

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความสามารถในการเข้ากันได้ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของ
พอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผ่านกระบวนการผสมแบบเกิดปฏิกิริยา

Modification of Mechanical Properties and Compatibility of Polylactide and
Poly(butylene succinate) Blend Films via Reactive Blending

คณะนักวิจัย

ผศ.ดร.วรศักดิ์ เพชรวโรทัย

นางสาวหนึ่งฤทัย มณีโชติ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้มหาวิทยาลัย ประเภทการวิจัยทั่วไป
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประจำปีงบประมาณ 2558 รหัสโครงการ SCI581204S

1. ชื่อโครงการ การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความสามารถในการเข้ากันได้ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแล็กไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผ่านกระบวนการผสมแบบเกิดปฏิกิริยา
Modification of Mechanical Properties and Compatibility of Polylactide and Poly(butylene succinate) Blend Films via Reactive Blending

2. ชื่อคณะผู้วิจัย

2.1 ชื่อ นามสกุล ผศ.ดร.วรศักดิ์ เพชรโรทัย

2.1.1 คุณวุฒิ ปริญญาเอก

2.1.2 สถานที่ทำงาน ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.1.3 โทรศัพท์ 074-288398

2.1.4 หน้าที่หรือความรับผิดชอบในโครงการ หัวหน้าโครงการวิจัย

2.2 ชื่อ นามสกุล นางสาวหนึ่งฤทัย มณีโชติ

2.2.1 คุณวุฒิ ปริญญาตรี

2.2.2 สถานที่ทำงาน ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.2.3 โทรศัพท์ 074-288380

2.2.4 หน้าที่หรือความรับผิดชอบในโครงการ ผู้ช่วยวิจัย

3. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ใช้ในการทำการวิจัย ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความอนุเคราะห์ในการส่งตัวอย่างทดสอบ นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคุณเศียร บัวแก้ว ช่างเทคนิคภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุที่ช่วยดำเนินการแก้ไขและซ่อมเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ทำให้ทางผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยต่อไปได้ในระยะเวลาที่กำหนด ขอขอบคุณอาจารย์ Thomas Coyne สำหรับการช่วยตรวจทานภาษาอังกฤษสำหรับการตีพิมพ์ และขอขอบคุณ ดร.นิรันุช ภูสันติที่ช่วยในการตรวจสอบข้อมูล ร่วมวิเคราะห์และวิจารณ์ผลการทดลองในส่วนของคุณสมบัติทางความร้อน รวมทั้ง ผศ.ดร.เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณีที่ให้คำแนะนำโครงการวิจัยและตรวจทานการเขียนผลงานวิจัยสำหรับการตีพิมพ์

4. บทคัดย่อ

ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีการเติมสารเสริมสภาพความเข้ากันและสารพลาสติกไซเซอร์เตรียมโดยการผสมผ่านเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่และขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มทดสอบด้วยเครื่องกดอัด โทลูอินไดฟีนิลไดโอดีไฮดรอกซีไซยาเนตและพอลิแลกไทด์กราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ถูกใช้เป็นการเสริมสภาพความเข้ากันได้ที่ร้อยละ 0 ถึง 9 โดยน้ำหนักของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ขณะที่ไตรเอทิลซิเตรท ไตรคลีซิลฟอสเฟต และพอลิเอธิลีนไกลคอล 400 ถูกใช้เป็นการเสริมสภาพความเข้ากันได้ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การเติมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพลาสติกไซเซอร์ช่วยเพิ่มการยึดตัวและความทนแรงกระแทกให้กับฟิล์มพอลิแลกไทด์ได้ แต่การเติมในปริมาณมากเกินไปทำให้ความทนแรงดิ่งลดลง เมื่อเปรียบเทียบกันแล้ว พบว่าการใช้ไตรเอทิลซิเตรทให้สมบัติที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ไตรคลีซิลฟอสเฟตและพอลิเอธิลีนไกลคอล 400 กระบวนการผสมแบบเกิดปฏิกิริยาที่มีการเติมโทลูอินไดฟีนิลไดโอดีไฮดรอกซีไซยาเนตช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตส่งผลให้ความเหนียวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับผลที่ได้จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แสดงให้เห็นลักษณะเส้นยาว ๆ จำนวนมากที่พื้นผิวหลังการแตกหักของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ ทั้งการเติมโทลูอินไดฟีนิลไดโอดีไฮดรอกซีไซยาเนตและพอลิแลกไทด์กราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ช่วยเร่งอัตราการเกิดผลึกเย็นและเพิ่มปริมาณความเป็นผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า โทลูอินไดฟีนิลไดโอดีไฮดรอกซีไซยาเนตเป็นสารเสริมสภาพความเข้ากันที่มีประสิทธิภาพดีกว่าพอลิแลกไทด์กราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์สำหรับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต นอกจากนี้ ผลที่เสริมกันของการใช้ทั้งสารเสริมสภาพความเข้ากันและสารพลาสติกไซเซอร์นำไปสู่การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของการยึดตัว ณ จุดขาดและความทนแรงกระแทกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิแลกไทด์โดยมีพฤติกรรมแตกหักเปลี่ยนจากแบบเปราะเป็นแบบเหนียวเนื่องจากความเข้ากันได้และความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่ที่เพิ่มขึ้น จากผลการทดสอบ DSC แสดงให้เห็นว่าทั้งการเติมไตรเอทิลซิเตรทและไตรคลีซิลฟอสเฟตส่งผลต่อพฤติกรรมทางความร้อนและการก่อตัวของผลึกของพอลิแลกไทด์ทั้งแบบ α และ α' แต่ส่งผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมไม่มากนัก

Abstract

Poly(lactide) (PLA)/poly(butylene succinate) (PBS) blend films modified with a compatibilizer and a plasticizer were hot-melted through a twin screw extruder and prepared by hydraulic press. Toluene diisocyanate (TDI) and poly(lactide-*g*-maleic anhydride) (PLA-*g*-MA) were used as compatibilizers (0 – 9 wt% based on PBS content), while triethyl citrate (TEC), tricresyl phosphate (TCP), and poly(ethylene glycol) 400 (PEG 400) acted as plasticizers (0 – 20 phr). The effect of the PBS content, type and content of compatibilizer and plasticizer, including the synergistic combination of compatibilizer and plasticizer on the physical appearance, thermal properties, phase morphology, and mechanical characteristics of the PLA/PBS blend films were investigated. The results indicated that the addition of a PBS and plasticizer greatly increased the elongation at break and the impact strength of PLA films; however, the tensile strength decreased especially with high amounts of loading. Comparatively, the overall properties of the PLA blend films with TEC were higher than those containing TCP and PEG400. Reactive compatibilization at increasing levels of TDI improved the compatibility of the PLA and PBS, affecting the toughness of the films. As evidenced by SEM, the addition of TDI enhanced the interfacial adhesion of the blends leading to the appearance of many elongated fibrils at the fracture surface. Furthermore, PLA/PBS blending with both TDI and PLA-*g*-MA led to an acceleration of the cold crystallization rate and an increment of the degree of crystallinity. TDI could be a more effective compatibilizer than PLA-*g*-MA for PLA/PBS blend films. The synergistic combination of compatibilizer and plasticizer brought a significant improvement in terms of elongation at break and tensile-impact toughness of the PLA/PBS blends, compared to neat PLA. Their failure mode changed from brittle to ductile due to the improved compatibility and molecular segment mobility of the PLA and PBS phases. DSC results revealed that the plasticizers TEC and TCP changed the thermal behavior of T_{cc} and T_m , affecting ΔH_c and ΔH_m crystal formations. However, these plasticizers only slightly improved the thermal stability of the blend films.

5. บทสรุปผู้บริหาร

5.1 บทนำ

หนึ่งในพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่เป็นที่รู้จักและยอมรับว่ามีความเป็นไปได้มากที่สุดที่นำมาใช้ทดแทนพลาสติกทั่วไป คือ พอลิแลคไทด์ (Polylactide, PLA) เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีข้อดีหลายประการ อาทิ สามารถย่อยสลายได้ในระยะเวลาอันสั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีสมบัติเชิงกลหลายประการเทียบได้กับพลาสติกทางการค้าอย่าง พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(ethylene terephthalate), PET) และพอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) ซึ่งมีความใส น้ำหนักเบา ขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆได้ง่าย และประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆได้อย่างหลากหลายทั้งงานด้านการแพทย์ วิศวกรรมเนื้อเยื่อ การเกษตรกรรม อุตสาหกรรมรถยนต์ รวมทั้งบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เช่น ฟิล์ม โฟม เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดของการใช้งานพอลิแลคไทด์คือ ราคาที่ค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกทางการค้าจำพวกพอลิโอเลฟินส์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในงานด้านบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากเทคโนโลยีในการผลิตที่ยุ่งยากซับซ้อน นอกจากนี้ พอลิแลคไทด์ยังมีความเหนียวและทนต่อความร้อนต่ำ แม้แต่เปราะ รวมทั้งสมบัติการยึดตัวที่น้อย ทำให้การนำพอลิแลคไทด์ไปใช้งานในด้านต่าง ๆ ยังก่อนข้างจำกัด โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การใช้งานเป็นฟิล์มและบรรจุภัณฑ์

แนวทางในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและการยึดตัวของวัสดุนั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การดัดแปรโครงสร้างสเตอริโอเคมีของพอลิแลคไทด์ การเติมพลาสติกไซเซอร์และการผสมกับวัสดุอื่นที่มีความเหนียวและยึดตัวได้ดี สำหรับวิธีการการผสมพอลิเมอร์กับวัสดุอื่นที่มีความเหนียวและยึดตัวได้ดี เป็นวิธีการที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีข้อดี คือ เป็นวิธีการที่ง่าย สามารถประยุกต์ใช้ได้ในระดับอุตสาหกรรม สามารถปรับสมบัติการยึดตัวหรือสมบัติอื่น ๆ ให้มากหรือน้อยได้ตามต้องการด้วยการเลือกชนิดและปริมาณของพอลิเมอร์ที่จะนำมาผสม ดังนั้นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ที่มีสมบัติการยึดตัวสูงจึงมีหลากหลายงานวิจัยเลือกนำมาใช้เพื่อผสมกับ PLA เช่น polycaprolactone(PCL) poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง poly(butylene succinate)(PBS) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นหนึ่งในพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่กำลังได้รับความสนใจมากขึ้น ๆ ในปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่น เช่น สามารถย่อยสลายได้ในสิ่งแวดล้อม ขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้ง่าย ทนทานต่อสารเคมี และต้านทานต่อความร้อนได้สูง ด้วยความทั้งหมดที่กล่าวมานั้นเป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้ผู้วิจัยสนใจและให้ความสำคัญในการเลือกทำวิจัยและพัฒนาสมบัติต่าง ๆ ของพลาสติกย่อยสลายได้ชีวภาพของ พอลิแลคไทด์และพอลิบิวทิลีน ซัคซิเนต เพื่อการนำมาใช้งานเพื่อทดแทนพลาสติกทั่วไป รวมทั้งลดปัญหาขยะตกค้างในสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม

ตาม การผสม PLA และ PBS นั้นมีข้อจำกัดอยู่ตรงที่พอลิเมอร์ผสมและวัสดุเชิงประกอบที่ได้ของ PLA และ PBS นั้นมีสมบัติเชิงกลต่ำ อาทิ ความทนแรงดึงและการทนแรงกระทำที่ต่ำ การยึดตัว ณ จุดขาดไม่สูงมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากการแยกเฟสและความเข้ากันได้ยากของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด ดังนั้นจากการทบทวนวรรณกรรมนำไปสู่แนวคิดในการวิจัยในการพัฒนาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิแลกไทด์ด้วยการใช้แนวทางของการผสมกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตซึ่งเป็นพลาสติกชีวภาพที่มีการยึดตัวได้ดี ทนต่อสารเคมีและต้านทานต่อความร้อนได้สูง ร่วมกับการเติมพลาสติกไซเซอร์และสารเสริมสภาพความเข้ากันเพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยเป็นแนวทางที่น่าสนใจและยังไม่มีการใช้วิธีการดังกล่าวร่วมกันเพื่อศึกษาและปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

5.2 วัตถุประสงค์

5.2.1. เพื่อศึกษาวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

5.2.2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์และสารเสริมสภาพความเข้ากัน รวมทั้งผลของอัตราส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเปรียบเทียบกับพอลิแลกไทด์บริสุทธิ์

5.2.3. เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความเข้ากันได้ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผ่านกระบวนการผสมแบบเกิดปฏิกิริยา

5.2.4. เพื่อนำความรู้ที่ได้มาสนับสนุนการใช้งานฟิล์มจากพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพทดแทนฟิล์มพลาสติกทั่วไป

5.3 สรุป

สรุปผลการทดลอง พบว่าในขั้นตอนการศึกษาการเติมชนิดและปริมาณที่เหมาะสมของพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อฟิล์ม PLA นั้น พลาสติกไซเซอร์ชนิด TEC มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ เช่น การยึดตัว ณ จุดขาด ผลพฤติกรรมทางความร้อนจากเทคนิค DSC ที่มีการลดลงของ T_g ได้อย่างมีนัยสำคัญ รวมทั้งลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีการปรับปรุงอย่างชัดเจนเหนือกว่าการใช้พลาสติกไซเซอร์ TCP และ PEG400 ที่ปริมาณเท่ากัน สำหรับการศึกษาปริมาณ PBS ที่เหมาะสมพบว่า การเติม PBS ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักเป็นสัดส่วนที่เหมาะสม ซึ่งช่วยเพิ่มสมบัติการยึดตัวและทนแรงกระทำ รวมทั้งเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมให้ดีขึ้น แต่การเติมในปริมาณที่มากเกินไปส่งผลให้สมบัติด้านการทนแรงดึง การยึดตัว ณ จุดขาด ลดลงอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากการขาดความเข้ากันได้เมื่อเติมในปริมาณที่สูงเกินไป

ผลของการเติม PBS ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักร่วมกับการใช้พลาสติกไซเซออร์ที่ชนิดและปริมาณแตกต่างกันพบว่า พลาสติกไซเซออร์ชนิด TEC ยังคงมีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติการยึดตัว จุดขาดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกไทด์และ PBS ได้เหนือกว่าการใช้พลาสติกไซเซออร์ TCP และ PEG400 ที่ปริมาณเท่ากัน แต่ต้องมีการเติมในปริมาณที่มากพอ (มากกว่า 15 ส่วนในร้อยส่วน) นอกจากนี้พบว่าการเติม พลาสติกไซเซออร์ทั้ง 3 ชนิดสามารถช่วยเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกและการเกิดผลึกเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเกิดได้ง่ายขึ้น

การเติมสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ทั้ง TDI และ PLA-g-MA ช่วยปรับปรุงสมบัติความทนแรงดึงและความทนต่อแรงกระแทกได้เทียบกับฟิล์ม PLA เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอันตรกิริยาระหว่างเฟสของ PLA และ PBS สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลและลักษณะทางสัณฐานวิทยา แต่ควรเติมในปริมาณที่เหมาะสม นอกจากนี้การเติม TDI ยังช่วยเร่งกระบวนการเกิดผลึกและเพิ่มปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมอย่างชัดเจน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า TDI มีประสิทธิภาพในการเป็นสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ที่ดีกว่า PLA-g-MA สำหรับการปรับปรุงความเข้ากันได้และความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์จากกระบวนการผสมแบบเกิดปฏิกิริยาร่วมกับการพลาสติกไซเซชัน พบว่าทั้งการเติม TEC และ TCP ร่วมกับการใช้ TDI ประสบความสำเร็จในการปรับปรุงการยึดตัวและความเหนียวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ยังช่วงลดอุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (T_{cc}) และทำให้พอลิเมอร์ผสมเกิดผลึกได้เร็วขึ้นเปรียบเทียบการฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของ PLA และ PBS ที่ไม่เติมสารเติมแต่ง แต่อย่างไรก็ตาม การเติม TEC และ TCP ร่วมกับการใช้ TDI ไม่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของเสถียรภาพทางความร้อนและปริมาณแก้วที่เหลือของพอลิเมอร์ผสม ดังนั้น ปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของ PLA และ PBS (ร้อยละ 70 ต่อ 30 โดยน้ำหนัก) คือ เติม TEC และ TCP ที่ 15 ส่วนในร้อยส่วนร่วมกับ TDI ที่ร้อยละ 9 โดยน้ำหนักของ PBS

จากโครงการวิจัยดังกล่าวคณะผู้วิจัยสามารถตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิชาการในระดับนานาชาติในฐานข้อมูล Web of Science (ISI) จำนวน 1 ฉบับ ได้แก่

- Thermal Behaviors and Characteristics of Polylactide/ Poly(butylene succinate) Blend Films via Reactive Compatibilization and Plasticization. *Polymers for Advanced Technologies*. **2018**, Accepted, Online ISSN: 1099-1581, ฐานข้อมูล ISI Web of Science (Q2 in Polymer Science), IF: 1.907, DOI:10.1002/pat4321 (เอกสารแนบหมายเลข 1)

6. ภาคผนวก

6.1 สำเนาบทความที่ได้รับการยอมรับการตีพิมพ์แล้ว

ตามเอกสารแนบหมายเลข 1

6.2 ผลการทดลองส่วนที่ยังไม่ได้ตีพิมพ์

ผลการทดลองส่วนที่ยังไม่ได้ตีพิมพ์ ได้แก่ ผลการทดลองในส่วนของหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

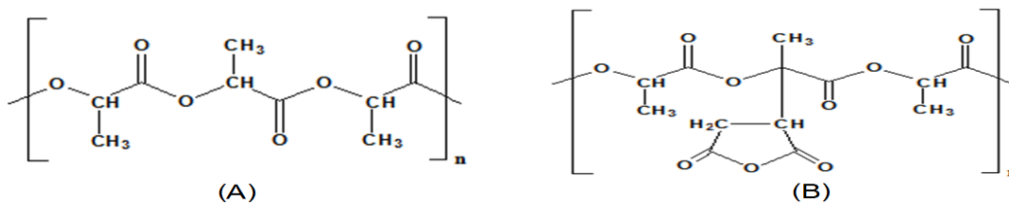
- การศึกษาผลของชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ (แสดงแล้วในรายงานปีที่ 1)
- การเตรียมพอลิเมอร์ผสมของพอลิแล็กไทด์/พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต/พลาสติกไซเซอร์ (แสดงแล้วในรายงานปีที่ 1)
- การสังเคราะห์สารเสริมสภาพความเข้ากันพอลิแล็กไทด์กราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) (รายงานในรอบนี้)

เนื่องจากผลดังกล่าวเป็นการทดลองเบื้องต้นในการหาชนิดและปริมาณสารที่เหมาะสมในการนำไปใช้เปรียบเทียบและปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของ PLA และ PBS ในหัวข้อถัดไป จึงไม่สามารถนำไปใช้เพื่อการตีพิมพ์ระดับนานาชาติได้

หมายเหตุ สำหรับหัวข้อที่นำผลการทดลองที่ได้ไปตีพิมพ์แล้วได้แก่หัวข้อต่าง ๆ ดังนี้ การศึกษาผลของปริมาณพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต การศึกษาผลของชนิดและปริมาณสารเสริมสภาพความเข้ากัน และการเตรียมพอลิเมอร์ผสมของพอลิแล็กไทด์/พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต/สารเสริมสภาพความเข้ากัน ร่วมกับการเติมพลาสติกไซเซอร์ (รายละเอียดแสดงในเอกสารแนบหมายเลข 1)

การศึกษาผลของการเตรียม PLA-graft-MA (PLA-g-MA)

การทดลองในส่วนนี้เป็นการเตรียมสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ PLA-g-MA ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาการกราฟต์พอลิแล็กไทด์ด้วยสารมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0 – 5 ร่วมกับการใช้สาร Luperox (L101) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 – 0.5 ตามลำดับ เพื่อเลือกสูตรที่ดีที่สุดในการนำไปใช้สารเสริมสภาพความเข้ากันได้สำหรับการทดลอง โดยจะนำไปใช้เปรียบเทียบกับสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ทางการค้า คือ toluene diphenyldiisocyanate (TDI) โครงสร้างทางเคมีของ PLA และ PLA-g-MA แสดงในรูปที่ 1 ในการทดลองนี้ผู้วิจัยสังเคราะห์ PLA-g-MA ผ่านปฏิกิริยา reactive maleation โดยทำในเครื่องผสมแบบปิด ผลของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0 – 5 ร่วมกับการใช้สาร Luperox (L101) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 – 0.5 ถูกติดตามโดยเทคนิค GPC ¹H-NMR และ FTIR ตามลำดับ

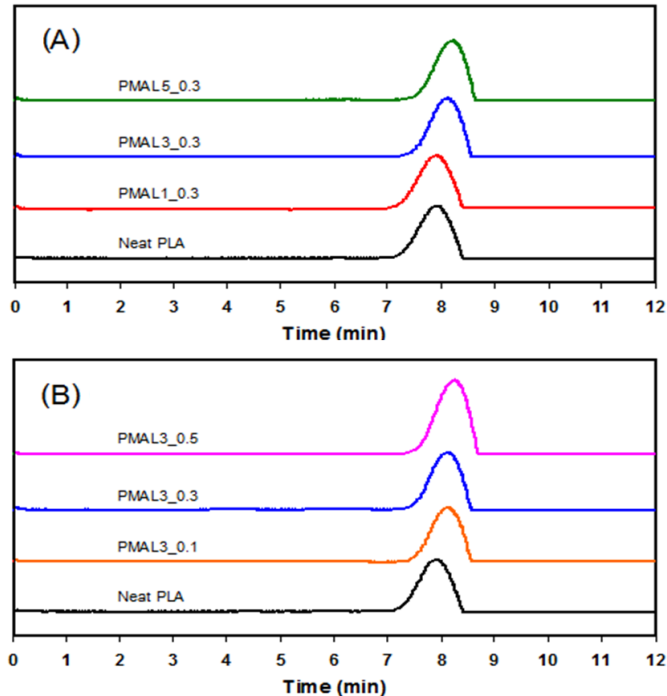


รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของ (A) neat PLA และ (B) PLA-g-MA

Characterization of neat PLA and PLA-g-MA

Molecular Weight Determination

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-g-MA ถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค gel permeation chromatography (GPC) ซึ่งใช้ tetrahydrofuran (THF) เป็นตัวทำละลายและเป็นเฟสต่อเนื่องในการทดลอง GPC chromatogram ของ neat PLA และ PLA-g-MA ที่มีการแปรปริมาณ MA และ Luperox ที่อัตราส่วนต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 2 และตารางที่ 1 ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วค่าของ retention time (t) ในเทคนิคนี้จะขึ้นอยู่กับความแตกต่างของขนาดโมเลกุลของสารตัวอย่าง โมเลกุลที่เล็กกว่าจะสามารถผ่านคอลัมน์ที่อัดไว้ออกมาได้ช้ากว่าโมเลกุลที่ใหญ่กว่า เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ของโมเลกุลขนาดเล็กกว่าสามารถเคลื่อนที่เข้าไปภายในช่องว่างของอนุภาคภายในคอลัมน์ได้และถูกดักไว้ภายในจึงเคลื่อนที่ออกมาภายหลัง ในทางตรงกันข้ามสายโซ่ของโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าไม่สามารถเคลื่อนเข้าไปภายในช่องว่างดังกล่าวได้จึงไหลออกมาอย่างรวดเร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าส่งผลให้ค่า retention time (t) ของสารที่เล็กกว่ามีค่าที่มากกว่าสารขนาดใหญ่



รูปที่ 2 GPC chromatograms ของ neat PLA และ PLA-g-MA ที่ปริมาณที่แตกต่างกันของความเข้มข้นของ (A) MA และ (B) Luperox initiator

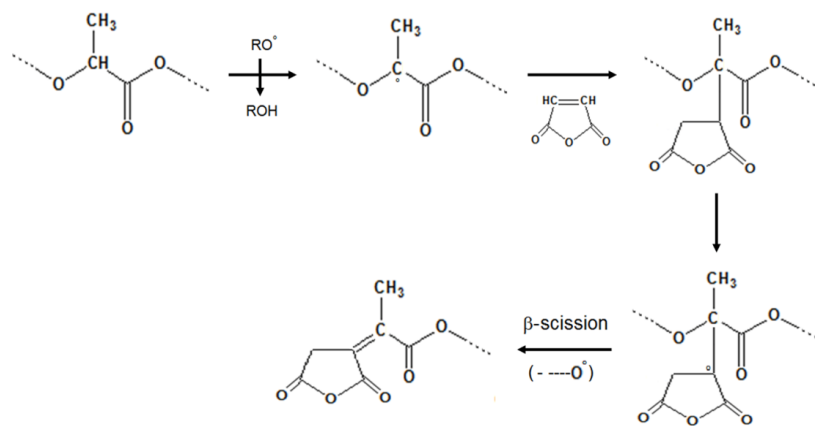
ผลการทดลองพบว่า number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and PDI ของ neat PLA มีค่าประมาณ 114,000 Da, 157,600 Da, และ 1.38 ตามลำดับ (ตารางที่ 1) จากรูปที่ 2A พีคที่ได้เป็นพีคเดี่ยวของแต่ละตัวอย่างซึ่งปรากฏที่เวลาแตกต่างกันไปตามขนาดของโมเลกุลที่ต่างกัน ในส่วนของ GPC chromatograms ของ PLA-g-MA ที่มีการเติม 0.3% L101 แสดงให้เห็นว่า retention time (t) ของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 7.9 เป็น 8.3 นาที เมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 5 เปรียบเทียบกับ neat PLA นอกจากนี้ ค่า M_n และ M_w ลดลงอย่างชัดเจนประมาณร้อยละ 28 และ 31 ตามลำดับ เมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้นถึง ร้อยละ 5 เปรียบเทียบกับ neat PLA ผลการทดลองนี้บ่งบอกเป็นนัยได้ว่าสายโซ่โมเลกุลของ PLA อาจถูกทำให้สั้นลงโดยปฏิกิริยา PLA chain scission เมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้นระหว่างกระบวนการกราฟท์ พฤติกรรมเหล่านี้มีความคล้ายคลึงกับผลการทดลองในรูปที่ 2B. พีคของ PLA-g-MA ที่มีการเติม 3% MA มีค่า retention time ที่มากขึ้นเมื่อปริมาณ Luperox มากขึ้นจากร้อยละ 0.1 ถึง 0.5 เปรียบเทียบกับ neat PLA นอกจากนี้ ค่า M_n และ M_w ลดลงอย่างชัดเจนประมาณร้อยละ 35 และ 34 ตามลำดับ เมื่อปริมาณ Luperox มากขึ้นถึงร้อยละ 0.5 เปรียบเทียบกับ neat PLA

ตารางที่ 1 ข้อมูลจาก GPC chromatograms ของ neat PLA และ PLA-g-MA ที่ปริมาณที่แตกต่างกันของความเข้มข้นของ MA และ Luperox initiator

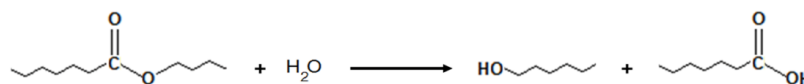
Sample ID	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	PDI	Retention Time (min)
Neat PLA	11.40	15.76	1.38	7.9
PMAL1_0.3	11.58	16.89	1.46	8.0
PMAL3_0.3	8.85	11.58	1.31	8.2
PMAL5_0.3	8.17	10.95	1.34	8.3
PMAL3_0.1	8.95	12.19	1.36	8.2
PMAL3_0.3	8.85	11.58	1.31	8.2
PMAL3_0.5	7.47	10.36	1.39	8.4

ผลการทดลองเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ขึ้นอยู่กับการเติม MA และ Luperox ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากกลไกการตัดสายโซ่ของ PLA (β -scission, back-biting, and thermohydrolysis) ซึ่งส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA สั้นลงและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลงระหว่างกระบวนการ PLA maleation กลไกที่เป็นไปได้ของกระบวนการตัดสายโซ่ของ PLA (PLA chain scission) ซึ่งถูกเสนอโดยงานวิจัยของ Carlson และคณะแสดงในรูปที่ 3 น้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่ PLA อาจถูกทำให้ลดลงได้ด้วย 3 กลไกดังต่อไปนี้ (A) β -scission, (B) thermohydrolysis, and (C) back-biting เริ่มจากการเกิดเป็น free radical ในสายโซ่หลักและไปเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของ MA เพื่อได้เป็น PLA-g-MA สุดท้ายเกิดผ่านกระบวนการ β -scission ทำให้เกิดการรวมกันหรือกำจัดออกของ radicals (รูปที่ 3A). อย่างไรก็ตาม อาจเกิดจากกระบวนการ thermohydrolysis หรือ back-biting ก็เป็นไปได้ (รูปที่ 3B และ 3C)

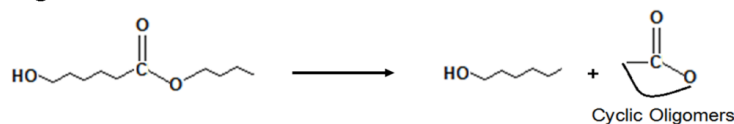
(A) β -scission



(B) Thermohydrolysis



(C) Back-biting



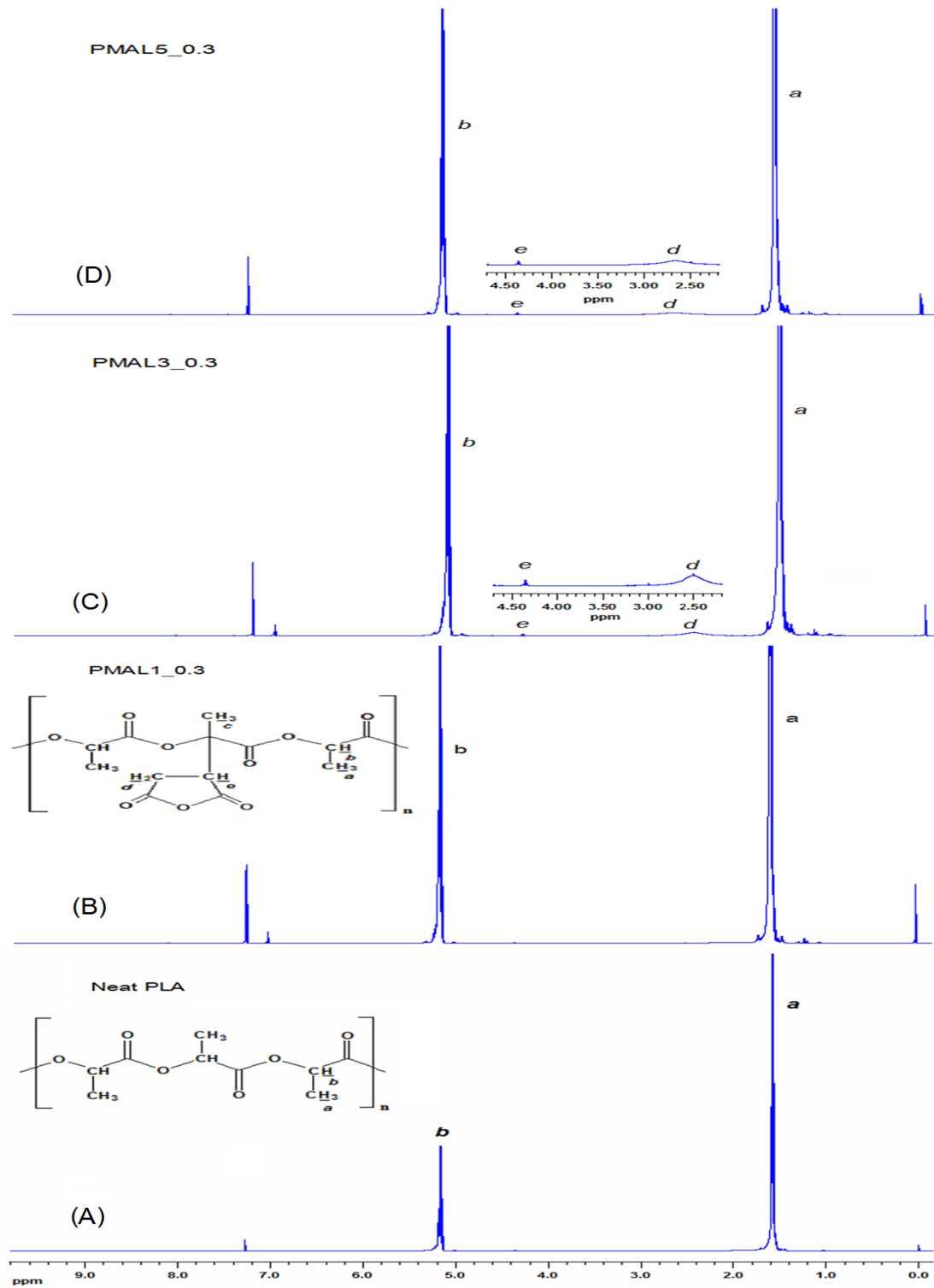
รูปที่ 3 Proposed chain scission mechanisms of PLA are composed of (A) β -scission, (B) thermohydrolysis, and (C) back-biting

Spectroscopy

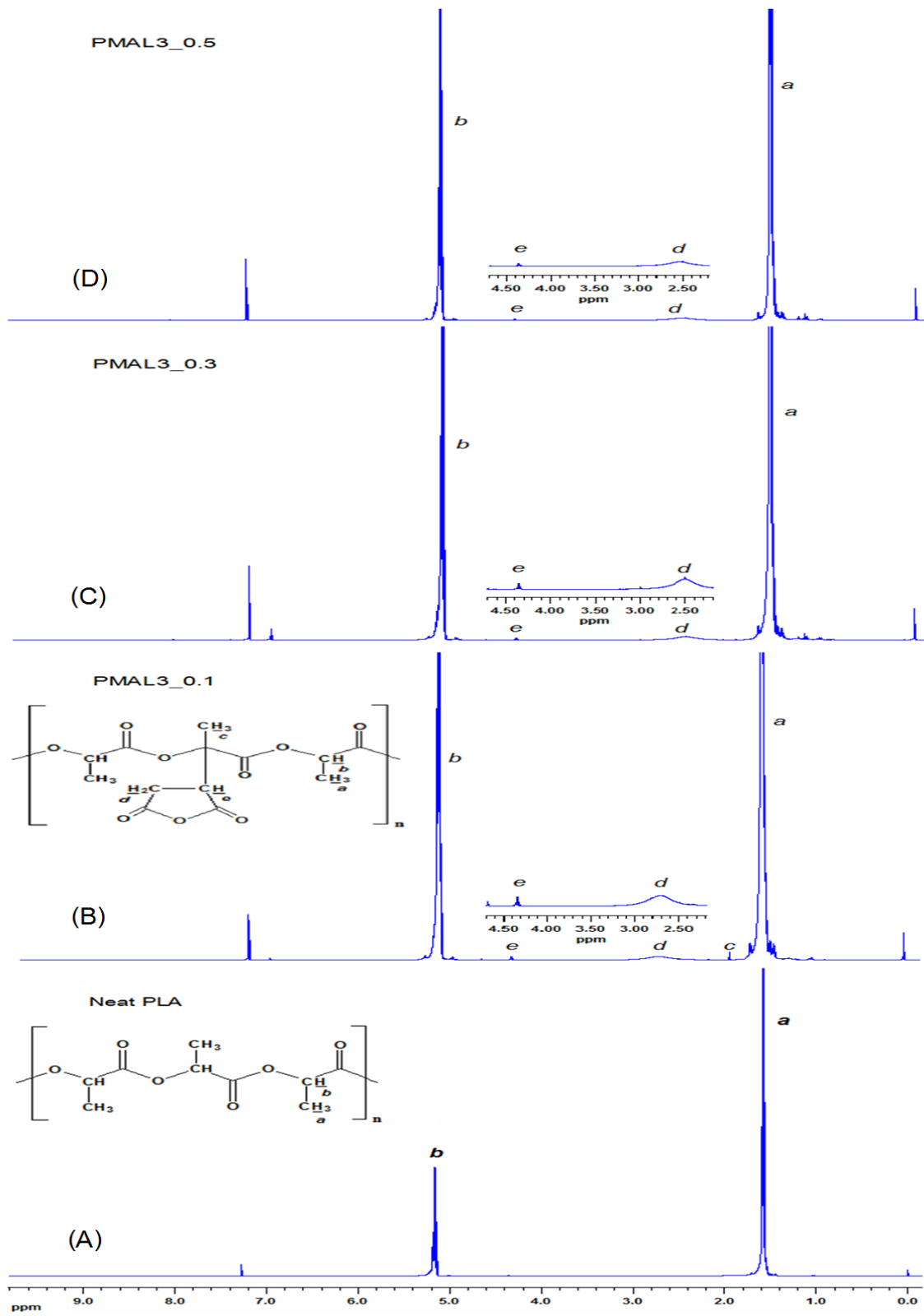
เพื่อเป็นการพิสูจน์ว่าการเติม MA และ Luperox ลงในสายโซ่หลักของ PLA ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาแบบ maleation ที่ทำในเครื่องบดผสมแบบปิดก่อกำเนิดเป็นสาร PLA-g-MA โครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่างภายหลังการทดลองจำเป็นต้องได้รับการวิเคราะห์และยืนยันผลการทดลองด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FTIR Spectroscopy

$^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy

รูปที่ 4 และ 5 แสดงสเปกตรัมของสารตัวอย่างของ neat PLA และ PLA-g-MA ที่มีการแปรปริมาณของ MA และ Luperox (1 - 5 % และ 0.1 - 0.5 %) ในการทดลองนี้ Tetramethylsilane (TMS) ซึ่งปรากฏที่ chemical shift (δ) ที่ 0.00 ppm ถูกใช้เป็นสารเคมีอ้างอิง นอกจากนี้ deuterium-chloroform (CDCl_3) ซึ่งถูกใช้เป็นตัวทำละลายของ neat PLA และ PLA-g-MA ปรากฏ chemical shift (δ) ที่ 7.27 ppm ผลการทดลองพบว่า สเปกตรัมของ neat PLA แสดงให้เห็น 2 สัญญาณหลักที่ chemical shift (δ) ที่ 1.58 และ 5.17 ppm (รูปที่ 4A และ ตารางที่ 2) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ methyl proton ($-\text{CH}_3$, (a)) และ methine proton ($-\text{CH}-$, (c)) ซึ่งต่อกับ oxygen และ carbonyl group ตามลำดับ เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ neat PLA ในกรณีของสเปกตรัมของ PLA-g-MA จะพบสัญญาณเพิ่มเติมอีก 3 ชุดที่ chemical shift (δ) ที่ 1.9 2.8 และ 4.3 ppm ซึ่งให้สัญลักษณ์เป็น 'c' 'd' และ 'e' ตามลำดับ ผลที่ปรากฏนี้คล้ายคลึงกับที่รายงานในงานวิจัยของ Pan และคณะ ซึ่งศึกษาเกี่ยวกับหมู่ carboxyl และ amino groups ของ PLA ผ่านปฏิกิริยาการกราฟท์ พิกที่ตำแหน่ง c สอดคล้องกับหมู่ methyl proton ที่ต่ออยู่กับ quaternary carbon atom ($\delta = 1.9$) ขณะที่พิกที่ตำแหน่ง d และ e นั้นเป็นของ methylene และ methine protons ของโมเลกุลของ anhydride ซึ่งเกิดพันธะโควาเลนต์ต่อกับสายโซ่หลักของ PLA ระหว่างกระบวนการ maleation จากรูปที่ 4B พบว่าสเปกตรัมของ PLA-g-MA ที่มีการเติม 1% MA และ 0.3% Luperox ไม่ปรากฏสัญญาณของพิกที่ตำแหน่ง c d และ e ในทางตรงกันข้ามเมื่อเติม MA มากกว่า 1% จะพบสัญญาณเฉพาะของ PLA-g-MA ที่ตำแหน่ง e และ d ($\delta = 4.3$ to 4.4 , and $\delta = 2.5$ to 2.7 ppm) อย่างไรก็ตามพิกที่ตำแหน่ง c ไม่ปรากฏในสเปกตรัมของ PLA-g-MA ที่มีการเติม 1-3% MA และ 0.3% Luperox ในทุกกรณี ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าระดับของ MA ส่งผลอย่างชัดเจนต่อกระบวนการเกิดปฏิกิริยาแบบ maleation โดยการใช้เครื่องบดผสมแบบปิด สารตัวอย่างที่ 3 และ 5% MA ที่มีการเติม 0.3% Luperox อาจเป็นตัวอย่างที่เป็นไปได้ที่ประสบผลสำเร็จในการสังเคราะห์สารเสริมสภาพความเข้ากันได้เป็น PLA-g-MA ในทางตรงกันข้ามการเติม MA ที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 1% ไม่ส่งผลให้เกิดเป็น PLA-g-MA



รูปที่ 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra ของ neat PLA และ PLA-g-MA ด้วยการเติมปริมาณของ MA ที่แตกต่างกัน (1 ถึง 5%) และ 0.3% Luperox



รูปที่ 5 ¹H-NMR spectra ของ neat PLA และ PLA-g-MA ด้วยการเติม 3% MA และปริมาณที่ต่างกันของ Luperox (0.1 - 0.5%)

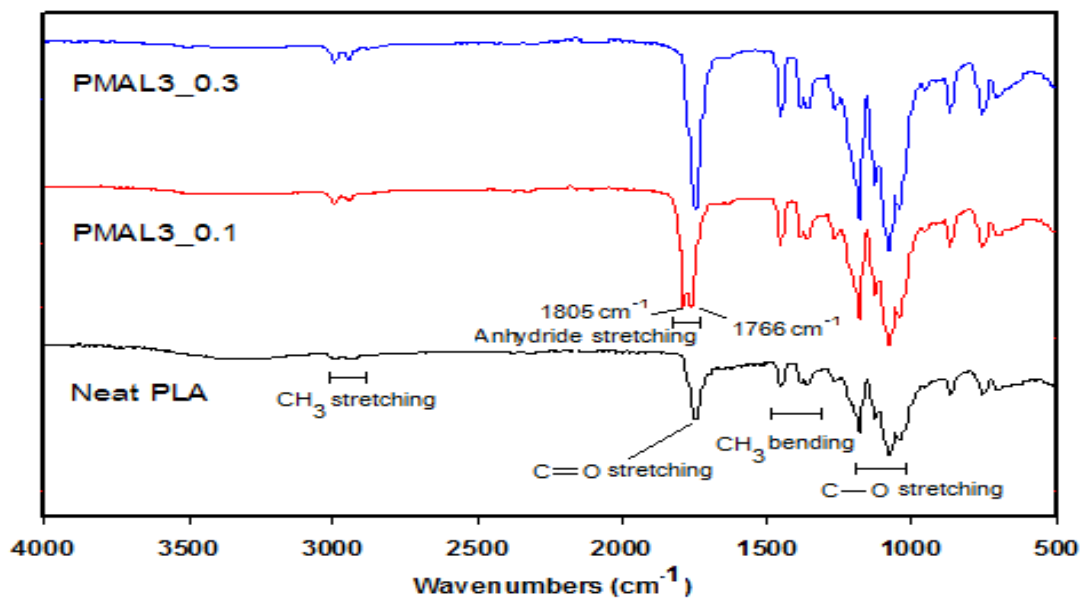
รูปที่ 5 แสดงสเปกตรัมของ neat PLA และ PLA-g-MA ที่มีการเติม 3% MA และ 0.1-0.5% Luperox ผลการทดลองพบว่าพีค d และ e ($\delta = 2.5$ to 2.7 , and $\delta = 4.3$ to 4.4 ppm) ปรากฏในสเปกตรัมของ PLA-g-MA ในทุกตัวอย่าง ที่น่าสนใจมากพบว่าพีคที่ตำแหน่ง c ปรากฏอย่างชัดเจนที่ $\delta = 1.9$ ppm ของสารตัวอย่าง PLA-g-MA ที่มีการเติม 3% MA และ 0.1% Luperox เท่านั้น (รูปที่ 5B) ผลการทดลองนี้อาจบอกเป็นนัยได้ว่าระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมของ MA และ Luperox ที่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการสังเคราะห์ PLA-g-MA ที่ได้จากงานวิจัยนี้อาจจะเป็นสารตัวอย่าง PMAL5_0.3, PMAL3_0.1, PMAL3_0.3, และ PMAL3_0.5 ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตาม ข้อมูลที่ได้เหล่านี้จะถูกนำไปใช้พิจารณาร่วมกับผลการทดลองในส่วนของ FTIR ต่อไป

ตารางที่ 2 Chemical shifts and positions of neat PLA and PLA-g-MA on the $^1\text{H-NMR}$ spectra

Sample	Position	Chemical shift (ppm)
Tetramethylsilane (TMS)		0.00
<i>d</i> -chloroform (CDCl_3)		7.27
Neat PLA	a	1.58
	b	5.17
PLA-g-MA (PMAL3_0.1)	a	1.57
	b	5.16
	c	1.94
	d	2.71
	e	4.35

FTIR Spectroscopy

สเปกตรัมของ neat PLA และ PLA-g-MA แสดงในรูปที่ 6 ผลจากการทดลองก่อนหน้าพบว่า PMAL5_0.3, PMAL3_0.1, PMAL3_0.3, และ PMAL5_0.3 มีความเป็นไปได้ที่จะเป็นตัวอย่างที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์เป็น PLA-g-MA อย่างไรก็ตาม พบว่า PMAL5_0.3, PMAL3_0.3, และ PMAL3_0.5 ให้สัญญาณสเปกตรัม FTIR ที่คล้ายคลึงกัน แต่แตกต่างจากสัญญาณสเปกตรัมของ PMAL3_0.1 ดังนั้นในรูปที่ 6 จะใช้พีคของสาร PMAL3_0.3 เป็นตัวแทนของกลุ่ม PMAL5_0.3, PMAL3_0.3, และ PMAL3_0.5 เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ neat PLA และ PMAL3_0.1 ผลการทดลองพบว่า neat PLA ปรากฏสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ช่วงของเลขคลื่น คือ 3000 - 2800, 1760 - 1700, 1500 - 1360, และ 1300 - 1000 cm^{-1} , ซึ่งเป็นลักษณะของ $-\text{CH}_3$ stretching, $\text{C}=\text{O}$ stretching, CH_3 bending, และ $\text{C}-\text{O}$ stretching ตามลำดับ (ตารางที่ 3)



รูปที่ 6 FT-IR spectra ของ neat PLA และ PLA-g-MA ในช่วงเลขคลื่นที่ 4000 ถึง 500 cm^{-1}

ในกรณีของ FTIR สเปกตรัมของ PMAL3_0.3 ผลการทดลองไม่เป็นไปตามที่คาดไว้ โดยพบว่าสเปกตรัมที่เกิดขึ้นแทบจะไม่มี ความแตกต่างจากสเปกตรัมที่ได้จาก neat PLA นอกจากนี้ใน ส่วนของพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ $\text{C}=\text{O}$ stretching ใน acid anhydride ซึ่งจะปรากฏเป็น พีคคู่ที่เลขคลื่นช่วง 1830 - 1800 และ 1775 - 1740 cm^{-1} ก็ไม่สามารถถูกตรวจพบได้ใน FTIR สเปกตรัมของ PMAL3_0.3 (รวมทั้งของ PMAL5_0.3 และ PMAL3_0.5) ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่า

ตัวอย่างดังกล่าวอาจให้ผลการกราฟที่ในปริมาณที่ต่ำเกินกว่าที่จะตรวจสอบได้ด้วย FTIR แต่อย่างไรก็ตาม พีคลักษณะเฉพาะเหล่านี้ของหมู่ C=O stretching ใน acid anhydride ซึ่งจะปรากฏเป็นพีคคู่ที่เลขคลื่นช่วง 1830 - 1800 และ 1775 - 1740 cm^{-1} สามารถถูกตรวจพบและสังเกตเห็นได้ใน FTIR สเปกตรัมของ PMAL3_0.1 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของหมู่ anhydride stretching โดยพบพีคแตกเป็น 2 หัวที่ตำแหน่งประมาณ 1805 and 1766 cm^{-1} (ตารางที่ 3) ตามลำดับ

ตารางที่ 3 ข้อมูลจาก FT-IR absorptions ของ neat PLA และ PLA-g-MA

Molecular Motion	Wavenumber (cm^{-1})
<i>Neat PLA</i>	
CH ₃ stretching	3016 - 2958
C=O stretching	1751
CH ₃ bending	1454 - 1377
C-O stretching	1184 - 1049
<i>PLA-g-MA (PMAL3_0.1)</i>	
CH ₃ stretching	3005 - 2954
C=O stretching (bands of anhydrides)	1805 and 1766
CH ₃ bending	1454 - 1369
C-O stretching	1180 - 1045

6.3 ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยต่อไป

เม็ดพลาสติก PLA และ PBS ในแต่ละช่วงการผลิตมีสมบัติที่แตกต่างกันมาก แม้ซื้อจากผู้ผลิตเดียวกัน โดยเฉพาะสมบัติเชิงกล ทำให้ผู้วิจัยจำเป็นต้องทดสอบซ้ำและสั่งซื้อเม็ดพลาสติกในช่วงการผลิตเดียวกันมาทดสอบใหม่ทั้งหมดเพื่อให้มีการเปรียบเทียบกันได้ จึงเสนอแนะผู้ที่ต้องการทำวิจัยท่านอื่น ๆ ให้สั่งซื้อเม็ดพลาสติกในช่วงการผลิตเดียวกันให้เพียงพอสำหรับการทำวิจัย 2 ปี นอกจากนี้ สำหรับเม็ดพลาสติก PBS นั้นแม้จะไม่เปิดออกจากถุง ถ้าไม่ใช้งานเกินกว่า 1 ปี น้ำหนักโมเลกุล สมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการไหลมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ อาจเนื่องจากการเสถียรภาพได้ง่ายของเม็ดพลาสติกประเภทนี้

สำหรับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่าง ๆ เมื่อเวลาผ่านไปพื้นผิวของฟิล์มมีความมันเกิดขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเติมที่มากกว่า 15 ส่วนในร้อยส่วน เนื่องจากเกิดการอิ่ม (blooming effect) ซึ่งทำให้ไม่น่าใช้งานและสมบัติเชิงกลด้อยลงเมื่อเวลาผ่านไป จึงควรมีการ

ปรับปรุงและลดผลจากการเยิ้มที่เกิดขึ้นสำหรับงานวิจัยต่อไป นอกจากนี้ เพื่อเพิ่มทางเลือกในการใช้งานที่หลากหลายขึ้นควรปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมให้ดีขึ้น

6.4 บทความวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

-

RESEARCH ARTICLE

Thermal behaviors and characteristics of polylactide/poly(butylene succinate) blend films via reactive compatibilization and plasticization

Worasak Phetwarotai^{1,2}  | Hnugnuthai Maneechot¹ | Ekwipoo Kalkornsurapranee¹ | Neeranuch Phusunti³

¹Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai 90112, Thailand

²Bioplastic Research Unit, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai 90112, Thailand

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai 90112, Thailand

Correspondence

Worasak Phetwarotai, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkhla 90112, Thailand.

Email: w.phetwarotai@hotmail.com

Funding information

Prince of Songkla University, Grant/Award Number: SCI581204S

Polylactide (PLA)/poly(butylene succinate) (PBS) blend films modified with a compatibilizer and a plasticizer were hot-melted through a twin screw extruder and prepared by hydraulic press. Toluene diisocyanate (TDI) and polylactide-*grafted*-maleic anhydride (PLA-g-MA) were used as compatibilizers, while triethyl citrate and tricresyl phosphate acted as plasticizers. The effects of the type and content of compatibilizer and plasticizer on the mechanical characteristics, thermal properties, crystallization behavior, and phase morphology of the PLA/PBS blend films were investigated. Reactive compatibilization at increasing levels of TDI improved the compatibility of the PLA and PBS, affecting the toughness of the films. As evidenced by scanning electron microscope, the addition of TDI enhanced the interfacial adhesion of the blends, leading to the appearance of many elongated fibrils at the fracture surface. Furthermore, PLA/PBS blending with both TDI and PLA-g-MA led to an acceleration of the cold crystallization rate and an increment of the degree of crystallinity (χ_c). Toluene diisocyanate could be a more effective compatibilizer than PLA-g-MA for PLA/PBS blend films. The synergistic combination of compatibilizer and plasticizer brought a significant improvement in elongation at break and tensile-impact toughness of the PLA/PBS blends, compared with neat PLA. Their failure mode changed from brittle to ductile due to the improved compatibility and molecular segment mobility of the PLA and PBS phases. Differential scanning calorimeter results revealed that the plasticizers triethyl citrate and tricresyl phosphate changed the thermal behavior of T_{cc} and T_m , affecting α' and α crystal formations. However, these plasticizers only slightly improved the thermal stability of the films.

KEYWORDS

compatibilization, crystallization, poly(butylene succinate), polylactide, thermal behavior

1 | INTRODUCTION

Environmental concern about plastic pollution has become a serious issue in the last few decades due to the continuous consumption of plastic. To reduce and relieve this problem, research in the development of biodegradable plastics has increased. One of the most effective biodegradable polymers produced on an economic scale is

polylactide (PLA), which offers the advantages of easy processability, transparency, good mechanical properties, biocompatibility, and renewability.^{1,2} Thanks to these advantages, extensive commercial applications have been developed for PLA in the automotive, electronic, biomedical, and agricultural sectors.^{3,4} However, many applications of PLA, especially in film and packaging, are restricted due to its brittleness, relative low crystallinity, and slow crystallization rate.^{5,6} To

overcome these limitations and extend the possibility of more widespread usage, the flexibility and toughness of PLA can be improved by modifying its brittleness. The problem of enhancing the ductile properties of PLA in impact toughness and elongation at break while maintaining its biodegradability is approached in 3 main ways: physical blending with other flexible polymers, plasticization, and copolymerization with other monomers.⁷⁻⁹ Polylactide copolymerization is effective, but the technique is complicated, the cost relatively high, and industrial scale-up difficult.¹⁰ Therefore, the other 2 ways of overcoming the high intrinsic fragility of PLA recommend themselves.

Poly(butylene succinate) (PBS), a linear aliphatic polyester produced from 1,4-butanediol and succinic acid via 2 steps of polycondensation, is a semicrystalline polymer.¹¹ Poly(butylene succinate) has high impact toughness, good flexibility and chemical resistance, and biodegradability in a few weeks.¹² These characteristics enable the use of PBS in biomedical products, packaging, films, and mulch. Although PBS is considered a good candidate for melt blending with PLA to add toughness while retaining the biodegradability of the blends, poor compatibility between PLA and PBS significantly affects the mechanical and thermal properties of the final products, limiting widespread applications. Previous research into binary blends of PLA and PBS reported that the tensile strength, modulus, and elongation of the blends decreased with the increment of PBS content due to a lack of interfacial interaction.¹³ Similar results have been reported by Zhou et al.¹⁴ Binary systems of PLA/PBS exhibit phase separation, affecting the properties of the systems. So, a suitable compatibilizer is needed to improve their compatibility. Reactive compatibilization is a simple and effective process that improves the interfacial interaction between the 2 phases of coupled blends. This technique can provide a better dispersion and more uniform phase morphology via chemical reaction during melt blending. Most reactive compatibilizers, such as maleic anhydride (MA),^{15,16} isocyanate,^{10,17} glycidyl methacrylate,¹⁸ and peroxide¹⁹ groups, have a linear structure with highly reactive functional groups that form strong chemical linkages between the polymers in blends.

Another method of modifying the brittleness of PLA is plasticization, which is widely used on industrial scales²⁰ due to economic reasons. The addition of an effective plasticizer into the PLA polymeric chains reduces the glass transition temperature (T_g) and increases the elongation at break due to enhanced chain mobility. Some of the many plasticizers that have been investigated for use with PLA are epoxidized vegetable oils,²¹ malonate oligomers,² poly(ethylene glycol),²² and citrate esters.²³ However, the effectiveness of the plasticization process is limited by migration of the plasticizer and the dependence of the miscibility between the plasticizer and the matrix on the type and content of the plasticizer. The choice of plasticizer is therefore an important factor in the final properties of the fabricated PLA blend.

In the research literature, great progress has been made in improving the toughness of PLA with various methods. However, the required properties of the final PLA product have been hard to obtain by using only a single modification process. The idea behind this work is the achievement of a synergistic combination of reactive compatibilization and plasticization from the physical blending of PLA and PBS that will balance the flexibility and toughness of the blend films. As a result, the main goals of this research are to

investigate the improvement of interfacial interaction in the developed PLA/PBS blends and determine the enhancement of their ductility due to reactive compatibilization and plasticization for extensive applications of PLA in film and packaging. We evaluated changes to the mechanical characteristics, phase morphology, crystallization behavior, and thermal transitions of PLA and its blend films due to PBS, the types and contents of the plasticizer, and the combinations of compatibilizer and plasticizer.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 | Materials

Poly(lactide (4043D) with weight average molecular weight (M_w) of 130 kDa, polydispersity index (PDI) of 1.46, and density of 1.24 g/cm³ was supplied by Nature Work LLC (Mineapolis, USA). Poly(butylene succinate) (FZ 91PD) with M_w of 89 kDa, PDI of 2.1, and density of 1.26 g/cm³ was produced by Mitsubishi Chemical Corporation (Chiyoda-ku, Tokyo, Japan). Both PLA and PBS were supplied in pellet form and used as received. The PDI and M_n of PLA and PBS were characterized by gel permeation chromatography by using tetrahydrofuran as the eluent. Maleic anhydride and toluene diisocyanate (TDI), used as compatibilizers, were purchased from Siam Chemical Industry Co. Ltd. (Bangkok, Thailand). Triethyl citrate (TEC) and tricresyl phosphate (TCP) received from Sigma-Aldrich LLC (St. Louis, MO) acted as plasticizers.

2.2 | Film preparation

The PLA and PBS pellets were first dried in a vented oven for 12 hours at 60°C and stored in a desiccator before use. The PLA/PBS blend was prepared by using a co-rotating twin screw extruder (PRISM TSE 16 TC, Thermo Electron Corporation, Karlsruhe, Germany), operating at a constant screw speed of 30 rpm with a temperature profile of 110°C to 180°C. The extruded blend was cooled in air and dried in a vent oven overnight at 60°C, and the films were then compression molded by using a hydraulic press (KT-7014, Kao Tieh Machinery Industrial, Taichung, Taiwan) at 180°C and 1500 psi for 20 minutes. To investigate the reactive compatibilization via melt blending, each compatibilizer (TDI and poly(lactide-grafted-maleic anhydride [PLA-g-MA]) was added to the blend films in various amounts from 1 to 9 wt% based on the PBS content of the blend. The PLA-g-MA was synthesized by free radical reaction following our previous work.²⁴ The PLA/PBS blend ratio was fixed at 70 and 30 (PLS) for all experiments. To study the synergistic combination of compatibilization and plasticization, the plasticizers TEC and TCP were used in different concentrations from 5 to 20 phr. The blend samples prepared in this research and their designations are listed in Table 1.

2.3 | Characterization and testing

2.3.1 | Tensile testing

Compression-molded specimens were tested in accordance with ASTM D882-12. The blend film samples were cut into rectangles 150 mm in length, 250 μ m in thickness, and 15 mm in width. Tensile

TABLE 1 Sample formulations of neat PLA and its blend films with-out and with compatibilizer and plasticizer

Sample ID	PLA (wt%)	PBS (wt%)	Compatibilizer (wt% Based on PBS Contents)		Plasticizer Contents (phr)	
			PLA-g-MA	TDI	TEC	TCP
Neat PLA	100	–	–	–	–	–
PLS	70	30	–	–	–	–
PLSA1	70	30	1	–	–	–
PLSA3			3	–	–	–
PLSA5			5	–	–	–
PLSA7			7	–	–	–
PLSA9			9	–	–	–
PLSI1	70	30	–	1	–	–
PLSI3			–	3	–	–
PLSI5			–	5	–	–
PLSI7			–	7	–	–
PLSI9			–	9	–	–
PLSI9C5	70	30	–	9	5	–
PLSI9C10			–		10	–
PLSI9C15			–		15	–
PLSI9C20			–		20	–
PLSI9P5	70	30	–	9	–	5
PLSI9P10			–		–	10
PLSI9P15			–		–	15
PLSI9P20			–		–	20

properties were measured by using a universal test machine (LR 100 k, LLOYD, Fareham, UK) at a crosshead speed of 10 mm/min, a load cell of 1 kN, and a gauge length of 100 mm. All films were kept at room temperature overnight before testing. The average results were obtained from at least 5 independent samples.

2.3.2 | Tensile-impact strength testing

Tensile-impact strength testing was performed on a pendulum impact tester (Zwick 5102 Pendulum, Zwick/Roell. Group, Ulm, Germany) following the specifications of ISO 8256. Standard type IV tensile-impact specimens were tested by using an exchangeable pendulum of 1 J, a pendulum length of 225 mm, an impact velocity of 2.93 m/s, and a deflection angle of 160°. All samples were stored overnight at room temperature before testing. At least 5 film samples were tested to obtain an average value. The film thickness was measured with an analog gauge. The tensile-impact strength, or the tensile-impact energy (E_{im}), was calculated from the following Equation 1:

$$E_{im} = \frac{E_{Ab}}{w \times d} \quad (1)$$

where " E_{Ab} " is the absorbed energy, " w " is the width of the film specimen, and " d " is the thickness of the film specimen.²⁵

2.3.3 | Scanning electron microscope analysis

The fractured surfaces of the film specimens after tensile testing were observed by using a scanning electron microscope (SEM; Quanta 400, FEI Company, Hillsboro, OR). All sample surfaces were sputter-coated with gold prior to experiment. The SEM was performed at an accelerating voltage of 20 kV to observe the fractured surface of the films at 2000× magnification.

2.3.4 | Differential scanning calorimeter measurement

The thermal transition changes and crystallization behaviors of various samples were characterized by using a differential scanning calorimeter (DSC; DSC 200 F3 Maia, NETZSCH, Selb, Germany) equipped with a cooling system. Film samples of about 6 to 8 mg were encapsulated in a DSC aluminum pan (30 μ L). First, the specimen was heated from room temperature to 180°C, at a heating rate of 10°C/min, and held at that temperature for 3 minutes to eliminate the thermal history. The sample was then cooled to –60°C at a cooling rate of 10°C/min. Finally, it was again heated to 180°C at a heating rate of 10°C/min to investigate thermal transition changes and crystallization behaviors of the films. The procedure was carried out under nitrogen atmosphere to prevent thermal degradation. Glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c), cold crystallization (T_{cc}), melting temperature (T_m), and specific fusion enthalpy (H_f) were evaluated from the endothermic and exothermic peaks. The degree of crystallinity (χ_c) of the blend film was calculated from the following Equation 2:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{f,blend}}{(0.7 \Delta H_{f,PLA}^0 + 0.3 \Delta H_{f,PBS}^0)} \times 100 \quad (2)$$

where $\Delta H_{f,blend}$ is the specific fusion enthalpy of the blend films, $\Delta H_{f,PLA}^0$ is specific fusion enthalpy of 100% crystalline PLA (93.6 J/g),²⁶ and $\Delta H_{f,PBS}^0$ is the specific fusion enthalpy of 100 crystalline PBS (110.3 J/g).²⁷

2.3.5 | Thermogravimetric analysis

The decomposition temperature and thermal stability of the specimens were determined by thermogravimetric analysis (TGA; TG/DSC STA449 F3 Jupiter, NETZSCH, Selb, Germany). Samples of about 4 to 6 mg were cut from the compression molded film and placed in a TGA crucible (70 μ L) in each experiment. The characterization was performed in a nitrogen atmosphere with a heating rate of 20°C/min from 50°C to 600°C.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Characterization of the compatibilized PLS blend films

3.1.1 | Tensile properties

The compatibility of PLA and PBS in blend films is determined by the interfacial adhesion and phase behavior, which have a significant influence on the mechanical characteristics of these blends. Hence, the improvement in the compatibility of the fabricated PLA/PBS blend films (PLS) through reactive compatibilization was determined by evaluating both the tensile properties and tensile-impact strength of the compatibilized films. Neat PLA shows a brittle behavior with poor ductility. Under tensile testing, the neat PLA film deformed without yielding and without necking, evidenced by an elongation at break of only 2.7%. However, the film exhibited high tensile strength and modulus. After the incorporation of PBS, the PLS film displayed

distinct yielding after tension, indicating that the failure behavior of the blend had changed from brittle to ductile, compared with neat PLA. The elongation at break of the PLS increased by about 40%, compared with the neat PLA, but both the tensile strength and Young's modulus of the PLS markedly decreased due to the poor compatibility between the 2 phases of PLA and PBS. Hence, a compatibilizer was added to enhance the interfacial adhesion via reactive blending.

As listed in Table 1, the addition of compatibilizers (TDI and PLA-g-MA) significantly changed the tensile properties of the PLS film. In particular, increments of the TDI content in the PLSI blend led to increases in both the tensile strength and Young's modulus, indicating better compatibility between the PLA and PBS phases in PLSI than in the PLS blend. Furthermore, the tendency of elongation at break improved with the increment of the TDI content. This improvement occurred because the TDI molecule is composed of 2 reactive isocyanate groups which can react with both the carboxyl and hydroxyl groups of PLA and PBS to form urethane and/or amide linkages.²⁸ This reaction led to the expansion of the polymeric chain of PLA with diisocyanate functional groups via the chain extension mechanism. This interaction, which possibly improved the interfacial adhesion of the blends, has been previously reported^{28,29} and is crucial to the enhanced compatibility of PLA and PBS, which, in turn, improved the mechanical properties of the PLSI blend films. Toluene diisocyanate loading at 9 wt% based on PBS should be the optimal loading for PLSI blend films, as shown in Table 2. The addition of PLA-g-MA to PLS was expected to improve the tensile properties of the blend by enhancing the compatibility of the PLA and PBS phases via maleation reaction. But, surprisingly, all the tensile properties of the PLSA blend films severely deteriorated with increasing levels of PLA-g-MA. It might be that PLA-g-MA cannot play an important role as a compatibilizer for PLA and PBS. The addition of PLA-g-MA possibly led to a chain scission reaction in the PLA backbone chains via backbiting or thermohydrolysis reaction.³⁰ Also, visible in the SEM micrographs, some agglomerations of PBS particles occurred due to phase separation and would significantly reduce the tensile properties of the PLSA films.

3.1.2 | Tensile-impact strength

Tensile-impact strength testing determined the capacity of the PLA/PBS blend films to absorb fracture energy. The results of the tensile-

impact toughness testing of PLA/PBS blend films with various amounts of TDI and PLA-g-MA are displayed in Table 2. These results show that the neat PLA film had low tensile-impact toughness, its brittleness reflected in a final tensile impact energy absorption of about 269 kJ/m². With the addition of 30 wt% PBS, the tensile impact strength of the PLS blend was almost 45% greater than that of neat PLA, reaching a tensile impact energy of 388 kJ/m². This increase occurred because the incorporation of oxygen atoms in the PBS main chains thermodynamically enhanced the blend's capacity to absorb impact energy. When PLA-g-MA was added as a compatibilizer to the PLS blend in increasing amounts from 0 to 9 wt% based on PBS content, the tensile-impact strength of the PLSA blend was 179 kJ/m². We therefore concluded that PLA-g-MA could not be used as a compatibilizer for PLA/PBS blend films. Instead of being improved, the mechanical strength of the blend got worse due to incompatibility. On the other hand, reactive blending of PLA/PBS with TDI (PLSI) enhanced the tensile-impact resistance of the films. For example, the tensile-impact toughness of the PLSI9 blend was significantly better, absorbing an impact energy of 424 kJ/m², about 10% greater than the PLS films. This effect was a result of the strong chemical linkages that formed in the PLSI blend.

Similar results have been reported by X. Zhang and Y. Zhang.³¹ Dicumyl peroxide and PBS-grafted cellulose nanocrystals (PBS-g-CNC) were used to modify PBS/PLA (30/70) composites via in situ compatibilization. The results revealed that both the tensile properties and impact strength of the PBS/PLA composites with dicumyl peroxide/PBS-g-CNC significantly increased due to an improved interfacial adhesion between PLA and PBS. As indicated by the mechanical and morphological properties obtained in our work, reactive compatibilization with an appropriate compatibilizer should be an effective method of improving the mechanical characteristics of PLA/PBS blend films and TDI should be a more effective compatibilizer for these blends than PLA-g-MA.

3.1.3 | Morphological studies

Scanning electron microscopy analysis of the compatibility of the PLA/PBS blend films explained and supported the characterization of the mechanical properties. Figure 1 shows the phase morphology of the fractured surface of neat PLA and its blends after tension. The smooth fractured surface (Figure 1A) reveals a brittle behavior with high

TABLE 2 Tensile properties and tensile-impact toughness of PLA/PBS blend films without and with compatibilizer

Sample ID	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Young's Modulus (MPa)	Tensile-Impact Toughness (kJ/m ²)
Neat PLA	38.43 ± 2.60	2.66 ± 0.25	1098.45 ± 95.76	268.67 ± 13.06
PLS	29.75 ± 2.32	39.53 ± 3.50	662.96 ± 77.81	387.71 ± 15.51
PLSA1	24.77 ± 2.19	4.91 ± 1.18	741.59 ± 38.11	362.67 ± 29.41
PLSA3	20.04 ± 3.45	1.62 ± 0.52	567.55 ± 22.58	369.00 ± 31.19
PLSA5	16.78 ± 1.82	1.79 ± 0.21	504.82 ± 29.74	355.14 ± 12.55
PLSA7	10.55 ± 0.75	0.98 ± 0.56	302.44 ± 24.78	210.44 ± 35.12
PLSA9	9.44 ± 1.22	0.77 ± 0.28	245.55 ± 21.55	178.58 ± 21.44
PLSI1	32.07 ± 1.54	2.34 ± 0.31	723.13 ± 33.56	326.57 ± 20.84
PLSI3	35.27 ± 1.27	3.35 ± 0.71	690.72 ± 41.28	337.74 ± 48.44
PLSI5	35.93 ± 1.08	4.04 ± 2.26	682.04 ± 28.98	414.23 ± 29.14
PLSI7	32.28 ± 1.88	13.06 ± 3.02	708.24 ± 39.55	395.11 ± 31.56
PLSI9	34.32 ± 2.29	28.17 ± 4.23	688.55 ± 45.22	393.15 ± 51.97

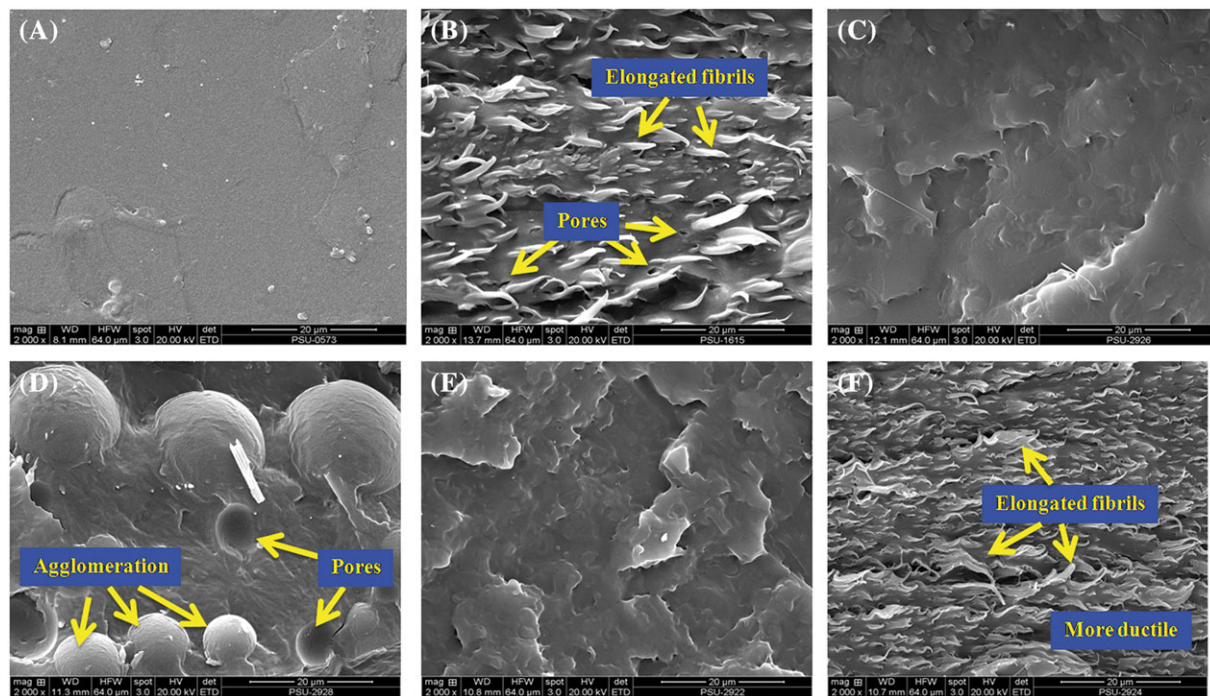


FIGURE 1 Scanning electron microscope images of tensile fractured surface of (A) neat polylactide (PLA), (B) PLA/poly(butylene succinate) (PBS), (C) PLA/PBS with 1 wt% polylactide-*grafted*-maleic anhydride (PLA-*g*-MA), (D) PLA/PBS with 9 wt% PLA-*g*-MA, (E) PLA/PBS with 1 wt% toluene diisocyanate (TDI), and (F) PLA/PBS with 9 wt% TDI films at 2000 \times magnification [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

mechanical strength but low elongation. This failure behavior of PLA became more ductile with the addition of PBS (30 wt%), as shown in Figure 1B. A lot of elongated fibrils appeared in the fractured surface of the PLS film, in agreement with the recorded increment of elongation at break. However, poor interfacial adhesion between the PLA and PBS phases produced many tiny pores, which reduced the tensile strength and Young's modulus. This poor adhesion occurred because the thermodynamic incompatibility of the system of PLA and PBS brought about phase separation.³² After compatibilization at the lowest loading of PLA-*g*-MA and TDI (Figure 1C and E), the tensile fractured surfaces of the PLSA1 and PLSI1 showed rougher than that of the neat PLA, but many of the elongated fibrils observed in the PLS sample were not present because the loading of the compatibilizers was not enough to improve the interfacial interaction between the PLA and PBS phases. However, differences in the tensile fractured surfaces of the compatibilized blend films were clear when they were loaded with 9 wt% compatibilizer based on PBS content (PLSA9 and PLSI9). The agglomerations of PBS particles and large pores visible in Figure 1D were due to the immiscibility of the PLA and PBS, which severely diminished the tensile properties of PLSA9. In contrast, the phase morphology of PLSI9 revealed an excellent dispersion of PBS within the PLA matrix and a large number of elongated fibrils, indicating good wettability and compatibility. This result indicated that the addition of TDI increased the flexibility of the PLA/PBS blend films, which was in agreement with the elongation at break recorded during tensile testing of the blends. To sum up, the appropriate type and content of compatibilizer are key factors affecting the mechanical and morphological properties of PLA/PBS blend films and 9 wt% TDI based on PBS content was the optimum type and loading of compatibilizer. In section 3.2, we study combinations of the PLSI9

blend with plasticizers to determine the synergistic effects of different combinations on the properties of PLA/PBS blends.

3.1.4 | DSC characterization

Differential scanning calorimeter analysis was used to evaluate the influence of the different types and contents of compatibilizer on the thermal transition changes and crystallization behavior of PLA/PBS blend films. The cooling and second heating cycles of neat PLA and the blends are displayed in DSC thermograms in Figure 2. The T_c of neat PLA did not appear during the cooling cycle, while the T_g and T_{cc} were 61.2 $^{\circ}$ C and 125.9 $^{\circ}$ C, respectively. This indicates that the crystal formation of neat PLA did not occur during the cooling process, so recrystallization occurred in the second heating cycle because of the slow crystallization rate of the neat PLA. Furthermore, the high value of T_g of the neat PLA, which hinders chain mobility, could explain the brittle behavior related to its mechanical strength. With the presence of 30 wt% PBS, the PLS film shows a reduced T_g because blending with a flexible phase reduced chain stiffness and increased the free volume of the polymeric PLS chains. Also, a small exothermic peak of T_c appears at 66.9 $^{\circ}$ C during the cooling step, whereas the T_{cc} decreased to 103.9 $^{\circ}$ C, from 125.9 $^{\circ}$ C for the neat PLA, indicating that PBS could enhance the crystallization process and the cold crystallization ability of the PLA matrix. Similar results have previously been reported by Yokohara and Yamaguchi.³³ However, the exothermic T_{cc} was still observed in the second heating scan due to incomplete crystal formation during the cooling cycle of PLS.

The melting temperature (T_m) of PLS was composed of 3 peaks: a single endothermic peak for PBS at 114.1 $^{\circ}$ C and double

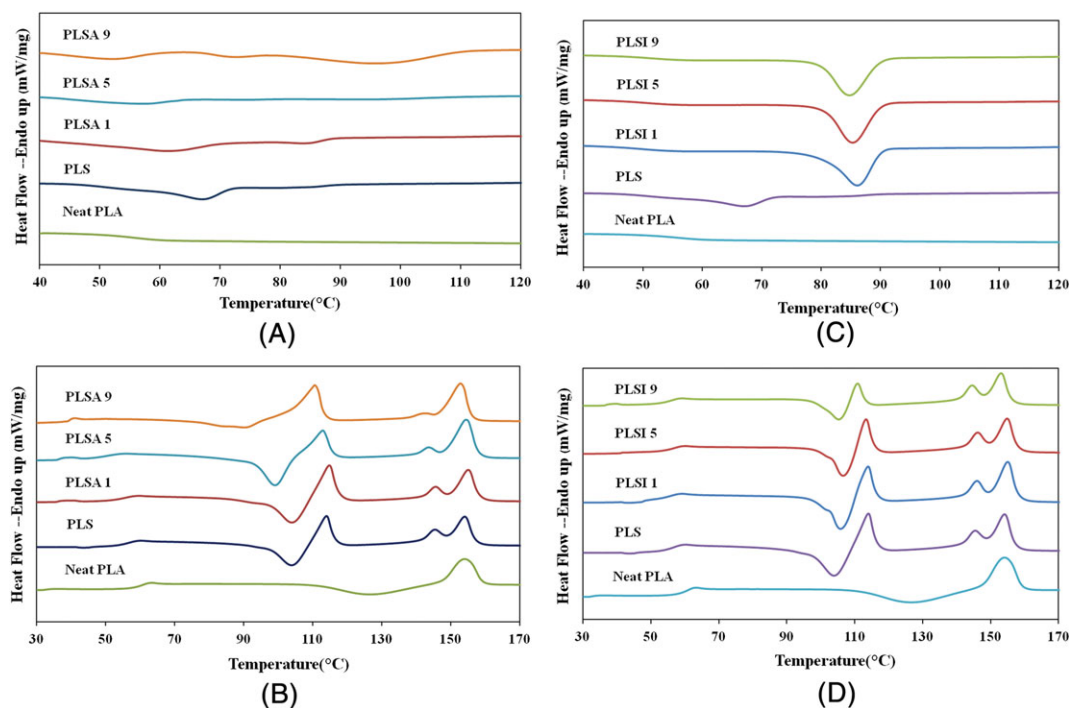


FIGURE 2 Differential scanning calorimeter thermograms of neat polylactide (PLA) and PLA/poly(butylene succinate) blend films without and with compatibilizer (polylactide-*grafted*-maleic anhydride and toluene diisocyanate): (A and C) cooling and (B and D) second heating cycles [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

endothermic peaks at 145.4°C and 154.0°C for PLA, as listed in Table 3. To calculate the χ_c of PLS, the enthalpy of fusion of the blend films was derived following Equation (). The DSC data revealed that the addition of PBS to neat PLA increased the χ_c . As discussed above, the addition of PBS could accelerate nucleation in PLA and increase crystallinity, indicating that PBS played an important role in the nucleation process of the blend films.³³ Furthermore, the greater tensile-impact toughness of PLS is related to the crystallinity of the blend.

Similar thermal behaviors were noticed in the PLSA blend films. Both exothermic T_c and T_{cc} appeared in their DSC thermograms. However, the T_{cc} value decreased with increasing PLA-*g*-MA content,

indicating that the PLSA crystallized faster than the PLS. These behaviors might be produced by shorter polymeric chains and a consequently faster crystallization process resulting from PLA-*g*-MA induced β -scission. Similar results have been previously reported.²⁵ Also, the lower T_g and decreased rigidity of the PLA molecular chains could lead to an increment of χ_c .

For the PLSI blend films, the DSC thermograms show that T_g reduced slightly but T_c significantly increased with increments of TDI to a range between 84 and 86°C, compared with 66.9°C for PLS. These results imply that the crystallization rate of the blends was considerably accelerated by the addition of TDI, as evidenced by the increment of T_c of almost 20°C. In other words, the synergistic effect

TABLE 3 Thermal properties of neat PLA and PLA/PBS blend films without and with compatibilizer from DSC measurements

Sample ID	Thermal Transitions (°C)						Enthalpy of Fusion (J/g)			χ_c (%)
	T_g	T_c	T_{cc}	T_{m1}	T_{m2}	T_{m3}	$\Delta H_{f,PBS}$	$\Delta H_{f,PLA}$	$\Delta H_{f,blend}$	
Neat PLA	61.2	–	125.9	–	–	154.4	–	18.5	–	19.8
PLS	58.6	66.9	103.9	114.1	145.4	154.0	14.7	24.0	38.7	39.2
PLSA1	57.2	61.1	104.0	114.8	145.6	155.1	18.7	23.6	42.3	42.9
PLSA3	54.5	71.0	101.8	111.7	141.4	153.4	15.2	22.5	56.7	38.3
PLSA5	52.2	56.6	99.0	112.9	143.6	154.5	16.5	29.5	46.0	46.7
PLSA7	53.0	68.6	98.4	109.5	140.6	152.1	18.8	30.8	49.6	50.3
PLSA9	45.8	52.0	93.9	110.9	142.7	153.0	20.7	27.3	48.0	48.7
PLSI1	56.8	86.1	105.8	113.9	146.0	155.0	15.5	28.2	43.7	44.3
PLSI3	56.1	85.1	105.6	114.3	146.3	154.8	14.7	28.1	42.8	43.4
PLSI5	55.4	85.3	106.4	113.3	146.2	154.8	15.2	26.6	41.8	42.4
PLSI7	51.1	84.0	102.4	112.6	145.1	155.4	17.4	26.0	43.4	44.0
PLSI9	54.3	84.7	105.4	110.6	144.8	153.4	11.5	25.3	36.8	37.3

T_{m1} : the melting temperature of PBS.

T_{m2} , T_{m3} : the lower and higher temperature of melting of PLA.

χ_c : the degree of crystallinity calculated from first heating cycle.

of the combination of PBS and TDI on the crystallization process of the blend was clearly observed in the strong increase of T_c and χ_c , compared with neat PLA and PLS. There are 2 possible explanations for this effect. Either the flexible PBS phase increased the chain mobility of the PLA blend films, which improved the packing efficiency of the polymeric chains and therefore enhanced crystal formation, or TDI acted as a nucleating agent via the heterogeneous nucleation process, resulting in faster spherulite formation of PLA. Hence, the combination of PBS and TDI enhanced the crystallization rate and crystallinity of PLA leading to increased T_c and χ_c . This enhancement influenced the mechanical characteristics of the blend films. However, differences in the loading of TDI only slightly affected the values of T_c and χ_c .

Neat PLA had a single endothermic melting peak at 154.4°C, which corresponded to the α -form of the PLA crystal structure, due to the occurrence of its cold crystallization process at 125.9°C. After reactive compatibilization of the blends, the thermograms of PLSA and PLSI both exhibit a double endothermic peak in place of the single endothermic peak of PLA. This appears because cold crystallization occurred between 100 and 120°C. Previous studies have reported that only the α crystal of PLA is formed at crystallization above 120°C, whereas the coexistence of α' and α crystals is observed when crystallization occurs between 100 and 120°C.^{34,35} Furthermore, the α' -form of the PLA crystal structure is created below 100°C in the crystallization process. Normally, the crystal system of the α' structure is similar to the α -form in PLA; however, the chain packing of α' is looser and less ordered, compared with that of α , resulting in the appearance of α' at lower melting temperatures. Moreover, M. Cocca et al,³⁶ who studied the influence of crystal polymorphism on the properties of PLA, indicated that the α' -crystal with looser packing and a disordered structure led to a lower modulus but higher elongation at break

compared with the α -form. This is a reason why the crystallization behavior affected the melting process and the mechanical properties of the neat PLA.

3.1.5 | TGA analysis

Figure 3 shows the TGA and DTG thermograms of the PLA/PBS blend films with and without compatibilizer. All of the blend films displayed 2 steps of thermal decomposition. The first steps corresponded to the thermal degradation of PLA backbone chains, which took place at peak temperatures of about 370 to 380°C, whereas the second steps related to the thermal decomposition of PBS polymeric chains, which occurred at peak temperatures of around 420 to 430°C. These thermograms indicated that almost no char residue was produced at 600°C during pyrolysis. However, the thermal decomposition behavior of the PLA/PBS blend films changed after reactive compatibilization with PLA-g-MA. Peak splitting of PLA and PBS is clearly present in the PLSA blends at all loadings of PLA-g-MA content, as displayed in Figure 3B.

The DTG thermograms of PLSA revealed that the peak temperature of PLA shifted to a lower value; in contrast, that of PBS moved to a higher level, compared with the PLS blend. It is possible that the addition of PLA-g-MA in the PLSA blend induced a chain scission reaction which destroyed the covalent bonds between PLA polymeric chains resulting in the decreased thermal stability of the blend, but the PLA-g-MA might more easily produce a chain extension reaction between PBS phases increasing the peak temperature of the PBS. Furthermore, the DTG results for PLSA indicated that the peak height for PLA significantly decreased with increments of PLA-g-MA content; in contrast, the peak height of PBS increased. In other words, these data indicate that the decomposition rate of the PLA phase was slowed down by the addition of PLA-g-MA but

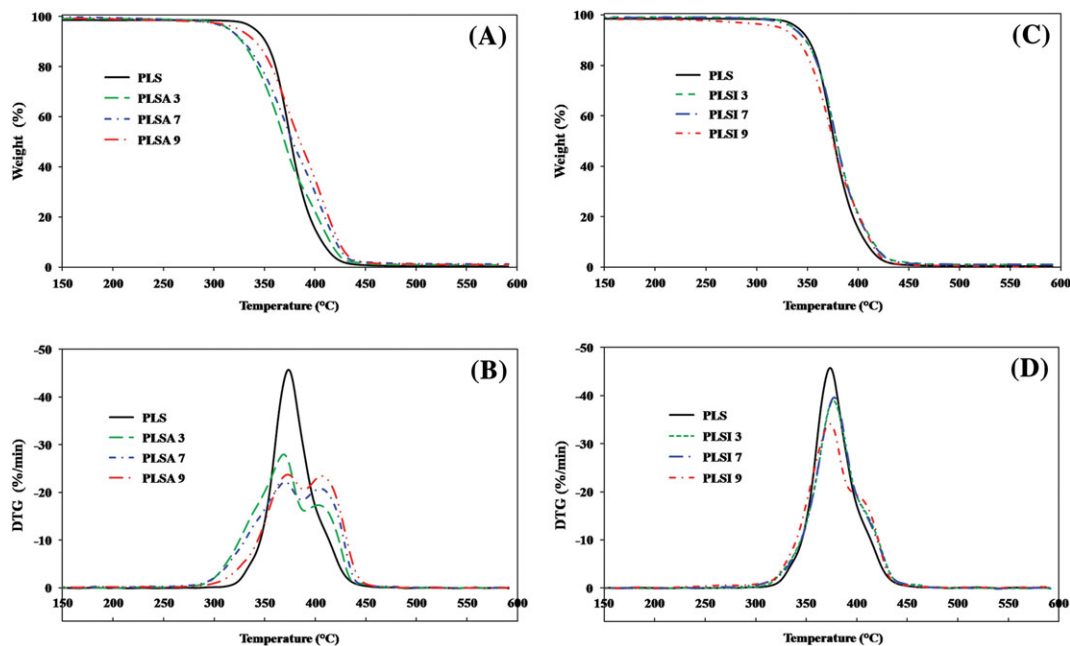


FIGURE 3 Thermograms of poly(lactide)/poly(butylene succinate) blend films without and with compatibilizer (poly(lactide)-grafted-maleic anhydride and toluene diisocyanate): (A and C) thermogravimetric analysis and (B and D) derivative thermogravimetric analysis [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

that of PBS was quickened. Consequently, the thermal decomposition mechanism of the PLA/PBS blend films was adversely affected. Conversely, the addition of TDI to the PLA/PBS blend films only slightly affected their thermal decomposition. These results reveal that the formations of urethane and/or amide linkages from TDI reactive compatibilization in PLSI did not improve the thermal stability of the PLA/PBS blends and did not affect their thermal degradation rate.

3.2 | Characterization of the plasticized PLSI9 blend films

3.2.1 | Tensile properties

The PLSI9 blend was selected as the optimum compatibilized blend for use in the investigation of the synergistic effects of the compatibilization and plasticization processes on the properties of the blend films. Figure 4 illustrates the tensile properties of the PLSI9 blends with various types and contents of plasticizer. From section 3.1, the tensile strength and Young's modulus of PLS increased with the addition of TDI, but the elongation at break was still low (28.2%). At low loadings of the plasticizer TEC (<15 phr), all the tensile properties of PLSI9C diminished due to an antiplasticization phenomenon. However, the elongation at break greatly improved to almost 300% with a loading of 15-phr TEC. This indicated that the elongation of PLSI9C15 increased around 10-fold compared with that of PLSI9 and improved almost 100 times compared with that of the neat PLA film. The synergistic combination of PBS, TDI, and TEC played a crucial role in the mechanical characteristics of the PLA blends. The addition of TEC helped to enhance the free volume in the polymeric chains and improve the chain mobility of PLA and PBS leading to a significant improvement in the blend's flexibility. However, TEC content above 15 phr reduced the flexibility of the PLSI9C films, although the elongation at break of PLSI9C20 was still higher (51%) than that of PLSI9 (28%). Furthermore, overloading the plasticizer might have a negative effect on the tensile properties of the blends due to blooming. These data revealed that the right balance between strength and elongation of the PLSI9C blend films depended upon the appropriate content of TEC.

Similar behavior in the tensile properties of PLSI9 was observed with the introduction of TCP. At TCP loadings below 15 phr, the tensile properties of PLSI9P decreased due to an antiplasticizing effect. Increasing the plasticizer content would normally improve these properties. This is why the elongation at break of PLSI9P with more than 15-phr TCP increased to 82% or improved almost 3-fold, compared with that of PLSI9 and about 30 times, compared with that of neat PLA. These results indicated that both TEC and TCP could be effective plasticizers for PLA/PBS blend films if incorporated at the appropriate level.

3.2.2 | Tensile-impact strength

To understand the effects of compatibilization and plasticization on the mechanical performance of the PLSI9 films, tensile-impact toughness was investigated. Figure 5 shows the normalized tensile-impact strength of the PLSI9 films with different TEC and TCP contents. The addition of TDI had increased the tensile-impact resistance of

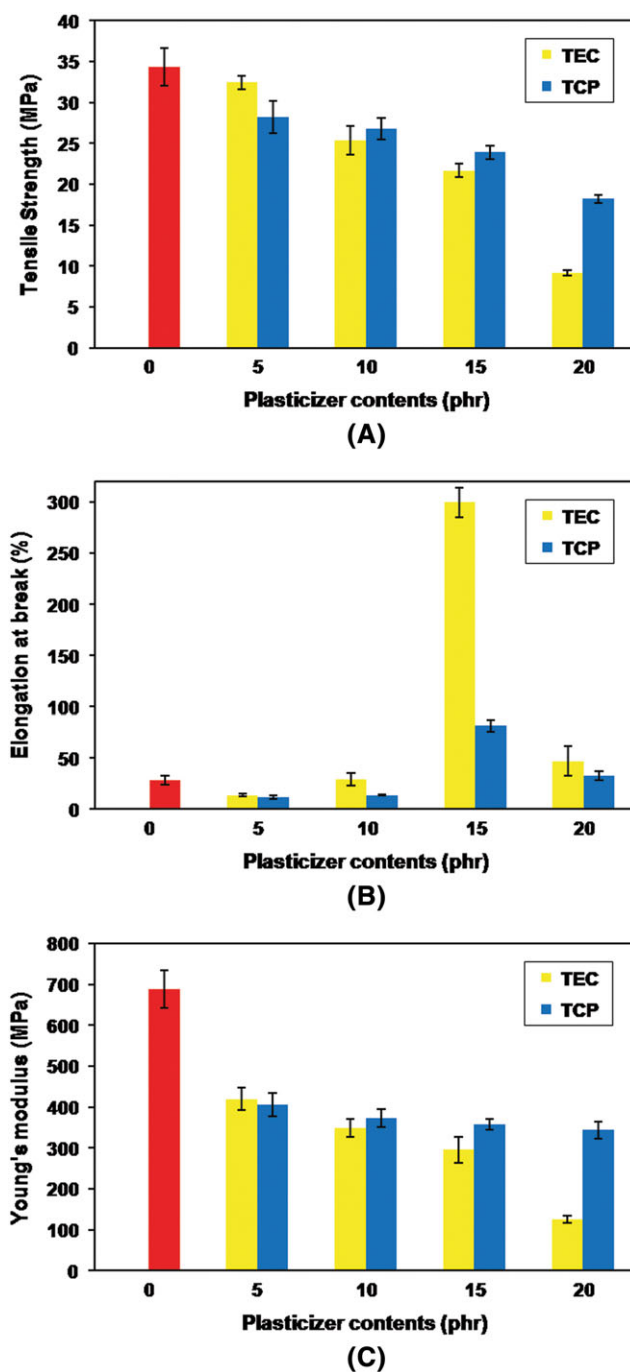


FIGURE 4 Tensile properties of neat poly lactide (PLA) and PLA/poly(butylene succinate/toluene diisocyanate blend films without and with plasticizer (triethyl citrate and tricresyl phosphate): (A) tensile strength, (B) elongation at break, and (C) Young's modulus [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

PLS from 387.7 to 424.3 kJ/m² for the PLSI9 blend. The combination of TDI and TEC exhibited a synergistic effect that tended to increase tensile-impact strength with increasing amounts of TEC. For example, the normalized impact tension of PLSI9C20 increased about 15%, compared with that of PLSI9, indicating a higher value of absorbed energy in contrast to the reduction of χ_c (as shown in Table 4). Generally, the addition of a plasticizer enhances the chain mobility of the polymeric blends, which reduces χ_c because the plasticizer molecules expand into the space between the polymeric chains

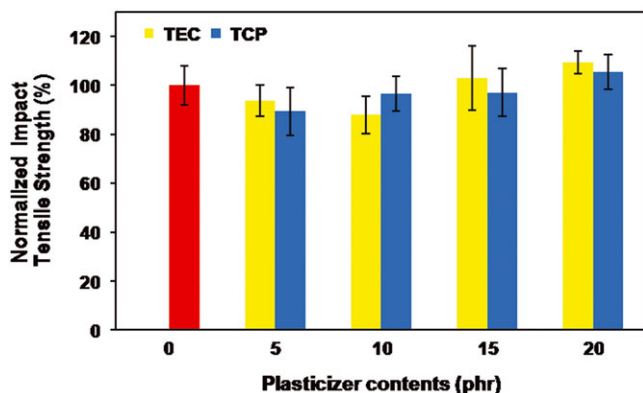


FIGURE 5 Normalized tensile-impact strength of neat poly(lactide) (PLA) and PLA/poly(butylene succinate/toluene diisocyanate) blend films without and with plasticizer (triethyl citrate and tricresyl phosphate) [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

and hinder the packing efficiency of the crystal formation. Therefore, the TEC molecules retarded the crystallization process of the PLSI9 films. The χ_c of PLSI9 with TEC decreased, but its tensile-impact toughness increased. It is possible that larger spherulites formed that increased the capacity of the PLSI9C to absorb energy and increased the blend's impact toughness compared with PLSI9, as evidenced by DSC results. Similar results were observed in the tensile-impact resistance of the PLSI9 with TCP content.

3.2.3 | Morphological studies

Scanning electron microscope images of the tensile fractured surfaces of the PLSI9 blend films with and without plasticizer are displayed in Figure 6. As discussed above, a large number of small elongated fibrils appear on the fractured surface of PLSI9 after tension and good interaction between PLA and PBS can be observed (Figure 6A). The SEM image of PLSI9 with 5 phr of TEC displays a rough fractured surface without elongated fibrils (Figure 6B), indicating that the small amount of TEC hindered the elongation of the blend films through an antiplasticization phenomenon which was in agreement with the significant deterioration of tensile properties. However, some improvement of the interfacial interaction of PLA and PBS was still indicated by the absence of holes and gaps on the fractured surface

of PLSI9C5. Compared with PLSI9, the PLSI9 blend with 15 phr of TEC presented many more elongated fibrils (Figure 6C), which was in agreement with the results of tensile testing. This is due to the compatibilizing and plasticizing effects of TDI and TEC on the mechanical characteristics of the PLSI9C15 blend film. The phase morphology of the PLSI9P15 blend film in Figure 6D displays a great number of larger and more elongated fibrils at the fracture surface. The phase separation and/or agglomeration of PBS particles disappeared due to the influence of TDI, leading to a significantly improved elongation at break. These results indicated the plasticizing efficiency of both TEC and TCP in the blend films compatibilized with TDI. Finally, in view of the increment of elongation at break and the reduction of T_g , TEC could be a more effective plasticizer for PLSI9 than TCP at the same level.

3.2.4 | DSC characterization

To evaluate the effect of TEC and TCP loadings on the crystallization and thermal behaviors of PLSI9 blend films, DSC analysis was performed as shown in Figure 7. The results show that the addition of plasticizer markedly affected the crystallization, cold crystallization, and polymeric chain mobility of PLSI9. As listed in Table 4, both T_c and T_{cc} of PLSI9 were significantly lower at all loadings of TEC and TCP (5 to 20 phr). The T_c decreased by about 6.5 to 8.9°C for PLSI9C blends and by 7.1 to 9.8°C for PLSI9P blends; whereas the T_{cc} reduced by approximately 3.4 to 28.3°C for PLSI9C and 1.7 to 17.8°C for PLSI9P. These reduced temperatures mean that the addition of both TEC and TCP prolonged the crystallization of PLSI9 in the cooling cycle. In contrast, the influence of plasticizer made recrystallization easier, as evidenced by the reduced T_{cc} . This occurred because the plasticization process disturbed the packing efficiency of the polymeric chains during crystal formation of PLSI9, which is in agreement with the significant reduction of T_g . In this research, the T_g of the PLSI9 blend films significantly decreased with increasing contents of both TEC and TCP, as displayed in Table 4. In theory, plasticizers introduce free volume into materials and promote polymer-plasticizer interactions at the expense of polymer-polymer interactions, resulting in the reduction of T_g .³⁷ It can be summarized that an adequate amount of plasticizer increases the distance between polymeric backbone chains, which increases the free volume

TABLE 4 Thermal properties of PLA/PBS/TDI blend films without and with plasticizer from DSC measurements

Sample ID	Thermal Transitions (°C)						Enthalpy of Fusion (J/g)			χ_c (%)
	T_g	T_c	T_{cc}	T_{m1}	T_{m2}	T_{m3}	$\Delta H_{f,PBS}$	$\Delta H_{f,PLA}$	$\Delta H_{f,blend}$	
PLSI9	54.3	84.7	105.4	110.6	144.8	153.4	11.5	25.3	36.8	37.3
PLSI9C5	52.1	78.2	102.0	113.6	145.1	153.2	18.9	18.1	37.0	37.5
PLSI9C10	45.2	76.7	96.3	112.5	142.3	151.9	20.1	16.7	36.8	37.3
PLSI9C15	36.7	75.8	89.0	109.5	137.4	150.5	16.1	17.8	33.9	34.4
PLSI9C20	21.9	76.3	77.1	107.5	–	146.3	18.4	15.7	34.1	34.6
PLSI9P5	54.0	77.6	103.7	113.0	146.3	154.0	13.7	15.2	28.9	29.4
PLSI9P10	48.2	76.1	95.5	111.0	141.1	151.2	15.6	18.1	33.7	34.2
PLSI9P15	43.9	75.9	87.2	110.0	136.6	149.5	15.9	14.4	30.3	30.7
PLSI9P20	38.8	74.9	87.6	110.1	137.0	149.6	16.9	14.5	31.4	31.9

T_{m1} : the melting temperature of PBS.

T_{m2} , T_{m3} : the lower and higher temperature of melting of PLA.

χ_c : the degree of crystallinity calculated from first heating cycle.

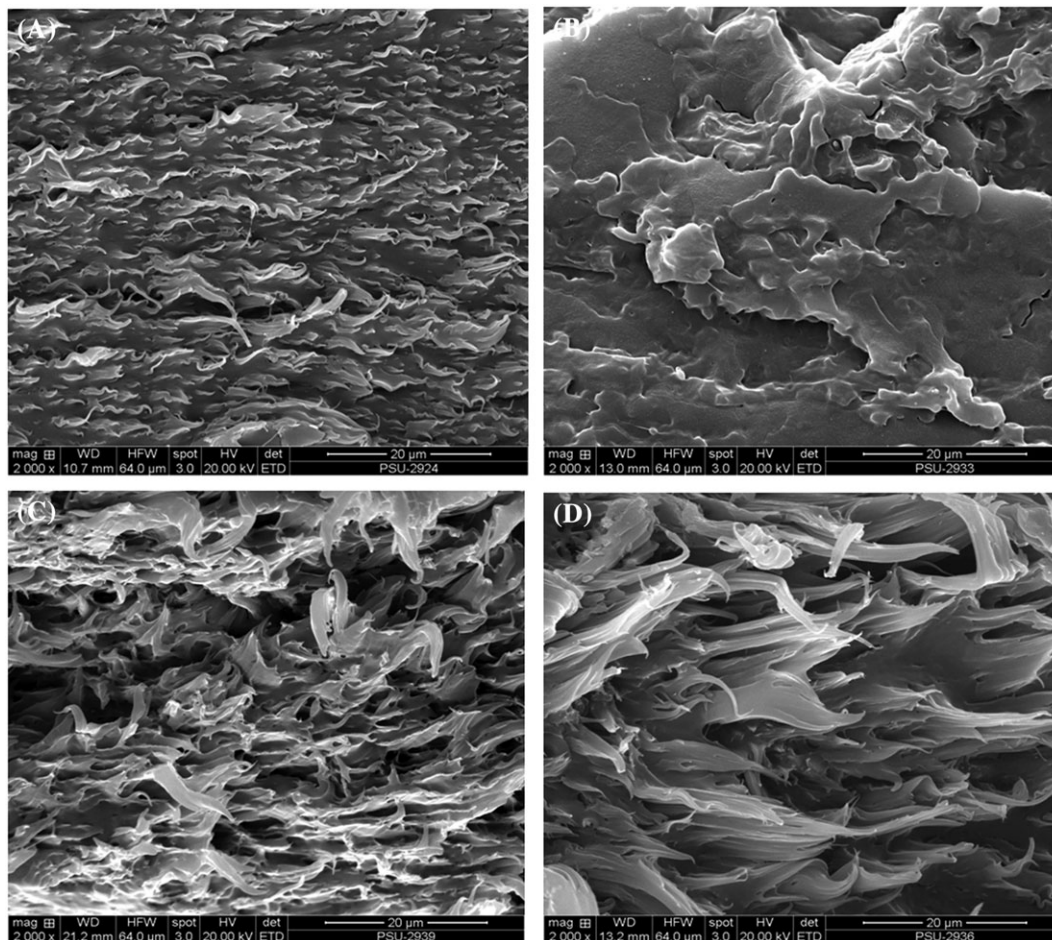


FIGURE 6 Scanning electron microscope images (2000 \times) of cross section of plasticized PLSI9 blend films: (A) polylactide (PLA)/poly(butylene succinate (PBS)/9 toluene diisocyanate (9TDI), (B) PLA/PBS/9TDI with 5-phr triethyl citrate (TEC), (C) PLA/PBS/9TDI with 15-phr TEC, and (D) PLA/PBS/9TDI with 15-phr tricresyl phosphate

and induces the reduction of its T_g . This phenomenon is implicated in the transformation of the fracture mode of the PLA blend films from brittle to ductile, causing the extreme elongation and increased fracture energy absorption detailed in the results of the mechanical characterization.

These DSC results indicate the important role that both TEC and TCP played as a plasticizer in the compatibilized PLA/PBS blend films. However, TEC was a more effective plasticizer for these blend films than TCP. Furthermore, the addition of these plasticizers affected the double melting phenomenon of PLA, as clearly explained in our previous works.^{25,38} The introduction of TEC and TCP changed the melting transition behavior of PLSI9, indicating a reduced distinction between the imperfect crystals of PLA and the perfect crystal. For example, the DSC thermogram of PLSI9C20 (Figure 7B) showed a single endothermic melting peak of PLA at 146.3 $^{\circ}$ C, revealing no significant difference of crystal perfection in the PLA phase, which resulted in only an energy of fusion. Similar behaviors were observed in the DSC thermograms of PLSI9P. As discussed above, the plasticizer acted to enhance the chain mobility of the polymers and might cause chain reorganization during crystallization. In these cases, both TEC and TCP molecules disturbed the crystallization/cold crystallization and retarded crystal formation in the PLSI9 blend films leading to the reduction of χ_c , which affected their mechanical properties. As shown in the DSC

thermograms of PLSI9C and PLSI9P in Figure 7B and D, the influence of TEC and TCP changed the endothermic melting behaviors of the blends during the second heating cycles. The melting patterns evolved from a double fusion peak to a single endothermic peak and shifted to lower T_m values. Similar behavior was observed in the PLSI9 with both TEC and TCP. For example, the T_m of PLSI9C20 presented only a single peak at 146.3 $^{\circ}$ C, down by about 7 $^{\circ}$ C compared with that of PLSI9. As discussed above in section 3.1.4, this happens because the cold crystallization of PLSI9C and PLSI9P occurred at lower T_{cc} (crystallization below 100 $^{\circ}$ C) leading to the formation of only α' crystals of PLA with looser packing. This is a reason why the tendency of the double melting behavior changed to a single peak and shifted to a lower T_m , compared with PLSI9. The disordered and looser chain packing of PLSI9C and PLSI9P is a consequence of the plasticizing effect on the PLA/PBS polymeric chains, as well.

3.2.5 | TGA analysis

Figure 8 shows the TGA and DTG thermograms of the PLSI9 with and without plasticizer under nitrogen atmosphere. The TGA curve of PLSI9 displays 2 steps of thermal decomposition, corresponding to the PLA and PBS backbones at about 370 $^{\circ}$ C and 420 $^{\circ}$ C, respectively. With the addition of TEC, the thermal degradation of PLSI9C

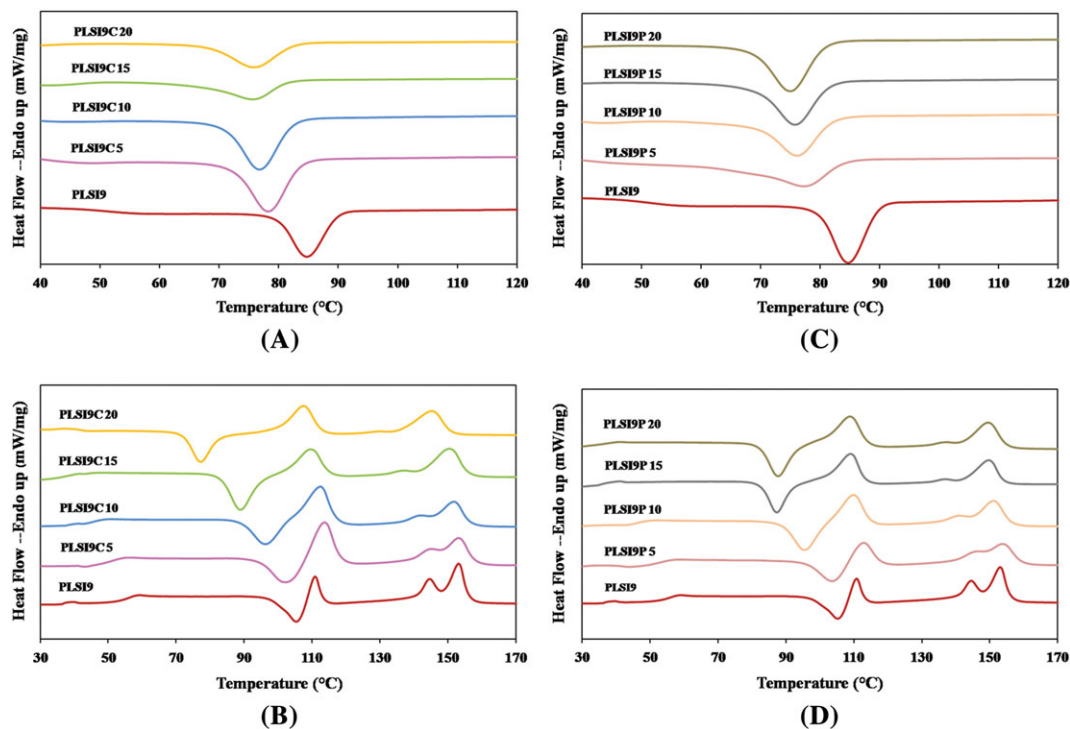


FIGURE 7 Differential scanning calorimeter thermograms of polylactide/poly(butylene succinate)/9 toluene diisocyanate blend films without and with plasticizer (triethyl citrate and tricresyl phosphate): (A and C) cooling and (B and D) second heating cycles [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

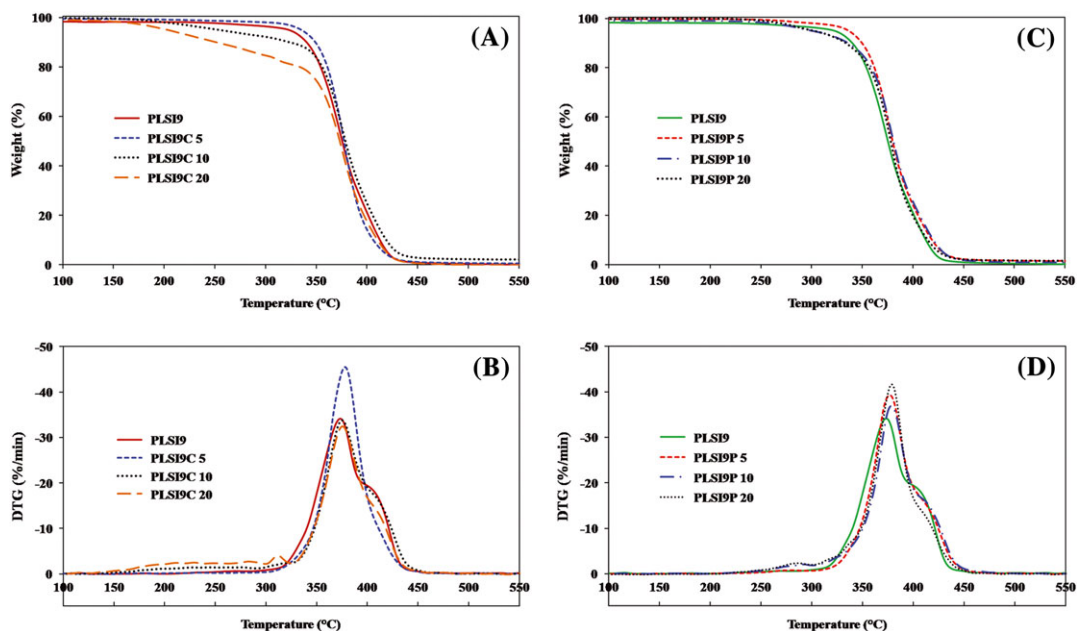


FIGURE 8 Thermograms of polylactide/poly(butylene succinate)/9 toluene diisocyanate blend films without and with plasticizer (triethyl citrate and tricresyl phosphate): (A and C) thermogravimetric analysis and (B and D) derivative thermogravimetric analysis [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

became a 3-stage process. An additional step was attributed to the decomposition of TEC at around 200 to 300°C. As shown in Figure 8A and B, the thermal degradation of TEC was more clearly observed with increasing TEC levels, indicating a slight loss of TEC during the melt blending process. These results confirmed that the TEC molecules, once plasticized into the PLA/PBS polymeric chains, led to an improvement of the elongation at break, impact-tensile

toughness, phase morphology, and thermal behavior of the PLSI9C while remaining stable. However, the introduction of TCP only slightly affected the thermal stability of PLSI9. In contrast to the PLSI9C, the thermograms of PLSI9P (Figure 8C and D) do not show 3 distinct stages of degradation attributable to TCP, PLA, and PBS molecules because the decomposition temperature of TCP (280 to 380°C) overlapped the temperature range of PLA degradation (320 to

400°C). A slight increment of thermal stability in PLSI9P was noticed with heavier loadings of TCP. Furthermore, the results of the TGA analysis revealed that none of the blend films produced char residue at 550°C, indicating almost no carbonaceous char formation during the pyrolysis process.

4 | CONCLUSIONS

Reactive compatibilization and plasticization of PLA/PBS blend films were systematically investigated with various types and levels of compatibilizer and plasticizer. Mechanical results revealed significant improvement in the elongation and tensile-impact toughness of the PLA from the influence of PBS and TDI after reactive compatibilization. The addition of TDI enhanced the interfacial interaction between the PLA and PBS phases via the formation of urethane and/or amide linkages, evidenced by the mechanical and morphological results. By contrast, blending with PLA-g-MA led to a deterioration of the mechanical characteristics of PLSA due to chain scission reaction. Differential scanning calorimeter data indicated that the addition of TDI helped to accelerate the crystallization process and improved the crystallinity of PLS. Furthermore, the melting behavior of PLS without and with compatibilizer changed from the single endothermic curve of the neat PLA to a double melting peak, resulting from the formation of both α and α' crystals. The appropriate type and content of compatibilizer played an important role in enhancing the properties of the PLA/PBS blend films and, in this work, TDI was a more effective compatibilizer than PLA-g-MA.

The improvement of compatibility and chain mobility due to the influence of reactive compatibilization and plasticization led to a significant increment in elongation of the PLSI9 blend films, compared with the neat PLA. These improvements were consistent with the results of the DSC and SEM studies. A great number of larger and more elongated fibrils appeared after tension in the phase morphology of PLSI9 with both TEC and TCP. DSC thermograms revealed that increasing TEC and TCP levels reduced T_{cc} and changed the thermal behavior of T_m of PLSI9 resulting in enhanced cold crystallization. This led to a transformation of the PLA crystal structure. The coexistence of α' and α crystals ceased, and only the α' -form of the crystal was detected. Both TEC and TCP at the appropriate loading acted as potential plasticizers for PLA/PBS blends and, together with TDI, they played a crucial role in developing the flexibility and toughness of the blends via the synergistic effect of reactive compatibilization and plasticization. However, the addition of TEC and TCP did not significantly increase the thermal stability and char residue of the fabricated PLSI9 blend films.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by a grant from Prince of Songkla University, contract SCI5812045. We gratefully thank the Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST). Thanks also to Mr Thomas Coyne for assistance with the English text.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

ORCID

Worasak Phetwarotai  <http://orcid.org/0000-0002-1147-5103>

REFERENCES

- Chiang BW, Ibrahim NA, Then YY, Loo YY. Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties. *Molecules*. 2014;19(10):16 024-16 038.
- Ljungberg N, Wesslen B. Thermomechanical film properties and aging of blends of poly(lactic acid) and malonate oligomers. *J Appl Polym Sci*. 2004;94(5):2140-2149.
- Gordobil O, Delucis R, Eguees I, Labidi J. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. *Ind Crop Prod*. 2015; 72:46-53.
- Zhang N, Wang Q, Ren J, Wang L. Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl methacrylate as reactive processing agent. *J Mater Sci*. 2009;44(1):250-256.
- Arrieta MP, Lopez J, Hernandez A, Rayon E. Ternary PLA-PHB-limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *Eur Polym J*. 2014;50:255-270.
- Ljungberg N, Wesslen B. Preparation and properties of plasticized poly(lactic acid) films. *Biomacromolecules*. 2005;6(3):1789-1796.
- Yuan Y, Hu Z, Fu X, et al. Poly(lactic acid) plasticized by biodegradable glyceryl lactate. *J Appl Polym Sci*. 2016;133:43460.
- Hu Y, Rogunova M, Topolkaev V, Hiltner A, Baer E. Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity. *Polymer*. 2003;44(19):5701-5710.
- Sinclair RG. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. *J Macromol Sci B*. 1996;33(5):585-597.
- Ma M, Zheng H, Chen S, et al. Super-toughened poly(L-lactic acid) fabricated via reactive blending and interfacial compatibilization. *Polym Int*. 2016;65(10):1187-1194.
- Frollini E, Bartolucci N, Sisti L, Celli A. Biocomposites based on poly(butylene succinate) and curaua: mechanical and morphological properties. *Polym Test*. 2015;45:168-173.
- Fortunati E, Puglia D, Iannoni A, Terenzi A, Kenny JM, Torre L. Processing conditions, thermal and mechanical responses of stretchable poly (lactic acid)/poly(butylene succinate) films. *Materials*. 2017; 809:1-16.
- Bhatia A, Gupta RK, Bhattacharya SN, Choi HJ. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. *Korea-Aust Rheol J*. 2007;19:125-131.
- Zhou J, Wang XW, Hua K, et al. Enhanced mechanical properties and degradability of poly (butylene succinate) and poly(lactic acid) blends. *Iran Polym J*. 2013;22(4):267-275.
- Victor HO, Witold B, Wunpen C, Betty LL. Preparation and characterization of poly(lactic acid)-g-maleic anhydride + starch blends. *Macromol Symp*. 2009;277:69-80.
- Teamsinsungvon A, Jarapanyacheep R, Ruksakulpiwat Y, Jarukumjorn K. Melt processing of maleic anhydride grafted poly(lactic acid) and its compatibilizing effect on poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend and their composite. *Polym Sci Ser a*. 2017; 59(3):384-396.
- Phetwarotai W, Aht-Ong D. Characterization and properties of nucleated polylactide, poly(butylenes adipate-co-terephthalate), and thermoplastic starch ternary blend films: effects of compatibilizer and starch. *Adv Mat Res*. 2013;747:673-677.
- Kim Y, Choi C, Lee K, Lee M. Compatibilization of immiscible poly(l-lactide) and low density polyethylene blends. *Fiber Polym*. 2004;5(4):270-274.
- Wang RY, Wang SF, Zhang Y, Wan CY, Ma PM. Toughening modification of PLLA/PBS blends via in situ compatibilization. *Polym Eng Sci*. 2009;49(1):26-33.

20. Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, et al. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *J Appl Polym Sci.* 2003; 90(7):1731-1738.
21. Vijayarajan S, Selke SEM, Matuana LM. Continuous blending approach in the manufacture of epoxidized soybean-plasticized poly(lactic acid) sheets and films. *Macromol Mater Eng.* 2014;299(5):622-630.
22. Pillin I, Montrelay N, Grohens Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: is the miscibility the only significant factor? *Polymer.* 2006;47:467-468.
23. Labrecque LV, Kumar RA, Dave V, Gross RA, Mccarthy SP. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *J Appl Polym Sci.* 1997; 66(8):1507-1513.
24. Phetwarotai W, Tanrattanakul V, Phusunti N. Synergistic effect of nucleation and compatibilization on the polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films. *Chinese J Polym Sci.* 2016;34(9):1129-1140.
25. Phetwarotai W, Tanrattanakul V, Phusunti N. Mechanical characteristics and thermal behaviours of polylactide blend films: influence of nucleating agent and poly(butylenes adipate-co-terephthalate). *Plast Rubber Compos.* 2016;45(8):333-345.
26. Mohapatra AK, Mohanty S, Nayak SK. Study of thermo-mechanical and morphological behaviour of biodegradable PLA/PBAT/layered silicate blend nanocomposites. *J Polym Environ.* 2014;22(3):398-408.
27. Calabia BP, Ninomiya F, Yagi H, et al. Biodegradable poly(butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent. *Polymers.* 2013;5(1):128-141.
28. Ausejo JG, Safont ES, Lagaron JM, Balart R, Cabedo L, Perez JG. Compatibilization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-poly(lactic acid) blends with diisocyanates. *J Appl Polym Sci.* 2017; 134:44806.
29. Tuna B, Ozkoc G. Effects of diisocyanate and polymeric epoxidized chain extenders on the properties of recycled poly(lactic acid). *J Polym Environ.* 2017;25(4):983-993.
30. Carlson D, Nie L, Narayan R, Dubois P. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *J Appl Polym Sci.* 1999;72(4):477-485.
31. Zhang XZ, Zhang Y. Reinforcement effect of poly(butylene succinate) (PBS)-grafted cellulose nanocrystal on toughened PBS/polylactic acid blends. *Carbohydr Polym.* 2016;140:374-382.
32. Wu DF, Yuan LJ, Laredo E, Zhang M, Zhou WD. Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend. *Ind Eng Chem Res.* 2012;51(5):2290-2298.
33. Yokohara T, Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur Polym J.* 2008;4:677-685.
34. Kawai T, Rahman N, Matsuba G, et al. Crystallization and melting behavior of poly(l-lactic acid). *Macromolecules.* 2007;40(26):9463-9469.
35. Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb AJ. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(l-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules.* 2008;41(4):1352-1357.
36. Cocca M, Lorenzo MLD, Malinconico M, Frezza V. Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid). *Eur Polym J.* 2011;47(5):1073-1080.
37. Gnanou Y, Fontanille M. *Organic and Physical Chemistry of Polymers.* Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2008 412 p.
38. Phetwarotai W, Aht-Ong D. Nucleated polylactide blend films with nanoprecipitated calcium carbonate and talc: preparation, properties, and crystallization kinetics. *J Therm Anal Calorim.* 2017;127(3): 2367-2381.

How to cite this article: Phetwarotai W, Maneechot H, Kalkornsurapranee E, Phusunti N. Thermal behaviors and characteristics of polylactide/poly(butylene succinate) blend films via reactive compatibilization and plasticization. *Polym Adv Technol.* 2018;1-13. <https://doi.org/10.1002/pat.4321>

**รายงานสรุปแสดงรายการค่าใช้จ่ายเงินอุดหนุนการวิจัย
จากเงินรายได้มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์**

ชื่อโครงการ การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความสามารถในการเข้ากันได้ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของ
พอลิแลกไทด์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผ่านกระบวนการผสมแบบเกิดปฏิกิริยา
Modification of Mechanical Properties and Compatibility of Polylactide and Poly(butylene
succinate) Blend Films via Reactive Blending

ชื่อหัวหน้าโครงการ.....ผศ.ดร.วรศักดิ์...เพชรโรทัย.....ภาควิชา/คณะ...วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ/
วิทยาศาสตร์.....ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้ประจำปีงบประมาณ.....2558.....ประเภท.....ทุนวิจัย
ทั่วไป.....จำนวน...350,000...บาท (...สามแสนห้าหมื่นบาทถ้วน.....) และได้เบิกเงินอุดหนุนไปแล้ว จำนวน...
315,000.....บาท (.....สามแสนหนึ่งหมื่นห้าพันบาทถ้วน.....) เพื่อเป็นค่าใช้จ่ายในการวิจัย และได้ใช้จ่ายเงินทั้ง
โครงการไปแล้วทั้งสิ้น จำนวน.....350,140.35.....บาท (รวมเงินงวดสุดท้ายที่ยังไม่ได้เบิกจากมหาวิทยาลัยด้วย
ยกเว้นทุนประเภทโครงการงานของนักศึกษา) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

หมวดค่าใช้จ่าย	บาท	สต.
1. หมวดค่าจ้างชั่วคราว	146,240	00
ค่าจ้างผู้ช่วยวิจัยที่ปฏิบัติงานเต็มเวลา (เดือนละ 9,140 บาท เป็นเวลา 16 เดือน)		
2. หมวดค่าใช้สอย		
ค่าเข้าร่วมประชุม/สัมมนาทางวิชาการ(ค่าลงทะเบียน ค่าเดินทาง ที่พัก)	9,230	00
ค่าวัสดุสำนักงาน		00
1. ชองถนอมเอกสาร + แฟ้ม 2 ห่วง	739	00
2. แผ่นใสถ่ายเอกสารเพื่อขึ้นรูปฟิล์ม	2,660	00
3. แผ่นใสถ่ายเอกสารเพื่อขึ้นรูปฟิล์ม	1,900	00
4. มีดคัทเตอร์ กรรไกร ปากกาเคมี	274	00
5. คลิปดำ ไบมีดคัทเตอร์ ปากคีมปลายมน	153	00
6. บัญญุแจ	400	00
7. ตู้บานเลื่อนที่บสูง	3,900	00
ค่าจ้างเหมาทดสอบ (ครั้งละ 500 บาท จำนวน 10 ครั้ง)	5,000	00
ค่าจัดทำเล่ม (ถ่ายเอกสาร)	2,400	00
ค่าวิเคราะห์ทดสอบ		
1. วิเคราะห์ LOI	2,500	00
2. วิเคราะห์ LOI	6,500	00
3. วิเคราะห์ LOI	6,100	00
4. วิเคราะห์ LOI	1,700	00
5. วิเคราะห์ SEM	6,225	00
6. วิเคราะห์ QUV	2,520	00
7. วิเคราะห์ LOI	900	00

8. วิเคราะห์ SEM-Quanta	5,000	00
9. วิเคราะห์ QUV	4,000	00
10. วิเคราะห์ SEM-Quanta	5,000	00
11. วิเคราะห์ Oxygen Index	6,000	00
12. วิเคราะห์ SEM-Quanta	10,000	00
13. ค่าส่งวิเคราะห์ทดสอบ	287	00
3. หมวดค่าตอบแทน		
ค่าปฏิบัติงานนอกเวลาราชการวันหยุด 1วัน/สัปดาห์ จำนวน 48 สัปดาห์	17,500	00
4. หมวดค่าวัสดุและสารเคมี		
1. เม็ดพลาสติก PLA 100 kg (140 บาท/kg)	14,980	00
2. TGA crucible	12,663	45
3. แปรงทองเหลือง ฟองน้ำ ครีมขัดเคลือบเบ้าพิมพ์ (556+132)	688	00
4. ขาดังเหล็ก	321	00
5. ถูขีปลีอก ฟลอยด์	645	00
6. สำลี	180	00
7. สายลีด ครีมขัด	635	00
8. TEC 3 bottles	12,679	50
9. TCP 2 bottles	4,322	80
10. แป้งมัน น้ำยาล้าง ปากคีม (57+56+135+90+334)	672	00
11. ซ่อมเวอร์เนียร์	310	00
12. แก๊ส+หัวแก๊ส	1,490	00
13. ผ้าปิดจมูก+แผ่นใส+ไบเลื่อย	1,345	00
14. TCP 3 bottles	6,195	30
15. เครื่องแก้ว	845	30
16. Dessicator 300 mm + silica gel (2520*4 = 10080)	10,080	00
17. ขวดแก้วต่าง ๆ	101	00
18. เศษผ้า น้ำยาล้างจาน	42	00
19. เยื่อขาว เทปโฟม	143	00
20. ซามผสมแป้งตราม้าลาย	654	00
21. ขวดแก้วต่าง ๆ	102	00
22. Sodium Hydrogen Carbonate 1 kg	450	00
23. กล่องพลาสติกต่าง ๆ	383	00
24. แปรงทองเหลือง ลวดเย็บกระดาษ ปากกาเคมี ถูพลาสติก	1,109	00
25. เชือกฟาง กระบอกรัดน้ำ	450	00
26. กระจกฝ้าพลาสติก ขวดโหลแก้ว	976	00
27. Dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, citric acid	4,200	00
28. ดิน+ เพอร์ไรซ์ + ผ้าดิบ	1,210	00
29. Acetone + Methanol + KOH	7,800	00

30. THF + Toluene	9,580	00
31. Acetic acid + Sulfuric acid + HCl	7,760	00
5. หมวดครุภัณฑ์	-	-
รวมเงิน (ตัวอักษร) ...สามแสนห้าหมื่นหนึ่งร้อยสี่สิบบาทสิบสามสิบห้าสตางค์...	350,140	35

ข้าพเจ้าขอรับรองว่าข้อความดังกล่าวข้างต้นเป็นความจริงทุกประการ

(ลงชื่อ).....

(.....ผศ.ดร.วรงค์ดี...เพชรวิโรทัย.....)

หัวหน้าโครงการ

...../...../.....

(ลงชื่อ).....

(...ผศ.ดร.พรสุดา บ่มไฉ่.....)

หัวหน้าภาควิชา

...../...../.....