

การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดต่อกิ่งด้วยยางธรรมชาติ โดยวิธี Reactive Melt-Blending

เพื่อใช้เป็นสารรับแรงกระแทกในพอลิแลคติกแอซิด

Synthesis of PLA-Grafted Natural Rubber by Reactive Melt-Blending Technique for Impact Modification of PLA

ยศธร วงศ์งาม และแคทลียา ปัทมพรหม*

ศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านพอลิเมอร์ชีวภาพและยางธรรมชาติ

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Yodsathorn Wongngam and Cattaleeya Pattamaprom*

Center of Excellence on Biopolymer and Natural Rubber Technology,

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

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยใช้ PLA ต่อกิ่งด้วยยางธรรมชาติ (NR) เป็นสารเพิ่มความเหนียว (toughening agent) และใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) เป็นตัวเชื่อม (linker) ซึ่งตัวแปรที่ศึกษา คือ (1) ผลของการตัดแปรโครงสร้างของ PLA ให้อยู่ในรูปของไกลโคไลซ์ PLA (GPLA) โดยใช้เอทิลีนไกลคอล (EG) ต่อ PLA ในอัตราส่วนต่าง ๆ ตั้งแต่ 0.1 : 1-1 : 1 โดยโมล และ (2) ผลของปริมาณ MA ตั้งแต่ 4-10 ส่วน ต่อ 100 ส่วน ของ NR (phr) โดยเมื่อสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียวต่าง ๆ เหล่านี้แล้ว ได้นำสารเหล่านี้ไปทดสอบการใช้เป็นสารเพิ่มความเหนียวในปริมาณ 15 % ของ PLA ซึ่งผลการทดสอบการรับแรงกระแทกพบว่าสารเพิ่มความเหนียวที่ใช้ GPLA ต่อกิ่งกับยางธรรมชาติ (GPLA-g-NR) ส่งผลเสียต่อการรับแรงกระแทกของ PLA ในทุกอัตราส่วนของเอทิลีนไกลคอลที่ศึกษา ทั้งนี้เนื่องจากเอทิลีนไกลคอลส่งผลให้เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของ PLA ให้สั้นลง ส่วนสารเพิ่มความเหนียวที่ใช้ PLA ที่ไม่มีการปรับสภาพต่อกิ่งกับยางธรรมชาติ (PLA-g-NR) นั้นพบว่าให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเปลี่ยนแปลงตามปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ โดยปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ 6 phr ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงสุด และยังมีความเข้ากันได้ (compatibility) ระหว่างเฟสของยางและพอลิแลคติกแอซิดที่ดีอีกด้วย

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด; ยางธรรมชาติ; การต่อกิ่ง; สภาวะหลอมเหลว

*ผู้รับผิดชอบบทความ : cattalee@engr.tu.ac.th

Abstract

This study focused on toughness enhancement of polylactic acid (PLA) by grafting PLA with natural rubber (NR) and using maleic anhydride (MA) as a linker. The parameters investigated here include (1) the effect of PLA modification into glycolized PLA and (2) the effect of MA content. For the glycolysis of PLA, the ratio of ethylene glycol (EG): PLA was varied from 0.1 : 1-1 : 1 by mole and, for the effect of MA, the MA content was varied from 4-10 part per hundred parts of natural rubber (phr). The synthesized toughening agents were then used as an impact modifier in PLA in the amount of 15 % of PLA. For the effect of ethylene glycol in GPLA, it was found that the GPLA-grafted NR (GPLA-g-NR) could not improve the impact strength of PLA at any content of ethylene glycol used in this study. On the other hand, the impact strength of PLA-g-NR was found to be dependent on the MA content, where the highest impact strength was achieved when using 6 phr of MA in the grafting reaction. This high impact strength was consistent with the good phase compatibility.

Keywords: natural rubber (NR); poly(lactic acid) (PLA); grafting; reactive melt-blending

1. บทนำ

พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพชนิดหนึ่งที่มีราคาถูกและสามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ในธรรมชาติ ปัจจุบันได้มีการนำ PLA มาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมหลากหลายชนิด ได้แก่ แก้วน้ำ งาน ชาม กล่องใส่ซีดี บรรจุภัณฑ์อาหาร เป็นต้น อย่างไรก็ตาม PLA ยังมีข้อจำกัดในการใช้งาน คือ มีลักษณะแข็งและค่อนข้างเปราะเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น จึงไม่เหมาะที่จะนำ PLA ไปใช้งานในบางด้าน เช่น ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการความแข็งแรงและความเหนียว [1]

จากข้อจำกัดดังกล่าวจึงทำให้มีการพัฒนาผลิตภัณฑ์จาก PLA โดยผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นเพื่อปรับปรุงข้อด้อยของ PLA [1-8] หนึ่งในนั้นก็คือการผสม PLA กับยางธรรมชาติเนื่องจากยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อแรงดึง ทนต่อการฉีกขาด มีความต้านทานต่อการขีดถูสูง และที่สำคัญคือยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพเช่นเดียวกับ PLA การ

นำยางธรรมชาติมาผสมกับ PLA โดยตรงมักไม่สามารถทำให้เกิดเม็ดยางธรรมชาติขนาดเล็กที่กระจายตัวในพลาสติก PLA อย่างเสถียรได้แม้ว่าจะได้บดลดขนาดโมเลกุลของยางแล้วเนื่องจากแรงตึงผิวที่แตกต่างกันมาก [9] ดังนั้นงานวิจัยในรุ่นต่อ ๆ มาจึงเริ่มสนใจแนวทางอื่น ประกอบด้วยการบดผสมโดยใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) เช่น co-compatibilizer ของยางอีพอกซีไดซ์และพอลิเมทิลเมทาอะคริเลต [10] หรือการตอกยางธรรมชาติด้วยการพอลิเมอร์ไรซ์กับมอนอเมอร์ที่มีขั้วชนิดต่าง ๆ ที่มีสมบัติเข้ากันได้ดีกับ PLA อาทิ การตอกด้วยไวนิลอะซิเตต [11] การตอกด้วยเมทิลเมทาอะคริเลต [12] และการตอกด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) [12-19] รวมถึงการตอกพอลิแลคติกแอซิดกับมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ เช่น การใช้ไกลโคไลซ์พอลิแลคติกแอซิด [20,21] และการตอกด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [22-26] อย่างไรก็ตาม การตอกพอลิแลคติกแอซิดด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ไม่เหมาะที่จะใช้กับยางธรรมชาติ เนื่องจากการตอก

พอลิแลคติกแอซิดด้วยมาเลอิคแอนไฮไดรด์ยังทำให้ความเป็นขี้ของพอลิแลคติกแอซิดแตกต่างจากยางธรรมชาติมากยิ่งขึ้น [12]

อย่างไรก็ดี มอนอเมอร์ที่น่าจะเข้ากันได้ดีที่สุดกับ PLA ก็คือ PLA เอง ซึ่งผู้วิจัยคาดว่า การต่อกิ่ง PLA เข้ากับยางธรรมชาติจะส่งเสริมให้เกิดการเคลื่อนไหวของสายโซ่ (chain mobility) ที่ดีของ PLA รอบ ๆ เฟสของยางธรรมชาติซึ่งจะทำให้เกิดผลึกของ PLA ได้ง่ายขึ้นด้วย แต่เนื่องจากกลไกการเกิดพอลิเมอร์เชนของยางธรรมชาติและของ PLA เป็นคนละกลไกกันทำให้ PLA และยางไม่สามารถเกิดการต่อกิ่งกันโดยตรง ซึ่งในอดีตมีงานวิจัยที่กล่าวถึงการต่อกิ่ง PLA บนอนุภาคของยางอยู่น้อยมาก อาทิ ในงานวิจัยของ Sookprasert และ Hinchiranan (2015) ได้ต่อกิ่ง PLA ด้วยยางธรรมชาติในสภาวะสารละลายใน 2 ขั้นตอน คือ ต่อกิ่งของ MA กับยางธรรมชาติก่อน และตามด้วยการต่อกิ่งกับ PLA โดยไม่ได้ศึกษาผลต่อสมบัติการรับแรงกระแทกใน PLA [17] และอีกงานวิจัยหนึ่งที่น่าสนใจ คือ งานวิจัยของ Thepthawat และ Srikulkit (2014) ซึ่งได้สังเคราะห์ยางธรรมชาติต่อกิ่งกับ PLA ในสภาวะสารละลายเช่นกัน แต่มีการสังเคราะห์ในขั้นตอนที่ระหัดกว่าและใช้ PLA น้ำหนักโมเลกุลต่ำ รวมถึงได้มีการทดสอบสมบัติการรับแรงกระแทกด้วย พบว่าสามารถเพิ่มสมบัติการรับแรงกระแทกให้กับ PLA ได้ดีมาก [19] อย่างไรก็ตาม ทั้งสองงานวิจัยนี้ได้ต่อกิ่งในสภาวะสารละลาย ซึ่งต้องใช้สารเคมีเป็นจำนวนมากในการริเริ่มปฏิกิริยา ในการทำละลาย การจับก้อนและการล้าง การต่อกิ่งในสภาวะหลอมเหลวที่ไม่ใช้ตัวทำละลายที่เป็นอันตรายจึงเป็นที่น่าสนใจศึกษา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาการต่อกิ่ง PLA ด้วย NR โดยใช้ MA เป็นตัวเชื่อม โดยวิธีการบดผสมในสภาวะหลอมเหลว (reactive melt-blending) เพื่อ

ลดปริมาณการใช้สารเคมีและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาผลของการปรับโครงสร้าง PLA ด้วยกระบวนการไกลโคไลซิสและผลของปริมาณ MA จากนั้นนำสารเพิ่มความเหนียวที่ได้ไปปรับปรุงสมบัติของ PLA โดยบดผสมในเครื่องบดผสมภายในแล้วนำคอมพาวด์ที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติการรับแรงกระแทก ทดสอบการแตกหัก สภาพพื้นผิวก่อนและหลังการรับแรง และวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ¹H-NMR

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 วัสดุุดิบ

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยประกอบด้วยพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) เกรด 4043D ผลิตโดยบริษัท Nature Works จำกัด ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ที่ใช้ในงานวิจัยเป็นยางแท่ง เกรด STR5L จากบริษัท ไมโครซิน จำกัด เอธิลีนไกลคอล (ethylene glycol, EG) ความบริสุทธิ์ 99.5 % และซิงค์อะซิเตต (zinc acetate, ZA) ความบริสุทธิ์ 99.5 % ผลิตจากบริษัท Ajax Finechem Pty Limited มาเลอิคแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MA) ความบริสุทธิ์ 99.0 % และ tin octoate ความบริสุทธิ์ 92.5-100 % ผลิตจากบริษัท Sigma-Aldrich, Co, Ltd. และเมทานอล (methanol) ความบริสุทธิ์ 99 % ผลิตโดย Merck KGaA, Ltd. ในงานวิจัยอบไล่ความชื้นของพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้งาน

2.2 การสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียว

สารเพิ่มความเหนียวที่ใช้ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์โดยวิธี reactive melt-blending โดยต่อกิ่งยางธรรมชาติกับ GPLA และ PLA ดังนี้

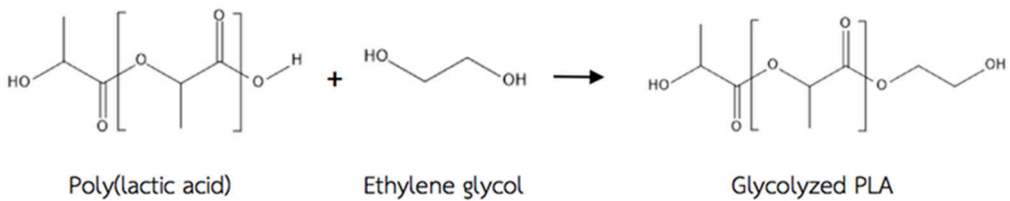
2.2.1 การต่อกิ่งยางธรรมชาติด้วยไกลโคไลซ์พอลิแลคติกแอซิด (GPLA-g-NR)

การสังเคราะห์ GPLA-g-NR ในงานวิจัย

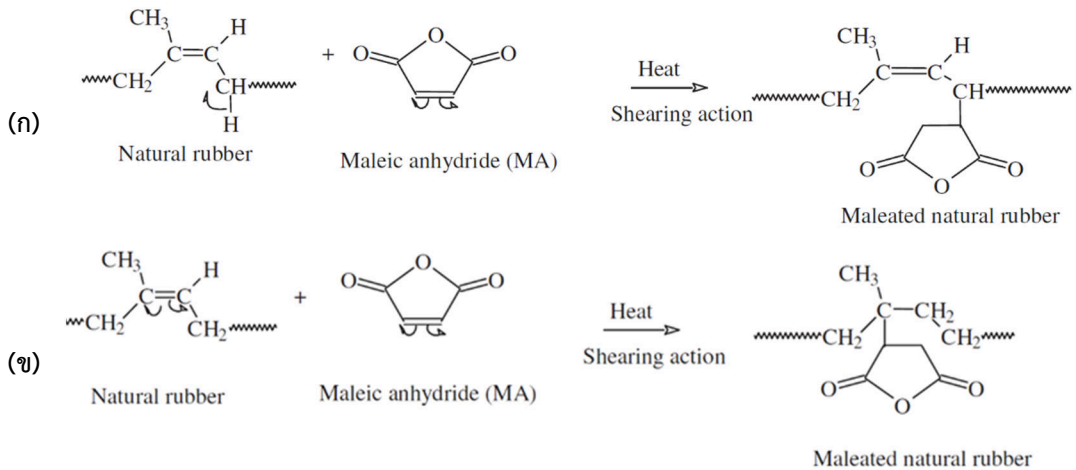
นี้ ทำโดยวิธี reactive melt-blending โดยใช้เครื่อง บดผสมแบบภายใน (internal mixer) ซึ่งมีขั้นตอนใน การสังเคราะห์สามขั้นตอนด้วยกัน คือ การสังเคราะห์ ไกลโคลิซ์พอลิแลคติกแอซิด (glycolyzed PLA, GPLA) การสังเคราะห์ยางมาลีเอต (maleated natural rubber, MNR) และการสังเคราะห์ GPLA-g-NR

(1) การสังเคราะห์ GPLA สังเคราะห์ โดยบดผสม PLA และเอทิลีนไกลคอล (EG) ในเครื่อง บดผสมแบบภายใน Brabender Plasti-corder® 350E ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์

60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 12 นาที โดยใช้สัดส่วน EG:PLA ในอัตราส่วน 0.1:1, 0.5:1 และ 1:1 โดย โหมด และใช้ซิงค์อะซิเตต (zinc acetate, ZA) ปริมาณ 1 wt% ของของผสมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็น ปริมาณที่เหมาะสมที่สุดในการใช้ ZA เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของ PET [27] โดยคาดว่า GPLA จะช่วยเพิ่มความว่องไวต่อปฏิกิริยาระหว่าง PLA และ MNR มากยิ่งขึ้น ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการ สังเคราะห์ GPLA แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ที่ไกลโคลิซ์พอลิแลคติกแอซิด [20]



รูปที่ 2 กลไกการตอกกิ่งยางธรรมชาติด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์แบบ free radical mechanism โดยเกิดการตอกกิ่ง ระหว่างพันธะคู่ของ MA และที่ (ก) allylic carbon ของ NR หรือ (ข) พันธะคู่ของ NR [16]

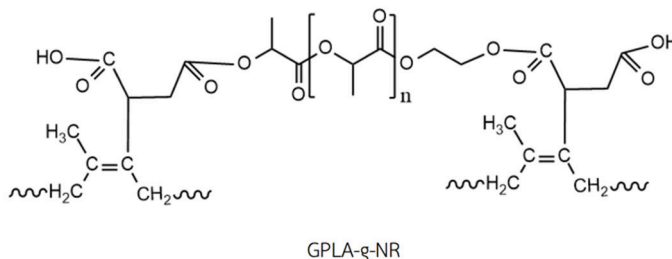
(2) การสังเคราะห์ MNR สังเคราะห์ โดยบดผสม NR ชนิด STR5L และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) ในเครื่องบดผสมภายในที่อุณหภูมิ 135 องศา

เซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที เวลา 12 นาที โดยปรับเปลี่ยนปริมาณ MA ที่ 4, 6, 8 และ 10 ส่วนต่อร้อยส่วนของยาง (phr) ซึ่งปริมาณ MA ที่ใช้นี้

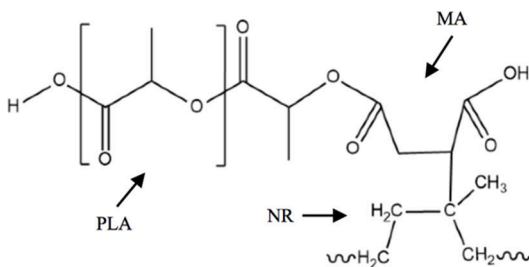
มาจกงานวิจัยที่สังเคราะห์ NR-g-MA [12-18] ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวรายงานว่า NR-g-MA เกิดการต่อกิ่งระหว่างพันธะคู่ของ MA (โดยไม่มีกรเปิดวง) และที่พันธะคู่หรือ allylic carbon ของ NR โดยปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ MNR ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในงานวิจัยนี้เป็นปฏิกิริยาแบบ free radical mechanism ดังแสดงในรูปที่ 2

(3) การสังเคราะห์ GPLA-g-NR จากงานวิจัยในอดีตที่มีการศึกษาการต่อกิ่งของ MA บน PLA (PLA-g-MA) ในสภาวะหลอมเหลว รายงานว่า

MA สามารถเกิดการต่อกิ่งที่พันธะคู่ของ MA [22-26] ที่ตำแหน่งเดียวกันกับการต่อกิ่งของ MA บน NR (NR-g-MA) ในหัวข้อ (2) อย่างไรก็ตาม งานวิจัยหนึ่งที่สังเคราะห์ PLA-g-NR ในสภาวะสารละลาย [17] พบว่า PLA สามารถเกิดการต่อกิ่งกับ MA จากการเปิดวงของ MA ได้เช่นกัน ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า GPLA จะสามารถเกิดการต่อกิ่งกับตัวเชื่อม MA ที่ตำแหน่งเดียวกัน โดยโครงสร้างที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการสังเคราะห์ GPLA-g-NR เป็นดังโครงสร้างในรูปที่ 3



รูปที่ 3 กลไกที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการสังเคราะห์ GPLA-g-NR โดยใช้ MA เป็นตัวเชื่อม



รูปที่ 4 โครงสร้างที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการสังเคราะห์ PLA-g-NR โดยใช้ MA เป็นตัวเชื่อม

ดังนั้นในที่นี้การสังเคราะห์ GPLA-g-NR จึงทำโดยนำ GPLA ในหัวข้อ (1) มาบดผสมกับ MNR ในหัวข้อ (2) ในเครื่องบดผสมแบบภายในที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที เวลา 12 นาที และใช้อัตราส่วนระหว่าง GPLA:MNR ที่ 1:2 โดยน้ำหนัก ตามงานวิจัยที่สังเคราะห์ GPLA-g-ENR [21] โดยสารเพิ่มความเหนียวที่สังเคราะห์ได้นี้ใช้

สัญลักษณ์ GPLA-g-NR(EGxx) แทนชื่อสารเพิ่มความเหนียวที่ปรับเปลี่ยนสัดส่วน EG:PLA โดย xx คือ สัดส่วนของ EG โดยโมลต่อ 1 โมลของ PLA และใช้ปริมาณ MA คงที่ที่ 10 phr ส่วนการทดลองปรับเปลี่ยนปริมาณ MA ในสารเพิ่มความเหนียว ใช้สัญลักษณ์ GPLA-g-NR(MAyy) โดย yy คือ ปริมาณของ MA ในหน่วย phr ซึ่งในการทดลองส่วนนี้ใช้

สัดส่วน EG:PLA คงที่ที่ 0.5 โมลต่อ 1 โมลของ PLA โดยในการสังเคราะห์ GPLA-g-NR เกิดการตอ้งโดยใช้แรงเฉือนและความร้อนโดยไม่ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา

2.2.2 การตอ้งยั้งธรรมชาติด้วยพอลิ-แลคติกแอซิด (PLA-g-NR)

สังเคราะห์โดยบดผสม NR, PLA และ MA ในเครื่องบดผสมแบบภายในที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที เวลา 12 นาที โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง PLA:NR ที่ 1:2 โดยน้ำหนัก และปรับเปลี่ยนปริมาณ MA ที่ 4, 6, 8 และ

10 phr โดยสารเพิ่มความเหนียวประเภทนี้ใช้สัญลักษณ์ PLA-g-NR(MAZz) แทนชื่อสารเพิ่มความเหนียว โดย zz คือปริมาณของ MA ในหน่วย phr โครงสร้างที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการสังเคราะห์ PLA-g-NR เป็นดังโครงสร้างในรูปที่ 4

จากการทดลองสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียวทั้งสองแบบนี้ สูตรที่ใช้ในการสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียวทั้งหมดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ส่วนประกอบในการสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียวในงานวิจัยนี้

Toughening agents	Composition						
	GPLA		MNR		NR (wt%)	MA (phr)	PLA (wt%)
	GPLA (ส่วน)	EG:PLA (by mol)	MNR (ส่วน)	MA ใน MNR (phr)			
GPLA-g-NR(EG0.1)	50	0.1:1	100	10	-	-	-
GPLA-g-NR(EG0.5)*	50	0.5:1	100	10	-	-	-
GPLA-g-NR(EG1.0)	50	1:1	100	10	-	-	-
GPLA-g-NR(MA4)	50	0.5:1	100	4	-	-	-
GPLA-g-NR(MA6)	50	0.5:1	100	6	-	-	-
GPLA-g-NR(MA8)	50	0.5:1	100	8	-	-	-
GPLA-g-NR(MA10)*	50	0.5:1	100	10	-	-	-
PLA-g-NR(MA4)	-	-	-	-	100	4	50
PLA-g-NR(MA6)	-	-	-	-	100	6	50
PLA-g-NR(MA8)	-	-	-	-	100	8	50
PLA-g-NR(MA10)	-	-	-	-	100	10	50

*GPLA-g-NR(EG0.5) คือสารเพิ่มความเหนียวชนิดเดียวกันกับ GPLA-g-NR(MA10)

2.3 การบดผสมพอลิแลคติกแอซิดกับสารเพิ่มความเหนียวที่สังเคราะห์ขึ้น

การปรับปรุงความเปราะของพอลิแลคติกแอซิดทำโดยบดผสม PLA กับสารเพิ่มความเหนียวที่สังเคราะห์ขึ้นในหัวข้อ 2.2 ในเครื่องบดผสมแบบภายใน

ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที เวลา 12 นาที โดยในการบดผสมควบคุมอัตราส่วนของ PLA:NR ให้เท่ากันทุกสูตรที่อัตราส่วน 90:10 สรุปลสูตรในการบดผสม PLA/NR แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ส่วนประกอบในการบดผสม PLA/NR ในงานวิจัยนี้

Compounds	Composition (wt%)		
	PLA	NR	Toughening agent
PLA	100	-	-
PLA/NR	90	10	-
PLA/GPLA-g-NR*	85	-	15
PLA/PLA-g-NR**	85	-	15

*GPLA-g-NR มี 8 สูตร คือ GPLA-g-NR(EG0.1), GPLA-g-NR(EG0.5), GPLA-g-NR(EG1.0), GPLA-g-NR(MA4), GPLA-g-NR(MA6), GPLA-g-NR(MA8), และ GPLA-g-NR(MA10)
 **PLA-g-NR มี 4 สูตร ตามปริมาณ MA คือ PLA-g-NR(MA4), PLA-g-NR(MA6), PLA-g-NR(MA8), และ PLA-g-NR(MA10)

2.4 การทดสอบสมบัติของของผสม PLA/NR

การพิสูจน์โครงสร้างในการสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียวในหัวข้อ 2.2 ทำโดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ช่วง chemical shift ระหว่าง 0-12 ppm โดยละลายตัวอย่างในตัวทำละลายดีวเทอเรตเตตระคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) ก่อนนำตัวอย่างไปทดสอบ

ความต้านทานต่อแรงกระแทกของของผสม PLA/NR ทดสอบด้วยเทคนิค Izod impact test

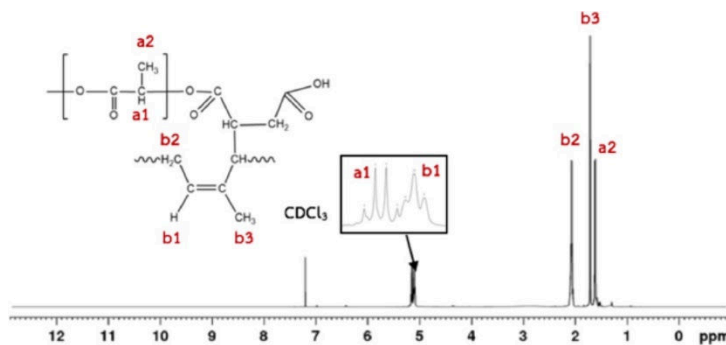
ตามมาตรฐาน ASTM D256 โดยใช้ค้อนขนาด 2.7 J กระแทกลงบนตัวอย่างที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

การทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิแลคติกแอซิดทำโดยใช้โดยใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า ด้วยความต่างศักย์เร่ง 10 kV ส่องบนพื้นที่ผิวของตัวอย่าง

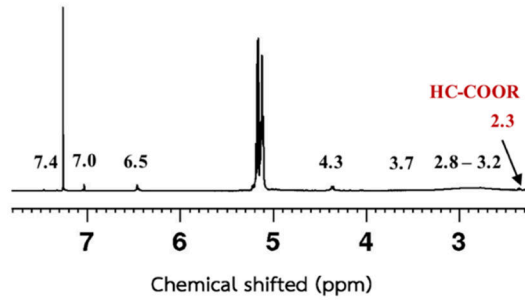
3. ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

3.1 ผลการพิสูจน์โครงสร้างในการสังเคราะห์สารเพิ่มความเหนียว

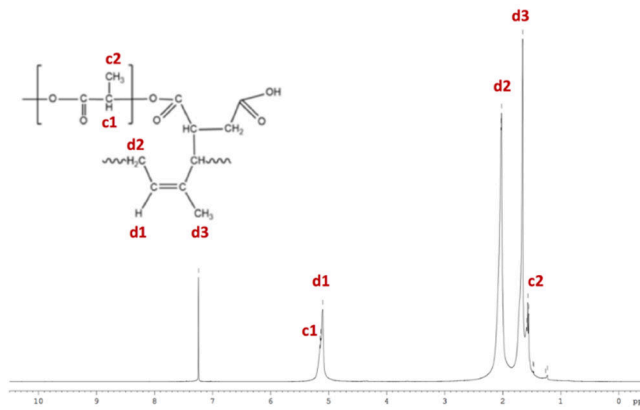
รูปที่ 5 แสดงผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่าง PLA-g-NR สูตรที่ใช้ MA ในปริมาณ 6 phr [PLA-g-NR(MA6)] ซึ่งพบสัญญาณของ PLA ที่ตำแหน่ง 5.2 ppm และ 1.6 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของ methine proton และ methyl proton ของ PLA และพบสัญญาณของ methine proton, methylene proton และ methyl proton ของ NR ที่ตำแหน่ง 5.1, 2.1 และ 1.7 ppm ตามลำดับ ส่วนพันธะเพิ่มเติมเนื่องจากการต่อกิ่งไม่สามารถสังเกตได้เนื่องจากมีจำนวนน้อยกว่าพันธะหลักของ PLA และ NR มาก ดังนั้นจึงต้องขยายสัญญาณในช่วง 2.3-7.8 ppm เพื่อดูสัญญาณในการต่อกิ่งดังกล่าว ดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 5 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่าง PLA-g-NR



รูปที่ 6 ภาพขยายของสเปกตรัม ¹H-NMR ของตัวอย่าง PLA-g-NR ในรูปที่ 5



รูปที่ 7 สเปกตรัม ¹H-NMR ของตัวอย่าง GPLA-g-NR

จากผลการขยายสเปกตรัมของ PLA-g-NR ในรูปที่ 6 พบพิคขนาดเล็กหลายตำแหน่ง ประกอบด้วย ที่ตำแหน่ง 4.3 ppm ซึ่งแสดงว่า MA บางส่วนเกิดเป็น โอลิโกเมอร์ของ MA [15] ขณะทำปฏิกิริยาการต่อกิ่ง PLA-g-NR นอกจากนี้ยังพบพิคขนาดเล็กของหมู่เอสเทอร์ (HC-COOR) ที่ตำแหน่ง 2.3 ppm อาจแสดงถึงการต่อกิ่ง PLA บนโมเลกุลของ NR เกิดความสำเร็จ โดยเกิดการต่อกิ่งจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ PLA และหมู่คาร์บอกซิลิกจากปฏิกิริยาการเปิดวงของวงซึกซินิก-แอนไฮไดรด์ที่ต่อกิ่งบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ส่วนกลุ่มของพิคขนาดเล็กที่ตำแหน่ง 6.5 และ 7.4 ppm และอีกกลุ่มหนึ่งที่ตำแหน่ง 2.8-3.2 และ 3.7 ppm แสดงถึง MA บางส่วนเกิดการต่อกิ่งกับ NR หรือ PLA

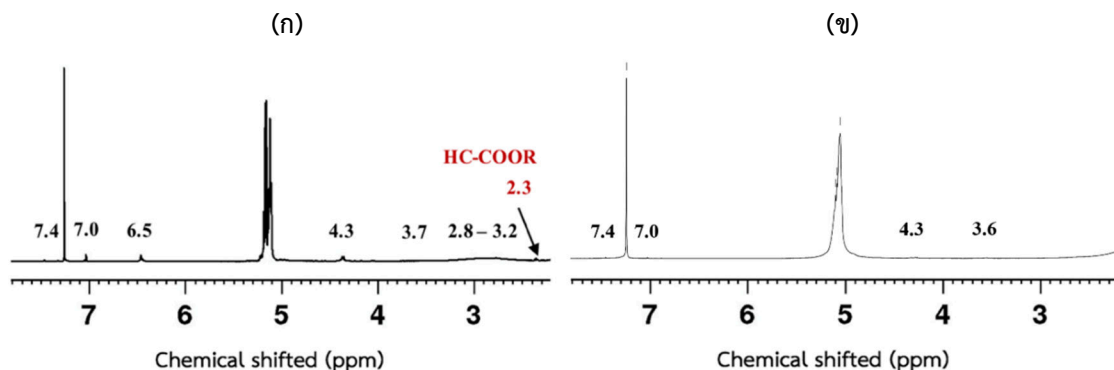
เพียงอย่างเดียว [15,26] ซึ่งในกรณีหลังนี้หมายความว่า MA ไม่ได้เป็นตัวเชื่อมในการต่อกิ่งของ PLA และ NR

รูปที่ 7 แสดง ¹H-NMR ของ GPLA-g-NR ซึ่งจากรูปพบพิคหลักของ PLA และ NR ที่ตำแหน่งเดียวกันกับผลการทดสอบ ¹H-NMR ของ PLA-g-NR จึงต้องขยายดูสัญญาณการต่อกิ่งในช่วง 2.3-7.8 ppm เช่นเดียวกัน

และเมื่อเปรียบเทียบภาพขยายสเปกตรัม ¹H-NMR ของ GPLA-g-NR กับ PLA-g-NR ในรูปที่ 8 พบว่าการต่อกิ่งระหว่าง GPLA และ MNR ไม่ประสบความสำเร็จเนื่องจากไม่พบพิคของหมู่เอสเทอร์ (HC-COOR) ที่ตำแหน่ง 2.3 ppm พบเพียงการต่อกิ่งระหว่าง MA กับ NR (3.6 ppm และ 7.4 ppm) โอลิ-

โกลเมอร์ของ MA (4.3 ppm) เท่านั้น อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสังเกตว่า GPLA สามารถทำปฏิกิริยากับ MA ได้ สมบูรณ์กว่าการใช้ PLA ดังจะเห็นได้จากพีคของ MA

ที่ทำปฏิกิริยาไม่หมด (7.0 ppm) มีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 8 ภาพขยายสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของตัวอย่าง (ก) PLA-g-NR เปรียบเทียบกับตัวอย่าง (ข) GPLA-g-NR

อย่างไรก็ตาม จากผลการทดสอบมีความแตกต่างกันเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบความเข้มของสัญญาณที่ตำแหน่ง chemical shift ต่าง ๆ กับสัญญาณอ้างอิงของตัวทำละลาย CDCl_3 ที่ตำแหน่ง 7.24 ppm ซึ่งชี้ให้เห็นว่าในการสังเคราะห์ GPLA-g-NR มีปริมาณผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ (PLA-g-MA และ NR-g-MA) มากกว่าในกรณีการสังเคราะห์ PLA-g-NR เนื่องจากพบการลดลงของ methine proton ของ PLA และ NR ในตำแหน่ง chemical shift 5.2 และ 5.1 ppm ซึ่งอาจเกิดจากการต่อกิ่งระหว่างยางและ PLA ไม่สำเร็จจึงมีปริมาณผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ดังกล่าวข้างต้นมากขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่า MA โอลิโกเมอร์มีปริมาณลดลงเนื่องจากพบการลดลงของสัญญาณที่ตำแหน่ง 4.3 ppm

3.2 ผลการใช้สารเพิ่มความเหนียวที่สังเคราะห์ขึ้นกับพอลิแลคติกแอซิด

3.2.1 ความต้านทานต่อแรงกระแทก

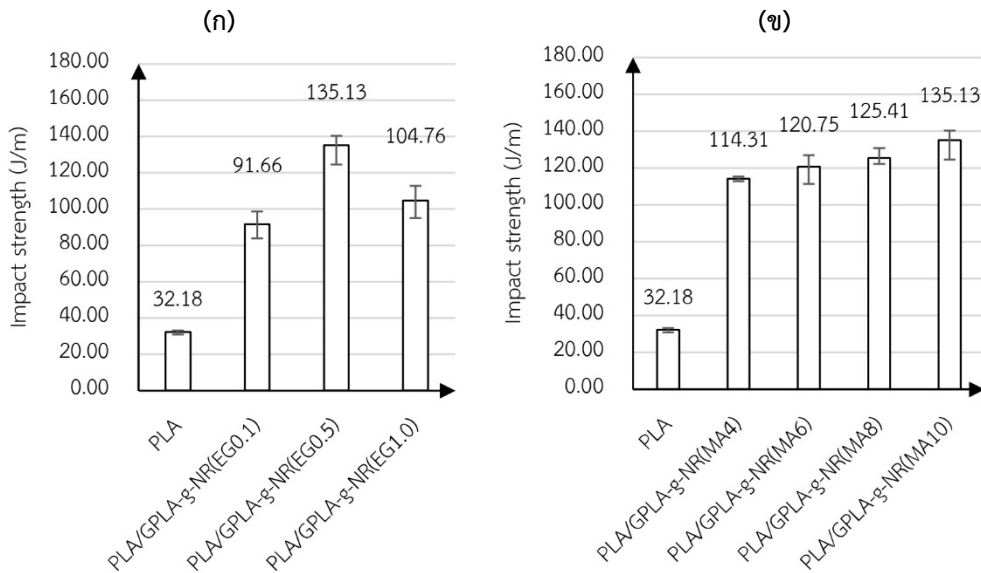
ค่า impact strength ในรูปที่ 9 แสดงให้เห็นว่าการใช้สารเพิ่มความเหนียว GPLA-g-NR มีค่า

ความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงกว่าตัวอย่าง PLA ที่ไม่ได้ปรับปรุงสมบัติ จากรูปที่ 9 พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ EG โดยสัดส่วน EG:PLA ที่เหมาะสมที่สุด คือ 0.5:1 โดยโมล ซึ่งให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกที่ $135.1 \pm 7.2 \text{ J/m}$ และค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงเมื่อใช้ EG ในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจาก EG ที่มากเกินไปทำให้เกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสรวมด้วยซึ่งทำให้ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลสั้นลง [20] ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าต่ำลงนั่นเอง

เมื่อปรับเปลี่ยนปริมาณ MA ในสารเพิ่มความเหนียว GPLA-g-NR พบว่าค่าความทนต่อแรงกระแทกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ MA ดังแสดงในรูปที่ 9 ข โดยปริมาณ MA ที่เหมาะสมที่สุด คือ 10 phr ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงสุดที่ $135.13 \pm 7.18 \text{ J/m}$ อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าเสียดายว่าทุกตัวอย่างที่ใช้ GPLA-g-NR เป็นสารเพิ่มความเหนียวให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกต่ำกว่าการใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ปรับปรุงโครงสร้างเป็นสารเพิ่มความ

เหนียว (PLA/NR) ซึ่งมีค่าความต้านทานแรงกระแทก $154.25 \pm 6.07 \text{ J/m}$ ทั้งนี้อาจเนื่องจากการสังเคราะห์ GPLA-g-NR ไม่ประสบความสำเร็จตามผลการพิสูจน์โครงสร้างข้างต้น ประกอบกับ PLA อาจเกิดการไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอลร่วมด้วย สังเกตได้จากกรณีที่ใช้ EG ในสัดส่วนที่สูงเกินไปจะพบว่า PLA มี

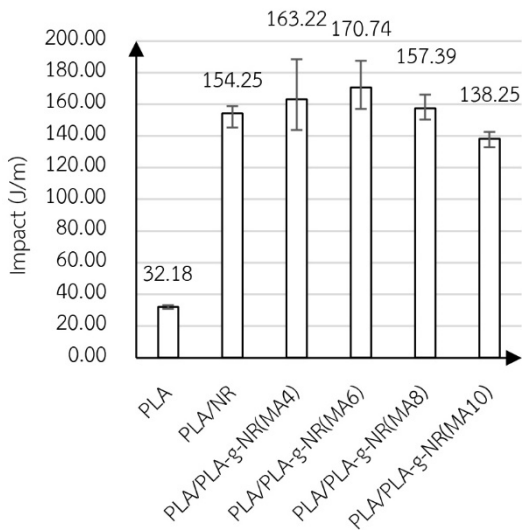
ความเหลวและมีความหนืดที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งในงานวิจัยในอนาคตจะได้วิจัยเพิ่มเติมโดยลดปริมาณ EG ที่ใช้ให้น้อยลงไปอีก อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยไม่ได้วัดน้ำหนักโมเลกุลของ GPLA เนื่องจากผลการรับแรงกระแทกในส่วนนี้ไม่เป็นที่น่าพอใจ



รูปที่ 9 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกในการใช้ GPLA-g-NR เป็นสารเพิ่มความเหนียว โดยปรับเปลี่ยน (ก) สัดส่วน EG:PLA ที่ปริมาณ MA 10 phr และ (ข) ปริมาณ MA ที่สัดส่วน EG:PLA เป็น 0.5 : 1

ส่วนการนำสารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR มาปรับปรุงความเปราะของ PLA ได้ผลดังรูปที่ 10 พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าเปลี่ยนแปลงตามปริมาณมาเลอิคแอนไฮไดรด์ โดยปริมาณมาเลอิคแอนไฮไดรด์ที่เหมาะสมที่สุดคือ 6 phr ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทก $170.74 \pm 12.58 \text{ J/m}$ ซึ่งสูงกว่าการใช้งานที่ไม่ได้ปรับปรุงโครงสร้าง และค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงเมื่อใช้ MA ในปริมาณที่สูงกว่า 6 phr ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ใช้ NR-g-MA เป็นสารเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ซึ่งพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงเมื่อ

ใช้ MA ในปริมาณมากกว่า 5 % ของยางแห้ง [13] ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกที่มีค่าต่ำเมื่อใช้ MA ในปริมาณสูงขึ้นนี้อาจมีสาเหตุมาจากความเข้ากันได้ที่ต่ำของ MA ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับเฟสของ PLA ดังเช่นหลายงานวิจัยที่พบว่าเมื่อใช้ MA ในปริมาณมากขึ้น ทำให้ % การตอ่กึ่งของ MA บนโมเลกุล NR มีค่าลดลง [13,14,18] แม้ว่าผลการรับแรงกระแทกจะดีกว่าการใช้งานธรรมชาติที่ไม่ได้ปรับสภาพ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของ PLA-g-NR ในสภาวะสารละลายของ Thepthawat และ Srikulkit [19] แล้วพบว่ายังมีค่าความสามารถในการรับแรงกระแทกที่ต่ำ

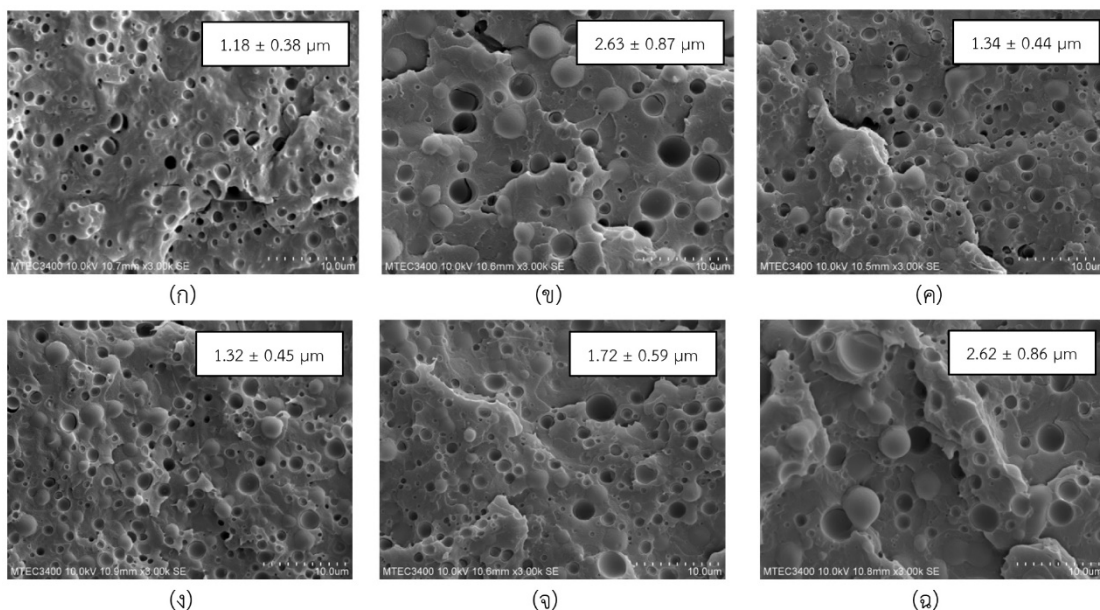


รูปที่ 10 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกในการใช้ PLA-g-NR เป็นสารเพิ่มความเหนียว

กว่าอยู่ค่อนข้างมาก

3.2.2 การกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในเมทริกซ์พอลิแลคติกแอซิด

การทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในเมทริกซ์ PLA ได้ผลดังรูปที่ 11 ซึ่งพบว่าตัวอย่างที่ใช้ GPLA-g-NR เป็นสารเพิ่มความเหนียว (PLA/GPLA-g-NR) ดังรูป 11ข มีขนาดอนุภาคยางเฉลี่ยใหญ่กว่าตัวอย่างที่ใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ปรับปรุงโครงสร้างเป็นสารเพิ่มความเหนียว (PLA/NR ในรูป 11ก) ซึ่งอาจเกิดจากการที่ PLA/GPLA-g-NR มีความเข้ากันได้ระหว่างเฟส PLA และ NR ที่มากกว่า ร่วมกับการที่ PLA มีความหนืดที่ต่ำลงจากการเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติการรับแรงกระแทกที่มีค่าต่ำกว่าตัวอย่าง PLA/NR



รูปที่ 11 ผลของการทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติในเมทริกซ์พอลิแลคติกแอซิดของตัวอย่าง (ก) PLA/NR, (ข) PLA/GPLA-g-NR(MA10), (ค) PLA/PLA-g-NR(MA4), (ง) PLA/PLA-g-NR(MA6), (จ) PLA/PLA-g-NR(MA8), และ (ฉ) PLA/PLA-g-NR(MA10)

อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้สารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR พบว่าสามารถเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับเฟส PLA และ NR ได้ ซึ่งพบว่าอนุภาคยามีขนาดลดลงตามปริมาณของ MA และมีขนาดลดลงมากที่สุดเมื่อใช้ MA ปริมาณ 6 phr (ขนาดอนุภาคยางเฉลี่ยที่ $1.32 \pm 0.45 \mu\text{m}$) สอดคล้องกับค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าสูงที่สุดด้วย และเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ยางที่ไม่ได้ปรับปรุงโครงสร้างพบว่าอนุภาคยางเฉลี่ยมีขนาดใหญ่กว่าเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม สารเพิ่มความเหนียว PLA-g-NR มีความเข้ากันได้ระหว่างเฟส PLA และ NR ดีกว่า และมีการกระจายตัวของอนุภาคยางบนเฟส PLA ดีกว่า จึงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของการใช้ PLA-g-NR เป็นสารเพิ่มความเหนียวมีค่าสูงกว่าการใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ปรับปรุงโครงสร้างเป็นสารเพิ่มความเหนียวโดยเมื่อใช้ MA ในปริมาณ 6 phr ดังกล่าวนั้นเอง และเมื่อใช้ปริมาณ MA สูงเกินไปขนาดอนุภาคยางก็มีขนาดใหญ่ขึ้นสอดคล้องกับสมบัติการรับแรงกระแทกที่แยกลงด้วยเช่นกัน

4. สรุป

งานวิจัยนี้สังเคราะห์การต่อกิ่ง PLA ด้วย NR โดยใช้ MA เป็นตัวเชื่อม เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเหนียวและเพิ่มสมบัติการรับแรงกระแทกในพอลิแลคติกแอซิด โดยสารเพิ่มความเหนียวที่สังเคราะห์ขึ้นแบ่งเป็น 2 ประเภท ด้วยกัน คือ โกลโคไลซ์พอลิแลคติกแอซิดต่อกิ่งด้วยยางธรรมชาติ (GPLA-g-NR) และพอลิแลคติกแอซิดต่อกิ่งด้วยยางธรรมชาติ (PLA-g-NR) พบว่าสารเพิ่มความเหนียว GPLA-g-NR ไม่สามารถเพิ่มค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับพอลิแลคติกแอซิดได้ ส่วน PLA-g-NR สามารถเพิ่มค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกได้ และมีค่าความสามารถในการรับแรงกระแทกสูงสุดซึ่งสูงกว่าการใช้ยางธรรมชาติ

ที่ไม่ได้ปรับสภาพเมื่อต่อกิ่งโดยใช้ปริมาณ MA ที่ 6 phr จากการตรวจสอบสภาพพื้นผิวการกระจายตัวของอนุภาคยางในพอลิแลคติกแอซิด พบว่าสมบัติการรับแรงกระแทกที่สูงสอดคล้องอย่างยิ่งกับอนุภาคยางที่มีขนาดเล็ก และผลการวิเคราะห์โครงสร้างพบว่าการต่อกิ่งระหว่าง PLA บนโมเลกุล NR เกิดการต่อกิ่งได้สำเร็จ โดยปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ที่ปลายสายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิดกับ MA จากการเปิดวงของ MA ซึ่งงานวิจัยนี้แม้จะยังให้สมบัติการรับแรงกระแทกได้ไม่สูงเท่าการทำปฏิกิริยาในสภาวะสารละลายแต่มีจุดเด่นที่การใช้ตัวทำละลายที่เป็นพิษและมีแนวทางที่จะสามารถพัฒนาให้ดีขึ้นได้ต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ แหล่งทุนสนับสนุนการวิจัยจาก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

6. รายการอ้างอิง

- [1] จตุพร วุฒิกนกการณูจน์, งานวิจัยและสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาบรรจุภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพชนิด PLA, แหล่งที่มา : <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/images/งานวิจัยและสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาบรรจุภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพชนิด%20PLA.pdf>, 20 ตุลาคม 2559.
- [2] Flexman, E.A., 2005, Toughened Poly(lactic acid) Compositions, U.S. Patent No. 7,354,973 B2.
- [3] Flexman, E.A., and Kelly, W.E., 1996, Poly(lactic acid) Composition Having Improved Physical Properties, U.S. Patent No. 5,498,650.
- [4] Scheer, F. and Kelly, W., 2006, Biodegra-

- dable Compounds Including Poly(lactic acid) Polymer Compositions and Products, U.S. Patent No. 7,138,439 B2.
- [5] Hale, W.R., 2008, Compatibilized Blends of Biodegradable Polymers with Improved Rheology, U.S. Patent No. 7,368,503 B2.
- [6] Scheer, F. and Kelly, W., 2008, Biodegradable Poly(lactic acid) Polymer Composition and Films, Coatings and Products Comprising Biodegradable Poly(lactic acid) Polymer Compositions, U.S. Patent No. 7,393,590 B3.
- [7] Randall, J.R., Ryan, C.M., Lunt, J., Hartman, M.H., Hall, E.S., Kolstad, J.J. and Witzke, D.R., 2002, Impact Modified Melt-Stable Lactide Polymer Compositions and Processes for Manufacture Thereof, U.S. Patent No. 5,922,832.
- [8] Khemani, K., Schmidt, H. and Hodson, S., 2007, Biodegradable Polymer Blends for Use in Making Films, Sheets and Other Articles of Manufacture, U.S. Patent No. 7,214,414 B2.
- [9] 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.
- [10] Dechatiwong Na Ayutthaya, W. and Poompradub, S., 2014, Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend using epoxidized natural rubber and poly(methyl methacrylate) as co-compatibilizers, Macromol. Res. 22: 686-692.
- [11] อัญชลี พรไตรรัตน์ และแคทลียา ปัทมพรหม, 2558, การเตรียมยางเชื่อมกึ่งจากยางธรรมชาติด้วยไวโนลอะซิเตดโดยวิธีการฉายรังสีเพื่อใช้เป็นสารปรับปรุงสมบัติการรับแรงกระแทกในพอลิแลคติกแอซิด, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, ปทุมธานี, 197 น.
- [12] Chareonsalung, W., Euaphantasate, N. and Pattamaprom, C., 2012, Impact modification of poly (lactic acid) by using modified natural rubber, The 28th International Conference of The Polymer Processing Society (PPS-28), Royal Cliff Beach Hotel, Pattaya.
- [13] สิริวรรณ พงษ์สถิตย์ และแคทลียา ปัทมพรหม, 2558, การศึกษาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติโดยการฉายรังสีแกมมา, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, ปทุมธานี, 128 น.
- [14] Somboonchai, S., Opaprakasit, P. and Pattamaprom, C., 2014, Value adding of skim natural rubber by grafting with maleic anhydride, Adv. Mater. Res. 844: 41-44.
- [15] Wongthong, P., Nakason, C., Pan, Q., Rempel, G.L. and Kiatkamjornwong, S., 2013, Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride, Eur. Polym. J. 49: 4035-4046.
- [16] Nakason, C., Saiwaree, S., Tatun, S. and Kaesaman, A., 2006, Rheological, thermal

- and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate), *Polym. Test.* 25: 656-667.
- [17] Sookprasert, P. and Hinchiranan, N., 2015, Preparation of natural rubber-graft-poly(lactic acid) used as a compatibilizer for poly(lactic acid)/NR blends, *Macromol. Symp.* 354: 125-130.
- [18] Nakason, C., Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P., 2004, The grafting of maleic anhydride onto natural rubber, *Polym. Test.* 23: 35-41.
- [19] 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
- [20] Nakruangsri, N., Sukpuang, P., Petchsuk, A., Opaprakasit, P. and Opaprakasit, M., 2009, Glycolysis reaction as a chemical recycling process of poly(lactic acid), The 2nd International Conference on Green and Sustainable Innovation (ICGSI), Chiang Rai.
- [21] Sukpuang, P., Opaprakasit, M., Petchsuk, A. and Opaprakasit, P., 2014, Toughness enhancement of poly(lactic acid) by employing glycolyzed poly(lactic acid)-cured epoxidized natural rubber, *Adv. Mater. Res.* 1025-1026: 580-584.
- [22] Zhang, J.F. and Sun, X., 2004, Mechanical Properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride, *Biomacromolecules* 5: 1446-1451.
- [23] Petersson, L., Oksman, K. and Mathew, A.P., 2006, Using maleic anhydride grafted poly(lactic acid) as a compatibilizer in poly(lactic acid)/layered-silicate nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 102: 1852-1862.
- [24] Fowlks, A.C. and Narayan, R., 2010, The effect of maleated poly(lactic acid)(PLA) as an interfacial modifier in PLA-Talc composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 118: 2810-2820.
- [25] Orozco, V.H., Brostow, W., Chonkaew, W., and López, B.L., 2009, Preparation and characterization of poly(lactic acid)-g-maleic anhydride + starch blends, *Macromol. Symp.* 277: 69-80.
- [26] Zhu, R., 2011, Preparation of Maleic Anhydride Grafted Poly(lactic acid)(PLA) and Its Compatibilization Effects on PLA/Soy Protein Composites, Master's Thesis, Washington State University, United States, 90 p.
- [27] Ghaemy, M. and Mossaddegh, K., 2005, Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol, *Polym. Degrad. Stab.* 90: 570-576.