

การสังเคราะห์ PLA-g-NR โดยการตอ่กัด้วยสารเปอร์ออกไซด์
ในสภาวะหลอมเหลวเพื่อเป็นสารรับแรงกระแทกทางชีวภาพ
สำหรับพอลิแลคติกแอซิด

Synthesis of PLA-g-NR by Peroxide-Induced Melt-Grafting
as a Biobased Impact Modifier for Poly (Lactic Acid)

ธมฉวรณ จันทมนูณี และคัทลียา ปัทมพรหม*

หน่วยวิจัยด้านรีโอล์ยและการขึ้นรูปของพอลิเมอร์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอกลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Thamonwan Chantamunee and Cattaleeya Pattamaprom*

Research Unit in Polymer Rheology and Processing,

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

สารเพิ่มความเหนียวจากยางธรรมชาติตอ่กัด้วยพอลิแลคติกแอซิด (PLA-g-NR) เตรียมโดยใช้เทคนิคการตอ่กัในสภาวะการบดผสมแบบหลอมเหลว โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของยางธรรมชาติ (NR) ตอ่พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็น 2:1 และใช้ได-เตอรท์-บิวทิลเปอร์ออกไซด์ (DTBP) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0-0.5 ส่วนตอ่ยางธรรมชาติร้อยละ การศึกษาโครงสร้าง PLA-g-NR โดยใช้เทคนิค FTIR และ ¹H-NMR ยืนยันว่าพอลิแลคติกแอซิดเกิดการตอ่กักับยางธรรมชาติได้สำเร็จ และพบว่าสมบัติทางรีโอล์ยของ PLA-g-NR นั้นต่างจาก PLA-NR ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งบ่งบอกถึงการมีโครงสร้างการตอ่กั นอกจากนี้ PLA-g-NR ที่เกิดการตอ่กันี้ยังมีความทนทานตอ่การเสื่อมสภาพด้วยความร้อนดีขึ้นอีกด้วย การบดผสมสารเพิ่มความเหนียวที่สังเคราะห์ได้กับพอลิแลคติกแอซิดที่ปริมาณ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการใช้ PLA-g-NR ที่ปริมาณ DTBP 0.4 phr ทำให้เกิดการกระจายของอนุภาคยางในพอลิแลคติกแอซิดได้ดี โดยมีขนาดอนุภาคยางที่เล็กกว่ากรณีที่ไม่ได้ดัดแปรโครงสร้าง ซึ่งบ่งบอกถึงความเข้ากันไ้ระหว่างเฟสยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิดดีขึ้น และส่งผลให้สามารถเพิ่มค่าความต้านทานตอ่แรงกระแทกได้สูงขึ้นด้วย

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด; ยางธรรมชาติ; การตอ่กัในสภาวะหลอมเหลว; ความเหนียว; สารเพิ่มความเหนียว

Abstract

A toughening agent from natural rubber grafted with poly (lactic acid) (PLA-g-NR) was prepared through melt grafting technique. The weight ratio of natural rubber (NR) to poly (lactic acid) (PLA) was 2: 1, with di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) as an initiator at 0–0.5 parts per hundred parts of rubber (phr). The structure of PLA-g-NR characterized by FTIR and ¹H-NMR confirmed that PLA was successfully grafted onto NR. The rheological properties of PLA-g-NR were also different from those of the unreacted PLA-NR blend, indicating the presence of grafted structures. It was also found that this grafted PLA-g-NR possessed higher resistance to thermal degradation. The blending of the synthesized toughening agents with PLA at the content of 15 wt% revealed that the use of PLA-g-NR with 0.4 phr DTBP provided better dispersion of NR with a smaller rubber domain size than that in the unmodified PLA/NR blend. This indicated better phase compatibility between NR and PLA, which also resulted in an improvement in impact strength of the blend.

Keywords: poly (lactic acid); natural rubber; melt grafting; toughness; toughening agent

1. บทนำ

ขยะพลาสติกที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมก่อให้เกิดความกังวลเป็นอย่างมากในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากต้องใช้เวลาค่อนข้างนานในการย่อยสลายด้วยเหตุนี้พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจึงได้รับความสนใจมากขึ้นในการนำมาใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ต่าง ๆ เพื่อทดแทนการใช้พลาสติกที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม หนึ่งในพลาสติกชีวภาพที่ผลิตในเชิงพาณิชย์และกำลังได้รับความนิยมมากที่สุดคือ พอลิแลคติกแอซิด [poly (lactic acid), PLA] ซึ่งผลิตได้จากการหมักวัตถุดิบทางธรรมชาติ ได้แก่ ข้าวโพด อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น [1-3] โดยคาดหวังว่าพอลิแลคติกแอซิดจะผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างหลากหลาย เช่น บรรจุภัณฑ์บรรจุอาหาร เนื่องจากมีค่าความทนแรงดึงและค่ามอดุลัสสูง อีกทั้งยังย่อยสลายได้ทางชีวภาพ แม้ว่าพอลิแลคติกแอซิดมีสมบัติที่ดีหลายอย่าง แต่ความแข็งแรงและความสามารถในการขึ้นรูปต่ำเป็นข้อเสียหลักที่จำกัดการใช้งานของ

พอลิแลคติกแอซิด การปรับปรุงข้อจำกัดของพอลิแลคติกแอซิดจึงมีการศึกษาโดยใช้วิธีการมากมาย ทั้งการทำให้เกิดโคพอลิเมอร์ [4] การบดผสมพอลิแลคติกแอซิดกับพลาสติกไฮดรอกซีหรือพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นกว่า แต่มีงานวิจัยส่วนน้อยที่ศึกษาการใช้พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายมาเป็นสารเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิแลคติกแอซิด ตัวอย่าง ได้แก่ พอลิโพรพิลีน (PP) [5] พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) [6] ยางเอทิลีนโพรพิลีน (EPM) ยางอะคลิไคนไตรล บิวตาไดอิน (NBR) ยางพอลิไอโซพรีน (IR) [7] เป็นต้น อย่างไรก็ตามงานวิจัยส่วนใหญ่ให้ความสำคัญกับการใช้สารเพิ่มความเหนียวจากชีวภาพและย่อยสลายได้เช่นเดียวกับพอลิแลคติกแอซิด ตัวอย่าง ได้แก่ แป้ง [8] พอลิคาโปรแลคโตน (PCL) [9] พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) [10] และพอลิบิวทิลีนอะดิเพตเทอแรพทาเลท (PBAT) [11] เป็นต้น

อีกทางเลือกหนึ่งของพอลิเมอร์ชีวภาพที่กำลังได้รับความนิยมในการนำมาปรับปรุงความเหนียวของ

พอลิแลคติกแอซิด คือ ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีสมบัติเด่นในเรื่องการทนต่อแรงดึงและการฉีกขาดได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังมีราคาถูกและมีความยั่งยืน โดยงานวิจัยต่าง ๆ พบว่าการบดผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติโดยตรงสามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิแลคติกแอซิดได้ แต่ปัญหาที่พบก็คือแรงยึดเกาะระหว่างเฟสพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมดานั้นไม่เป็นที่น่าพึงพอใจ ซึ่งเป็นผลมาจากความมีขั้วต่างกันทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองบดผสมเข้ากันได้ไม่ดี [12-14] ส่งผลให้การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดไม่มีประสิทธิภาพ ดังนั้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะระหว่างเฟสพอลิแลคติกแอซิดและเฟสยางธรรมชาติ จึงมีการศึกษาการเติมสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) โดยมีงานวิจัยที่ศึกษาการใช้สารซอร์บิแทนเอสเทอร์ ส่งผลให้เฟสพอลิแลคติกแอซิดเข้ากับเฟสยางธรรมชาติได้ดีขึ้น [15] สามารถทำให้ค่าความต้านทานแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นสองเท่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้เติม และยังมียานวิจัยที่ศึกษาการใช้สารไตรควีมิวเปอร์ออกไซด์ พบว่าสามารถเพิ่มค่าความต้านทานแรงกระแทกให้กับพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติเป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้เติมไตรควีมิวเปอร์ออกไซด์ [16]

นอกจากนี้ยังปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติโดยการปรับสภาพขั้วของพอลิแลคติกแอซิดหรือยางธรรมชาติด้วยการตอ้งกับมอนอเมอร์ที่มีขั้วชนิดอื่น ๆ พบว่าการศึกษาการใช้พอลิแลคติกแอซิดตอ้งด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ แต่ไม่สามารถเพิ่มค่าความต้านทานแรงกระแทก [17] ต่อมา

การใช้ยางธรรมชาติปรับสภาพขั้วโดยการตอ้งด้วยมอนอเมอร์มีขั้วชนิดต่าง ๆ ได้แก่ พอลิบิวทิลอะคริเลต [18] โกลซีดีลเมทาคริเลต [19] พอลิไวนิลอะซิเตต [20] มาเลอิกแอนไฮไดรด์ [21] เป็นต้น พบว่าการใช้ยางธรรมชาติปรับสภาพขั้วเหล่านี้สามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ปรับสภาพขั้ว ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากยางธรรมชาติที่ปรับสภาพขั้วแล้วทำให้การยึดเกาะกันระหว่างเฟสพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติดีขึ้น แต่ทว่าพอลิแลคติกแอซิดน่าจะเป็นพอลิเมอร์ที่เข้ากันได้ดีที่สุดกับพอลิแลคติกแอซิดด้วยตัวเอง ดังนั้นการตอ้งยางธรรมชาติด้วยพอลิแลคติกแอซิดคาดว่าจะปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม ในอดีตที่ผ่านมา มีงานวิจัยเพียงบางส่วนที่ท้าววิจัยเกี่ยวกับการตอ้งยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิดโดยตรงทั้งในสภาวะสารละลาย [22,23] และในสภาวะหลอมเหลวที่มีใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นตัวเชื่อม [24] ซึ่งยางธรรมชาติตอ้งกับพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมจากทั้ง 2 วิธีสามารถเพิ่มค่าความต้านทานแรงกระแทกให้กับพอลิแลคติกแอซิดได้เป็นอย่างดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การเตรียมสารเพิ่มความเหนียวจากยางธรรมชาติตอ้งด้วยพอลิแลคติกแอซิดในสภาวะหลอมเหลว โดยใช้สารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาการตอ้ง จากนั้นสารเพิ่มความเหนียวที่สังเคราะห์ได้จะนำไปบดผสมตอ้งกับพอลิแลคติกแอซิดเพื่อทดสอบประสิทธิภาพการปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดต่อไป

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 วัตถุดิบ

พอลิแลคติกแอซิด เกรด 4043D ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ผลิตและจำหน่ายในเชิงพาณิชย์โดยบริษัท NatureWorks LLC โดยมีคำดัชนีการหลอมไหลและ

ความหนาแน่นเป็น 6 กรัมต่อ 10 นาที่ และ 1.24 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ ยางธรรมชาติประเภทยางแท่งเกรด STR5L จากบริษัท ไมโครซิน จำกัด และได-เติร์ต-บิวทิลเปอร์ออกไซด์ (Di-tert-butyl peroxide, DTBP) ภายใต้ชื่อทางการค้า Luperox® DI ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาจากบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด

2.2 การเตรียมสารเพิ่มความเหนียวจากยางธรรมชาติตอกด้วยพอลิแลคติกแอซิดในสภาวะหลอมเหลว (PLA-g-NR)

การเตรียมเริ่มจากการอบไล่ความชื้นของพอลิแลคติกแอซิดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำพอลิแลคติกแอซิดที่อบ

เรียบร้อยแล้วไปบดผสมกับยางธรรมชาติและ DTBP ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาในเครื่องบดผสมภายใน (internal mixer) รุ่น 350E 3Z ของบริษัท Brabender จำกัด ที่ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 นาที โดยสัดส่วนของยางธรรมชาติต่อพอลิแลคติกแอซิดเป็น 2:1 โดยน้ำหนัก และมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ DTBP จาก 0 ถึง 0.5 ส่วนต่อยางธรรมชาติร้อยละ (parts per hundred parts of rubber, phr) และกำหนดสัญลักษณ์ของสารเพิ่มความเหนียวเป็น PLA-g-NR (DTBP-x) โดย x คือ ปริมาณของ DTBP ในหน่วย phr ซึ่งสัดส่วนของสารในการเตรียม PLA-g-NR แสดงดังตารางที่ 1

Table 1 Compositions of toughening agents

Samples	Compositions		
	PLA (wt%)	NR (wt%)	DTBP (phr)
PLA-g-NR (DTBP-0.2 phr)	50	100	0.2
PLA-g-NR (DTBP-0.3 phr)	50	100	0.3
PLA-g-NR (DTBP-0.4 phr)	50	100	0.4
PLA-g-NR (DTBP-0.5 phr)	50	100	0.5

2.3 การเตรียมคอมพาวด์ของพอลิแลคติกแอซิดกับสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR

PLA-g-NR ที่สังเคราะห์ได้จะทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิแลคติกแอซิด โดยก่อนการบดผสมต้องอบไล่ความชื้นของพอลิแลคติกแอซิดและ PLA-g-NR ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นบดผสม PLA-g-NR กับพอลิแลคติกแอซิดในเครื่องบดผสมภายใน รุ่น 350E 3Z ของบริษัท Brabender จำกัด ที่ใช้ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที และอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 นาที นอกจากนี้ยังเตรียมคอมพาวด์ของพอลิ

แลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโครงสร้างเพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบกับ โดยปริมาณ PLA-g-NR ที่ใช้ในการคอมพาวด์กับพอลิแลคติกแอซิดเป็น 15 โดยน้ำหนัก (wt%) ซึ่งจะคิดเป็นปริมาณยางธรรมชาติในคอมพาวด์ทุกสูตรครั้งที่ 10 wt%

2.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR

2.4.1 การทดสอบโครงสร้างการตอกของ PLA-g-NR ด้วยเทคนิค FTIR

สารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR ที่สังเคราะห์ขึ้นจะนำมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นใน

โครงสร้างการตอ่กัโดยอาศัยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) ในโหมด attenuated total reflectance (ATR) ด้วยเครื่องยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One และทดสอบในช่วงความยาวคลื่น $4,000-500\text{ cm}^{-1}$ และความละเอียดเป็น 4 cm^{-1} สำหรับตัวอย่าง PLA-g-NR ที่นำมาทดสอบผ่านการสกัดเอาพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาออกก่อนด้วยอะซิโตน (acetone) จากนั้นนำ PLA-g-NR ที่เหลือจากการสกัดด้วยอะซิโตนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวทำละลาย

2.4.2 การทดสอบโครงสร้างการตอ่กัของ PLA-g-NR ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ลักษณะโครงสร้างการตอ่กัของ PLA-g-NR วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, $^1\text{H-NMR}$) โดยนำตัวอย่าง PLA-g-NR ที่สกัดด้วยอะซิโตนแล้วมาละลายในตัวทำละลาย deuterated chloroform (CDCl_3) และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR รุ่น Bruker Biospin AV500 NMR spectrometer ที่ความถี่ 500 MHz

2.4.3 การทดสอบสมบัติทางรีโอโลยี

การเตรียมตัวอย่างชิ้นงานทดสอบของพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ และ PLA-g-NR ทำโดยการกดอัดตัวอย่างให้อยู่ในลักษณะเป็นแผ่นวงกลมที่มีความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติทางรีโอโลยีด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ รุ่น Kinexus Pro ของบริษัท Malvern Instruments ซึ่งตอ่กักับหัววัดแบบแผ่นขนาน (parallel-plate geometry) ขนาด 25 มิลลิเมตร และกำหนดระยะห่าง (gap) สำหรับใส่ชิ้นงานเป็น 1 มิลลิเมตร โดยเริ่มต้น

ทดสอบด้วยโหมด strain amplitude sweep เพื่อหาค่า strain amplitude ที่อยู่ในช่วง linear viscoelastic (LVE) ของตัวอย่างชิ้นงาน จากนั้นทดสอบตัวอย่างชิ้นงานด้วยโหมด frequency sweep เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยใช้ค่าความถี่ $63-0.02\text{ Hz}$ และค่า strain amplitude ในช่วง linear viscoelastic ในที่นี้ คือ 10 % ในส่วนของการศึกษาการทนทานตอ่การเสื่อมสภาพทางความร้อนศึกษาโดยการทดสอบด้วยโหมด time sweep ที่ค่าความถี่และค่า strain amplitude เป็น 10 Hz และ 10 % ตามลำดับ โดยทดสอบเป็นเวลา 20 นาที

2.5 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของคอมพาวด์ของพอลิแลคติกแอซิดกับสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR

2.5.1 การทดสอบสมบัติการต้านทานต่อแรงกระแทก

การทดสอบสมบัติการต้านทานต่อแรงกระแทกใช้การทดสอบแบบไอซอด (Izod impact test) ตามมาตรฐาน ASTM D256 ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบ CEAST® Resil Impactor โดยใช้ค้อนขนาด 2.75 จูล กระแทกชิ้นงานด้วยความเร็ว 3.46 เมตรต่อวินาที

2.5.2 การทดสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิแลคติกแอซิด

ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิแลคติกแอซิดศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ Hitachi รุ่น S-3400N II โดยใช้ความต่างศักย์เร่ง 10 kV และกำลังขยาย 3,000 เท่า ชิ้นงานทดสอบเตรียมโดยการบากบริเวณชิ้นงานเป็นรูปตัววี เพื่อให้ย้งต่อการหัก จากนั้นแช่ชิ้นงานในไนโตรเจนเหลว (liquid nitrogen) เป็นเวลา 30 นาที และหักชิ้นงานในไนโตรเจนเหลว

อย่างรวดเร็ว เคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองเป็นเวลา 220 วินาที แล้วจึงนำไปทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิแลคติกแอซิด

2.6 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

เปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยของความต้านทานต่อแรงกระแทกระหว่างตัวอย่างด้วยการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียว (one-way ANOVA) เมื่อพบความแตกต่างจะทดสอบความแตกต่างรายคู่ด้วยวิธีการ Tukey's honestly significant difference (Tukey's HSD) test โดยกำหนดระดับนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05

3. ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างการตอกรังของสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นในโครงสร้างการตอกรังและลักษณะการตอกรังของตัวอย่าง

PLA-g-NR ทำโดยใช้เทคนิค FTIR และเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่าง PLA-g-NR ที่ปริมาณ DTBP 0.4 phr เทียบกับตัวอย่าง PLA-NR ที่ไม่ได้เติม DTBP โดยทั้ง 2 ตัวอย่าง มีสัดส่วนของพอลิแลคติกแอซิดต่อยางธรรมชาติเท่ากัน ก่อนทดสอบสารตัวอย่างทั้งสองได้ถูกสกัดเอาพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกแล้ว โดยผลทดสอบ FTIR แสดงดังรูปที่ 1 พบว่าการตอกรัง PLA-g-NR โดยใช้ DTBP พบการเพิ่มขึ้นของความเข้มของพีคที่ตำแหน่ง 1758, 1182 และ 1086 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคหลักของพอลิแลคติกแอซิด แสดงว่าพอลิแลคติกแอซิดได้เกิดการตอกรังกับโครงสร้างของยางธรรมชาติจริง ซึ่งกลไกที่เป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาการตอกรังระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ แสดงดังรูปที่ 2 น่าจะเกิดได้จากทั้ง 2 กลไก ด้วยกัน คือ ปฏิกิริยาจับกับอะตอมไฮโดรเจน (abstraction) และปฏิกิริยาการเติม (addition) โดยงานวิจัยนี้ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นสารเปอร์ออกไซด์ จึงทำให้ปฏิกิริยา

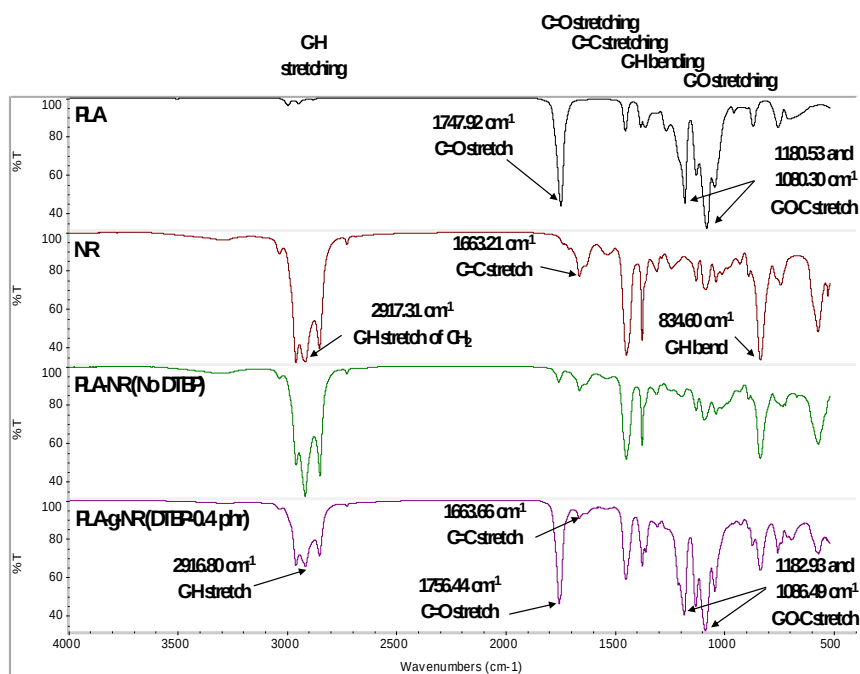


Figure 1 FTIR spectra of PLA, NR, PLA-NR, and PLA-g-NR with 0.4 phr DTBP

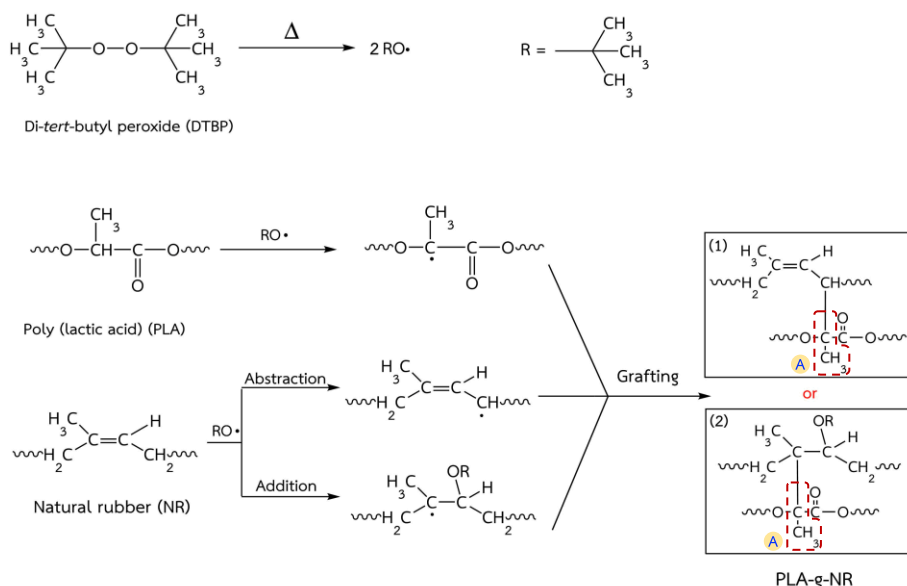


Figure 2 Possible mechanisms of DTBP-initiated grafting of poly (lactic acid) onto natural rubber

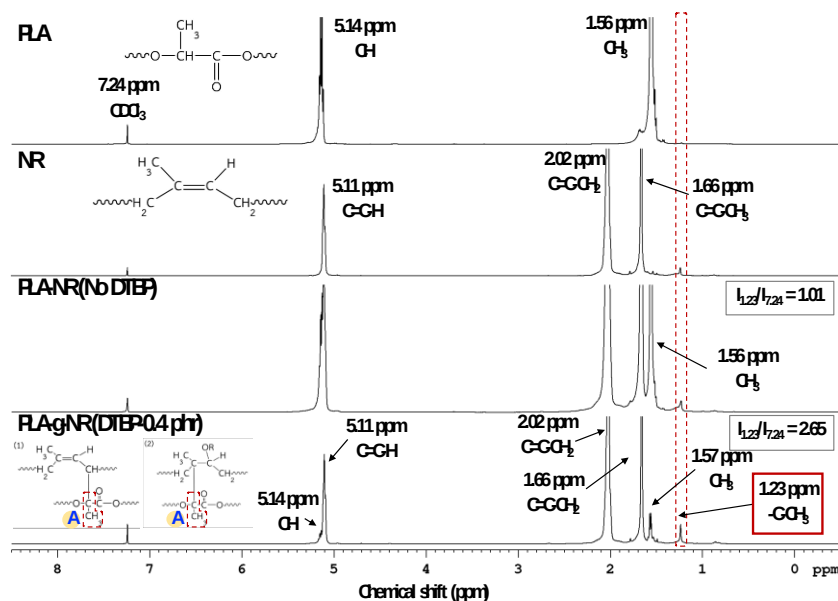


Figure 3 ^1H -NMR spectra of PLA, NR, PLA-NR, and PLA-g-NR with 0.4 phr DTBP.

การต่อกิ่งจะเกิดขึ้นแบบสุ่ม (random) ไม่สามารถควบคุมตำแหน่งที่เกิดการต่อกิ่งของ PLA-g-NR ที่สังเคราะห์ขึ้น เมื่อศึกษาลักษณะพืชของ PLA-g-NR ในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับลักษณะพืชของตัวอย่าง

PLA-g-NR ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นตัวเชื่อมในงานวิจัยของ ยศธร และแคทลียา [25] พบว่าพิกของ PLA-g-NR ที่ต่อกิ่งโดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นตัวเชื่อมมีการเพิ่มขึ้นของพิกตรงตำแหน่ง

3271 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H stretch) ที่เกิดจากวงแหวนซักซินิกแอนไฮไดรด์ (succinic anhydride ring) แสดงให้เห็นว่ามีมาเลอิกแอนไฮไดรด์อยู่ในโครงสร้างของ PLA-g-NR ด้วย ขณะที่ตัวอย่าง PLA-g-NR ในงานวิจัยนี้ซึ่งเกิดการต่อกิ่งโดยใช้ DTBP จะไม่พบพิกของ DTBP ปรากฏให้เห็นเนื่องจาก DTBP ทำหน้าที่เพียงเหนี่ยวนำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติเท่านั้น

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างการต่อกิ่งของ PLA-g-NR ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงในรูปที่ 3 พบว่ามีผลสอดคล้องกับผลทดสอบ FTIR โดยตัวอย่าง PLA-g-NR แสดงให้เห็นทั้งพิกหลักของพอลิแลคติกแอซิดที่ตำแหน่ง 5.15 ppm (methine proton, CH) และ 1.57 ppm (methyl proton, CH_3) และพิกหลักของยางธรรมชาติตรงตำแหน่ง 5.10 ppm , 2.02 และ 1.66 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของ methine proton (CH), methylene proton (CH_2) และ methyl proton (CH_3) ตามลำดับ และพบการเพิ่มขึ้นของพิก CCH_3 ที่ตำแหน่ง 1.23 ppm ซึ่งสัมพันธ์กับการต่อกิ่งที่ตำแหน่ง A ในโครงสร้างของ PLA-g-NR ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นทั้ง 2 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยเมื่อคำนวณสัดส่วนพื้นที่ใต้พิก (peak intensity) ของ CCH_3 ที่ตำแหน่ง 1.23 ppm อ้างอิงกับพื้นที่ใต้พิกของตัวทำละลาย CDCl_3 ที่ตำแหน่ง 7.24 ppm ($I_{1.23}/I_{7.24}$) แสดงดังรูปที่ 3 พบว่าสัดส่วน $I_{1.23}/I_{7.24}$ ของตัวอย่าง PLA-g-NR เพิ่มขึ้นประมาณ 2.65 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติม DTBP จึงสามารถยืนยันได้ว่า DTBP สามารถทำให้เกิดการต่อกิ่งยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิดสำเร็จ ส่วนการหาเปอร์เซ็นต์การต่อกิ่ง (% grafting) ในเชิงปริมาณจะศึกษาในอนาคตต่อไป เนื่องจากในเบื้องต้นพบว่า PLA-g-NR บางส่วนสามารถละลายในอะซิโตน และส่วนที่เหลือซึ่งนำมา

ทดสอบ FTIR และ $^1\text{H-NMR}$ พบว่าละลายในโทลูอีนได้เช่นกัน

3.2 ผลของปริมาณ DTBP ต่อสมบัติทางรีโอโลยีของสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR

3.2.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ PLA-g-NR

การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางรีโอโลยีของสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR เมื่อใช้ปริมาณ DTBP ในการริเริ่มปฏิกิริยาการต่อกิ่งเพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.5 phr ศึกษาจากค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus, G') ค่ามอดุลัสสูญเสีย (loss modulus, G'') และค่าความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity, η^*) ดังแสดงในรูปที่ 4 เมื่อพิจารณาความหนืดเชิงซ้อนรูปที่ 4a พบว่าพอลิแลคติกแอซิดจะแสดงพฤติกรรมในช่วงความถี่ต่ำ ๆ (low frequency region) เป็นแบบของไหลนิวโตเนียน (Newtonian fluid) โดยความหนืดเชิงซ้อนในช่วงนี้จะมีค่าคงที่ ส่วนค่ามอดุลัสสะสมและค่ามอดุลัสสูญเสียในรูปที่ 4b-4c จะลดลงอย่างรวดเร็ว โดยคุณลักษณะดังกล่าวเป็นคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบโซ่ตรง (linear polymer) จากนั้นเมื่อพิจารณาตัวอย่าง PLA-g-NR พบว่าการเติม DTBP ทำให้ความหนืดเชิงซ้อน ค่ามอดุลัสสะสม และค่ามอดุลัสสูญเสีย มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้มีการเติม (PLA-NR) บ่งบอกว่าการเติม DTBP ทำให้เกิดโครงสร้างการต่อกิ่ง (grafted structure) ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น [26] อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณ DTBP ในตัวอย่าง PLA-g-NR ขึ้นไปจาก 0.2 ถึง 0.5 phr ไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติการไหลมากนัก

3.2.2 การทนทานต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อน

การเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิด พอลิแลคติกแอซิดผสมยางธรรมชาติ

(PLA-NR) ที่ไม่ได้เติม DTBP และสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR ที่ปริมาณ DTBP ต่างกัน สามารถศึกษาจากการเปลี่ยนแปลงค่ามอดุลัสสะสมตามเวลา โดยทดสอบทางรีโอโลยีด้วยโหมด time sweep ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 5 ซึ่งพบว่าพอลิแลคติกแอซิดจะมีค่ามอดุลัสสะสมลดลงมากตามเวลาอย่างชัดเจน แสดงถึงการเสื่อมสภาพทางความร้อน (thermal degradation) ตามปกติของพอลิแลคติกแอซิดจากกลไกการตัดสายโซ่ (chain scission) อันส่งผลให้สายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิดสั้นลง แม้เมื่อผสมยางธรรมชาติลงไป เช่น กรณีของ PLA-NR การเสื่อมสภาพทางความร้อนก็ยังเกิดขึ้นในลักษณะเดิม ในทางกลับกันค่ามอดุลัสสะสมของสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR ที่มีการเติม DTBP เพื่อให้เกิดโครงสร้างการต่อกิ่งระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ มีค่ามอดุลัสสะสมในช่วงเริ่มต้นสูงกว่ากรณีที่ไม่ได้เติม DTBP และสามารถรักษาความเสถียรของค่ามอดุลัส

สะสมไว้ได้ดี โดยมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยแม้เวลาผ่านไปถึง 20 นาที แสดงว่าโครงสร้างการต่อกิ่งที่เกิดขึ้นช่วยชะลอการเสื่อมสภาพทางความร้อนของตัวอย่าง PLA-g-NR ได้ ส่วนปริมาณของ DTBP ที่ต่างกันไม่ได้ส่งผลต่อความเสถียรของโครงสร้าง PLA-g-NR มากนัก

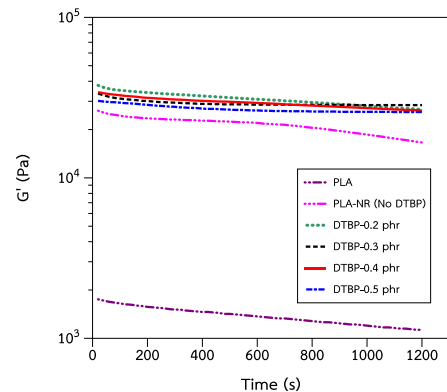


Figure 5 Storage modulus as a function of time for PLA, PLA-NR, and PLA-g-NR with different DTBP contents.

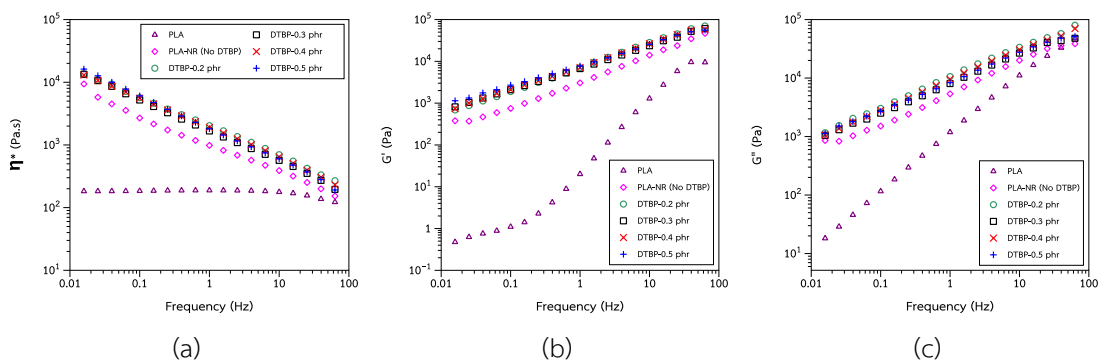


Figure 4 Rheological properties of PLA, PLA-NR, and PLA-g-NR with different DTBP contents (a) complex viscosity (η^*), (b) storage modulus (G'), and (c) loss modulus (G'').

3.3 ผลของปริมาณ DTBP ในสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR ต่อการปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิด

3.3.1 สมบัติการต้านทานต่อแรงกระแทก

เนื่องจากยางธรรมชาติไม่นิ่มขี้ ทำให้อาจจะผสมเข้ากันดีกับพอลิแลคติกแอซิดที่มีขี้มากกว่า ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของคอมพาวด์ลดลง โดยในงาน

วิจัยนี้ได้สังเคราะห์ PLA-g-NR เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเหนียวในการปรับปรุงสมบัติการต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด รูปที่ 6 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด พอลิแลคติกแอซิดผสมกับยางธรรมชาติโดยตรง (PLA/NR) และพอลิแลคติกแอซิดผสมกับ PLA-g-NR ที่ปริมาณ DTBP ต่าง ๆ (PLA/PLA-g-NR) โดยปริมาณ PLA-g-NR ที่ใช้ในการคอมพาวด์กับพอลิแลคติกแอซิดเป็น 15 wt% ซึ่งคิดเป็นปริมาณยางธรรมชาติ 10 wt% ในคอมพาวด์ เมื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยความต้านทานต่อแรงกระแทกของแต่ละตัวอย่างโดยการวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบทางเดียว (one-way ANOVA) ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าค่าเฉลี่ยความต้านทานต่อแรงกระแทกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 จึงเปรียบเทียบความแตกต่างเป็นรายคู่ด้วยวิธี Tukey's HSD test (ตารางที่ 3) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLA/NR และ PLA/PLA-g-NR มีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดสูงกว่าพอลิแลคติกแอซิดอย่างเห็นได้ชัด เป็นการบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจากแบบเปราะ (brittle behavior) ไปเป็นพฤติกรรมแบบเหนียว (ductile behavior) โดยพบว่า PLA-g-NR เพิ่มค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดได้ดีไม่ต่างจากยางธรรมชาติมากนัก แต่สามารถช่วยเพิ่มความสม่ำเสมอของค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกได้ดีขึ้น

มาก การเปรียบเทียบรายคู่ของ PLA/PLA-g-NR ที่ปริมาณ DTBP ต่าง ๆ พบว่า PLA-g-NR ที่ใช้ปริมาณ DTBP 0.4 phr ทำให้ค่าเฉลี่ยความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดเพิ่มขึ้นมากกว่าการใช้ DTBP ที่ปริมาณ 0.2 และ 0.3 phr อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 ส่วนการใช้ DTBP ที่ปริมาณ 0.5 phr ทำให้ค่าเฉลี่ยความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ DTBP ที่ปริมาณ 0.3 phr ส่วนการเปรียบเทียบคู่อื่น ๆ นั้นไม่พบความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ โดยค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกและความสม่ำเสมอของค่าความแข็งแรงสูงสุดเมื่อใช้ปริมาณ DTBP 0.4 phr

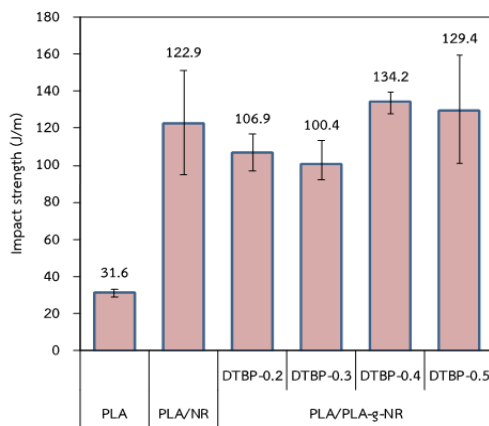


Figure 6 Impact strength of PLA blended with PLA-g-NR with different DTBP contents

Table 2 One-way ANOVA for comparison of mean values of impact strength among each group

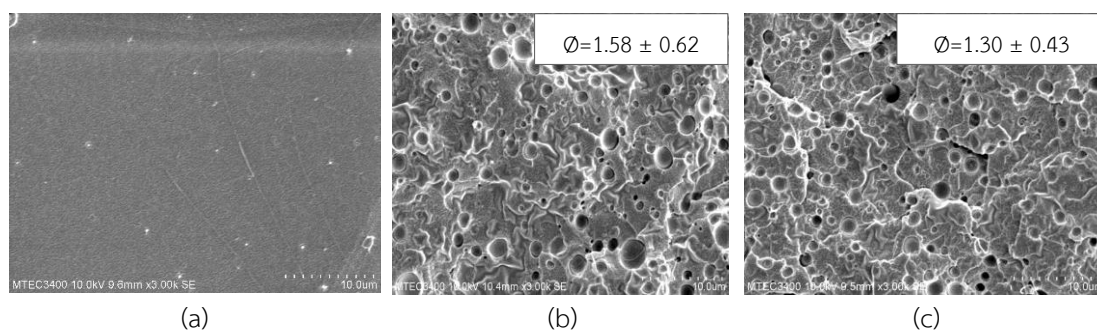
Sources	SS	df	MS	F	P
Between groups	35888.5	5	7177.7	39.05	0.00*
Within groups	4410.9	24	183.8		
Total	40299.4	29			

* p < 0.05 – The mean difference is significant.

Table 3 Tukey's honestly significant difference (Tukey's HSD) results of mean values of impact strength

Samples	Means	PLA	PLA/NR	PLA/PLA-g-NR			
				DTBP-0.2	DTBP-0.3	DTBP-0.4	DTBP-0.5
		31.6	122.9	106.9	100.4	134.2	129.4
PLA	31.6		91.3*	75.3*	68.8*	102.6*	97.8*
PLA/NR	122.9			-16.0	-22.5	11.3	6.5
PLA/PLA-g-NR							
- DTBP-0.2	106.9				-6.5	27.3*	22.5
- DTBP-0.3	100.4					33.8*	29.0*
- DTBP-0.4	134.2						-4.8
- DTBP-0.5	129.4						

* Mean difference is significant at the 0.05 level.

**Figure 7** SEM micrographs of the cryo-fractured surfaces of (a) PLA, (b) PLA/NR, and (c) PLA/PLA-g-NR with 0.4 phr DTBP.

3.3.2 ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิแลคติกแอซิด

ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในเมทริกซ์พอลิแลคติกแอซิดที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของพื้นผิวแตกหักหลังจากแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลานานแสดงในรูปที่ 7 พบว่าภาพถ่ายพื้นผิวของพอลิแลคติกแอซิด (รูปที่ 7a) มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ บ่งบอกถึง

ความเปราะของพอลิแลคติกแอซิด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกต่ำ ส่วนจุดวงกลมสีขาวขนาดเล็กที่ปรากฏให้เห็นบนพื้นผิวของพอลิแลคติกแอซิดนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับภาพถ่ายพื้นผิวของพอลิแลคติกแอซิดในงานวิจัยอื่น ๆ [27,28] พบว่าน่าจะเป็นจุดของฟองอากาศที่เกิดจากขั้นตอนการขึ้นรูปและเตรียมตัวอย่างพอลิแลคติกแอซิด ในทางกลับกันพื้นผิวของตัวอย่าง PLA/NR และ PLA/PLA-g-NR

ในรูปที่ 7b และ 7c มีความขรุขระมากขึ้น แสดงถึงคอมพาวด์ที่มีความเหนียวเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดของค่าความต้านทานต่อแรงกระทำของคอมพาวด์ PLA/NR และ PLA/PLA-g-NR โดย PLA/PLA-g-NR จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของยางธรรมชาติในคอมพาวด์เล็กกว่า ($1.30 \pm 0.43 \mu\text{m}$) และมีการกระจายตัวที่ดีกว่าคอมพาวด์ PLA/NR ($1.58 \pm 0.62 \mu\text{m}$) เล็กน้อย สอดคล้องกับค่าความต้านทานต่อแรงกระทำที่สูงกว่าและมีความสม่ำเสมอของค่าสมบัติการรับแรงกระทำที่ดีกว่านั่นเอง

4. สรุป

การสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR โดยการต่อกิ่งยางธรรมชาติด้วยพอลิแลคติกแอซิดในสภาวะหลอมเหลว และมี DTBP ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาการต่อกิ่ง ผลการศึกษาโครงสร้างการต่อกิ่งของ PLA-g-NR พบว่ายางธรรมชาติเกิดการต่อกิ่งกับพอลิแลคติกแอซิดได้สำเร็จ โดยโครงสร้างการต่อกิ่งจะเกิดตรงตำแหน่งพันธะคู่ของยางธรรมชาติไปต่อกิ่งกับพอลิแลคติกแอซิดตรงตำแหน่ง CH (methine group) นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติทางรีโอโลยีของ PLA-g-NR ที่มีการเติม DTBP แตกต่างจากกรณีที่ไม่ได้เติม โดยมีการเพิ่มขึ้นของสมบัติทางรีโอโลยี บ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของโครงสร้างการต่อกิ่งระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิแลคติกแอซิด และยังทำให้ PLA-g-NR สามารถทนทานต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อนขึ้นอีกด้วย สำหรับการนำ PLA-g-NR ที่ปริมาณ DTBP ต่าง ๆ ไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับพอลิแลคติกแอซิด พบว่าการใช้ PLA-g-NR ที่ปริมาณ DTBP 0.4 phr นั้นเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระทำของชิ้นงานมีค่าสูงสุด และยังมีค่าสูงกว่าการใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโครงสร้างเป็นสารเพิ่มความ

เหนียวโดยตรง โดยการเพิ่มขึ้นของค่าความต้านทานต่อแรงกระทำของพอลิเมอร์ผสม PLA/PLA-g-NR นั้นสัมพันธ์กับขนาดอนุภาคยางในเมทริกซ์พอลิแลคติกแอซิดที่เล็กลงด้วย

5. References

- [1] Garlotta, D., 2001, A literature review of poly (lactic acid), J. Polym. Environ. 9: 63-84.
- [2] Drumright, R.E., Gruber, P.R. and Henton, D.E., 2000, Polylactic acid technology, Adv. Mater. 12: 1841-1846.
- [3] Sangeetha, V. H., Deka, H., Varghese, T. O. and Nayak, S.K., 2018, State of the art and future perspectives of poly (lactic acid) based blends and composites, Polym. Compos. 39: 81-101.
- [4] Wan, Y., Chen, W., Yang, J., Bei, J. and Wang, S., 2003, Biodegradable poly (L-lactide)-poly (ethylene glycol) multiblock copolymer: Synthesis and evaluation of cell affinity, Biomaterials 24: 2195-2203.
- [5] Ebadi- Dehaghani, H., Khonakdar, H. A., Barikani, M. and Jafari, S.H., 2015, Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/ PLA/ clay nanocomposites, Compos. Part B Eng. 69: 133-144.
- [6] Sungsanit, K., Kao, N. and Bhattacharya, S.N., 2012, Properties of linear poly (lactic acid)/polyethylene glycol blends, Polym. Eng. Sci. 52: 108-116.
- [7] Ishida, S., Nagasaki, R., Chino, K., Dong, T.

- and Inoue, Y., 2009, Toughening of poly (L-lactide) by melt blending with rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 113: 558-566.
- [8] Xiong, Z., Yang, Y., Feng, J., Zhang, X., Zhang, C., Tang, Z. and Zhu, J., 2013, Preparation and characterization of poly (lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil, *Carbohydr. Polym.* 92: 810-816.
- [9] Chee, W. K., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Rahman, A. F. M. and Chieng, B. W., 2013, Impact toughness and ductility enhancement of biodegradable poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends via addition of glycidyl methacrylate, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013(4).
- [10] Zhang, X. and Zhang, Y., 2016, Reinforcement effect of poly (butylene succinate) (PBS) - grafted cellulose nanocrystal on toughened PBS/polylactic acid blends, *Carbohydr. Polym.* 140: 374-382.
- [11] Sirisinha, K. and Somboon, W., 2012, Melt characteristics, mechanical, and thermal properties of blown film from modified blends of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and poly (lactide), *J. Appl. Polym. Sci.* 124: 4986-4992.
- [12] Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P. and Lopez-Manchado, M. A., 2011, Structure and properties of polylactide/ natural rubber blends, *Mater. Chem. Phys.* 129: 823-831.
- [13] Jaratrotkamjorn, R., Khaokong, C. and Tanrattanakul, V., 2012, Toughness enhancement of poly (lactic acid) by melt blending with natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 124: 5027-5036.
- [14] Zhang, C., Huang, Y., Luo, C., Jiang, L. and Dan, Y., 2013, Enhanced ductility of polylactide materials: Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber, *J. Polym. Res.* 20: 121/1-121/9.
- [15] Pattamaprom, C., Chareonsalung, W., Teerawattananon, C., Ausopron, S., Prachayawasin, P. and van Puyvelde, P., 2016, Improvement in impact resistance of polylactic acid by masticated and compatibilized natural rubber, *Iran. Polym. J.* 25: 169-178.
- [16] Kaeophimmueang, N., 2015, The Dynamic Vulcanization of Natural Rubber in the PLA/NR Blends, Master Thesis, Thammasat University, Pathum Thani, 118 p.
- [17] Abdullah Sani, N. S., Arsad, A., Rahmat, A. R. and Mohammad, N. N. B., 2015, Effects of compatibilizer on thermal and mechanical properties of PLA/ NR blends, *Mater. Sci. Forum.* 819: 241-245.
- [18] Zhang, C., Man, C., Pan, Y., Wang, W., Jiang, L. and Dan, Y., 2011, Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly (butyl acrylate), *Polym. Int.* 60: 1548-1555.
- [19] Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y., 2012, Effect

- of glycidyl methacrylate-grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 125: 745-754.
- [20] Chumeka, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F. and Pasetto, P., 2013, Effect of poly (vinyl acetate) on mechanical properties and characteristics of poly (lactic acid) / natural rubber blends, *J. Polym. Environ.* 21: 450-460.
- [21] Pongsathit, S. and Pattamaprom, C., 2018, Irradiation grafting of natural rubber latex with maleic anhydride and its compatibilization of poly (lactic acid)/natural rubber blends, *Radiat. Phys. Chem.* 144: 13-20.
- [22] Thepthawat, A. and Srikulkit, K., 2014, Improving the properties of polylactic acid by blending with low molecular weight polylactic acid-g- natural rubber, *Polym. Eng. Sci.* 54: 2770-2776.
- [23] Sookprasert, P. and Hinchiranan, N., 2017, Morphology, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)(PLA)/natural rubber (NR) blends compatibilized by NR-graft-PLA, *J. Mater. Res.* 32: 788-800.
- [24] Wongngam, Y. and Pattamaprom, C., 2018, Synthesis of PLA- grafted natural rubber by reactive melt- blending technique for impact modification of PLA, *Thai Sci. Technol. J.* 26: 866-879.
- [25] Wongngam, Y., 2016, Synthesis of PLA- Grafted Natural Rubber by Reactive Melt- Blending Technique for Impact Modification of PLA, Master Thesis, Thammasat University, Pathum Thani, 129 p. (in Thai)
- [26] Huang, Y., Zhang, C., Pan, Y., Wang, W., Jiang, L. and Dan, Y., 2013, Study on the effect of dicumyl peroxide on structure and properties of poly (lactic acid)/natural rubber blend, *J. Polym. Environ.* 21: 375-387.
- [27] Abdelwahab, M.A., Flynn, A., Chiou, B.S., Imam, S., Orts, W. and Chiellini, E., 2012, Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends, *Polym. Degrad. Stabil.* 97: 1822-1828.
- [28] Kurokawa, N. and Hotta, A., 2018, Thermomechanical properties of highly transparent self- reinforced polylactide composites with electrospun stereocomplex polylactide nanofibers, *Polymer* 153: 214-222.