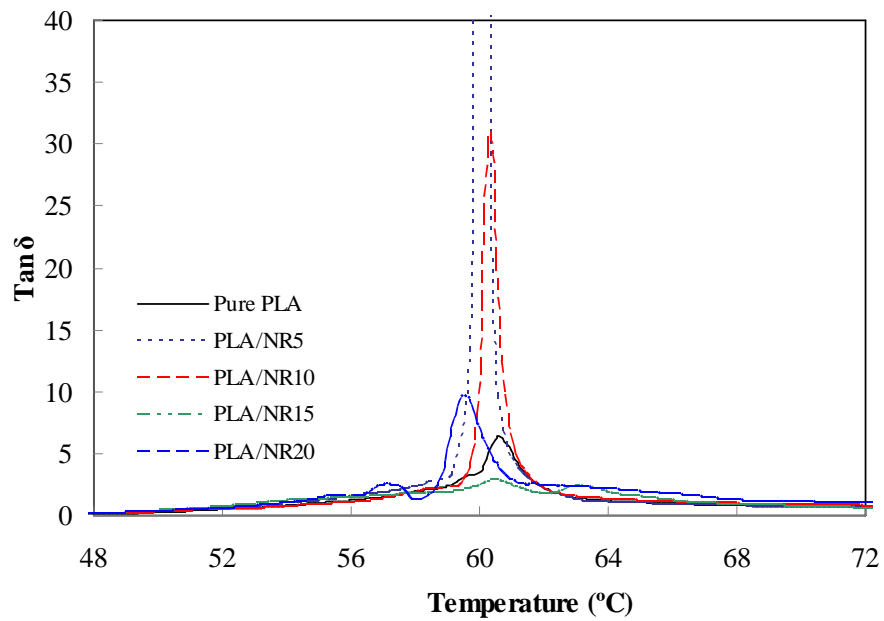
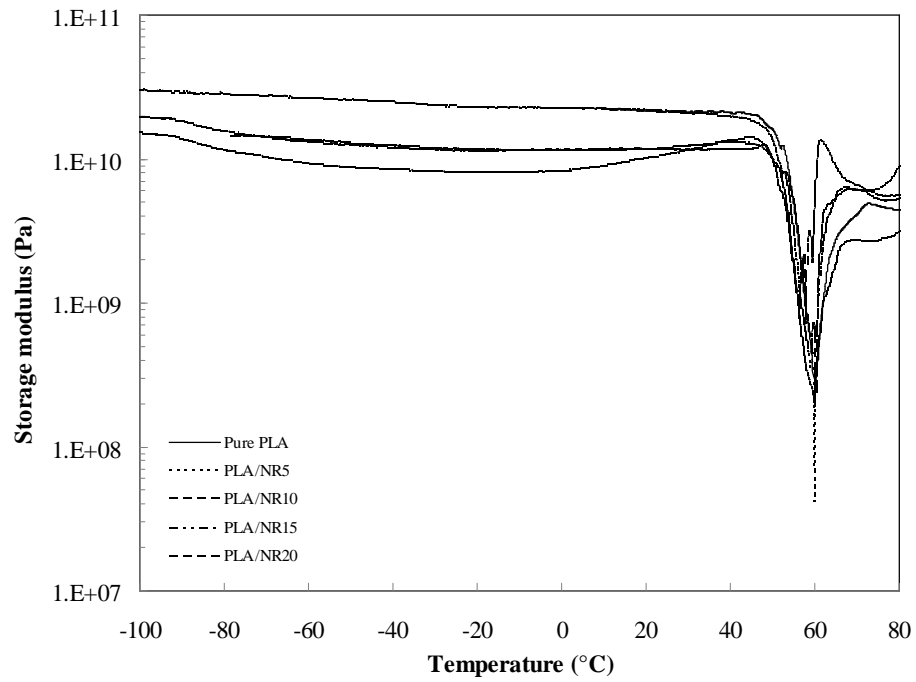
NR content (wt%)	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)
0	55.11	118.07	147.35	41.07
5	54.24	100.00	148.68	39.23
10	56.00	101.97	150.02	39.10
15	57.44	107.10	149.13	36.50
20	56.42	108.44	150.12	42.99



### 3.2.3 สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties)

ผลที่ได้จากการศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA และ PLA/NR ในช่วงอุณหภูมิ -100 ถึง 80°C แสดงดังรูปที่ 3.8 ในรูปของค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus,  $E'$ ) กับอุณหภูมิ (รูป (a)) จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 40°C ค่า  $E'$  จะค่อนข้างคงที่ จากนั้นค่ามอดุลัสนี้ลดลงอย่างเห็นได้ชัด (จากช่วง  $10^{10}$  ลงมาที่ช่วง  $10^8$  Pa) ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) ค่า  $T_g$  ที่ได้จากการทดลองนี้ได้รวบรวมในตารางที่ 3.3 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ค่ามอดุลัสกลับเพิ่มสูงขึ้นอีกครั้ง (แตกต่างจากสภาพออสถฐานทั่วไป เมื่อมอดุลัสสะสมนี้ลดลงในช่วง  $T_g$  แล้ว จะเข้าสู่ช่วงที่ราบยางซึ่งมอดุลัสจะค่อนข้างคงที่) คงเป็นเพราะเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เอื้อให้ PLA เกิดผลึกขึ้น ทำให้ค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นได้ สอดคล้องกับพีคของการเกิด cold-crystallization ขณะให้ความร้อนใน DSC ดังที่กล่าวก่อนหน้านี้

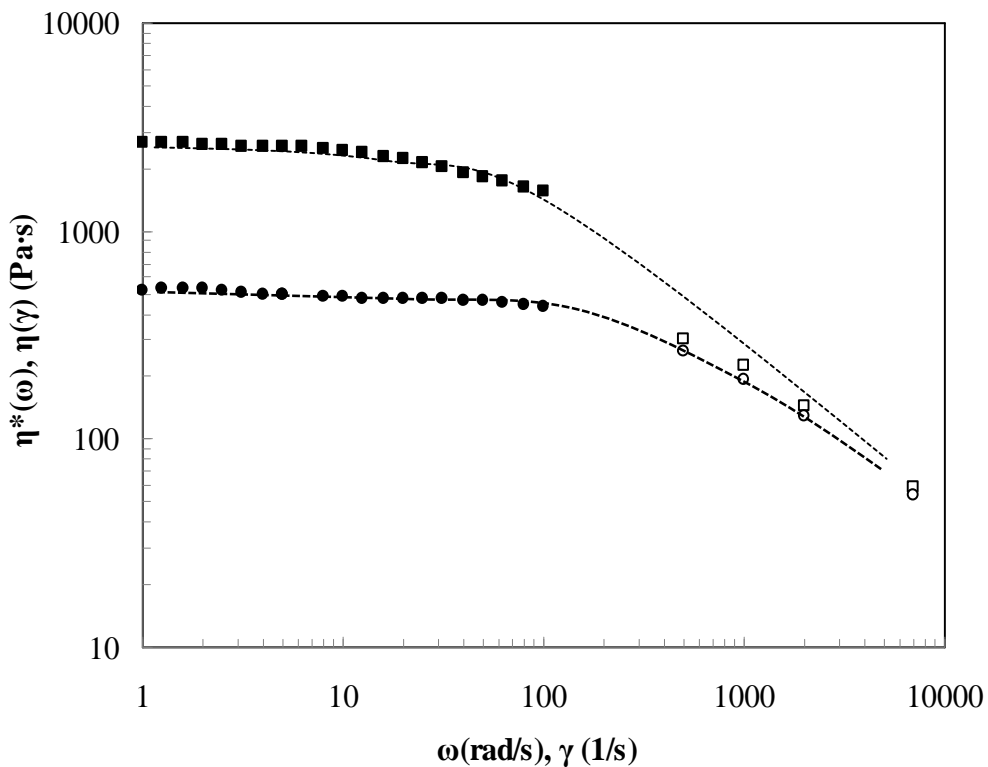
ที่ปริมาณต่าง ๆ ค่า  $T_g$  ของพอลิแลกติกแอซิดไม่แตกต่างกัน ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) แสดงว่า ยางที่ผสมไม่สามารถเข้ากันได้กับ PLA (จะเห็นทรานสิชันเล็ก ๆ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $-80^\circ\text{C}$  ซึ่งน่าจะเป็นอุณหภูมิทรานสิชันแก้วของยาง เนื่องจากมีขนาดเล็ก อาจเกิดความคลาดเคลื่อน จึงไม่ระบุ) ค่า  $T_g$  ที่ได้จาก DMA นี้แตกต่างจากค่าที่ได้จาก DSC เนื่องจากกระบวนการภายใต้การวัดด้วย DMA และ DSC แตกต่างกัน คือกรณีของ DMA นอกจากการให้ความร้อนเหมือน DSC แล้ว ยังมีการให้ความเครียด (strain) กับวัสดุด้วย นอกจากการลดลงของค่ามอดุลัสสะสมแล้ว เราอาจอ่านค่า  $T_g$  จากตำแหน่งยอดพีคของ  $\tan \delta$  ก็ได้ซึ่งได้แสดงเป็นภาพขยายช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วในรูปของค่า  $\tan \delta$  (loss tangent,  $E''/E'$ ) ในรูป 3.8 (b) ค่า  $\tan \delta$  นี้ เป็นอัตราส่วนระหว่างค่ามอดุลัสสูญเสีย (loss modulus,  $E''$ ) ต่อมอดุลัสสะสม ( $E'$ ) เป็นการวัดการกระจายพลังงาน (energy dissipation) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวของสายโซ่โม่เลกุล



รูปที่ 3.8 สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA และ PLA/NR เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (a) ค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus,  $E'$ ) (b) ค่า  $\tan \delta$  (loss tangent,  $E''/E'$ ) ในช่วงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว

### 3.3 อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio)

นอกจากอุณหภูมิการผสมและอัตราส่วนการผสมแล้ว อัตราส่วนความหนืดระหว่างเฟสกระจายและเมทริกซ์ในสภาวะหลอม ( $\eta_r = \eta_d/\eta_m$ ) ยังเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดลักษณะโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสม (blend morphology) ที่ได้ เพื่อศึกษาถึงผลจากปัจจัยนี้ ได้ใช้ PLA สองเกรด (เกรดสำหรับงานเป่าฟิล์มและงานฉีด) ซึ่งมีความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำ ( $\eta_0$ ) แตกต่างกัน (พอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน โครงสร้างสายโซ่แบบเดียวกัน ถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีค่า  $\eta_0$  สูงกว่าที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ) แสดงในรูปที่ 3.9 ประกอบด้วย



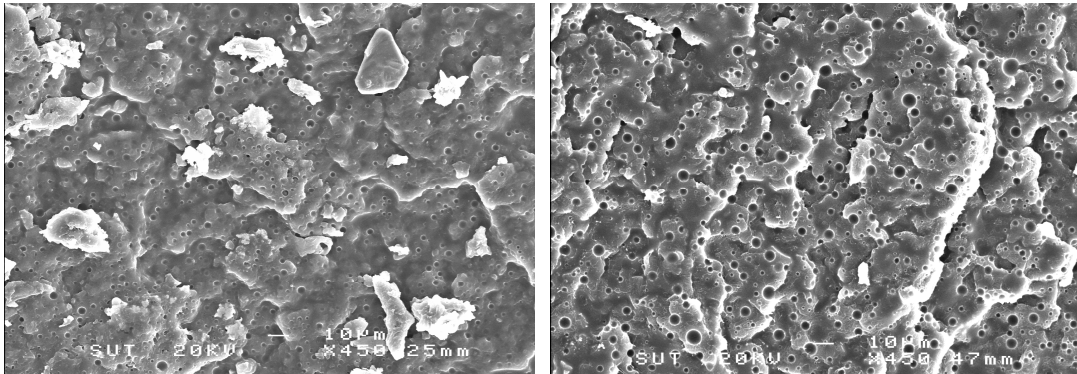
รูปที่ 3.9 ความหนืด [ $\eta(\dot{\gamma})$  และ  $\eta^*(\omega)$ ] กับอัตราเฉือน ( $\dot{\gamma}$  และ  $\omega$ ) ของ PLA สองเกรด คือ เกรดสำหรับงานเป่าฟิล์ม (สี่เหลี่ยม, ■□) และงานฉีด (วงกลม ●○) ที่อุณหภูมิ 180°C โดยสัญลักษณ์ที่ปัดได้จากการวัด SAOS ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ติดตั้งด้วยแผ่นขนานคู่ (parallel plate) สัญลักษณ์โปร่งได้จากการวัด steady shear flow ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบแคปปิลลารี

ความหนืดเชิงซ้อน ( $\eta^*$ ) และความหนืดจากการทดลองเฉือนแบบคงตัว ( $\eta$ ) โดยอาศัย Cox-Merz rule ทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและอัตราเฉือนของพอลิเมอร์ดั่งรูป จะเห็นว่า PLA สำหรับงานเป่าฟิล์ม (PLA-B) มี  $\eta_0$  ประมาณ 3,000 Pa.s ซึ่งสูงกว่า ค่า  $\eta_0$  ของ PLA สำหรับงานฉีด (PLA-I) ซึ่งมีค่าประมาณ 500 Pa.s ดังนั้น ในการผสมกับยางธรรมชาติโดยมี PLA เป็นเมทริกซ์ การใช้ PLA สำหรับงานเป่าฟิล์ม มีแนวโน้มจะให้ค่าอัตราส่วนความหนืด ( $\eta_r = \eta_d/\eta_m$ ) ต่ำกว่า PLA สำหรับงานฉีด ทั้งนี้ ความหนืดของยาง ที่อัตราเฉือน  $104.4 \text{ s}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C}$  และ  $180^\circ\text{C}$ ,  $\eta_d$  มีค่าเท่ากับ 2,981 และ 2,404 Pa.s โดยทั่วไป เมื่อ  $\eta_r$  มีค่าต่ำ มีแนวโน้มให้เฟสกระจายขนาดเล็ก

### 3.3.1 สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยา (Mechanical properties and morphology)

เมื่อศึกษาผิวหน้าที่แตกจากการทดสอบการกระแทกด้วยเทคนิค SEM พบว่า ภายใต้สภาวะการเตรียมแบบเดียวกัน โครงสร้างของพอลิเมอร์ผสม (blend morphology) ที่ปริมาณยาง 10% เมื่อใช้ PLA คนละเกรดมีความแตกต่างกัน ดังรูปที่ 3.10 โดยที่ ขนาดของเฟสกระจาย NR ในพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PLA-B ( $2.30 \pm 0.97 \text{ }\mu\text{m}$ ) เล็กกว่าเมื่อใช้ PLA-I ( $3.90 \pm 1.67 \text{ }\mu\text{m}$ ) สอดคล้องกับบทบาทของอัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio) ต่อสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ เมื่อทดสอบความทนต่อแรงกระแทก พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PLA-B แสดงค่า impact strength เท่ากับ  $6.66 \text{ kJ/m}^2$  ซึ่งสูงกว่าเมื่อใช้ PLA-I ซึ่งแสดงค่าที่  $5.33 \text{ kJ/m}^2$  ที่ปริมาณยางนี้ ขนาดของเฟสกระจายที่เล็กจะช่วยกระจายพลังงานจากการกระแทกได้ดีกว่าเฟสกระจายขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตาม ขนาดเฟสกระจายที่เล็กมากเกินไปก็จะไม่สามารถกระจายพลังงานนี้ได้ดี

จากข้างต้น จะเห็นว่า อัตราส่วนความหนืดส่งผลต่อโครงสร้างพอลิเมอร์ผสม และสมบัติเชิงกลตามลำดับ



(a) Blown film grade

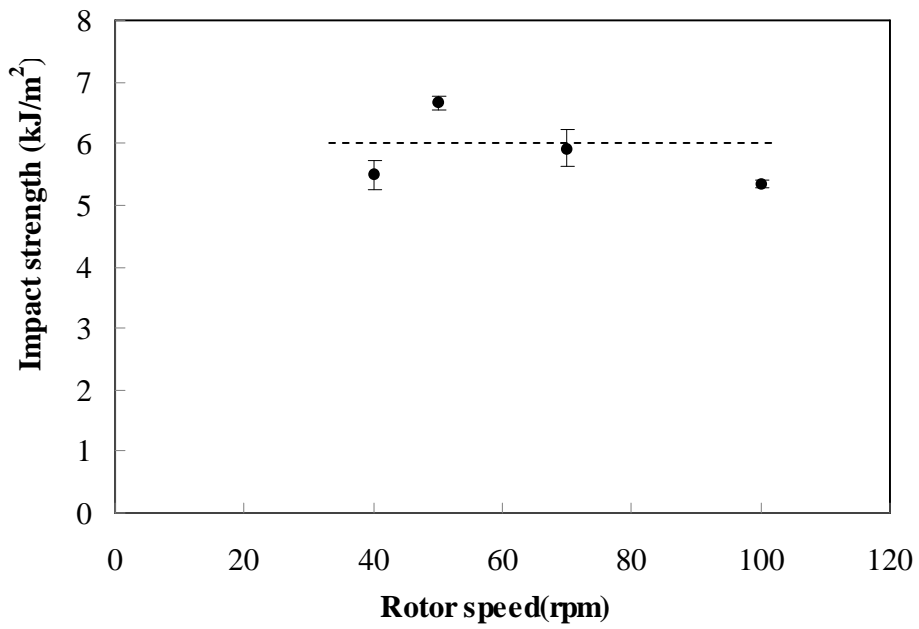
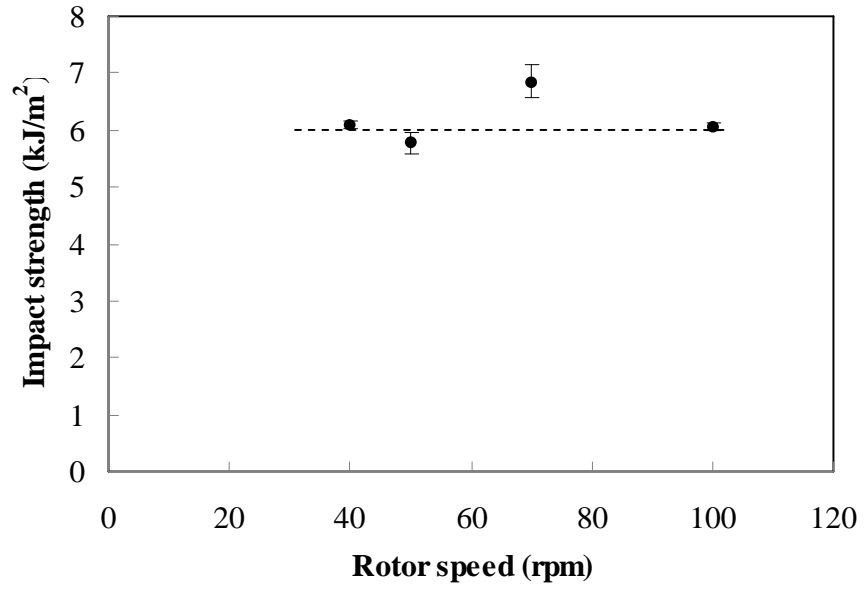
(b) Injection grade

รูปที่ 3.10 SEM ของผิวหน้าที่แตกจากการทดสอบการกระแทก (impact fractured surface) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ NR 10 wt% เมื่อใช้ PLA สองเกรด (a) เกรดสำหรับงานเป่าฟิล์ม (blown film grade) และ (b) งานฉีด (injection grade)

### 3.4 ความเร็วรอบ (rotor speed) ของการผสม

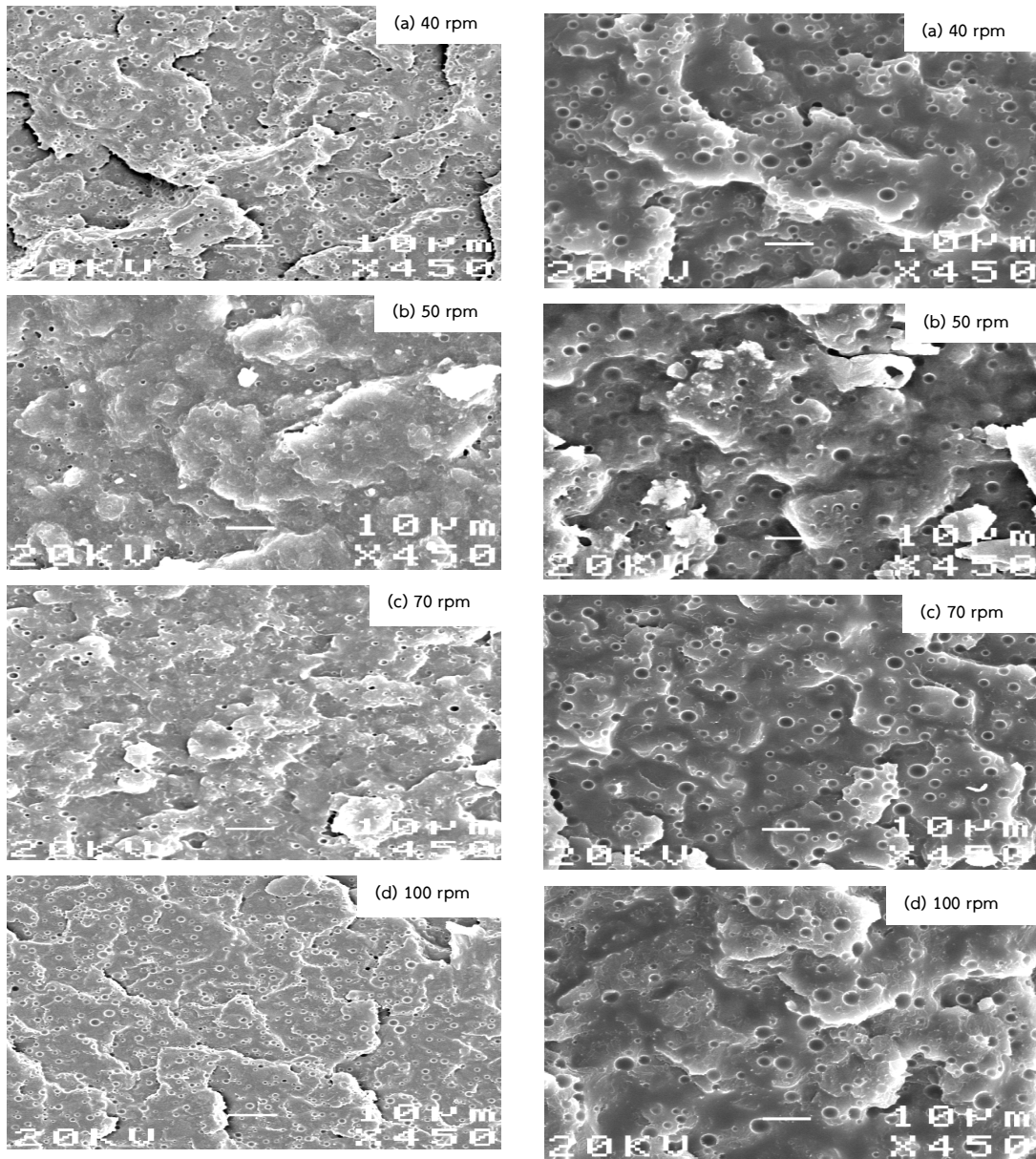
นอกจากปัจจัยที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ ความเร็วรอบในการผสมพอลิเมอร์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสม (blend morphology) โดยอาศัย Capillary number ( $Ca$ ) ซึ่งเป็นจำนวนไร้มิติ (dimensionless number) ที่แสดงอัตราส่วนของความเค้นหนืด (viscous stress) ต่อความเค้นที่ระหว่างหน้าสัมผัส (interfacial stress) ตามสมการ  $Ca = \eta_m \dot{\gamma} / (\Gamma / R)$  โดย  $\eta_m$  แทน ความหนืดของเมทริกซ์  $\dot{\gamma}$  แทน อัตราเฉือน  $\Gamma$  แทน แรงตึงผิว (interfacial tension) และ  $R$  แทน รัศมีของเฟสกระจาย (radius of disperse droplet) ในสภาวะหลอม ภายใต้อัตราเฉือน เมื่อ  $Ca$  มีค่าสูงกว่าค่าวิกฤต ( $Ca_{cr}$ ) จะทำให้เฟสกระจายเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deform) และแตกออก (breakup) เป็นเฟสกระจายที่มีขนาดเล็กลง การเปลี่ยนความเร็วรอบของการผสมเป็นการเปลี่ยนอัตราเฉือนตามสมการ ทำให้  $Ca$  เปลี่ยนแปลง ในการศึกษานี้ใช้ความเร็วรอบช่วง 40-100 rpm (rotations per minute)

ค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ที่ปริมาณ NR เท่ากับ 5 และ 10% โดยน้ำหนัก เตรียมที่ความเร็วรอบช่วง 40-100 rpm แสดงในรูปที่ 3.11 จะเห็นได้ว่า เมื่อเปลี่ยนความเร็วรอบ ค่าความทนต่อแรงกระแทกมีค่าใกล้เคียงกัน และที่ปริมาณ NR ทั้งสอง ให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกไม่แตกต่างกัน อยู่ที่ประมาณ  $6 \text{ kJ/m}^2$



รูปที่ 3.11 ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ PLA/NR ที่ปริมาณ NR (a) 5 wt% และ (b) 10 wt% เตรียมที่ความเร็วรอบต่าง ๆ

นอกจากสมบัติเชิงกล ได้ศึกษาผลของความเร็วรอบต่อโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 3.12 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ที่ปริมาณยางหนึ่ง ๆ ขนาดและการกระจายตัวของเฟสกระจายมีค่าใกล้เคียงกันแม้ว่าจะเปลี่ยนความเร็วรอบในการผสม โดยรวบรวมขนาดในตารางที่ 3.5



รูปที่ 3.12 ไมโครกราฟ SEM ของพอลิเมอร์ PLA/NR ที่ปริมาณ NR 5 wt% (แถวซ้าย) และ 10 wt% (แถวขวา)เตรียมที่ความเร็วรอบต่าง ๆ ตามระบุบนรูป

ตารางที่ 3.5 ขนาดและการกระจายตัวของเฟสกระจาย NR ใน PLA ที่ความเร็วรอบการผสมต่าง ๆ

ความเร็วรอบ (rpm)	ขนาดของเฟสกระจาย ( $\bar{d}_v$ , $\mu\text{m}$ ) ที่ปริมาณ NR ต่าง ๆ	
	5 wt%	10 wt%
40	1.15 ± 0.30	2.42 ± 0.67
50	1.43 ± 0.39	2.30 ± 0.79
70	1.60 ± 0.43	2.65 ± 0.67
100	1.35 ± 0.36	2.82 ± 0.87

หากพิจารณาที่ปริมาณยางหนึ่ง ๆ การเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบซึ่งเป็นการเปลี่ยนอัตราเฉือน ( $\dot{\gamma}$ ) (การคำนวณค่าอัตราเฉือนที่แท้จริงจากความเร็วรอบของเครื่องบดผสมภายในไม่สามารถทำได้อย่างแม่นยำ อย่างไรก็ตาม มีการศึกษาโดยสมมติให้รูปทรงของเครื่องบดผสมภายในเสมือนรูปทรงของ two concentric cylinders, Couette geometry ตัวอย่างเช่น งานของ Bousmina และคณะ<sup>60</sup> ซึ่งค่าอัตราเฉือนเป็นผลคูณของความเร็วรอบ (N) กับตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับรูปทรงของเครื่องมือและดัชนีกำลังของวัสดุ ( $K_r$ ),  $\dot{\gamma}(r) = NK_r$  เป็นต้น ซึ่งจากสมการจะเห็นว่า อัตราเฉือนเปลี่ยนแปลงตามจำนวนรอบในสัดส่วนเดียวกัน) จะส่งผลต่อค่า Ca เมื่ออัตราเฉือนเพิ่ม ค่า Ca ควรจะสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอัตราเฉือน ความหนืดของเมทริกซ์ ( $\eta_m$ ) อาจจะคงที่ (แสดงพฤติกรรมแบบนิวทอนเนียน) หรือลดลง (แสดงพฤติกรรม shear-thinning) ก็ได้ ดังนั้น มีความเป็นไปได้ที่ค่า Ca อาจจะเพิ่มขึ้นหรือคงที่ จากผลที่ได้ พบว่า ความเร็วรอบที่ใช้ในการผสมไม่มีผลต่อสัมประสิทธิ์ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR นี้ แสดงว่า ค่าความเร็วรอบที่ใช้นี้ น่าจะอยู่ในช่วงที่เมทริกซ์แสดงพฤติกรรม shear-thinning (ช่วง power law) ทำให้ค่า Ca ไม่เพิ่มขึ้นสูงเกินค่าวิกฤต ( $Ca_c$ ) ขนาดของเฟสกระจายที่ได้จึงไม่แตกต่างกัน



## บทที่ 4

### สรุปและข้อเสนอแนะ

การศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับยางธรรมชาติ ที่ปริมาณยาง 1 ถึง 20% โดยน้ำหนัก พบว่า การผสมยางธรรมชาติในพอลิแลกติกแอซิดที่อุณหภูมิในการผสมที่ 180°C ช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลด้านความเหนียว โดยปริมาณยางที่ 10% จะให้ค่าความเหนียวทั้งแบบการดึงและการกระแทกสูงที่สุด สูงกว่าพอลิแลกติกแอซิดถึง 1.9 และ 2.9 เท่า ตามลำดับ โดยมีอนุภาคยางซึ่งมีขนาดเท่ากับ 2.23 ไมโครเมตรกระจายอย่างสม่ำเสมอในเนื้อต่อเนื่องของพอลิแลกติกแอซิด อย่างไรก็ตาม ที่ปริมาณยางสูงกว่า 10% จะทำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคยางส่งผลให้ขนาดของเฟสยางใหญ่และกระจายตัวในเฟสพอลิแลกติกแอซิดไม่สม่ำเสมอ ส่งผลให้สมบัติเชิงกลด้อยลง นอกจากนี้ พบว่า จากอัตราส่วนความหนืดระหว่างเฟสยางต่อเฟสพอลิแลกติกแอซิดมีค่าต่ำ ทำให้ได้โครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมที่มีเฟสยางขนาดเล็กกว่าเมื่อใช้อัตราส่วนความหนืดสูง ช่วยกระจายพลังงานเมื่อได้รับแรงกระแทกได้ดีกว่า ทำให้ได้ค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงกว่า เมื่อศึกษาผลของความเร็รรอบในการผสมที่อัตราส่วนการผสม 5% และ 10% พบว่า ความเร็รรอบช่วง 40-100 รอบต่อนาที ไม่ส่งผลต่อสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมคู่นี้ เนื่องจากความเร็รรอบที่ใช้ไม่ได้ทำให้ค่าแคปปิลลารีเกินค่าวิกฤติ ดังนั้น ขนาดและการกระจายตัวของเฟสยางในเฟสพอลิแลกติกแอซิดจึงไม่แตกต่างกันเมื่อเปลี่ยนความเร็รรอบ

การผสมยางธรรมชาติในพอลิแลกติกแอซิดที่ปริมาณยาง 1 ถึง 20% โดยน้ำหนัก โดยรวมไม่ส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิด คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิหลอม ขณะที่กระบวนการทำให้เย็นจะส่งผลต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกขณะให้ความร้อนและปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสม

จากผลการศึกษาที่ได้ อาจนำไปสู่การศึกษาวิจัยในหัวข้อที่น่าสนใจอื่น ๆ ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับยางธรรมชาตินี้ เช่น การใช้สารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกล การขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการทางอุตสาหกรรม เป็นต้น

## เอกสารอ้างอิง (References)

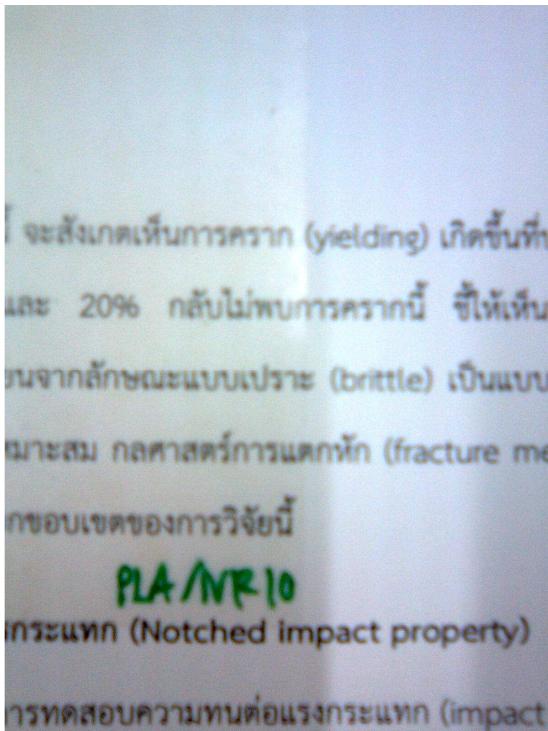
1. Lunt J. *Polym Degrad Stab* 1998, 59, 145–51.
2. Garlotta D. *J Polym Environ* 2001, 9, 63–84.
3. Jarerat A, Tokiwa Y. *Macromolecular Bioscience* 2001, 1(4), 136–140.
4. Petersson L, Oksman K. *Compos Sci Technol* 2006, 66, 2187–2196.
5. Oksman K, Mathew AP, Bondeson D, Kvien I. *Compos Sci Technol* 2006, 66(15), 2776–2784.
6. Ray SS, Maiti P, Okamoto M, Yamada K, Ueda K. *Macromolecules* 2002, 35(8), 3104–10.
7. Pluta M, Galeski A, Alexandre M, Paul MA, Dubois P. *J Appl Polym Sci* 2002, 44(3), 857–66.
8. Ray SS, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. *Polymer* 2002, 44(3), 857–66.
9. Chang JH, An YU, Sur GS. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2003, 41(1), 94–103.
10. Fimbeau S, Grelier S, Copinet A, Coma V. *Carbohydr Polym* 2006, 65, 185–193.
11. Nugraha ES, Copinet A, Tighzert L, Coma V. *J Polym Environ* 2003, 12, 1–6.
12. Guan J, Eskridge KM, Hanna MA. *Ind Crops Prod* 2005, 22, 109–123.
13. Blümm E, Owen AJ. *Polymer* 1995, 36(21), 4077–81.
14. Koyama N, Doi Y. *Can J Microbiol* 1995, 41, 316–22.
15. Zhang LL, Xiong CD, Deng XM. *Polymer* 1996, 37(2), 235–41.
16. Focarete ML, Scandola M, Dobrzynski P, Kowalczyk M. *Macromolecules* 2002, 35(22), 8472–7.
17. Ogata N, Tatsushima T, Nakane K, Sasaki K, Ogihara T. *J Appl Polym Sci* 2002, 85(6), 1219–26.
18. Park JW, Im SS. *J Polym Sci Part B-Polym Phys* 2002, 40(17), 1931–9.
19. Park JW, Im SS. *J Appl Polym Sci* 2002, 86(3), 647–55.
20. Lostocco MR, Huang SJ. *J M S-Pure Appl Chem A* 1997, 34(11), 2165–75.
21. Chen CC, Chueh JY, Tseng H, Huang HM, Lee SY. *Biomaterials* 2003, 24, 1167–1173.
22. Pillin I, Montrelay N, Grohens Y. *Polymer* 2006, 47, 4676–4682.
23. Ljungberg N, Wesslé B. *Polymer* 2003, 44, 7679–88.

24. Hiljanen-Vainio M, Varpomaa P, Seppälä J, Toirma P. *Macromol Chem Phys* 1996, 197,1503–23.
25. Maglio G, Migliozi A, Palumbo R. *Polymer* 2003, 44(2), 369–75.
26. Siparsky GL, Voorhees KJ, Dorgan JR, Shilling K. *J Environ Polym Degrad* 1997, 5(3), 125–37.
27. Tighe BJ, Amass AJ, Yasin M. *Macromol Symp* 1997, 123, 133–45.
28. Iannace S, Ambrosio L, Huang SJ, Nicolais L. *J Appl Polym Sci* 1994, 54, 1525–36.
29. Zhang LL, Deng XM, Zhao SJ, Huang ZT. *J Appl Polym Sci* 1997, 65(10), 1849–56.
30. Rashkov I, Manolova N, Li SM, Espartero JL, Vert M. *Macromolecules* 1996, 29(1), 50–6.
31. Chen XH, McCarthy SP, Gross RA. *Macromolecules* 1997, 30(15), 4295–301.
32. Martin O, Averous L. *Polymer* 2001, 42, 6209.
33. Ljungberg N, Wesslen B. *J Appl Polym Sci* 2002, 86, 1227.
34. Yang JM, Chen HL, You JW, Hwang JC. *Polym J* 1997, 29, 657.
35. Nijenhuis A, Colstee E, Grijpma DW, Pennings AJ. *Polymer* 1996, 37, 5849.
36. Nakafuku C, Sakoda M. *Polym J* 1993, 25, 909.
37. Younes H, Cohn D. *Eur Polym J* 1988, 24, 765.
38. Sheth M, Kumar BA, Dave V, Gross RA, McCarthy SP. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 1495.
39. Anderson KS, Lim SH, Hillmyer MA. *J Appl Polym Sci* 2003, 89(14), 3757-3768
40. Arvanitoyannis I, Nakayama A, Aiba S. *Carbohydr Polym* 1998, 37, 371–82.
41. Carvalho A, Job A, Alves N, Curvelo A, Gandini A. *Carbohydr Polym* 2003, 53, 95–9.
42. Hyoung-Joon J, In-Joo C, Mal-Nam K, Soo-Hyun K, Jin-San Y. *Eur Polym J* 2000, 36, 165-9.
43. Joziassé CAP, Veenstra H, Topp MDC, Grijpma DW, Pennings AJ. *Polymer* 1998, 39(2), 467-74.
44. Jiang L, Wolcott MP, Zhang J. *Biomacromolecules* 2006, 7(1), 199-207.
45. Bhatia A, Gupta RK, Bhattacharya SN, Choi HJ. *Korea-Australia Rheology Journal* 2007, 19(3), 125-131.
46. Lee S, Lee JW. *Korea-Australia Rheology Journal* 2005, 17, 71-77.

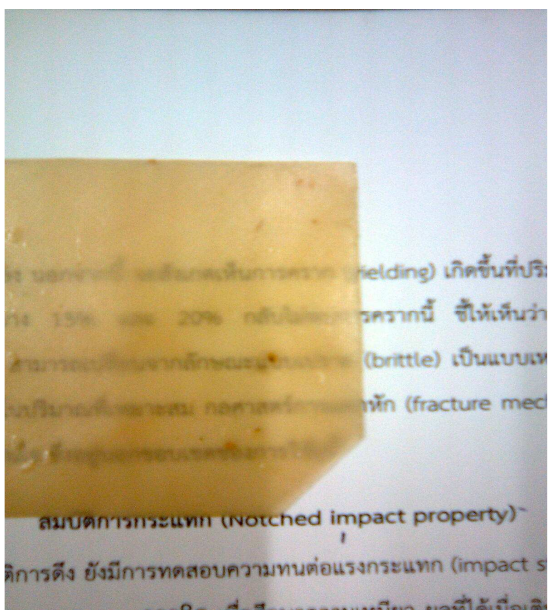
47. Lu J, Qiu Z, Yang W. *Polymer* 2007, 48(14), 4196-4204.
48. Todo M, Park SD, Takayama T, Arakawa K. *Eng Fract Mec.* 2007, 74, 1872-1883.
49. Walker I, Collyer AA. Rubber toughening mechanisms in polymeric materials. *Rubber Toughened Engineering Plastics* CHAPMAN & HALL, 1994.
50. Wu S (1984) Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. Presented in part at the 16<sup>th</sup> Europhysucs Conference on Macromolecular Physics. Brugge, Belgium, 4-7.
51. Wu S. *Polym Eng Sci* 1987, 27, 335.
52. Wu S. *Polymer* 1990, 31, 972-974.
53. Taylor GI (1932; 1934) *Proc Roy Soc A*146, p.339: A138, 41: A146, 501.
54. Bentley BJ, Leal LG. *J Fluid Mech* 1986, 167, 241.
55. Rumscheidt FD, Mason SG. *J Colloid Interface Sci* 1961, 16, 238.
56. Tsuji H, Ikada Y. *Polymer* 1996, 37(4), 595-602.
57. Jiang W, Tjong SC, Li RKY. *Polymer* 2000, 41, 3479-82.
58. Sarasua JR, Prud'homme RE, Wisniewski M, Borgne AL, Sapassky N. *Macromolecules* 1998, 31, 3895-3905.
59. Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb AJ. *Macromolecules* 2008, 38, 1352-1357.
60. Bousmina M, Ait-Kadi A, and Faisant JB. *J Rheol* 1999, 43(2), 415-433.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ภาพถ่ายตัวอย่างแผ่นฟิล์มและแผ่นแข็งจาก PLA/NR10 ที่เตรียมได้



แผ่นฟิล์ม PLA/NR10 เตรียมโดยใช้เครื่องกดอัด  
ลักษณะค่อนข้างใส โปร่งแสง



แผ่นแข็ง PLA/NR10 เตรียมโดยใช้เครื่องกดอัด  
ลักษณะค่อนข้างทึบแสง

## ภาคผนวก ข ผลงานวิจัย

Patcharaporn Somdee, Buncha Suksut, and Chantima Deeprasertkul, "Physical Study on Toughening of Polylactic acid with Natural Rubber," *Proceedings of The Pure and Applied Chemistry International Conference 2009* (PACCON 2009), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16 (2009), p310-313.

B. Suksut and C. Deeprasertkul, "Effects of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber," *J Polym Environ* (2011), 19(1) pp. 288 - 296.

# PHYSICAL STUDY ON TOUGHENING OF POLYLACTIC ACID WITH NATURAL RUBBER

P. Somdee<sup>1,2</sup>, B. Suksut<sup>1,2</sup> and C. Deeprasertkul<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Polymer Engineering, Institute of Engineering,

Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

<sup>2</sup>Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials,  
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

\*E-mail: chantima@sut.ac.th, Tel: +66-44-224434

**Abstract:** This study aims to improve the toughness of polylactic acid (PLA) with natural rubber (NR). Due to their biodegradability, both PLA and NR are of interest. Biodegradable blends of PLA and NR were prepared at various concentrations (5-20 %wt NR content) by melt blending in an internal mixer. Mechanical, thermal properties and phase morphology of the blends were investigated. The percent elongation at break (%) and tensile toughness of PLA/NR blends increased with concentration of NR up to 10 %wt/wt while tensile strength and Young's modulus decreased. At 90/10 %wt/wt PLA/NR, elongation at break is 20.13% and tensile toughness is 499 MPa, which are higher than those of pure PLA, 9.30% and 317 MPa. In agreement with tensile results, impact strength of this blend composition increases three fold (to 6.50 kJ/m<sup>2</sup>) compared to pure PLA. Beyond 10%wt NR content, both tensile and impact properties decreased. Morphological examination by scanning electron microscopy (SEM) of impact fracture surface showed spherical rubber particles evenly disperse in PLA matrix up to 10%wt NR content. The average particle size of NR (ranging from <1 μm to ~10 μm) increased with the NR content. From differential scanning calorimetry (DSC) analysis, the glass transition temperature ( $T_g$ ), crystallization temperature ( $T_c$ ) and the corrected crystallinity of PLA in PLA/NR blends do not change with addition of rubber. The results indicate that toughness improvement of PLA is mainly contributed by NR content and particle size.

## Introduction

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polymer that has been widely used in industrial applications. It is a linear aliphatic polyester which can be synthesized by condensation and ring opening polymerization. Commercially available high molecular weight PLA resin is produced by ring opening polymerization of lactides which are the cyclic dimers of lactic acids [1,2]. PLA has high modulus and strength, but is brittle [3]. Blending with other polymers is commonly used to improve its brittleness.

Many studies on incorporation of both biodegradable and non-biodegradable polymer into PLA for toughness improvement have been reported [4-7]. However, rubbers are always considered as the best candidate for toughening. Various factors such as the molecular weight, the crystallinity of the matrix, type and content of the disperse phase, interfacial

characteristic and particle size play important roles on the level of toughening. For example, impact strength of blends can be improved with increasing rubber content in polymer blends [4,5,8]. Rubber phases dispersed in polymer matrix with most particle size less than 100 nm significantly increased toughness of blends even at very small rubber content (<5%) [9]. In addition to toughness, the incorporation of other polymers also affected crystallization of PLA [5,8]. By adding poly(vinyl butyral) (PVB), degree of crystallinity ( $X_c$ ) of PLA did not change while crystallization rate increased [10]. The presence of poly(butylene succinate adipate) (PBSA) could decrease  $X_c$  of PLA [8].

In this study, natural rubber (NR) was chosen for toughening PLA. Besides its high toughness, NR is a biodegradable polymer that is obtained from renewable resource. Mechanical, thermal properties and morphology of pure PLA and PLA/NR blends were investigated.

## Materials and Methods

*Material:* Commercially available PLA (NatureWorks PLA 4042D) was used. From DSC analysis, its glass transition temperature and melting temperature are 52.14°C and 146.68°C, respectively. High ammonia natural rubber (NR) latex was purchased from Thai Hua Rubber Public Company Ltd., Thailand. NR latex was dried at 70°C in an oven before use.

*Sample Preparation:* An internal mixer (Haake Rheomix 600p) was employed to mix PLA and NR using a rotor speed of 50 rpm at 180°C. Before mixing, dried rubber and PLA pellets were dried in an oven at 70°C for 8 h. The samples for tensile and impact testing were prepared by compression molding (Gotech model GT-7014-A30).

*Thermal properties:* Differential scanning calorimetry (DSC, Perkin Elmer model DSC-7) was used for determining thermal properties of the sample. All samples were heated from 25 to 200°C at 10°C/min (first heating) and kept isothermal for 2 min to erase previous thermal history. They were then cooled from 200°C to 25°C at 10°C/min and heated to 200°C again at the rate of 10°C/min (second heating).

**Mechanical properties:** Tensile testing samples were prepared by compression molding. Tensile testing was performed according to ASTM 638 using universal testing machine (UTM, Instron model 5569). The test was conducted with a crosshead speed of 1 mm/min at 25°C.

Notched Izod impact test was performed according to ASTM 256 using an Atlas testing machine (model BPI). Before testing, all specimens were notched.

**Morphological characterization:** Morphology of the impact fractured surface of pure PLA and PLA/NR blends was characterized using scanning electron microscope (SEM, JEOL model JSM 6400). The samples were coated with gold for 4 min before analysis.

## Results and Discussion

**Thermal Analysis:** DSC second heating thermograms of pure PLA and PLA/NR blends are shown in Figure 1. For pure PLA, the glass transition temperature was found at 52.14°C. The cold crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) appeared at 116.06°C. The double-peak melting temperature ( $T_m$ ) was observed. Sarasua et al. studied and explained that the melting peak at higher temperature ( $T_{m2}$ ) belongs to more perfect crystalline structure than that at lower temperature ( $T_{m1}$ ). The less perfect crystals have enough time to melt and reorganize into crystals with higher structure perfection and remelt at higher temperature [11]. The incorporation of NR did not affect the glass transition of PLA. The  $T_{cc}$  was broadened. The  $T_{m2}$  peak of the blends was clearly seen and became comparable to the  $T_{m1}$  peak as NR content increased.

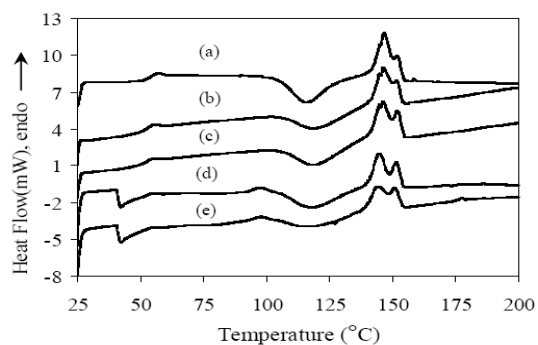


Figure 1. DSC thermograms of PLA/NR blends at heating rate of 10°C/min. Data from the second heat; (a) 0%NR, (b) 5%NR, (c) 10%NR, (d) 15%NR and (e) 20%NR.

The data from the DSC thermograms are summarized in Table 1. The  $X_c$  (%) of PLA in the blend was calculated using the following equation:

$$X_c = \frac{100 \times (\Delta H_{m,PLA} - \Delta H_{c,PLA})}{93 \times \Phi_{PLA}}$$

where  $\Delta H_{m,PLA}$  is enthalpy of fusion of PLA (J/g),  $\Delta H_{c,PLA}$  is enthalpy of crystallization of PLA (J/g),  $\Phi_{PLA}$  is weight fraction of PLA in blend and enthalpy of fusion of a 100% crystalline PLA is 93 (J/g) [5]. The NR content did not significantly affect the degree of crystallinity. These results suggest that the perfection of PLA crystalline structure can be induced by NR without interfering the crystallinity.

Table 1. Thermal properties of pure PLA and PLA blends.

NR content (wt%)	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)		$X_c$ (%)
			$T_{m1}$	$T_{m2}$	
0	52.14	116.06	146.68	151.87	58.76
5	53.31	118.55	146.34	151.69	52.73
10	54.40	118.39	146.17	152.03	57.43
15	54.99	118.14	144.76	151.45	58.68
20	54.58	117.31	144.93	150.96	59.13

**Mechanical analysis:** Tensile stress-strain curves of pure PLA and blends are shown in Figure 2. Tensile strength is 57 MPa and percent elongation at break is about 9.3% for pure PLA. Tensile strength decreased with increasing NR content. Young's modulus and elongation at break (%) as a function of NR content are shown in Figure 3. Modulus tends to decrease with rubber. Elongation at break increased with NR content up to 10%wt.

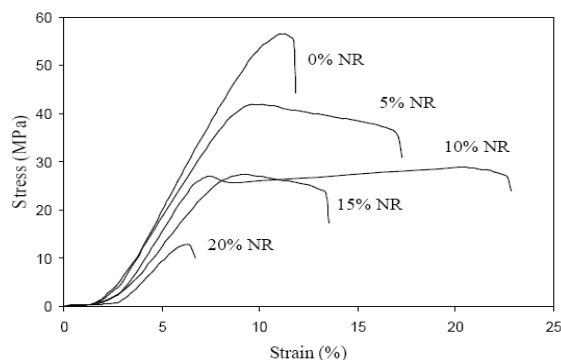


Figure 2. Tensile stress-strain curve of the PLA blends with different NR contents.



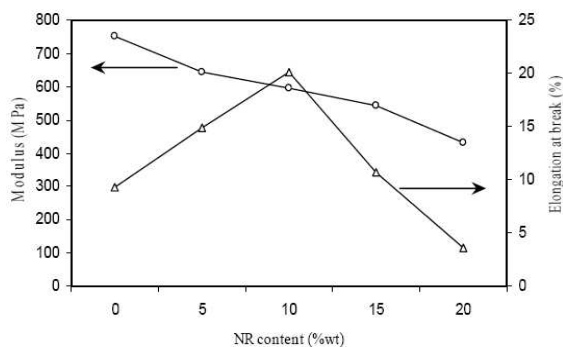


Figure 3. Tensile modulus and elongation at break of PLA blends with different NR contents.

Tensile toughness of PLA blends is also maximum at 10 % wt of NR content as shown in Figure 4. Toughness value of pure PLA is 317 MPa and 10 %wt of NR content is 499 MPa. From tensile results, the optimum NR content for toughening PLA/NR is at 10%wt NR.

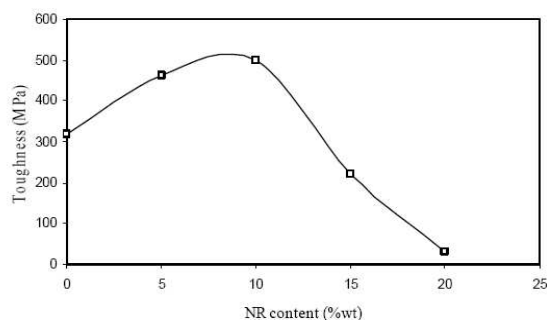


Figure 4. Tensile toughness of PLA blends with different NR contents.

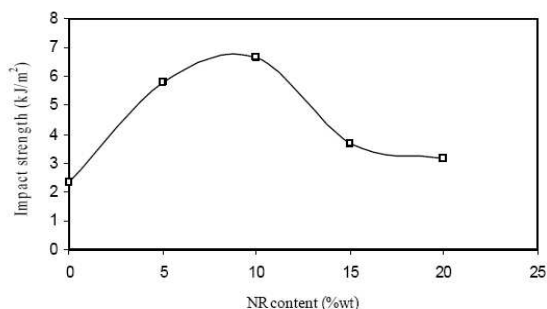


Figure 5. Impact strength of PLA blends with different NR contents.

Impact results are shown in Figure 5. The blend with 10%wt rubber showed maximum impact strength ( $6.50 \text{ kJ/m}^2$ ), consistent with the tensile results. Impact strength of this blend composition increases three folds compared to that of pure PLA.

*Morphological analysis:* SEM micrographs of impact fractured surfaces are shown in Figure 6. It is seen that fractured surface showed spherical rubber particles evenly dispersed in PLA matrix up to 10%wt NR content. When the NR content increased, the average particle size of NR increased ( $1.19 \mu\text{m}$  at 5 %wt NR to  $2.19 \mu\text{m}$  at 10 %wt NR). Beyond 10%wt NR, coalescence of NR particles was observed (not shown here). These SEM results indicate that the toughness improvement of PLA when adding NR be due to NR content and size. With evenly dispersed rubber particles, the fracture energy can be effectively dissipated.

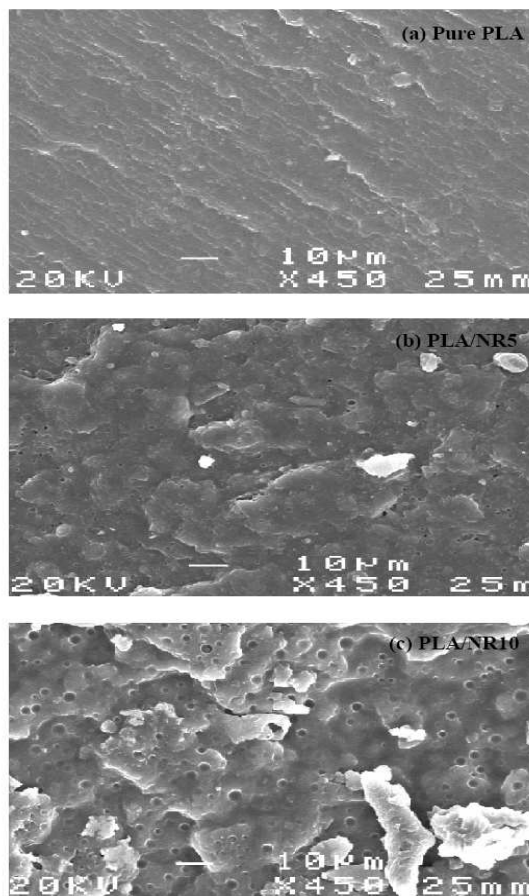


Figure 6. SEM micrographs of PLA/NR blends in the impact testing. (a) Pure PLA (b) PLA-5%NR and (c) PLA-10%NR.

## Conclusions

PLA and NR were melt blended. The presence of NR did not affect thermal properties of PLA. Tensile strength and Young's modulus of PLA blends decreased with NR content. Percent elongation at break and impact strength increased with NR content up to 10%wt NR. The SEM results indicated that toughness improvement of PLA is mainly contributed by NR content and particle size.

## Acknowledgment

This work was financially supported by the National Research Council of Thailand and Suranaree University of Technology. PS and BS are grateful to the Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University for scholarships.

## References

- [1] R. Auras, B. Harte and S. Selke, *Macromol. Biosci.* **4** (2004), pp. 835-864.
- [2] D. Garlotta, *J. Polym. Environ.* **9** (2001), pp. 63-84.
- [3] C. Keith Riew and Anthony J. Kinloch, Editors, *Toughened plastics I; science and engineering*, American Chemical Society, Washington, DC (1993).
- [4] A. Bhatia and K. Rahul, *Korea-Australia Rheology Journal.* **19** (2007), pp. 125-131.
- [5] M. Todo, S.D. Park, T. Takayama et al., *Engineering Fracture Mechanics.* **74** (2007), pp. 1872-1883.
- [6] L. Jiang and M.P. Wolcott, *Biomacromolecules.* **7**(2006), pp. 199-207.
- [7] J. Lu, Z. Qiu and W. Yang, *Polymer.* **48**(2007), pp. 4196-4204.
- [8] S. Lee and J.W. Lee, *Korea-Australia Rheology Journal.* **17**(2005).
- [9] Y. Li, Y. Iwakura, L. Zhao et al., *Macromolecules.* **41**(2008), pp. 3120-3124.
- [10] J.R. Khurma, D.R. Rohindra and R. Devi, *The South Pacific Journal of Natural Science.* **23**(2005).
- [11] J.R. Sarasua, R.E. Prod'homme, M. Wisniewski, A.L. Borgne, N. Spassky, *Macromolecules.* **31**(1998), pp. 3895-3950.

## Effect of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber

B. Sukaut · C. Deeprasertkul

© Springer Science+Business Media, LLC 2010

**Abstract** Poly(lactic acid) (PLA) presents high strength and modulus, but very low toughness as well as slow crystallization. Natural rubber (NR) was blended to enhance the toughness and nucleating agent was added to improve the crystallization. Cyclodextrin (CD), considered as a green compound, as well as calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and talc were used as nucleating agents. Effects of these nucleating agents on crystallization, mechanical properties and morphology of neat PLA and PLA/NR blend were investigated. It was found that the addition of talc and CD decreased cold crystallization temperature ( $T_c$ ) of the PLA. Same result was obtained in PLA/NR blend containing talc. All nucleating agents increased the degree of crystallinity ( $X_c$ ) of PLA, whereas only talc and  $\text{CaCO}_3$  increased  $X_c$  of PLA in PLA/NR blends. The enhanced toughness of PLA by the addition of nucleating agent was attributed to its increased crystallinity, as well as decreased spherulite size. For PLA/NR blends, the increase in toughness was mainly contributed by the presence of the rubber.

**Keywords** Nucleating agent ·  $\alpha$ -cyclodextrin · Poly(lactic acid) · Natural rubber

B. Sukaut · C. Deeprasertkul (✉)  
School of Polymer Engineering, Institute of Engineering,  
Surasakdi University of Technology, 111 University Ave.,  
Mueang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand  
e-mail: chuntra@stn.ac.th

B. Sukaut · C. Deeprasertkul  
Center of Excellence for Petrochemicals, Petrochemicals  
and Advanced Materials, Chulalongkorn University,  
Bangkok, Thailand

### Introduction

Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most widely used biodegradable plastics, especially in medical and packaging applications. PLA exhibits many excellent properties such as good clarity, high strength and modulus, however, its use is still limited by its mechanical brittleness and slow crystallization rate [1, 2]. To improve the mechanical brittleness and retain biodegradability property, many studies have focused on blending PLA with other biodegradable polymers having low glass transition temperature [3–5]. Our previous work showed that elongation at break and impact strength of PLA increased progressively by blending natural rubber (NR) up to 10wt% [6]. Because of abundance availability, superior impact properties, and biodegradable nature, natural rubber (NR) seems to be a promising choice for toughening PLA.

To improve crystallization rate, the use of nucleating agent is commonly applied. Inorganic fillers such as talc and calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) are widely used nucleating agents. These fillers decreased the cold crystallization temperature of PLA, as well as improved mechanical properties [7]. Recently,  $\alpha$ -cyclodextrin (CD) has been considered as a good nucleating agent choice since it is natural and environmental friendly compound. Typically, the  $\alpha$ -CD inclusion complexes must be formed before used as nucleating agents in many biodegradable polymers [8–10]. Simple addition of  $\alpha$ -CD in these polymers was also reported [9, 10]. However, the nucleation ability varied, depending on interfacial interaction between polymer and nucleating agent.

This study aims to use nucleating agent to enhance crystallization and to improve mechanical properties of the PLA and its blend with NR (PLA/NR). A good balance of the toughness and the stiffness in blends by the use of nucleating agents was expected. Here direct use of  $\alpha$ -CD

(without inclusion complex formation) in neat PLA and PLA/NR was studied. To our knowledge, the direct use of CD in PLA and PLA/NR was first reported. For comparison, CaCO<sub>3</sub> and talc were used. Effects of these nucleating agents on crystallization, mechanical properties and morphology of PLA and PLA/NR were investigated.

## Experimental

### Materials

Poly(lactic acid) (PLA 4042D, NatureWorks) with a density of 1.24 g/mL was used. High ammonia natural rubber (NR) latex with 60% dry rubber content (DRC) was purchased from Thai Hua Rubber Public Company Ltd. NR latex was cast onto Petri dish and dried at 70 °C in an oven. PLA and NR were dried at 70 °C for 8 h in an oven before use. Under this prolonged drying PLA did not degrade. Its degradation was detected after 96 h at 100 °C. Calcium carbonate (average size of 5.4 μm), talc (average size of 0.71 μm), and α-cyclodextrin used as nucleating agents were purchased from Sigma-Aldrich.

### Blend Preparation

PLA/NR blends (90:10, wt/wt) with and without 1 wt% (based on the initial blend weight) nucleating agent were prepared using an internal mixer (Haake Rheomix 600) at a mixing temperature of 180 °C and a rotor speed of 50 rpm. The samples for tensile, impact and dynamic mechanical testing were prepared by compression molding (Gotech model GT-7014-A30). The so-called as processed samples were compressed at 180 °C for 10 min and air cooled at room temperature (25 °C, taking about 45 min).

### Differential Scanning Calorimetry

The thermal properties were determined using differential scanning calorimetry (Perkin Elmer DSC 7). The nitrogen gas was purged throughout the measurements. The sample was heated from 25 to 200 °C at the rate of 10 °C/min (first heating) and held for 2 min at 200 °C. Subsequently, the sample was cooled to 25 °C at the rate of 10 °C/min and heated again to 200 °C at the rate of 10 °C/min (second heating). The glass transition temperature ( $T_g$ ), melting temperature ( $T_m$ ) and cold crystallization temperature ( $T_c$ ) of PLA were determined. The degree of crystallinity (%X<sub>c</sub>) of PLA was calculated using the following equation:

$$\%X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})/\Delta H_m^0}{\Phi_{PLA}} \times 100 \quad (1)$$

where  $\Delta H_{cc}$  and  $\Delta H_m$  are the apparent cold crystallization and melting enthalpies of PLA, respectively.  $\Phi_{PLA}$  is the

weight fraction of PLA in the blends and  $\Delta H_m^0$  is the enthalpy corresponding to the melting of a 100% crystalline PLA which is 93.0 J/g [11].

### Mechanical Testing

Tensile testing was performed according to ASTM D638. The tensile properties of samples were determined using a universal testing machine (Instron model 5569) with a load cell of 5 kN and a crosshead speed of 1 mm/min at 25 °C.

Notched Izod impact test was performed according to ASTM D256 using an Atlas testing machine (model BPI). The pendulum energy of 2.7 J was used at 25 °C.

Dynamic mechanical properties were measured by dynamic mechanical analyzer (Perkin Elmer DMA 7e). All samples were tested using a three-point bending mode at a strain of 0.02% in the temperature range of 20 to 80 °C (which covered the  $T_g$  range for PLA). The heating rate was 5 °C/min and the applied frequency was 1 Hz.

### Optical Microscopy

The spherulite size of PLA and PLA/NR blends with and without nucleating agent as obtained from the isothermal crystallization and the as processed crystallization was measured by Nikon polarized optical microscope (POM, model Eclipse H600 POL) equipped with a Linkam THMS 600 hot stage. For the isothermal crystallization, the sample was heated to 200 °C on a hot stage and kept for 2 min at 200 °C to erase the previous thermal history. Subsequently, it was cooled to 127 °C, and held constant until completion of crystallization. For the as-processed crystallization, the compression molded sample was sliced with an ultra microtome. The magnification of 100× was chosen.

### Scanning Electron Microscopy

Morphology of the impact fractured surface of PLA and PLA/NR blends was observed using scanning electron microscope (SEM, JEOL model JSM 6400) at room temperature. Acceleration voltage of 20 kV was used to collect SEM images. The fractured surface sample was coated with gold for 4 min before analysis.

## Results and Discussion

### Thermal Properties

The DSC second heating thermograms of neat PLA and PLA/NR blends with and without nucleating agents are presented in Figs. 1 and 2.  $T_g$ ,  $T_m$  (determined at the peak of exothermic area), and  $T_c$  (determined at the peak of

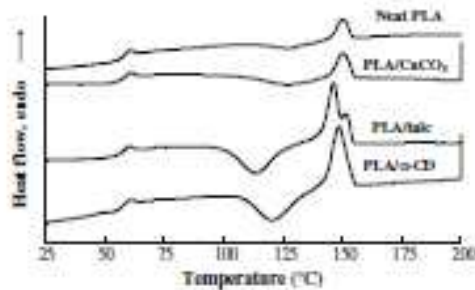


Fig. 1 DSC second heating thermograms of PLA with different nucleating agents

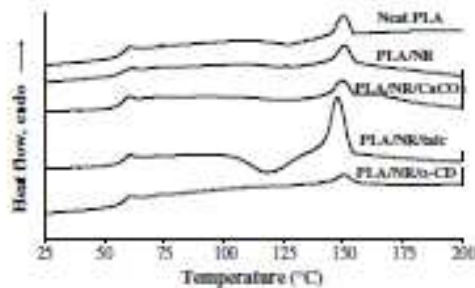


Fig. 2 DSC second heating thermograms of PLANR with different nucleating agents (Neat PLA curve is presented for comparison)

endothemic melting area) were observed. As shown, the  $T_g$  of PLA in these samples were relatively the same. NR and the nucleating agents did not affect the glass transition of PLA. Wang et al. [12] found the two-peak glass transition at low and high temperatures for the PLLA samples prepared by cooling from the melt at 2 to 3.5 °C/min. However, these two temperatures do not depend significantly on the crystallinity content. At the lower or higher cooling rates than this range, the one-peak glass transition was obtained. In our study, the  $T_g$  also did not change while the crystallinity of PLA increased with the addition of nucleating agents (as will be shown later).

It is known that lower  $T_{cc}$  initiates faster crystallization. The  $T_{cc}$  of PLA shifted approximately 14 and 7 °C to lower temperature when adding talc and  $\alpha$ -CD, respectively. In blends, the effect of NR on cold crystallization was not prominent. And, only talc facilitated faster crystallization (the  $T_{cc}$  decreased from 127.30 to 118.06 °C). In the heterogeneous nucleation, nucleating agent helps lower the free energy barrier thus favors faster nucleation [8, 13]. The results suggest that both  $\alpha$ -CD and talc act as good nucleating agents for PLA, and only talc for PLA/NR.

Slightly shift in  $T_m$  with nucleating agents was observed. Double-peak melting temperature was obtained

in PLA with talc. The double-peak melting point of PLA was reported previously by Samsa et al. [14]. They explained that the melting peak at higher temperature ( $T_{m2}$ ) belongs to more perfect crystalline structure than that at lower temperature ( $T_{m1}$ ). Based on wide-angle X-ray diffraction and DSC studies, Zhang et al. [15] confirmed the existence of the  $\alpha'$  crystal form, corresponding to the melting at lower temperature and its transformation to the  $\alpha$  form at the higher temperature. It is clearly seen that in case of talc the melting endotherm at low temperature ( $T_{m1} \sim 146.28$  °C) became more prominent. Based on this observation, it is thought that talc produced less perfect crystals under the rate used in this study. In PLA/NR blends, the  $T_m$  was not very sensitive with NR as well as  $\text{CaCO}_3$  and  $\alpha$ -CD. However, with talc, only  $T_{m1}$  (lower temperature) was obtained. Thermal properties of PLA and PLA/NR samples are summarized in Table 1.

The  $\%X_c$  of the samples determined using Eq. 1 were listed in Table 1. The nucleating agents helped increase the  $\%X_c$  of PLA and this was pronounced with talc and  $\alpha$ -CD. Only talc increased the  $\%X_c$  of PLA in PLA/NR10 blend. Surprisingly, the huge reduction in  $\%X_c$  in PLA/NR with  $\alpha$ -CD was found. Based on  $\alpha$ -CD chemical structure containing both polar and non-polar units [16], it could be thought that the  $\alpha$ -CD is more preferentially dispersed in and/or coated by NR phase. This leads to poor nucleation ability for PLA. Taking into account that the melting temperature with talc is relatively lower than with  $\alpha$ -CD,  $\alpha$ -CD can be considered as the most effective nucleating agent for neat PLA as more perfect crystals (higher melting temperature) obtained at relatively the same  $X_c$  as talc. However, it may not be effective in PLA/NR blends.

The above results on the  $X_c$  of PLA and PLANR were obtained in the second heating scan. The previous thermal history of samples as obtained from processing was erased at isothermal temperature of 200 °C. Thus, the  $X_c$  of PLA samples as shown in Table 1 does not represent the  $X_c$  as obtained from the processing. The  $X_c$  results determined from the DSC first heating (as summarized in Table 2) are

Table 1 DSC second heating results of PLA and PLANR blend with different nucleating agents

Samples	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$X_c$ (%)
Neat PLA	5644	127.73	-	150.04	18.63
PLA/ $\text{CaCO}_3$	5682	128.05	-	150.26	28.30
PLA/talc	5625	113.85	146.28	152.13	68.35
PLA/CD	5739	120.60	-	148.49	66.30
PLA/NR10	5638	127.70	-	150.55	14.32
PLA/NR10/ $\text{CaCO}_3$	5668	126.86	-	149.63	16.05
PLA/NR10/talc	5685	118.06	147.39	-	81.47
PLA/NR10/CD	5671	127.04	-	150.12	6.37

**Table 2** Degree of crystallinity of PLA and PLA/NR blends as determined from the first DSC heating scan

Sample	Degree of crystallinity, $X_c$ (%)
Neat PLA	9.91
PLA/CaCO <sub>3</sub>	61.76
PLA/talc	47.34
PLA/ $\alpha$ -CD	34.66
PLA/NR10	19.70
PLA/NR10/CaCO <sub>3</sub>	39.19
PLA/NR10/talc	27.34
PLA/NR10/ $\alpha$ -CD	17.14

thus more appropriate to relate with mechanical results. By taking heat of cold-crystallization out of heat of melting, heat of crystallization occurred during compression molding was obtained. For neat PLA cooled from 180 °C at room temperature (the as-processed PLA), the  $X_c$  was about 9.91%. With talc and  $\alpha$ -CD, the  $X_c$  of PLA were 47.34 and 34.66%, respectively. Surprisingly, CaCO<sub>3</sub> gave the crystallinity of 61.76%. This result shows that the rate of cooling does affect the nucleation ability of nucleating agents.

Similar to the as-processed PLA, the as-processed PLA/NR blends with CaCO<sub>3</sub> and talc showed higher  $X_c$  than that without nucleating agent. The slightly lower  $X_c$  in the presence of  $\alpha$ -CD could be related to the  $\alpha$ -CD dispersion

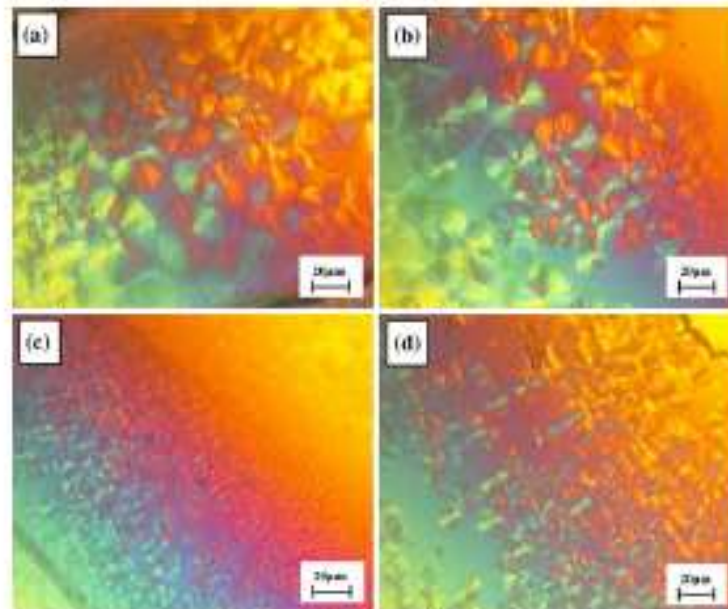
and NR encapsulation as mentioned earlier. The addition of nucleating agent into neat PLA and PLA/NR (except  $\alpha$ -CD) helps increase the  $X_c$  during the compression molding process. Generally speaking, effects of the nucleating agents in the as-processed results are in the same trend as the second heating results.

#### Spherulite Structures

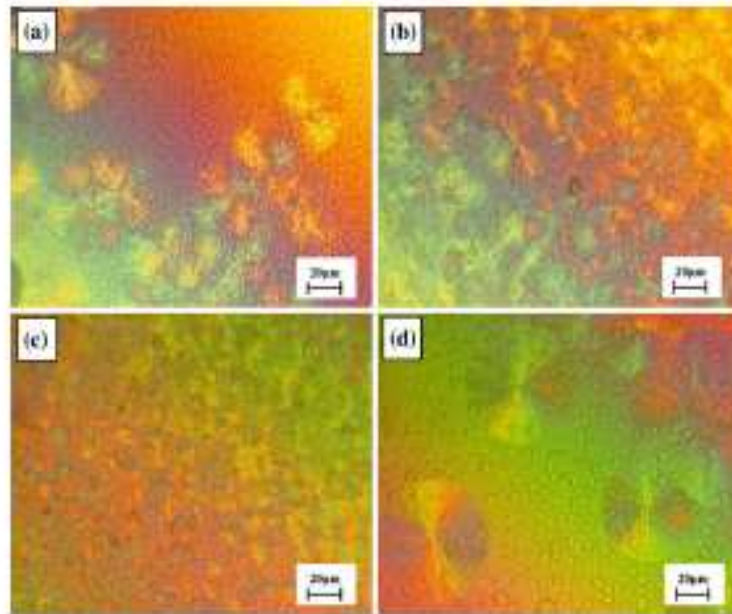
The optical micrographs shown in Fig. 3 are the spherulite structures of PLA with nucleating agent after melting and cooling to the isothermal crystallization at 127 °C. The average diameter of neat PLA spherulite after the impingement is about 40  $\mu$ m (Fig. 3a). The presence of nucleating agent tends to decrease the PLA spherulite size (Fig. 3b, c, d). Clearly, these three nucleating agents decreased the spherulite size by which talc gave the smallest size ( $\sim$ 10  $\mu$ m).

Figure 4 shows the optical micrographs of PLA/NR blends with the addition of nucleating agent. Both the dispersed NR particles and the spherulites of PLA were observed. The spherulite size of PLA in blend without nucleating agent (shown in Fig. 4a) is about the same as neat PLA (shown in Fig. 3a). The PLA spherulite size was not sensitive to the addition of NR. The spherulite sizes became smaller in the blends with CaCO<sub>3</sub> ( $\sim$ 20  $\mu$ m) and talc ( $\sim$ 10  $\mu$ m) (Fig. 4b, c). On the other hand, when  $\alpha$ -CD was added, the spherulite size of PLA became comparable

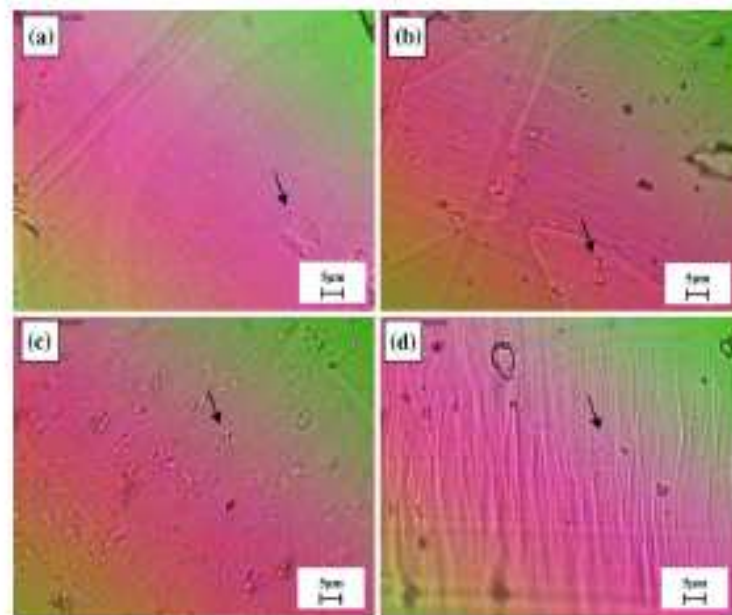
**Fig. 3** Optical micrographs of (a) neat PLA, and PLA with nucleating agents (b) CaCO<sub>3</sub>, (c) talc, and (d)  $\alpha$ -CD at the isothermal crystallization temperature of 127 °C



**Fig. 4** Optical micrographs of (a) PLA/NR, and PLA/NR with nucleating agents (b)  $\text{CaCO}_3$ , (c) talc, and (d)  $\alpha\text{-CD}$  at the isothermal crystallization temperature of 127 °C



**Fig. 5** Optical micrographs of (a) the as-processed neat PLA, and that with nucleating agents (b)  $\text{CaCO}_3$ , (c) talc, and (d)  $\alpha\text{-CD}$



to that of non-nucleated PLA/NR blend. This result supports that  $\alpha\text{-CD}$  is more likely dispersed in rubber phase or encapsulated by NR.

The morphology of the as-processed samples was also examined. The compression-molded samples after the notched impact test were sliced using a microtome to very

this film and examined under the optical microscope (Fig. 5). Compared to those in Figs. 3 and 4, the spherulites are not clearly observed in these micrographs. Fine spherulitic structures (~5 μm in diameter) were seen in the as-processed PLA (Fig. 5a). Clearly, the spherulite size of PLA containing CaCO<sub>3</sub>, talc as well as α-CD (Fig. 5b, c, d) is smaller than that of PLA, in accordance with the isothermal crystallization results. The average diameter of spherulite dropped to 2–3 μm. For the as-processed PLA/NR blends, the spherulitic structure could not be detected by optical microscopy (not shown here). Generally, small and large spherulite sizes present different mechanical properties. The former usually provides tougher material than the latter [17, 18].

**Mechanical Properties**

The tensile stress-strain curves of PLA and PLA/NR samples are presented in Figs. 6 and 7. The nucleating agents did not have much effect on both the elongation at break and the stiffness of PLA. Yielding was observed and PLA became ductile when blended with NR. Clearly, PLA and PLA/NR blends undergo different fracture mechanisms. The elongation at break and Young's modulus of

PLA and PLA/NR samples were plotted in Figs. 8 and 9. It can be seen that the addition of nucleating agents did not significantly improve these properties of PLA, while the addition of NR greatly increased the elongation at break of PLA (from 10 to 21.5%). With 1 wt% of nucleating agent, the percent elongation at break became even higher than that of PLA/NR blend (from 21.5% to ~30%). The Young's modulus of PLA/NR did not change with nucleating agents.

Figure 10 presents the tensile toughness and impact toughness of neat PLA. As seen, the effect of nucleating agent is not pronounced in the tensile toughness improvement however it strongly improves the impact toughness. These two toughness testing are different in strain rate, as related to different applications. The results suggest that high degree of crystallinity and small spherulite size are preferred in high strain rate applications. The smaller spherulite size leads to the higher number of tie-molecules (the connections between the lamellar crystals), resulting in an increase of impact toughness [19, 20].

It is known that the elastic nature of NR normally gives high toughness. As expected, the toughness was enhanced with the addition of NR as shown in Fig. 11. Tensile toughness increases from 330 MPa in neat PLA to 735 MPa

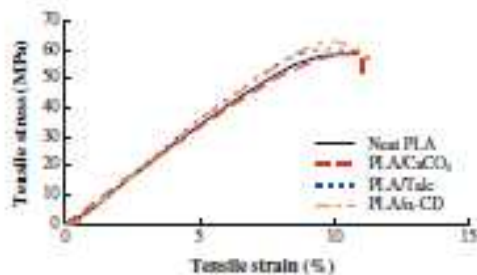


Fig. 6 Stress-strain curves of PLA with different nucleating agents

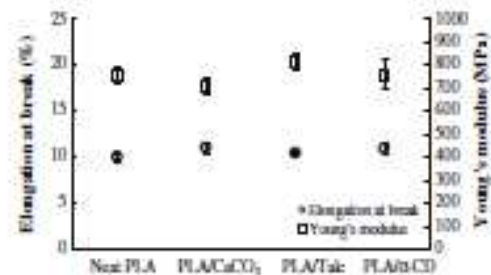


Fig. 8 Effects of nucleating agent on the elongation at break and the Young's modulus of PLA

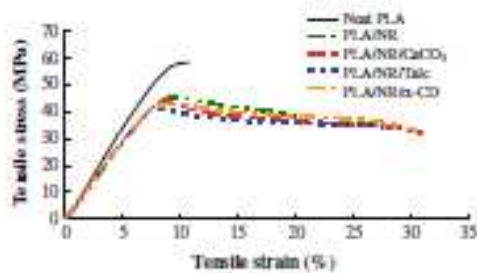


Fig. 7 Stress-strain curves of PLA/NR with different nucleating agents (Neat PLA curve is presented for comparison)

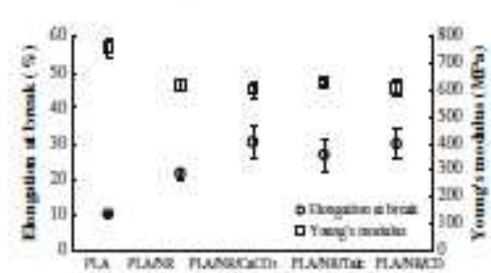


Fig. 9 Effects of nucleating agent on the elongation at break and the Young's modulus of PLA/NR blend



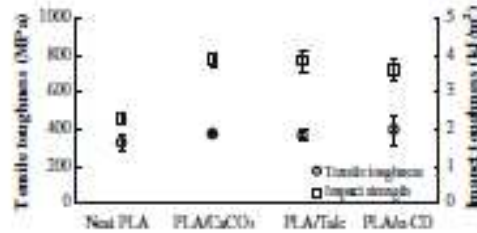


Fig. 10 Effects of nucleating agent on the tensile toughness and the impact toughness of PLA

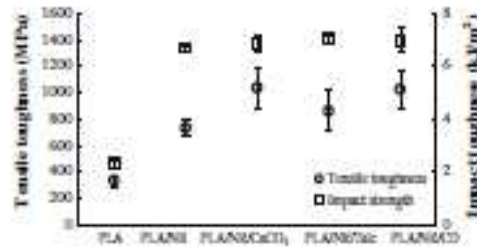


Fig. 11 Effects of nucleating agent on the tensile toughness and the impact toughness of PLA/NR blend

in PLA/NR blend. The notched Irod impact toughness of PLA/NR increases three times to 6.76 kJ/m<sup>2</sup>. With 1 wt% of nucleating agent, both tensile and impact toughness increased slightly. Clearly, the toughness is more greatly enhanced with NR than with nucleating agent.

Dynamic Mechanical Properties

Figures 12 and 13 show the storage modulus ( $E'$ ) as a function of temperature of the PLA and PLA/NR samples. It is seen that  $E'$  dropped in the temperature range of 50–60 °C due to the glass transition, in agreement with the result of DSC. Nucleating agent did not affect the  $E'$  below  $T_g$ .

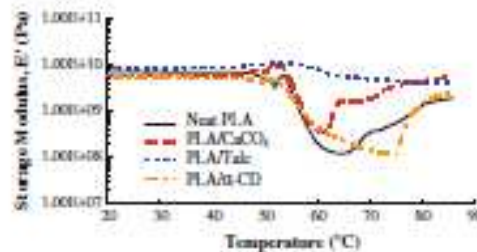


Fig. 12 Storage modulus ( $E'$ ) as a function of temperature of PLA with nucleating agents

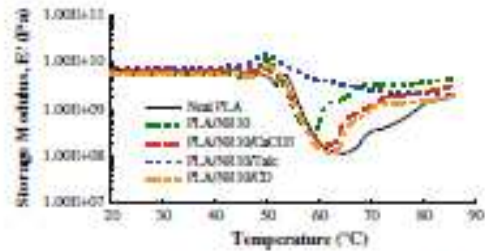


Fig. 13 Storage modulus ( $E'$ ) as a function of temperature of PLA/NR with nucleating agents (Neat PLA curve is presented for comparison)

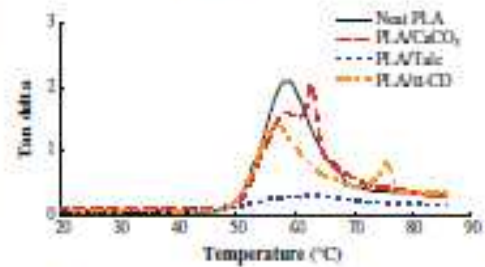
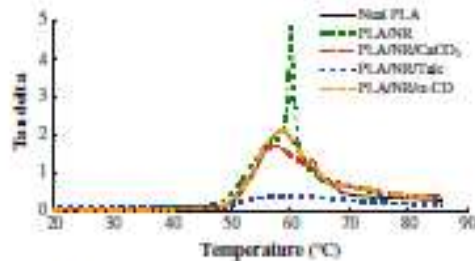


Fig. 14 Tan  $\delta$  as a function of temperature of PLA with nucleating agents

Beyond  $T_g$ , the moduli of all samples increased. It could be thought that the cold crystallization of PLA occurs upon heating. An increase in the chain mobility takes place at a higher temperature, thus favors the crystallization process [21]. However, from DSC the  $T_{cc}$  was found  $\sim 123$  °C which is much higher temperature than observed from DMA. Similar results were reported previously [22]. It means that besides heat, the chain mobility may also be increased by the applied strain in dynamic mechanical measurement. It is noticed that among these nucleating agents only slightly drop in  $E'$  occurred with talc.

The plot of tan  $\delta$  against temperature of neat PLA samples is shown in Fig. 14. It was seen that the height of tan  $\delta$  peak of neat PLA was higher than that with nucleating agent, especially in the addition of talc, which is very weak and broad. Defined as the ratio of the loss modulus ( $E''$ ) to storage modulus ( $E'$ ),  $\tan \delta = E''/E'$ , the decrease in tan  $\delta$  height represents that the mobility of polymer chains are hindered. Liu et al. [21] explained that the height of tan  $\delta$  is associated to the motion of free chain segment in the polymer. The sharp and narrow peak is found in an amorphous polymer, which is due to no restriction to the chain motion. In the semicrystalline polymer, the crystalline region restricts molecular mobility, resulting in a weak and broad tan  $\delta$  peak. In our study, the height of tan  $\delta$  decreased with degree of crystallinity in the order of



**Fig. 15** Tan  $\delta$  as a function of temperature of PLA/NR/Nucleating agent as a function of temperature (Neat PLA curve is presented for comparison)

PLA/talc < PLA/ $\alpha$ -CD < PLA/CaCO<sub>3</sub> < neat PLA, which is related to the crystallinity within these samples.

The presence of NR gave a very sharp tan  $\delta$  peak as shown in Fig. 15. Also, the height of tan  $\delta$  of PLA/NR blend is much higher than that with nucleating agents. One could say that it becomes easier for PLA chains to move in the presence of NR and harder with crystals induced by nucleating agents.

#### Fracture Surface Morphology

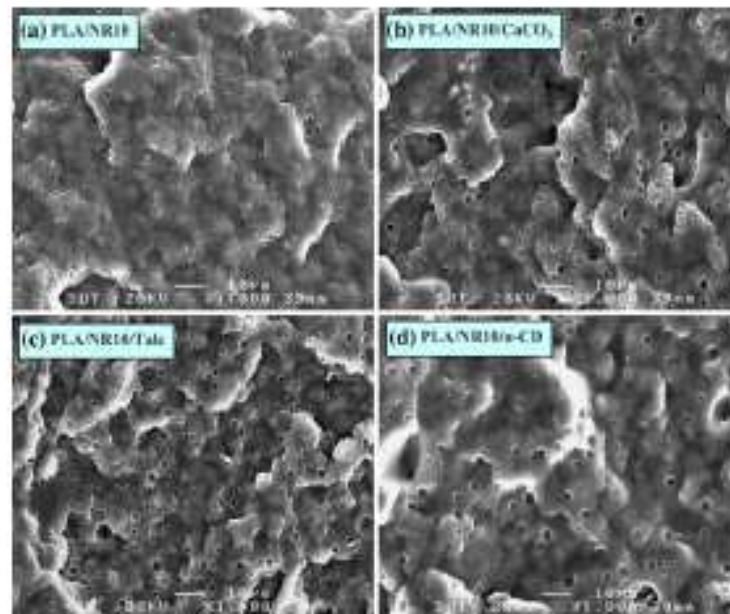
As known, for an immiscible blend the disperse phase size highly affects the mechanical properties. To be certain that

the mechanical results were not from the change in rubber particle size, the phase morphology of PLA/NR samples was studied. SEM micrographs of impact fractured surfaces of the samples are presented in Fig. 16. In these micrographs, spherical NR particles evenly dispersed in PLA were observed. NR particle became slightly larger in the presence of nucleating agents. In fact, the presence of nucleating agents should not affect the phase morphology of these blends as diffusion leading the coalescence of rubber droplets is quite limited at high melt viscosity. From this, we can rule out the effect of NR size on mechanical properties. The toughness improvement of PLA is thus contributed by the presence of NR (not size in this study) and nucleating agent.

#### Conclusions

Effects of nucleating agents, namely  $\alpha$ -CD, talc, and CaCO<sub>3</sub>, on thermal and mechanical properties of PLA and PLA/NR blend were examined. In neat PLA, all nucleating agents increased the degree of crystallinity of PLA along with the smaller spherulite size obtained. As of interest, the  $\alpha$ -CD, a green nucleating agent, could be directly added to initiate faster crystallization and gave more perfect crystals than talc for neat PLA. With higher crystallinity and smaller spherulite obtained in the presence of the nucleating agent, tensile and especially impact toughness of PLA increased.

**Fig. 16** SEM micrographs of impact fractured surfaces of (a) PLA/NR with nucleating agents (b) CaCO<sub>3</sub>, (c) talc and (d)  $\alpha$ -CD



In PLA/NR blends, all nucleating agents except  $\alpha$ -CD affected crystallinity and spherulite size. The inability to nucleate of  $\alpha$ -CD in blends could be due to the preferred digestion in or coating by NR. In terms of mechanical properties, blending with natural rubber significantly increased both tensile and impact toughness of PLA. Regardless of crystallinity and spherulite size, only small improvement that these nucleating agents had on mechanical properties of the PLA/NR blends was observed. It means that role of natural rubber predominates that of nucleating agent in mechanical properties of the blends.

**Acknowledgments** The authors would like to thank the National Research Council of Thailand for financial support on this work. BS is also grateful to the Center of Excellence for Polymer, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University for his Master degree scholarship.

**References**

1. Li H, Harnauit MA (2007) *Polymer* 48:6855–6866
2. Shirata M, Inoue Y, Miyoshi M (2006) *Polymer* 47:3557–3564
3. Bhunia A, Gupta RK, Bhattacharya SN, Choi HJ (2007) *Korea-Australia Rheol J* 19:125–131
4. Jiang L, Wolcott MP, Zhang J (2006) *Biomacromolecules* 7: 199–207
5. Lu J, Qiu Z, Yang W (2007) *Polymer* 48:4196–4204

6. Semsak P, Sukant B, Umpirawattal C (2009) In: Proceedings of the pure and applied chemistry international conference 2009 (PAICCON 2009), Phuket, Thailand, Jan 14–16, pp 309–313
7. Jiang L, Zhang J, Wolcott MP (2007) *Polymer* 48:7652–7664
8. Dong Y, Shin K, Zhu B, Inoue Y (2006) *Macromolecules* 39: 2677–2678
9. Dong Y, He Y, Zhu B, Shin K, Inoue Y (2005) *Macromolecules* 38:7736–7744
10. He Y, Inoue Y (2003) *Biomacromolecules* 4:1865–1867
11. Tsuji H, Ikada Y (1996) *Polymer* 37:595–602
12. Wang Y, Ribelles JLG, Sánchez MS, Mena JF (2005) *Macromolecules* 38:4712–4718
13. Gaskic UW (1999) *Polymer physics*. Elsevier Academic Publishers, Dordrecht
14. Semons JR, Prad'homme RE, Witniewski M, Bagnac AL, Smoly N (1998) *Macromolecules* 31:3905–3915
15. Zhang J, Tsujim K, Tsuji H, Domb AJ (2008) *Macromolecules* 41:1312–1317
16. Hara A, Li J, Kamachi M (1994) *Nature* 370:126–128
17. Rosen SL (1993) *Fundamental principles of polymeric materials*. Wiley, New York
18. McCrum NG, Buckley CP, Bucknall CB (1997) *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press, Oxford
19. Avrami CB (1996) *Polymer toughening*. Marcel Dekker, New York
20. Zhang X, Xie F, Pan Z, Zhang Y, Zhang Y, Zhou W (2002) *Eur Polym J* 38:1–6
21. Liu X, Dewar M, Hair N, Benson RS (1997) *J Polym Environ* 5: 225–235
22. Yang SL, Wu ZH, Meng B, Yang W (2000) *J Polym Sci Part B Polym Phys* 47:1136–1145