

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์



โครงการ“การขึ้นรูปและสมบัติของของผสมพอลิแลกติกแอซิดกับแป้งมันสำปะหลัง”

โดย นาย มงคล สุขวัฒนาสินธิ์ และคณะ

เสร็จโครงการ เดือนกรกฎาคม 2553

สัญญาเลขที่ IUG5180007

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ“การขึ้นรูปและสมบัติของของผสมพอลิแล็กติกแอซิดกับแป้งมันสำปะหลัง”

คณะผู้วิจัย สังกัด

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

ABSTRACT (English)	1
บทคัดย่อ (ไทย)	2
สรุปผลการดำเนินงานวิจัย (Executive summary)	3
- วัตถุประสงค์โครงการ	3
- สรุปผลการดำเนินงานวิจัย	3
ผลงานวิจัย	4
- วัตถุประสงค์	4
- แผนการดำเนินงาน	4
- ผลการทดลอง	8
ภาคผนวก	18
- ตารางเปรียบเทียบแผนและผลการดำเนินงาน	19
- เอกสารแนบ 1 ร่างสิทธิบัตร	20
- เอกสารแนบ 2 ต้นฉบับบทความวิจัย	41

PROCESSING AND PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID AND CASSAVA STARCH BLEND

ABSTRACT

Starch, as an inexpensive and renewable natural material, is used as filler for environmentally friendly plastics. In order to achieve homogeneous melt blending of cassava starch with polylactide (PLA), urea and glycerol is used in combination as a plasticizer to create a thermoplastic starch (TPS) with lower melting point and crystallinity. To enhance the dispersion affinity in TPS/PLA blend, triethyl citrate, tributylacetyl citrate and styrene maleic anhydride are used as compatibilizers. TPS/PLA blend is compounded by twin screw extruder and their properties such as impact strength and tensile modulus, thermal stability and morphology are studied. The results indicate that the thermal stability and impact strength of TPS/PLA blend increase while tensile modulus decreased with increasing TPS content. Up to 60% TPS can be incorporated into the blend with acceptable tensile modulus but the plastic containing 70% TPS is relatively fragile. Triethyl citrate gives plastic blends with superior mechanical properties comparing with the other compatibilizers.

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้นำแป้งซึ่งเป็นวัสดุจากธรรมชาติที่มีราคาถูกและผลิตขึ้นใหม่ได้มาเป็นตัวเติมสำหรับพลาสติกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีการใช้ยูเรียและกลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์สำหรับการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์ (TPS) ที่มีจุดหลอมเหลวและความเป็นผลึกของแป้งลดลง เพื่อให้แป้งมันสำปะหลังและพอลิแลคติกแอซิดหลอมผสมเข้ากันได้ดี นอกจากนี้ยังทดสอบการใช้ไตรเอทิล ซิเทรต, ไตรบิวทิลแอเซทิล ซิเทรต และสไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดรด์ เป็นตัวช่วยทำให้เข้ากันได้ เพื่อเพิ่มแรงกระทำของการกระจายตัวในพลาสติกผสม TPS/PLA โดยใช้เครื่องอัดเม็ดแบบสกรูคู่ในการผสมระหว่าง TPS และ PLA และทำการศึกษาสมบัติของพลาสติกผสม เช่น การทนแรงกระแทก การทนแรงดึง การยืดตามแรงดึง การทนความร้อน และสถานะวิทยาระดับจุลภาค ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณแป้ง (หรือ TPS) ในพลาสติกผสมทำให้สมบัติการทนแรงกระแทกและการคงรูปตามอุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่การทนแรงดึงและการยืดตามแรงดึงลดลง ทั้งนี้ TPS สามารถผสมเข้าไปในพลาสติกได้ถึง 60% โดยที่พลาสติกยังคงมีสมบัติเชิงกลที่ยอมรับได้ แต่พลาสติกที่มีการผสม TPS ในระดับ 70% มีสมบัติค่อนข้างเปราะ และการใช้ไตรเอทิล ซิเทรต เป็นสารช่วยทำให้เข้ากันได้ ให้พลาสติกผสมที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการใช้สารอีกสองชนิดที่เหลือ (ดูเอกสารแนบ 1 และ 2 สำหรับร่างสิทธิบัตรและต้นฉบับบทความวิจัย)

1. สรุปผลการดำเนินงานวิจัย (Executive summary)

1.1 วัตถุประสงค์โครงการ

เพื่อศึกษากระบวนการผสมแป้งมันสำปะหลังกับพอลิแลคติกแอซิดให้เข้ากันได้ดี โดยสามารถใช้แป้งผสมมากกว่า 50 % และได้ของผสมที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์สัมผัสอาหารประเภทใช้แล้วทิ้งได้ เช่น ช้อน ส้อม ถ้วย ชาม

1.2 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

ผลการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าสามารถเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ได้โดยนำแป้งมาผ่านกระบวนการจีลาไทไนเซชันโดยเลือกใช้กลีเซอรอลและยูเรียเป็นพลาสติกไซเซอร์ ซึ่งจากการนำเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชไปวิเคราะห์ค่าต่าง ๆ โดยเทคนิค DSC และ XRD พบว่าสมควรเลือกใช้สูตร S70G24U6 (แป้ง70%: กลีเซอรอล 24%: ยูเรีย 6%) ในการเตรียมคอมปาวด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเนื่องจากสูตร S70G24U6 มีอัตราการคืนความเป็นผลึก (re-crystallization) ต่ำเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 60 วัน และได้เตรียมคอมปาวด์ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (TPS) และพอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยเลือกใช้คอมแพททิไบไลเซอร์ได้แก่ ไตรเอทิลซิเตรต (Triethyl citrate, T) ไตรบิวทิลแอซิติลซิเตรต (Tributyl acetyl citrate, B) และ สไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดรด์ (Styrene Maleic Anhydride, S) จากผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียมคอมปาวด์ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิแลคติกแอซิดได้โดยใช้ปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชในอัตราส่วน 50% 60% และ 70% ซึ่งหลังจากนำคอมปาวด์ในแต่ละสูตรไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ดังนี้ การทนความร้อน (Thermal stability) ค่าดัชนีการไหล (Melt flow index) ลักษณะทางมอฟอร์โลยี สมบัติเชิงกล ได้แก่ Impact strength และ Tensile modulus พบว่าสูตรคอมปาวด์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปทดลองฉีดขึ้นรูป ได้แก่ PS6S01 (TPS/PLA: 60/40, S 1 %) PS6T0.5 (TPS/PLA: 60/40, T 0.5 %) และ PS5T01 (TPS/PLA: 50/50, T 1 %) เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลดีเมื่อเทียบกับสูตรอื่นๆ (ดูเอกสารแนบ 1 และ 2 สำหรับร่างสิทธิบัตรและต้นฉบับบทความวิจัย)

2. ผลงานวิจัย

2.1 วัตถุประสงค์

สามารถเตรียมคอมปาวด์ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิแลคติกแอซิดให้เข้ากันได้ดี โดยสามารถใช้เป้่งผสมมากกว่า 50 %

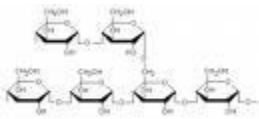
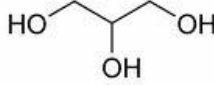
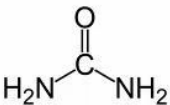
2.2 แผนการดำเนินงาน

ตารางที่ 1 ระยะเวลาการดำเนินงานที่ผ่านมา

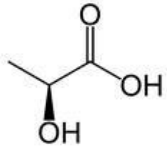
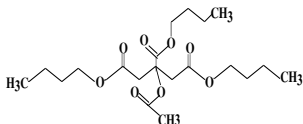
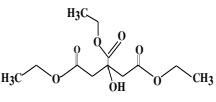
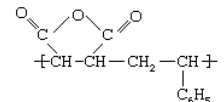
ระยะเวลา	การดำเนินงาน
เดือนที่ 1 – 6	- ค้นคว้าเอกสารข้อมูล - จัดหาวัตถุดิบ สารเคมีและเครื่องมือ - เตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช
เดือนที่ 7 – 12	- ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิแลคติกแอซิด - สังเคราะห์วิเคราะห์สมบัติของของผสม
เดือนที่ 13-18	- วิเคราะห์ผลและสรุปสูตรที่จะนำมาใช้ทดลองขึ้นรูป
เดือนที่ 19-24	- ทดลองผลิตสินค้าประเภทบรรจุภัณฑ์จากเม็ดคอมปาวด์ที่ได้ - ตรวจสอบบรรจุภัณฑ์ตามมาตรฐานบรรจุภัณฑ์สัมผัสอาหาร - วิเคราะห์ผลและเขียนรายงาน

2.2.1. วัตถุดิบ

ตารางที่ 2 วัตถุดิบในการเตรียม Thermoplastic Starch

	แป้ง	กลีเซอรอล	ยูเรีย
คุณสมบัติทั่วไป	- Moisture content 13%	- Specific Gravity 25 °C = 1.26	Density = 1.052
สูตรโครงสร้าง			
บริษัทผู้ผลิต	บอร์นเนต คอร์ปอเรชั่น	ธนาเคมี(กรุงเทพ) จำกัด	บริษัท เมอร์ค เคจีเอเอ

ตารางที่ 3 วัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียม TPS/PLA Blends

	PLA	Tributyl acetyl citrate	Triethyl citrate	SMA
สมบัติทั่วไป	เกรด 2002D MI (190 °C/2.16K) = 4-8 Specific Gravity 1.24	Density 1.052	M:276.29 g/mol	MW 5000 MA content 4.2
โครงสร้าง				
บริษัทผู้ผลิต	Nature Work	เมอร์ค เคจีเอเอ	เมอร์ค เคจีเอเอ	Chemical Innovation

2.2.2. ขั้นตอนการวิจัย

รายละเอียดวิธีการและขั้นตอนการวิจัย

- จัดหาวัตถุดิบ สารเคมี และอุปกรณ์ในการทดลอง โดยตรวจสอบคุณสมบัติเบื้องต้นต่างๆ ของวัตถุดิบที่นำมาใช้ดังนี้
 - 1.1 แบ่ง ตรวจสอบค่าความชื้นและความหนืด
 - 1.2 พอลิแลคติกแอซิด ตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลและอื่น ๆ
- การเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช
 - 2.1 อบแป้งที่อุณหภูมิ 135 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
 - 2.2 ผสมด้วยยูเรียและกลีเซอรอลอัตราส่วนต่างๆ ด้วยเครื่อง High speed mixer
 - 2.3 นำไปเอกทрудซ์ด้วยเครื่องเอกทрудซ์ชนิดสกรูเดี่ยว โดยใช้อุณหภูมิ Temperature profile (feed zone ถึง die) คือ 120, 140, 140, 130 °C และตัดเป็นเม็ด
 - 2.4 ตรวจสอบค่าการกินผลึกด้วยเครื่อง XRD
 - 2.5 ตรวจสอบค่า DSC

ตารางที่4 อัตราส่วนการผสมแป้งกับพลาสติกไซเซออร์

Code	แป้ง(%wt)	ยูเรีย(%wt)	กลีเซอรอล(%wt)
S70G30U0	70	0	30
S70G27U3	70	3	27
S70G24U6	70	6	24

3. การเตรียมของผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาบิลกับพลาสติกไฮด์พอลิแลคติกแอซิด
 - 3.1 นำพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
 - 3.2 นำพอลิแลคติกแอซิด เทอร์โมพลาสติกสตาบิล และคอมแพททิบีไลเซอร์มาผสมด้วยเครื่อง high speed mixer ด้วยอัตราส่วนตามตารางที่ 5
 - 3.3 นำไปเอกทрудซ์ด้วยเครื่องเอกทрудซ์ชนิดสกรูคู่พร้อมกับตัดเป็นเม็ด
4. นำส่งตัวอย่างเม็ดพลาสติกชีวภาพที่ได้จากการทดลองไปตรวจสอบค่าต่าง ๆ เพื่อวิเคราะห์ผลดังนี้
 - 4.1 วิเคราะห์สมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค TGA
 - 4.2 ทดสอบลักษณะทางมอร์โฟโลยี (Morphology)
 - 4.3 ตรวจสอบโครงสร้างของพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM
 - 4.4 ทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นทดสอบที่เตรียมได้
 - Impact Strength ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D256
 - Tensile ตามมาตรฐานการทดสอบ D882-91

ตารางที่ 5 อัตราส่วนการผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตา์ช

Code	% weight		
	Polylactic acid	Thermoplastic Starch	Compatibilizer
<u>Triethyl Citrate as compatibilizer</u>			
PS5T0.5	50	50	0.5
PS5T01	50	50	1
PS5T02	50	50	2
PS6T0.5	40	60	0.5
PS6T01	40	60	1
PS6T02	40	60	2
PS7T0.5	30	70	0.5
PS7T01	30	70	1
PS7T02	30	70	2
<u>Tributylacetyl Citrate as compatibilizer</u>			
PS5B0.5	50	50	0.5
PS5B01	50	50	1
PS5B02	50	50	2
PS6B0.5	40	60	0.5
PS6B01	40	60	1
PS6B02	40	60	2
PS7B0.5	30	70	0.5
PS7B01	30	70	1
PS7B02	30	70	2
<u>SMA as compatibilizer</u>			
PS5S0.5	50	50	0.5
PS5S01	50	50	1
PS5S02	50	50	2
PS6S0.5	40	60	0.5
PS6S01	40	60	1
PS6S02	40	60	2
PS7S0.5	30	70	0.5
PS7S01	30	70	1
PS7S02	30	70	2

2.3 ผลการทดลอง

2.3.1 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

2.3.1.1 การทดสอบค่าการคืนผลึก

ผลการทดสอบค่าการคืนผลึกด้วยเทคนิค XRD ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชแสดงดังตารางที่ 6

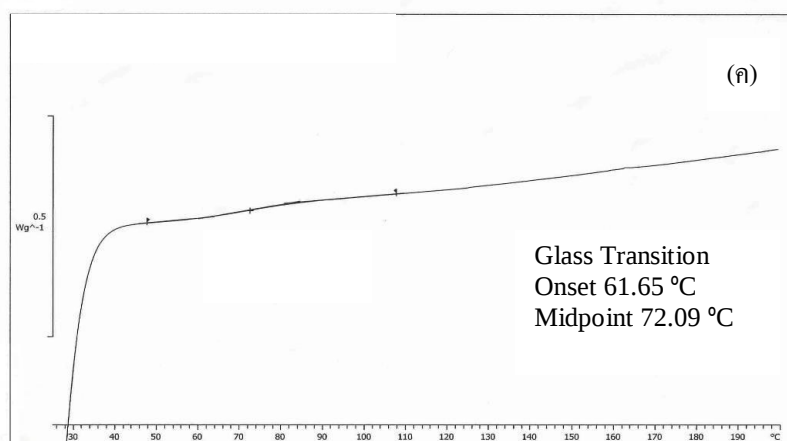
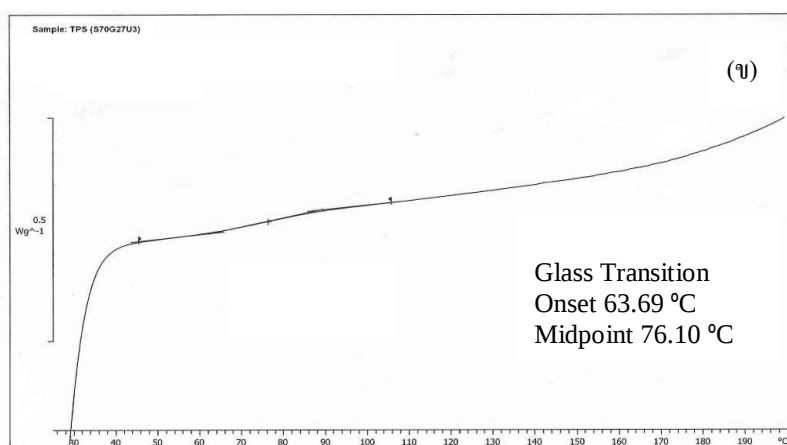
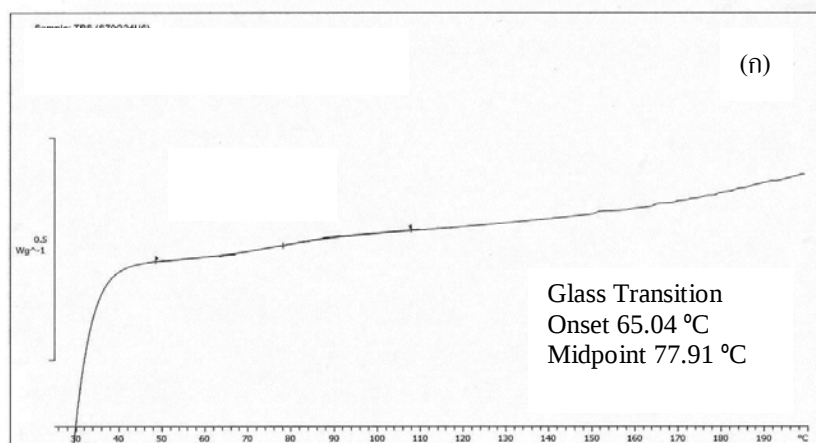
ตารางที่ 6 เปอร์เซนต์ความเป็นผลึกของแป้งและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชวัดด้วยเทคนิค XRD

Sample Code	Composition (wt %) (Starch/glycerol/urea)	Degree of crystallinity (%)		ผลต่างการเกิดผลึก(%) (ภายในระยะเวลา 60 วัน)
		1 วัน	60 วัน	
Cassava starch	100/0/0	20.28	-	-
S70G30U0	70/30/0	2	6.2	6
S70G27U3	70/27/3	2.3	5.1	2.8
S70G24U6	70/24/6	4.7	5.2	0.5

จากค่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเทียบกับแป้งมันสำปะหลัง จะเห็นได้ว่า กลีเซอรอลสามารถช่วยลดเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกลงได้มากกว่า 20% ลงเหลือเพียง 2% อย่างไรก็ตาม การใช้กลีเซอรอลเพียงอย่างเดียวแป้งมีโอกาสเกิดการคืนผลึกที่สูงกว่าการผสมยูเรียเข้าไปในส่วนผสมด้วย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเพิ่มขึ้นของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของแป้ง กลีเซอรอล และยูเรีย โดยพบว่าส่วนผสมตามสูตร S70G24U6 ซึ่งประกอบด้วยแป้งมันสำปะหลัง 70% กลีเซอรอล 24% และยูเรีย 6% มีอัตราการคืนความเป็นผลึก (re-crystallization) ต่ำกว่าสูตรอื่นๆ เมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 60 วัน และยังคงมีเปอร์เซ็นต์ผลึกอยู่ในระดับต่ำคือ 5.2% จึงน่าจะเป็นสูตรที่เหมาะสมสำหรับนำไปผสมกับพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ต่อไป

2.3.1.2 การทดสอบค่า DSC

เพื่อเปรียบเทียบสมบัติการอ่อนตัวของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชในแต่ละสูตร ได้ทำการทดสอบหาค่า glass transition temperature ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่เก็บไว้เป็นระยะเวลา 60 วัน ซึ่งได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1.



รูปที่ 1 DSC Thermogram ของเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ (TPS): (ก) S70G30U0 (ข) S70G27U3 และ (ค) S70G24U6

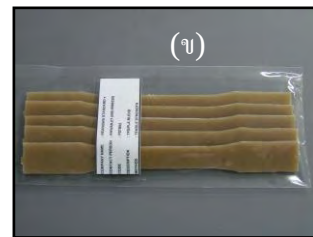
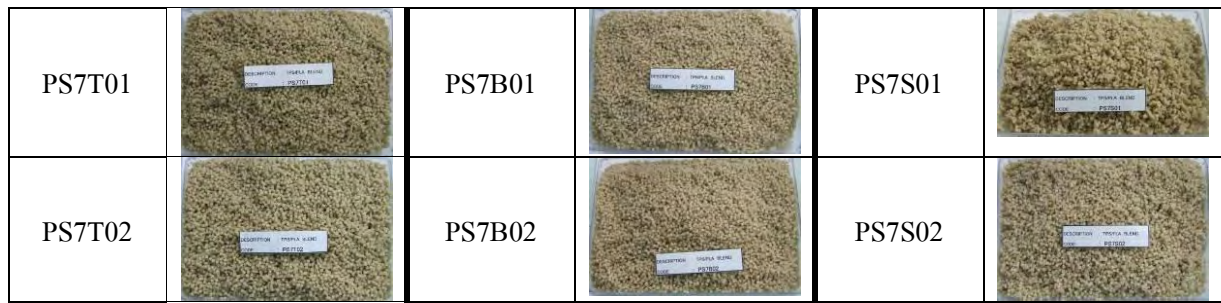
จาก DSC Thermogram พบว่าค่า glass transition temperature ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชแต่ละสูตรอยู่ในประมาณ 72-77 °C และแตกต่างกันไม่มากนัก โดยลดลงเล็กน้อยตามเปอร์เซ็นต์ของยูเรียที่เพิ่มเข้าไปแทนที่กลีเซอรอล ช่วยยืนยันความสามารถในการขึ้นรูปที่น้อยลงสำหรับสูตรที่มียูเรียเป็นส่วนผสม

2.3.2 การเตรียมคอมปาวด์ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิแลคติกแอซิด

เมื่อนำเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชสูตร S70G24U6 ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.1 มาเตรียมคอมปาวด์ร่วมกับพอลิแลคติกแอซิดที่ 3 อัตราส่วน คือ 50/50, 60/40 และ 70/30 โดยเครื่องอัดเม็ดสกรูคู่ และใช้ compatibilizer สามชนิดได้แก่ ไพรเอทิลซิเทรต ไพรเอทิลบิวทิลแอซิติลซิเทรต และสไตรีนมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ระดับ 0.5, 1 และ 2 % ทำให้ได้สูตรเม็ดคอมปาวด์ทั้งหมด 27 สูตร ดังรูปในตารางที่ 7 ที่สามารถนำไปอัดขึ้นรูปเป็นตัวอย่างชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติเชิงกล ดังรูปที่ 2

ตารางที่ 7 รูปเม็ดพลาสติกผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมได้

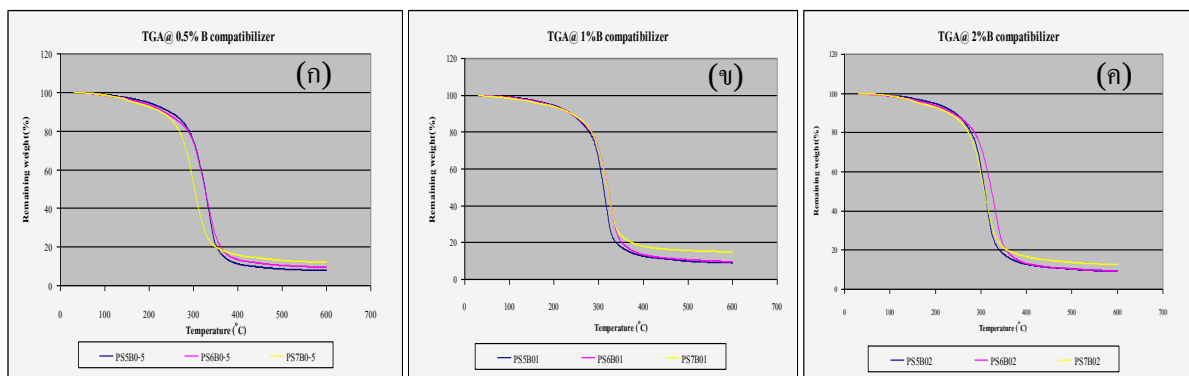
Code	รูปเม็ดพลาสติก	Code	รูปเม็ดพลาสติก	Code	รูปเม็ดพลาสติก
<i>Triethyl citrate</i>		<i>Triethylbutylacetyl citrate</i>		<i>Styrene Maleic Anhydride</i>	
PS5T0.5		PS5B0.5		PS5S0.5	
PS5T01		PS5B01		PS5S01	
PS5T02		PS5B02		PS5S02	
PS6T0.5		PS6B0.5		PS6S0.5	
PS6T01		PS6B01		PS6S01	
PS6T02		PS6B02		PS6S02	
PS7T0.5		PS7B0.5		PS7S0.5	



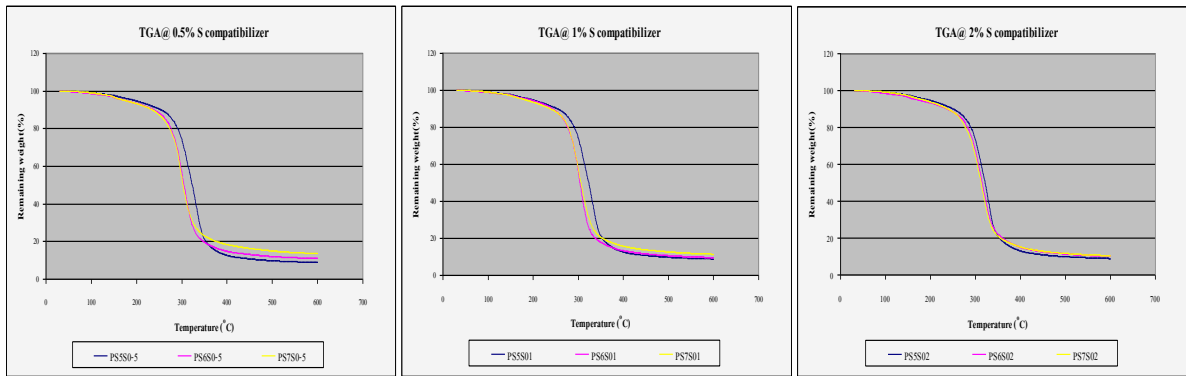
รูปที่ 2 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง TPS/PLA
(ก) ชิ้นงานทดสอบ Impact Strength และ (ข) ชิ้นงานทดสอบ Tensile

2.3.2.1 สมบัติการทนความร้อน (Thermal stability)

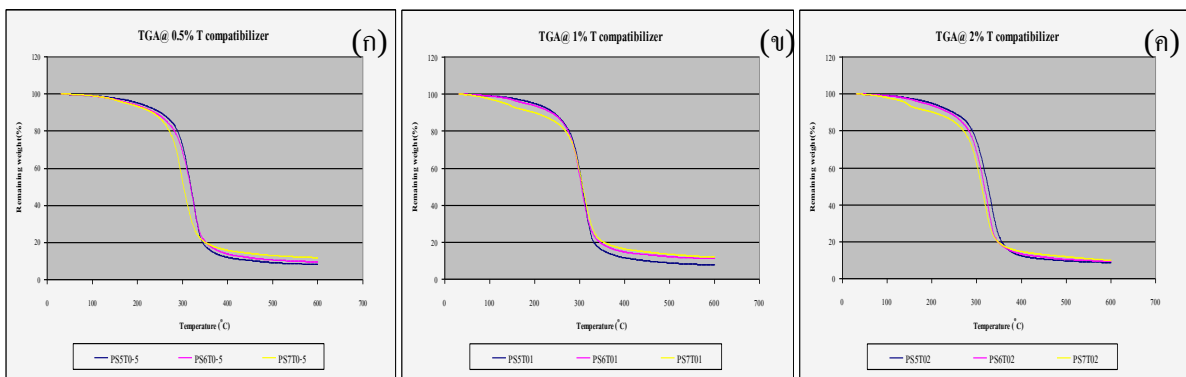
เมื่อนำพลาสติกผสมจากเทอร์โมพลาสติกสไตร์และพอลิแลคติกแอซิดที่เตรียมได้จากสูตรต่างๆ มาทดสอบสมบัติการทนความร้อนด้วยเทคนิค TGA ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3-5



รูปที่ 3 TGA Thermogram ของ TPS/PLA blend ที่ใช้ Tributyl acetyl citrate (B)
เป็น Compatibilizer ในปริมาณ (ก) 0.5%, (ข) 1% และ (ค) 2%



รูปที่ 4 TGA Thermogram ของ TPS/PLA blend ที่ใช้ Styrenemaleic anhydride (S) เป็น Compatibilizer ในปริมาณ (ก) 0.5%, (ข) 1% และ (ค) 2%



รูปที่ 5 TGA Thermogram ของ TPS/PLA blend ที่ใช้ Triethyl citrate (T) เป็น Compatibilizer ในปริมาณ (ก) 0.5%, (ข) 1% และ (ค) 2%

ผล TGA แสดงน้ำหนักที่ลดลงของตัวอย่างพลาสติกผสมเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยที่ในช่วงอุณหภูมิต่ำ ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) น้ำหนักที่หายไปน่าจะเกิดจากการระเหยของตัว plasticizer โดยที่มีรายงานก่อนหน้านี้ว่า อุณหภูมิการระเหยของกลีเซอรอลในเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์ เริ่มต้นที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Ning Wang และคณะ, 2007] และในช่วงอุณหภูมิสูง ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) น่าจะเกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ ซึ่งสมบัติการทนความร้อนของพลาสติกที่ได้จาก TGA thermogram นิยมแสดงโดยใช้ค่าอุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักหายไป 5% ($T_{5\%}$) และ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือ ณ อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\%W_{400}$) ดังแสดงในตารางที่ 8 สำหรับพลาสติกผสมทั้ง 27 สูตร

ตารางที่ 8 TGA parameters ของพลาสติกผสมจากเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์และพอลิแลคติกแอซิด

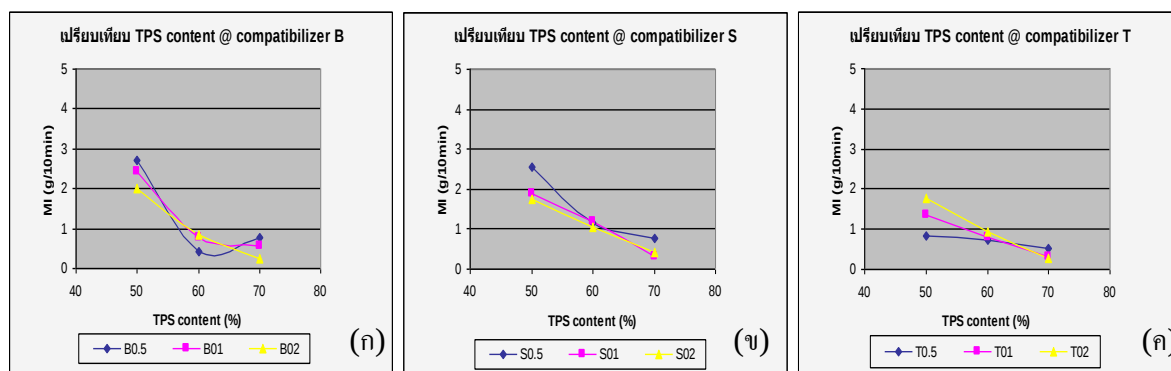
Sample code	$T_{5\%}$	$\%W_{400}$	Sample code	$T_{5\%}$	$\%W_{400}$	Sample code	$T_{5\%}$	$\%W_{400}$
-------------	-----------	-------------	-------------	-----------	-------------	-------------	-----------	-------------

PS5B0.5	194	11.3	PS5S0.5	205	13.1	PS5T0.5	202	12.0
PS6B0.5	177	13.5	PS6S0.5	174	14.8	PS6T0.5	183	13.8
PS7B0.5	163	15.8	PS7S0.5	173	18.4	PS7T0.5	175	15.8
PS5B01	192	12.6	PS5S01	195	12.6	PS5T01	199	11.5
PS6B01	186	13.4	PS6S01	190	13.3	PS6T01	179	14.7
PS7B01	179	17.9	PS7S01	180	15.7	PS7T01	133	16.3
PS5B02	197	12.7	PS5S02	193	13.0	PS5T02	198	12.3
PS6B02	181	13.1	PS6S02	169	15.0	PS6T02	183	13.3
PS7B02	165	16.6	PS7S02	182	15.2	PS7T02	141	14.6

จากตารางที่ 8 พบว่า $T_{5\%}$ มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณของกลีเซอรอลในส่วนผสมในเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ ส่วนค่า W_{400} มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานที่มีมาก่อนหน้านี้ว่าการเพิ่มปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ในพอลิเมอร์ผสมขึ้นช่วยเพิ่มการทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสม โดยอาจเกิดจากกระบวนการ grafting ระหว่างส่วนผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์และพอลิแลคติกแอซิดในระหว่างการอัดเม็ด [N. St-Pierre และคณะ, 1996; W. Shujun และคณะ, 2005]

2.3.2.2 Melt flow index ของพลาสติกผสมเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์กับพอลิแลคติกแอซิด

ผลการทดสอบค่าดัชนีการไหล (MI) ของพอลิเมอร์ผสม TPS/PLA ที่ปริมาณของ TPS 50%, 60% และ 70% แสดงดังรูปที่ 6

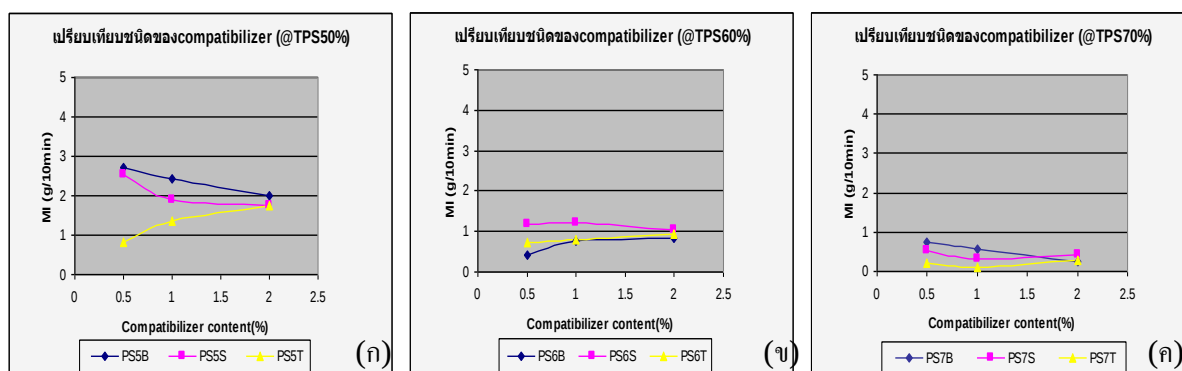


รูปที่ 6 ค่าดัชนีการไหล (MI) ของ TPS/PLA blend ที่ปริมาณ TPS ต่างๆ โดยที่

(ก) Tributyl acetyl citrate, B (ข) Styrene Maleic Anhydride, S (ค) Triethyl citrate, T

จากรูปที่ 6. พบว่า การเพิ่มปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ส่งผลให้ค่าดัชนีการไหล (MI) ของพอลิเมอร์ผสม TPS/PLA ลดลง สอดคล้องกับผลของ G.H. Yew และคณะ [G.H. Yew และคณะ, 2005] ซึ่งน่าจะเกิดจากแรงกระทำพันธะไฮโดรเจนและความแข็งแรงของสายโซ่โมเลกุลแป้ง

เมื่อพลอตค่าดัชนีการไหลเทียบกับปริมาณของ compatibilizer แต่ละชนิดได้ผลดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ค่าดัชนีการไหลของ TPS/PLA blend ที่ปริมาณของ compatibilizer แต่ละชนิดต่างๆ

(ก) TPS50%, (ข) TPS60% และ (ค) TPS70%

จากรูปที่ 7 พบว่า ค่าดัชนีการไหล (MI) ของพอลิเมอร์ผสมที่ใช้สารไตรบิวทิลเอชิลซิทเรต (B) และ สไตรีนมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (S) เป็น compatibilizer สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ใช้สารไตรเอทิลซิทเรต (T) เป็น compatibilizer และ แนวโน้มค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อปริมาณ compatibilizer เพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของ interfacial adhesion ระหว่าง TPS กับ PLA ตามปริมาณของ compatibilizer ที่เพิ่มขึ้น

2.3.2.3 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาอ์ซ์กับพอลิแลคติกแอซิด

ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม TPS/ PLA ที่ปริมาณของเทอร์โมพลาสติกสตาอ์ซ์ (TPS) 50%, 60%และ 70% ให้ค่า Impact strength และ Tensile modulus เฉลี่ยจาก 5 ตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 9 และ 10 ตามลำดับ

ตารางที่ 9 Impact strength ของ TPS/ PLA blend

Sample code	Impact strength (KJ/m ²)	Sample code	Impact strength (KJ/m ²)	Sample code	Impact strength (KJ/m ²)
PS5B0.5	1.80	PS5S0.5	2.78	PS5T0.5	8.07
PS6B0.5	1.70	PS6S0.5	2.25	PS6T0.5	13.20
PS7B0.5	2.48	PS7S0.5	2.38	PS7T0.5	8.05
PS5B01	1.90	PS5S01	7.43	PS5T01	4.40
PS6B01	2.48	PS6S01	11.38	PS6T01	6.07
PS7B01	1.38	PS7S01	3.03	PS7T01	1.63

PS5B02	2.20	PS5S02	2.78	PS5T02	1.55
PS6B02	3.90	PS6S02	12.00	PS6T02	11.20
PS7B02	1.47	PS7S02	5.02	PS7T02	1.50

จากตารางที่ 9 พบว่าค่า Impact strength ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนกับอัตราส่วนของ TPS ที่เพิ่มขึ้น แต่หากพิจารณาโดยรวมอาจกล่าวได้ว่าอัตราส่วนผสมของ TPS ที่ 60% ให้ค่า Impact strength สูงที่สุด ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการผสมเข้ากันได้อย่างทั่วถึงระหว่าง PLA กับ TPS โดยมีการแยกเฟสน้อยที่สุด [L. Averous และคณะ, 2000] ที่อัตราส่วนดังกล่าว

เมื่อพิจารณาที่ปริมาณ compatibilizer 0.5% พบว่าไตรเอทิลซิเทรต (T) ให้ค่า Impact strength สูงกว่า compatibilizer ชนิดอื่นอย่างชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ compatibilizer เป็น 1% และ 2% พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ สไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดร (S) ก็สามารถให้ค่า Impact strength ที่สูงเทียบเท่าหรือดีกว่าการใช้ไตรบิวทิลแอซิติลซิเทรต (B) ในบางกรณี จึงอาจกล่าวได้ว่าสไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดร และ ไตรบิวทิลแอซิติลซิเทรต มีความเหมาะสมกว่าไตรบิวทิลแอซิติลซิเทรต (B) ในการนำมาใช้เป็น compatibilizer สำหรับ TPS และ PLA

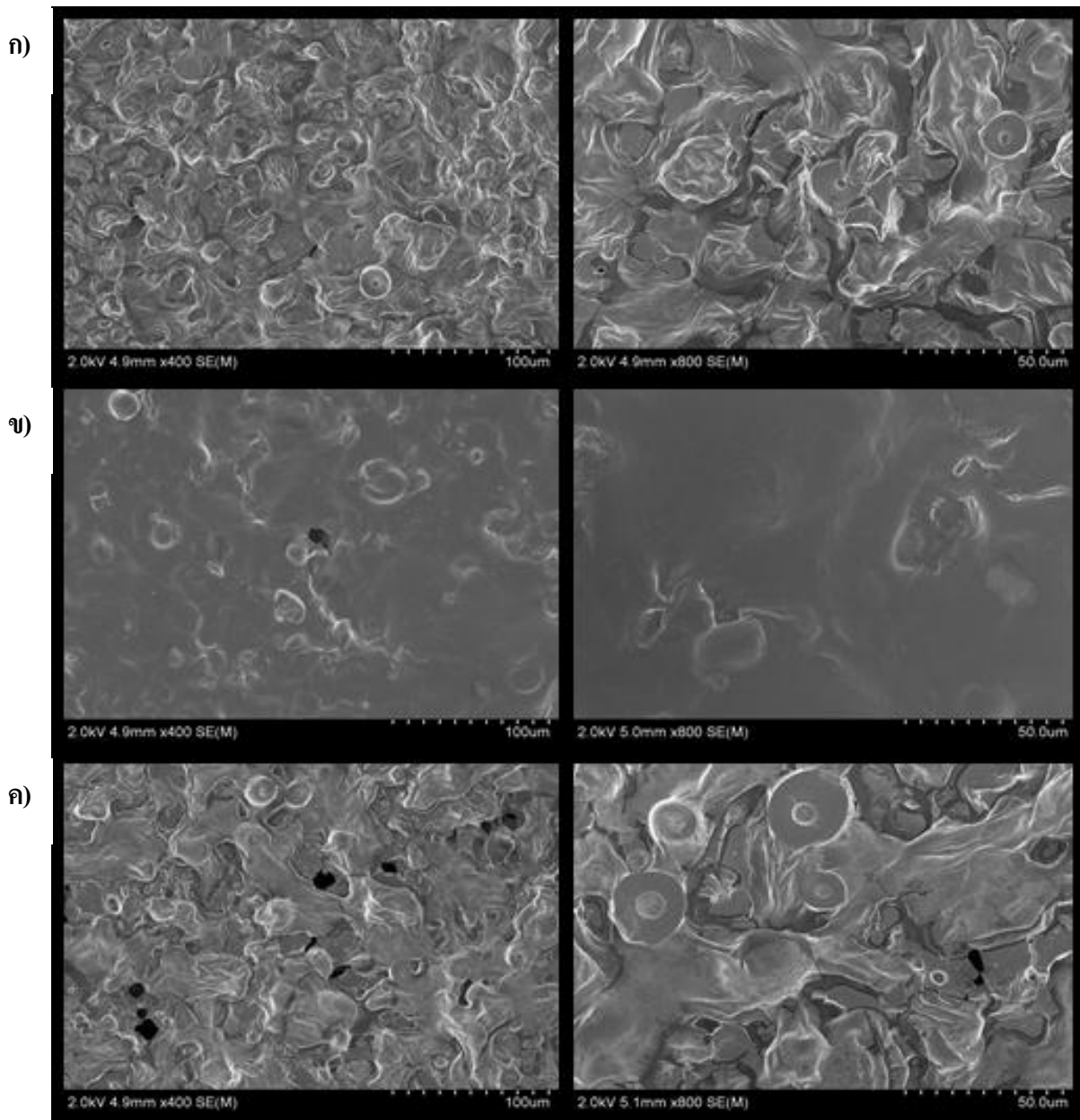
ตารางที่ 10 Tensile modulus ของ TPS/ PLA blend

Sample code	Tensile modulus (MPa)	Sample code	Tensile modulus (MPa)	Sample code	Tensile modulus (MPa)
PS5B0.5	384.96	PS5S0.5	315.86	PS5T0.5	408.68
PS6B0.5	327.30	PS6S0.5	195.89	PS6T0.5	420.69
PS7B0.5	73.01	PS7S0.5	72.94	PS7T0.5	246.64
PS5B01	347.59	PS5S01	302.35	PS5T01	582.93
PS6B01	184.33	PS6S01	328.95	PS6T01	362.25
PS7B01	129.84	PS7S01	65.79	PS7T01	494.72
PS5B02	383.90	PS5S02	290.70	PS5T02	526.24
PS6B02	247.90	PS6S02	169.96	PS6T02	338.04
PS7B02	160.83	PS7S02	52.35	PS7T02	230.23

จากตารางที่ 10 พบว่าโดยรวมแล้วค่า Tensile modulus ของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณของ TPS เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการลดลงของ interfacial adhesion เช่น hydrogen bond ระหว่างโมเลกุลแป้งและ PLA [N. St-Pierre และคณะ, 1996] และเมื่อพิจารณาชนิดของ compatibilizer พบว่าไตรเอทิลซิเทรต (T) ให้ค่า Tensile modulus ของพอลิเมอร์ผสมสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ใช้สารไทรบิวทิลเอทิลซิเทรต (B) หรือ สไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดร (S) เป็น compatibilizer แสดงให้เห็นว่าไตรเอทิลซิเทรตสามารถช่วยปรับปรุงการเกิด interaction ระหว่างโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดกับโมเลกุลของแป้งได้ดีกว่า และจากผลการทดสอบค่า Impact strength และ Tensile modulus อาจสรุปได้ว่า ไตรเอทิลซิเทรต (T) เป็น compatibilizer ที่ดีกว่าไทรบิวทิลเอทิลซิเทรต (B) หรือ สไตรีนมาเลอิกแอนไฮไดร (S) สำหรับการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิแลคติกแอซิด

2.3.2.4 Morphology ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิแลคติกแอซิด

โครงสร้างพื้นผิวภายในจากตัวอย่างตัดขวางของพอลิเมอร์ผสม TPS/PLA ศึกษาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) แสดงดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 Morphology พลาสติกผสม TPS/PLA ที่กำลังขยาย 400 และ 800 เท่า แสดงลักษณะ 3 แบบที่พบในเนื้อพลาสติก (ก) พื้นผิวขรุขระประกอบด้วยเม็ดแป้ง ขนาดประมาณ 10 ไมครอนกระจายอยู่ทั่วไปในเนื้อพอลิเมอร์ (ข) พื้นผิวเรียบมีเม็ดแป้งเล็กน้อย (ค) พื้นผิวมีช่องว่าง

จากภาพ SEM ในรูปที่ 8 พบว่าพื้นผิวภายในของพลาสติกมีอยู่ 3 ลักษณะ คือ ก) พื้นผิวขรุขระมีเม็ดแป้ง (starch granule) ขนาดประมาณ 10 ไมครอนกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอทั่วไปในเนื้อพอลิเมอร์ ข) พื้นผิวเรียบมีเม็ดแป้งปรากฏเพียงเล็กน้อยในเนื้อพอลิเมอร์ และ ค) พื้นผิวมีช่องว่างปรากฏในเนื้อพลาสติกค่อนข้างมาก ซึ่งพบว่าพลาสติกผสมสูตร PS6T0.5 และ PS5T02 ซึ่งมีค่า Tensile modulus สูงกว่า 400 MPa และ Impact strength สูงกว่า 10 KJ/m² จะมีพื้นผิวเกือบทั้งหมดเป็นแบบ ก) ในขณะที่ได้แก่พลาสติกผสมสูตร PS7B0.5 และ PS7B02 ซึ่งมีสมบัติเชิงกลต่ำ มักจะพบบริเวณพื้นผิวแบบ ข) และ ค) เกิดร่วมด้วย

บ่อยครั้ง ซึ่งสอดคล้องกับผลของ compatibilizer ชนิด Triethyl citrate (T) ที่สามารถช่วยให้การกระจายตัวของเม็ดแป้งสม่ำเสมอมากขึ้นและช่วยให้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น

ภาคผนวก

ตารางเปรียบเทียบแผนและผลการดำเนินงาน

แผนที่วางไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการแล้ว	ผลที่ได้รับ
วัตถุประสงค์: เพื่อศึกษากระบวนการผสมแป้งมันสำปะหลังกับพอลิแลคติกแอซิดให้เข้ากันได้ดี โดยสามารถใช้แป้งผสมมากกว่า 50 % และได้ของผสมที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์สัมผัสอาหารประเภทใช้แล้วทิ้งได้เช่น ซ้อน ส้อม ถ้วย ชาม กิจกรรม: 1. จัดหาวัตถุดิบ สารเคมี และอุปกรณ์ในการทดลอง 2. การทดลองเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (TPS) และของผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิแลคติกแอซิด (TPS/PLA) และขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบด้วยกระบวนการฉีด 3. วิเคราะห์และทดสอบสมบัติของผสมระหว่าง 4. วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง 5. ทดลองผลิตสินค้าประเภทบรรจุภัณฑ์จากสารคอมปาวด์ที่ได้ด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูป	วัตถุประสงค์: งานวิจัยนี้บรรลุวัตถุประสงค์บางส่วนคือสามารถผสมแป้งมันสำปะหลังในปริมาณ 50-60% ให้เข้ากันได้ดีกับพอลิ-แลคติกแอซิด แต่ส่วนที่นำไปผลิตขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์ไม่สามารถดำเนินการได้เนื่องจากผู้ช่วยวิจัยลาออกของ และเปลี่ยนผู้บริหารบริษัทในช่วงก่อนหมดโครงการ 6 เดือน กิจกรรม: 1. ดำเนินการตามแผน 2. ดำเนินการตามแผน 3. ดำเนินการตามแผน 4. อยู่ระหว่างดำเนินการตามแผน 5. ไม่สามารถดำเนินการได้ตามแผนเนื่องจากผู้ช่วยวิจัยลาออก และเปลี่ยนผู้บริหารบริษัท	คาดว่าจะยื่นจดสิทธิบัตรภายในประเทศและตีพิมพ์ระดับนานาชาติได้ 1. ได้วัตถุดิบและอุปกรณ์สำหรับการวิจัย 2. ได้เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (TPS) และได้ชิ้นงานพลาสติกผสมจำนวน 27 สูตร ที่พร้อมนำไปทดสอบ 3. ได้สูตรที่ให้พลาสติกที่มีสมบัติดีที่สุด 4. ร่างสิทธิบัตรยื่นและต้นฉบับสำหรับตีพิมพ์ (เอกสารแนบ 1 และ 2)

เอกสารแนบ 1

องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพ
(Biodegradable polymeric compositions)

สาขาของศิลปวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

สาขาเคมีที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

จุดมุ่งหมายประการหนึ่งของการประดิษฐ์นี้คือการเตรียมองค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ประกอบด้วย

- (ก) พอลิแลคติก แอซิด (polylactic acid)
- (ข) เทอร์โมพลาสติก สตาร์ช (thermoplastic starch) ซึ่งเตรียมจากสตาร์ช 60-80%wt กับพลาสติกไซเซออร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ (non-volatile plasticizer) 20-40%wt, และ
- (ค) สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) อย่างน้อยหนึ่งชนิด

โดยที่พลาสติกไซเซออร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ ประกอบด้วยสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ (amide functionalized compound) หรือสารผสมของ สารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ กับพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ (polyfunctional alcohol)

ตัวอย่างของสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) ฟอว์มาไมด์, คาร์บาไมด์, อะเซตาไมด์, เอทิลีน-บิสฟอว์มาไมด์ หรือของผสมของสิ่งเหล่านี้

ตัวอย่างของพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) กลีเซอรอล, ซอร์บิทอล (sorbitol), มัลทิทอล (maltitol), แมนนิทอล (mannitol), ไซลิตอล (xylitol), อิริทริทอล (erythritol), ไดเอทิลีนไกลคอล (diethyleneglycol), ไตรเมทิลีน ไกลคอล (trimethylene glycol), พอลิเอทิลีน ไกลคอล, ไตรเอทิล ซิเตรท (triethyl citrate) หรือของผสมของสิ่งเหล่านี้

โดยที่ฟังก์ชันนอลพลาสติกไซเซออร์มีปริมาณ 30%w/w

ภูมิหลังการประดิษฐ์

พอลิแลคติก แอซิด (polylactic acid, PLA) เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีการใช้งานมากที่สุดชนิดหนึ่ง โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมประเภทอุปกรณ์ที่ใช้บนโต๊ะอาหารและบรรจุภัณฑ์

เนื่องจากพอลิแลคติก แอซิดมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ความสามารถในการแปรรูปในเชิงเทอร์โมพลาสติก (thermoplasticity processability) และสมบัติทางกายภาพที่ดี คือ มีค่า ความแข็งแรง และโมดูลัสสูง อย่างไรก็ตาม PLA จะเปราะหักโดนดิ่งหรืองอ และอาจเกิดเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเมื่อใช้งานผ่านไประยะเวลาหนึ่ง ยิ่งไปกว่านั้น PLA ยังมีราคาแพงกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่ใช้งานกันอยู่โดยทั่วไปอีกด้วย

สตาร์ชเป็นวัสดุที่น่าสนใจเนื่องจากมีคุณสมบัติหลายประการ คือเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ ความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ราคาไม่แพง หาได้ทั่วไปและสามารถปลูกทดแทนได้ นอกจากนี้ สตาร์ชยังสามารถแปรรูปด้วยความร้อนได้โดยใช้อุปกรณ์ทั่วไปในอุตสาหกรรมพลาสติก อย่างไรก็ตามสตาร์ชส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่ละลายน้ำได้ หากนำไปใช้โดยไม่เติมพลาสติกไซเซอร์ก่อนจะทำให้แปรรูปได้ยากและเปราะ พลาสติกไซเซอร์ที่เติมลงไปจะทำให้สตาร์ชกลายเป็นเทอร์โมพลาสติก สตาร์ช (thermoplastic starch, TPS) ซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติเกี่ยวกับความเปราะได้

น้ำเป็นพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ระเหยเป็นไอ (volatile plasticizer) ที่หาได้ง่ายและราคาถูกที่ใช้สำหรับการผลิต TPS อย่างไรก็ตาม เนื่องจากน้ำมีจุดเดือดต่ำจึงเกิดการระเหยในระหว่างขั้นตอนการผลิต ทำให้ปริมาณน้ำไม่สม่ำเสมอตลอดขั้นตอนการผลิต และหากใส่ปริมาณน้ำมากเกินไปในอาจส่งผลให้เกิดการไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์

ดังที่ได้อธิบายไว้ก่อนหน้านี้ว่า PLA เป็นวัสดุที่มีราคาแพงจึงมีแนวความคิดในการนำเอาสตาร์ชมาผสมกับ PLA เพื่อให้ผลิตสินค้าต่างๆเพื่อลดต้นทุนลง อย่างไรก็ตาม เนื่องจาก PLA เป็นสารที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำ ในขณะที่ TPS มีสมบัติความชอบน้ำ วัสดุสองชนิดนี้จึงยึดเกาะและผสมเข้ากันได้ยาก จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการผลิตต่ำและไม่สม่ำเสมอ จึงมีการแก้ปัญหาโดยเติมสารเติมแต่งลงไปช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผสมวัสดุสองชนิดเข้าด้วยกัน สารที่ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ที่นิยมใช้สำหรับ สตาร์ช/PLA คือ พอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) พอลิ(ไฮดรอกซี เอสเทอร์ อีเธอร์) และ ไดออกทิล มาเลเอท

ความมุ่งหมายของการประดิษฐ์นี้คือเพื่อเตรียมองค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีสตาร์ชผสมอยู่ในปริมาณสูง โดยเติมสารเติมแต่งลงไปเพื่อช่วยปรับปรุงการแปรรูปของสตาร์ชรวมถึงช่วยให้สตาร์ชเข้ากับพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ความมุ่งหมายของการประดิษฐ์นี้คือเพื่อเตรียมองค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีสตาร์ชผสมอยู่ในปริมาณสูง การเปิดเผยรายละเอียดต่อไปนี้ได้นำเสนอเพื่อประสงค์ให้บุคคลผู้มีความชำนาญในศิลปะวิทยาการกระทำตามการประดิษฐ์นี้ได้ โดยได้จัดเตรียมขึ้นในบริบทที่เป็นไปตามหลักเกณฑ์สำหรับการยื่นคำขอรับสิทธิบัตร ดังนั้น การอภิปรายที่ปรากฏอยู่ในคำขอรับสิทธิบัตรนี้ถูกมุ่งหมายให้มีลักษณะของรายละเอียดพื้นฐานครบถ้วน หากแต่ผู้อ่านควรตระหนักด้วยว่ารูปแบบการ

ประดิษฐ์อาจไม่ได้บรรยายรายละเอียดที่เป็นส่วนปลีกย่อยไว้ทั้งหมด และอาจไม่ได้บรรยายทางเลือกที่อาจจะสามารถปรับเปลี่ยนได้ไว้ทั้งหมด ในทำนองเดียวกันการอภิปรายนี้อาจไม่ได้อธิบายลักษณะสามัญทั่วไปของการประดิษฐ์ไว้ครบทุกรายละเอียด และอาจไม่ได้แสดงว่าแต่ละลักษณะสำคัญหรือแต่ละองค์ประกอบสามารถเป็นตัวแทนของการประดิษฐ์โดยตรงหรือเป็นองค์ประกอบที่เท่าเทียมกันได้ไว้ อย่างไรก็ตามหรือโดยวิธีการใดบ้าง อย่างไรก็ตาม ก็เป็นที่เข้าใจว่าการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงรูปแบบการประดิษฐ์รวมถึงถึงกฎเกณฑ์สามัญและลักษณะสำคัญที่เปิดเผยไว้ในการประดิษฐ์นี้สามารถกระทำได้โดยทันทีโดยบุคคลผู้มีความชำนาญในศิลปะวิทยาการ หากว่าการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่ได้เป็นการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างออกไปจากขอบเขตหรือหัวใจของการประดิษฐ์ สิ่งที่ได้เปิดเผยในการประดิษฐ์นี้ได้ถูกนิยามโดยข้อถือสิทธิ แต่สิ่งที่เปิดเผยในการประดิษฐ์นี้ไม่ได้มุ่งหมายให้จำกัดรูปแบบการประดิษฐ์ที่ได้แสดงไว้ หากแต่เพื่อเป็นการเปิดเผยเพื่อให้สอดคล้องกับกฎเกณฑ์และลักษณะสำคัญดังที่ได้อธิบายไว้

ลักษณะสำคัญ, โครงสร้าง หรือคุณลักษณะใดๆของการประดิษฐ์ดังที่ได้อธิบายตลอดทั้งรายละเอียดการประดิษฐ์นี้อาจถูกนำมาใช้ร่วมกันได้ในวิธีการใดๆที่เหมาะสมในรูปแบบการประดิษฐ์หนึ่งรูปแบบหรือมากกว่านั้น หากมีการอ้างอิงใดๆไปยังรูปแบบการประดิษฐ์หนึ่งรูปแบบใด หมายความว่าลักษณะสำคัญ, โครงสร้าง หรือเอกลักษณ์ใดๆที่ได้อธิบายไว้อันเกี่ยวเนื่องกับรูปแบบการประดิษฐ์นั้นอาจจะนำไปรวมอยู่ในรูปแบบการประดิษฐ์อื่นก็ได้ ไม่จำเป็นว่าวลี “ในรูปแบบการประดิษฐ์หนึ่ง” ที่มีปรากฏอยู่ในหลาย ๆ ส่วนในรายละเอียดการประดิษฐ์นั้นจะต้องอ้างอิงไปยังรูปแบบการประดิษฐ์เดียวกันทั้งหมด

รูปเขียนและตัวอย่างที่ปรากฏอยู่มีวัตถุประสงค์เพื่อใช้อธิบายการประดิษฐ์แต่ไม่ได้มุ่งหมายที่จะเป็นการจำกัดขอบเขตของข้อถือสิทธิ โดยควรพิจารณาว่าการเปิดเผยการประดิษฐ์นี้เป็นเพียงเพื่อการยกตัวอย่างเพื่ออธิบายหลักการของการประดิษฐ์เท่านั้น

หากมิได้กำหนดคำนิยามไว้เป็นอย่างอื่น พจน์ (term) ที่ใช้ในที่นี้มีความหมายเช่นเดียวกับความหมายดังที่เป็นที่เข้าใจโดยปกติสามัญโดยผู้มีความชำนาญในศิลปะวิทยาการในแขนงนี้

สตาร์ชเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่อาจหาได้จากส่วนต่างๆของพืช เช่น เมล็ด ผล หัว ราก และใจกลางลำต้น (stem pith) ซึ่งอาจได้มาจากพืชหลายชนิด เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี ทริทิกาลี (triticale – พืชลูกผสมระหว่างข้าวสาลีกับข้าวไรย์) ถั่วเม็ดเล็ก มันฝรั่ง ข้าว มันสำปะหลัง ข้าวฟ่าง

โดยพื้นฐาน สตาร์ชเป็นโพลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำ (repeating unit) ของกลูโคสที่เชื่อมต่อกันด้วย glucosidic linkage ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ถึง 4 โดยปกติกลูโคสหนึ่งหน่วยจะมีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ทำให้สตาร์ชมีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก

โดยทั่วไปสตาร์ชจะปรากฏอยู่ในรูปของแกรนูลที่มีความเป็นผลึกอยู่ประมาณ 15 ถึง 45% ซึ่งขนาดของแกรนูลอาจแปรผันไปตามแหล่งที่มาของสตาร์ช ยกตัวอย่างเช่น สตาร์ชที่ได้จากข้าวโพดจะมีขนาดอนุภาคที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 ถึง 40 ไมโครเมตร ในขณะที่สตาร์ชที่ได้จากมันฝรั่งจะมี

ขนาดอนุภาคที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 ถึง 100 ไมโครเมตร โดยลักษณะของสตาร์ชที่มีขนาดอนุภาคที่แปรผันมากเช่นว่านี้จึงส่งผลกระทบต่อกระบวนการหลอมสตาร์ชกระทำได้ดีลำบาก ดังนั้นในการที่จะปรับปรุงการแปรสภาพของสตาร์ชอาจกระทำได้โดยการเปลี่ยนสตาร์ชไปเป็น เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (TPS) เสียก่อน

สตาร์ชที่ปรับปรุงทางเคมีอาจใช้ในการประดิษฐ์เพื่อนำไปเตรียมเป็น TPS ได้เช่นกัน ซึ่งโดยปกติสตาร์ชที่ปรับปรุงจะถูกเตรียมโดยการทำปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเมอร์ด้วยรีเอเจนต์ที่เหมาะสม ตัวอย่างของสตาร์ชที่ได้ปรับปรุงทางเคมี รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) ออกซิไดซ์ สตาร์ช (oxidised starch), เอเทอร์ฟิเคเตด สตาร์ช (etherificated starch), เอสเทอร์ไฟด์ สตาร์ช (esterified starch), ครอสลิงค์ สตาร์ช (cross-linked starch), อะเซทิลเลต สตาร์ช (acetylate starch) ไฮดรอกซีโพรพิลเลต สตาร์ช (hydroxypropyl starch), ฟอสฟอรีเลต สตาร์ช (phosphorylated starch)

สตาร์ชในการประดิษฐ์นี้ อาจใช้เป็นสตาร์ชที่ได้จากธรรมชาติ (ไม่ได้รับการปรับปรุง), สตาร์ชที่ปรับปรุงทางเคมี หรือของผสมของสิ่งเหล่านี้

ในการปรับปรุงการแปรสภาพของสตาร์ช สตาร์ชโดยการเปลี่ยนไปเป็น TPS อาจวิธีการใดๆที่เป็นที่ทราบกันในศิลปะวิทยาการ เช่นสตาร์ชที่ได้มาจากธรรมชาติอาจแปรสภาพด้วยการผสมเข้ากับพลาสติกไซเซออร์

จุดมุ่งหมายประการหนึ่งของการประดิษฐ์นี้คือการเตรียมองค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยละลายได้ทางชีวภาพที่ประกอบด้วย

(ก) พอลิแลคติก แอซิด (polylactic acid)

(ข) เทอร์โมพลาสติก สตาร์ช (thermoplastic starch) ซึ่งเตรียมจากสตาร์ชกับพลาสติกไซเซออร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ (non-volatile plasticizer) และ

(ค) สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) อย่างน้อยหนึ่งชนิด

พลาสติกไซเซออร์ตามการประดิษฐ์นี้ คือพลาสติกไซเซออร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ (non-volatile plasticizer) ซึ่งรวมถึงสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ (amide functionalized compound) และสารประกอบฟังก์ชันนอลไลซ์ เช่น พอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ (polyfunctional alcohol)

ตัวอย่างของสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) ฟอร์มาไมด์, คาร์บาไมด์, อะเซตาไมด์, เอทิลีน-บิสฟอร์มาไมด์ หรือของผสมของสิ่งเหล่านี้

ตัวอย่างของพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) กลีเซอรอล, ซอร์บิทอล (sorbitol), มัลทิทอล (maltitol), แมนนิทอล (mannitol), ไซลิตอล (xylitol), อิริทริทอล (erythritol), ไดเอทิลีนไกลคอล (diethyleneglycol), ไตรเมทิลีน ไกลคอล (trimethylene glycol), พอลิเอทิลีน ไกลคอล, ไตรเอทิล ซิเตรท (triethyl citrate) หรือของผสมของสิ่งเหล่านี้

สตาร์ชอาจถูกส่งเข้าไปในเครื่องรีดในแบบแห้ง เช่น ในรูปแบบแพลเลท แกรนูล ผง หรือสิ่งที่คล้ายกันนั้น การส่งสตาร์ชเข้าเครื่องรีดอาจกระทำโดยวิธีการใดๆที่เหมาะสม เช่น การใช้เครื่องป้อน เป็นต้น

พอลิแลคติก แอซิด (polylactic acid, PLA) อาจเตรียมได้โดยวิธีการที่เป็นที่ทราบกันในศิลปะวิทยาการ ตัวอย่างเช่น เตรียมจากกรดแลคติก และ/หรือ จาก หน่วยหนึ่งหรือมากกว่าของ D-แลคไทด์ (ได้แก่ ไดแลคโตน หรือ ไฮคลิกไดเมอร์ของ D-แลคติก แอซิด), L-แลคไทด์ (ได้แก่ ไดแลคโตน หรือ ไฮคลิกไดเมอร์ของ L-แลคติก แอซิด), เมโซ D,L-แลคไทด์ (ได้แก่ ไฮคลิกไดเมอร์ของ D- และ L-แลคติก แอซิด), และ ของผสมแรซิเมอิก D,L-แลคไทด์ (ของผสมแรซิเมอิก D,L-แลคไทด์ ประกอบด้วย D- and L-แลคไทด์ผสมกันในอัตราส่วน 1:1)

โดยทั่วไป พอลิเมอร์อาจผสมเข้ากับสตาร์ชได้โดยการใช้สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ซึ่งสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ที่นิยมใช้อาจเป็นโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์ หรือแบบส้อม ซึ่งได้มาจากโมโนเมอร์หลักที่มีธรรมชาติที่คล้ายคลึงกับพอลิเมอร์ที่ต้องการทำให้เข้ากับสตาร์ชได้ โดยที่โคโมโนเมอร์ที่ถูกโคพอลิเมอร์ไรซ์แบบกราฟต์ หรือแบบส้อมดังกล่าวนั้นสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของสตาร์ชได้

โคโมโนเมอร์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็นกรดคาร์บอกซิลิกไม่อิ่มตัว, กรดคาร์บอกซิลิก แอนไฮไดรด์ไม่อิ่มตัว, เอสเทอร์ของกรดอะครีลิก หรือของผสมของสิ่งเหล่านั้น

ตัวอย่างของแอนไฮไดรด์ที่เหมาะสม รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) มาเลอิกแอนไฮไดรด์, เทเตรไฮโดรพธาลิก แอนไฮไดรด์, ฟุมาริก แอนไฮไดรด์, อิทาโคนิก แอนไฮไดรด์, นาติก แอนไฮไดรด์ และ เมธิลนาติก แอนไฮไดรด์

ตัวอย่างของกรดคาร์บอกซิลิก แอนไฮไดรด์ไม่อิ่มตัวที่เหมาะสม รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) กรดอะครีลิก กรดมาเลอิก เทเตรไฮโดรพธาลิก แอซิด กรดฟุมาริก กรดอิตาโคนิก กรดนาติก และกรด เมธิลนาติก

ตัวอย่างของเอสเทอร์ของกรดอะครีลิกที่เหมาะสม รวมถึง (แต่ไม่จำกัดอยู่เพียง) ไกลซิดีล เมทาครีเลท

สารเติมแต่งอื่นๆที่ใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรมพลาสติก อาจถูกเลือกโดยผู้มีความรู้ในระดับสามัญในศิลปะวิทยาการแขนงนี้มาใช้เพิ่มเติมหากต้องการจะปรับปรุงคุณสมบัติอย่างจำเพาะเจาะจง เช่น พิกเมนต์อาจใช้หากต้องการปรับปรุงคุณสมบัติด้านสี เป็นต้น

หากไม่ได้ระบุไว้เป็นอย่างอื่น ปริมาณของพลาสติกไซเซออร์จะแสดงเป็น %wt (ร้อยละโดยน้ำหนัก) ที่สัมพันธ์กับมวลของเทอร์โมพลาสติก สตาร์ช

หากไม่ได้ระบุไว้เป็นอย่างอื่น ปริมาณของสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้จะแสดงเป็น %wt (ร้อยละโดยน้ำหนัก) ที่สัมพันธ์กับมวลรวมขององค์ประกอบทั้งหมด

จุดมุ่งหมายประการหนึ่งของการประดิษฐ์นี้คือการเตรียมองค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีสตาร์ชผสมอยู่ในปริมาณสูง

ในลักษณะหนึ่งของการประดิษฐ์ องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพประกอบด้วย

(ก) พอลิแลคติก แอซิด

(ข) เทอร์โมพลาสติก สตาร์ช ซึ่งเตรียมจากสตาร์ช 60-80%wt กับพลาสติกไซเซออร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ 20-40%wt, และ

(ค) สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) อย่างน้อยหนึ่งชนิด

โดยที่พลาสติกไซเซออร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ ประกอบด้วยสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ หรือสารผสมของ สารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ กับพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์

โดยที่ฟังก์ชันนอลพลาสติกไซเซออร์มีปริมาณ 30%w/w

ในรูปแบบการประดิษฐ์ที่พลาสติกไซเซออร์ สารผสมของสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ กับพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ต่อพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ คือ 29:1 ถึง 2:1 โดยที่ฟังก์ชันนอล คือ 3:1 ถึง 9:1 และโดยที่ฟังก์ชันนอล ที่สุดคือ 4:1

ในรูปแบบใด ๆ ของการประดิษฐ์ สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้มีปริมาณ 0.5-2 %wt โดยที่ฟังก์ชันนอล คือ 0.5-1 %wt

ในลักษณะใด ๆ ของการประดิษฐ์ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิแลคติก แอซิด ต่อเทอร์โมพลาสติก สตาร์ช คือ 3:2 ถึง 3:7 โดยที่ฟังก์ชันนอล คือ 1:1 ถึง 2:3

ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างที่แสดงถึงรูปแบบต่างๆของการประดิษฐ์ โดยมีได้มุ่งหมายที่จะเป็นการจำกัดขอบเขตของการประดิษฐ์

การเตรียมเทอร์โมพลาสติก สตาร์ช (thermoplastic starch, TPS)

สภาวะที่ใช้ในการเตรียม TPS

อุณหภูมิในการอบแห้งสตาร์ช 135 °C

เวลาในการอบแห้งสตาร์ช 8 ชั่วโมง

ความเร็วของเครื่องผสม	140 รอบต่อนาที
เวลาที่ใช้ในการผสม	5 นาที
ชนิดเครื่องรีด	สกรูเดี่ยว
อุณหภูมิในการผสม	120 ถึง 140 °C
ชนิดของพลาสติกไซเซอร์	พลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ
ปริมาณของพลาสติกไซเซอร์	20 ถึง 40%wt

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบของ TPS ตามตัวอย่างเปรียบเทียบ และ ตัวอย่างของการประดิษฐ์นี้

ตัวอย่าง	% wt ของสตาร์ช	% wt ของพลาสติกไซเซอร์	
		กลีเซอรอล	คาร์บาไมด์
ตัวอย่างเปรียบเทียบ	100	-	-
A	70	0	30
B1	70	3	27
B1	70	6	24

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

DSC เทอร์โมแกรมของ TPS บันทึกด้วยดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) โดยกระทำภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อน 10°C/นาที ในช่วงอุณหภูมิ 30 – 200 °C

DSC เทอร์โมแกรมแสดงให้เห็นกระบวนการเกิดผลึกดังที่แสดงในรูปที่ 1 โดยจะเห็นว่า T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อยหากปริมาณของคาร์บาไมด์เพิ่มขึ้น

ดีกรีการเกิดผลึก

ดีกรีการเกิดผลึกวัดโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X – Ray diffraction, XRD) ตารางที่ 2 แสดงดีกรีการเกิดผลึกของ TPS ตามการประดิษฐ์นี้

ตารางที่ 2 แสดงดีกรีการเกิดผลึกของ TPS ตามการประดิษฐ์

ตัวอย่าง	ดัชนีการเกิดผลึก (%)		ดัชนีการเกิดผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (60 วัน) (%)
	วันที่ 1	วันที่ 60	
ตัวอย่างเปรียบเทียบ	20.28	-	-
1	2	6.2	6
2-1	2.3	5.1	2.8
2-2	4.7	5.2	0.5

การเตรียมของผสมของ TPS/PLA

PLA และ TPS ถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำ PLA และ TPS ดังกล่าวมาผสมกับสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ด้วยเครื่องผสมความเร็วสูง สารผสมที่ได้ถูกอัดรีดด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ สัดส่วนของสารผสมแสดงไว้ในตารางที่ 3

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA:TPS อาจเป็นได้ตั้งแต่ 3:2 ถึง 3:7

ตารางที่ 3 แสดงสัดส่วนของสารผสมของ PLA และ TPS

ตัวอย่าง	สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้		อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA:TPS
	%โดยน้ำหนัก	ชนิด	
A(I)-1	0.5	ไตรเอทิล ซิเตรท	1:1
A(I)-2	1		
A(I)-3	2		
A(II)-1	0.5	ไตรเอทิล ซิเตรท	2:3
A(II)-2	1		
A(II)-3	2		
A(III)-1	0.5	ไตรเอทิล ซิเตรท	3:7
A(III)-2	1		
A(III)-3	2		
B(I)-1	0.5	ไตรบิวทิลอะเซทิล ซิเตรท	1:1
B(I)-2	1		
B(I)-3	2		
B(II)-1	0.5	ไตรบิวทิลอะเซทิล ซิเตรท	2:3
B(II)-2	1		

B(II)-3	2		
B(III)-1	0.5	ไทรบิวทิลอะเซทิล ซีเตรท	3:7
B(III)-2	1		
B(III)-3	2		
C(I)-1	0.5	สไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดรด์	1:1
C(I)-2	1		
C(I)-3	2		
C(II)-1	0.5	สไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดรด์	2:3
C(II)-2	1		
C(II)-3	2		
C(III)-1	0.5	สไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดรด์	3:7
C(III)-2	1		
C(III)-3	2		

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของของผสม TPS/PLA

○ Thermal gravity analysis

TGA เทอร์โมแกรม ได้มาโดยการวิเคราะห์ thermal gravity (Thermal gravity analysis, TGA) ซึ่งดำเนินการภายใต้บรรยากาศการไหลของไนโตรเจน โดยการเพิ่มอัตราการให้ความร้อน 10 °C ต่อนาที ให้แก่ตัวอย่างจากอุณหภูมิห้องจนกระทั่งถึง 600 °C

○ ดรรชนีการหลอมไหล (Melt flow index, MI)

ดรรชนีการหลอมไหล (MI) ของของผสม TPS/PLA ตามการประดิษฐ์นี้แสดงในรูปที่ 4 ซึ่งจะเห็นได้ว่าแสดงให้เห็นว่าค่า MI ลดลงตามปริมาณของ TPS ที่เพิ่มขึ้น

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

ภาพถ่ายระดับจุลภาค (micrograph) ของของผสม TPS/PLA ตามการประดิษฐ์นี้ แสดงอยู่ในรูปที่ 3, 4 และ 5 ซึ่งได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope, SEM) ตัวอย่างถูกเคลือบด้วยทองคำก่อนทำการวิเคราะห์

สัณฐานที่พึงประสงค์คือของผสม TPS/PLA จะมีพื้นผิวเรียบ รูปทรงกลมหรือเกือบกลม และเป็นเนื้อเดียวกัน โดยจากรูปที่ 3, 4 และ 5 จะเห็นว่าพื้นผิวของของผสม TPS/PLA ที่มีสัดส่วนของ TPS มากขึ้นมีแนวโน้มที่จะมีพื้นผิวที่เป็นสองเฟสและขรุขระ และอนุภาคของสตาร์ชมีรูปร่างที่ผิดปกติ

ตารางที่ 4 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวเมื่อน้ำหนักหายไป 5% และน้ำหนักที่เหลืออยู่ที่ 400°C ตัวอย่าง
กลุ่ม A

ตัวอย่าง	T _{5%}	น้ำหนักที่เหลืออยู่ (%)
A(I)-1	202	12.0
A(I)-2	183	13.8
A(I)-3	175	15.8
A(II)-1	199	11.5
A(II)-2	179	14.7
A(II)-3	133	16.3
A(III)-1	198	12.3
A(III)-2	183	13.3
A(III)-3	141	14.6

ตารางที่ 5 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวเมื่อน้ำหนักหายไป 5% และน้ำหนักที่เหลืออยู่ที่ 400°C ตัวอย่าง
กลุ่ม B

ตัวอย่าง	T _{5%}	น้ำหนักที่เหลืออยู่ (%)
B(I)-1	194	11.3
B(I)-2	177	13.5
B(I)-3	163	15.8
B(II)-1	192	12.6
B(II)-2	186	13.4
B(II)-3	179	17.9

B(III)-1	197	12.7
B(III)-2	181	13.1
B(III)-3	165	16.6

ตารางที่ 6 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวเมื่อน้ำหนักหายไป 5% และน้ำหนักที่เหลืออยู่ที่ 400°C ตัวอย่างกลุ่ม C

ตัวอย่าง	T _{5%}	น้ำหนักที่เหลืออยู่ (%)
C(I)-1	205	13.1
C(I)-2	174	14.8
C(I)-3	173	18.4
C(II)-1	195	12.6
C(II)-2	190	13.3
C(II)-3	180	15.7
C(III)-1	193	13.0
C(III)-2	169	15.0
C(III)-3	182	15.2

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของของผสม TPS/PLA

○ ค่าความต้านทานแรงกระแทก (Impact strength)

การทดสอบค่าความต้านทานแรงกระแทกกระทำตาม ASTM 256 โดยใช้ Pendulum impact tester (Zwick 4105, IZOD/2.7J)

○ ค่ามอดูลัสการดึง (Tensile modulus)

การทดสอบค่ามอดูลัสการดึงกระทำตาม ASTM D882-91 โดยเครื่อง Universal Testing Machine (Instron 4206)

ตารางที่ 7 แสดงสมบัติเชิงกลของตัวอย่างกลุ่ม A

ตัวอย่าง	ค่าความต้านทาน แรงกระแทก (KJ/m ²)	ค่ามอดูลัสแรงดึง (MPa)
A(I)-1	8.07	408.68
A(I)-2	13.20	420.69
A(I)-3	8.05	246.64
A(II)-1	4.40	582.93
A(II)-2	6.07	362.25
A(II)-3	1.63	494.72
A(III)-1	1.55	526.24
A(III)-2	11.20	338.04
A(III)-3	1.50	230.23

ตารางที่ 8 แสดงสมบัติเชิงกลของตัวอย่างกลุ่ม B

ตัวอย่าง	ค่าความต้านทาน แรงกระแทก (KJ/m ²)	ค่ามอดูลัสแรงดึง (MPa)
B(I)-1	1.80	384.96
B(I)-2	1.70	327.30
B(I)-3	2.48	73.01
B(II)-1	1.90	347.59
B(II)-2	2.48	184.33
B(II)-3	1.38	129.84
B(III)-1	2.20	383.90
B(III)-2	3.90	247.90
B(III)-3	1.47	160.83

ตารางที่ 9 แสดงสมบัติเชิงกลของตัวอย่างกลุ่ม A

ตัวอย่าง	ค่าความต้านทาน แรงกระแทก (KJ/m ²)	ค่ามอดูลัสแรงดึง (MPa)
C(I)-1	2.78	315.86
C(I)-2	2.25	195.89
C(I)-3	2.38	72.94
C(II)-1	7.43	302.35
C(II)-2	11.38	328.95
C(II)-3	3.03	65.79
C(III)-1	2.78	290.70
C(III)-2	12.00	169.96
C(III)-3	5.02	52.35

คำอธิบายรูปเขียนโดยย่อ

รูปที่ 1 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของ TPS Fig.3 DSC thermograms of TPS

รูปที่ 2 แสดงดัชนีการหลอมไหล (Melt flow index) ของของผสม TPS/ PLA blend ตามการประดิษฐ์นี้ Fig.4

รูปที่ 3 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนของของผสม TPS/PLA เมื่อเติมสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ 0.5% โดยน้ำหนัก (มาตราส่วน 100 μ m)

รูปที่ 4 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนของ ของของผสม TPS/PLA เมื่อเติมสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ 1% โดยน้ำหนัก (มาตราส่วน 100 μ m)

รูปที่ 5 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนของ ของของผสม TPS/PLA เมื่อเติมสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ 2% โดยน้ำหนัก (มาตราส่วน 100 μ m)

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

เหมือนกับที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ข้อถ้อยสิทธิ

1. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ประกอบด้วย

(ง) พอลิแลคติก แอซิด (polylactic acid)

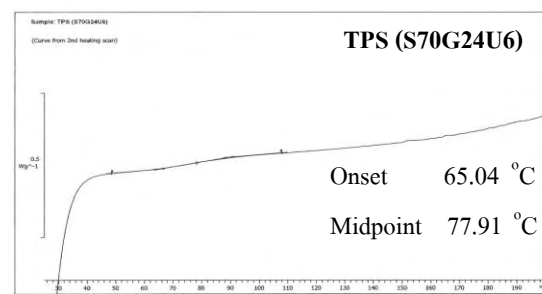
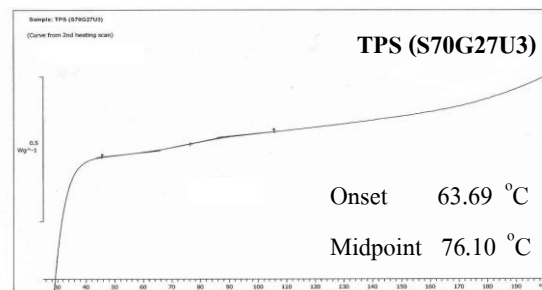
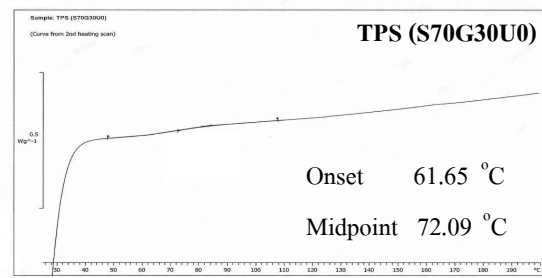
(จ) เทอร์โมพลาสติก สตาร์ช (thermoplastic starch) ซึ่งเตรียมจากสตาร์ช 60-80%wt กับ พลาสติกไซเซออร์ชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ (non-volatile plasticizer) 20-40%wt, และ

(จ) สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) อย่างน้อยหนึ่งชนิด

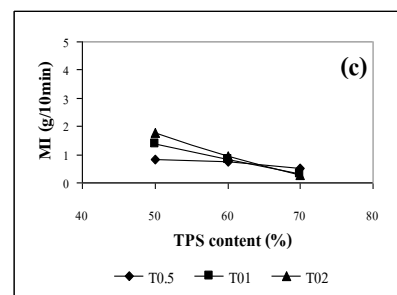
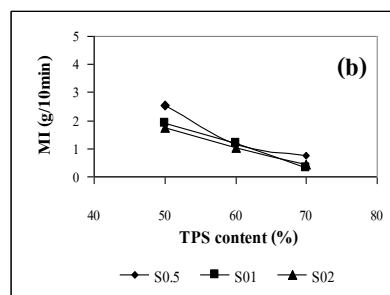
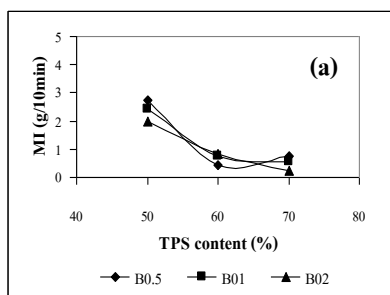
โดยที่พลาสติกไฮเซอรัลชนิดที่ไม่ระเหยเป็นไอ ประกอบด้วยสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ (amide functionalized compound) หรือสารผสมของ สารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ กับพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ (polyfunctional alcohol)

2. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ตามข้อถือสิทธิที่ 1 โดยที่สารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ คือ ฟอร์มาไมด์ คาร์บาไมด์ อะเซตาไมด์ หรือสารผสมของสารเหล่านี้
3. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ตามข้อถือสิทธิที่ 1 หรือ 2 โดยสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ คือ คาร์บาไมด์
4. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่พอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ คือกลีเซอรอล
5. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่พลาสติกไฮเซอรัลมีปริมาณ 30%wt
6. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ต่อพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ คือ 29:1 ถึง 2:1
7. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ต่อพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ คือ 3:1 ถึง 9:1
8. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบที่ฟังก์ชันนอลไลซ์ด้วยเอไมด์ต่อพอลิฟังก์ชันนอล แอลกอฮอล์ คือ 4:1
9. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ถูกเลือกจาก ซิเตรท แอซิด เอสเทอร์ หรือ มาเลอิก แอนไฮไดรด์ โคพอลิเมอร์
10. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตาม ข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่ มาเลอิก แอนไฮไดรด์ โคพอลิเมอร์ คือ สไตรีน มาเลอิก แอนไฮไดรด์ โคพอลิเมอร์
11. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิที่ 1 ถึง 10 ข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่ง โดยที่ซิเตรท แอซิด เอสเทอร์ คือไตรเอทิล ซิเตรท หรือ ไตรบิวทิลอะเซทิล ซิเตรท
12. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิที่ 1 ถึง 11 ข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่ง โดยที่ซิเตรท แอซิด เอสเทอร์ คือไตรเอทิล ซิเตรท
13. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้มีปริมาณ 0.5-2 %wt

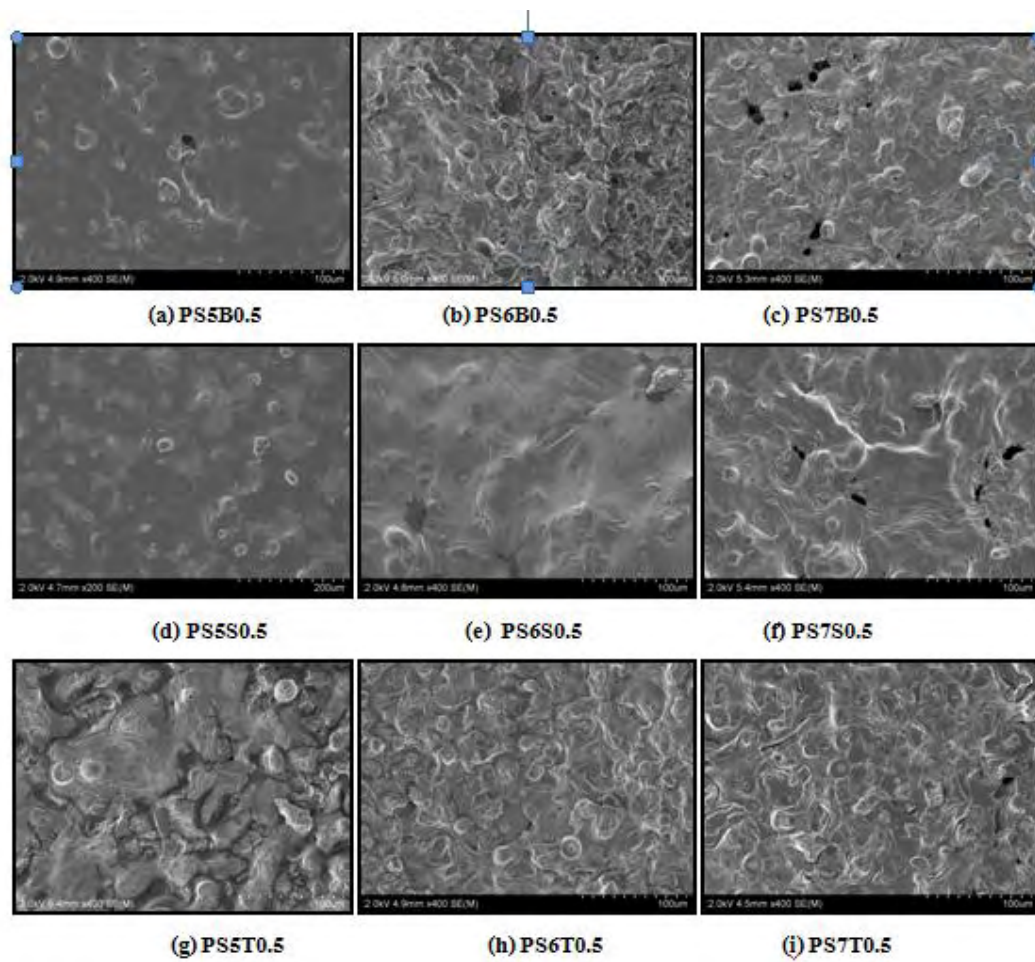
14. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้มีปริมาณ 0.5-1 %wt
15. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิแลคติก แอซิด ต่อเทอร์โมพลาสติก สตาร์ช คือ 3:2 ถึง 3:7
16. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิแลคติก แอซิด ต่อเทอร์โมพลาสติก สตาร์ช คือ 1:1 ถึง 2:3
17. องค์ประกอบพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามข้อถือสิทธิข้อใดข้อหนึ่งก่อนหน้านี้ โดยที่สตาร์ช คือ คาซาวา สตาร์ช



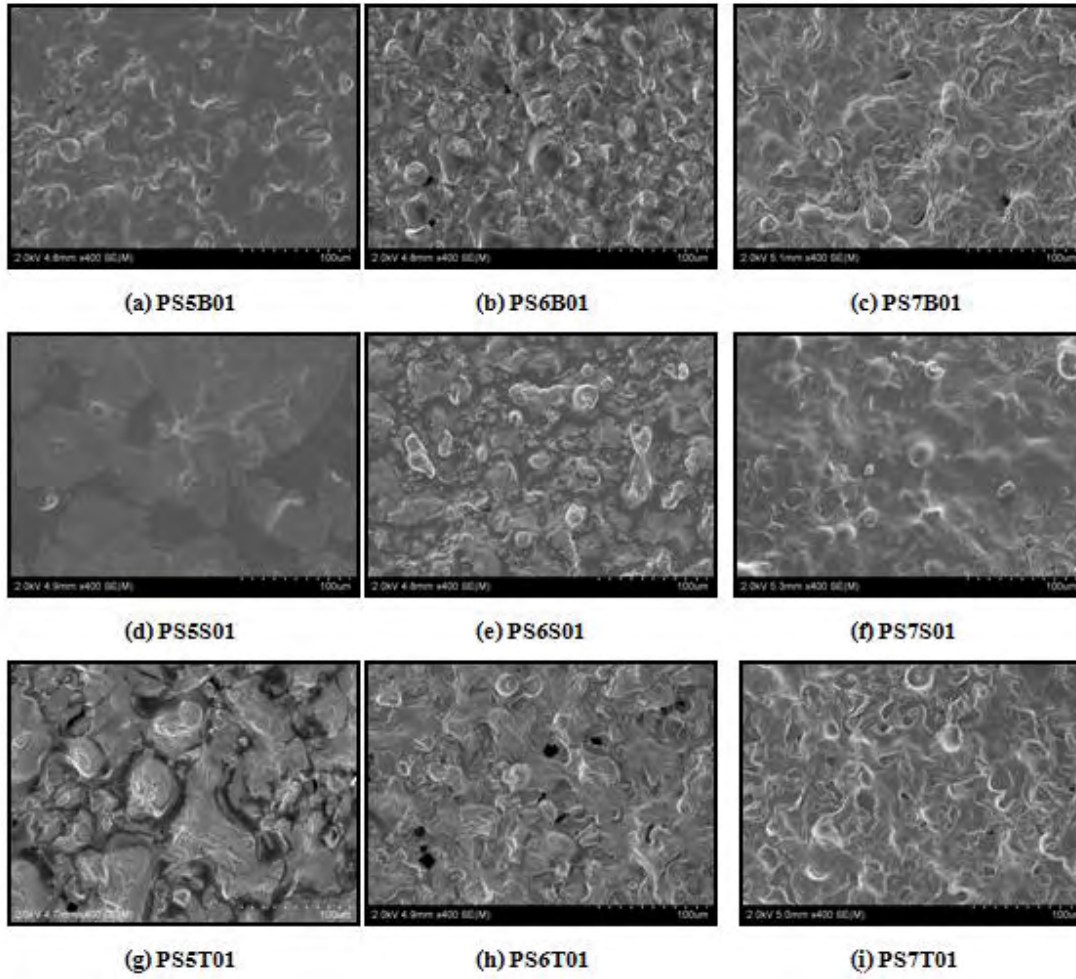
รูปที่ 1



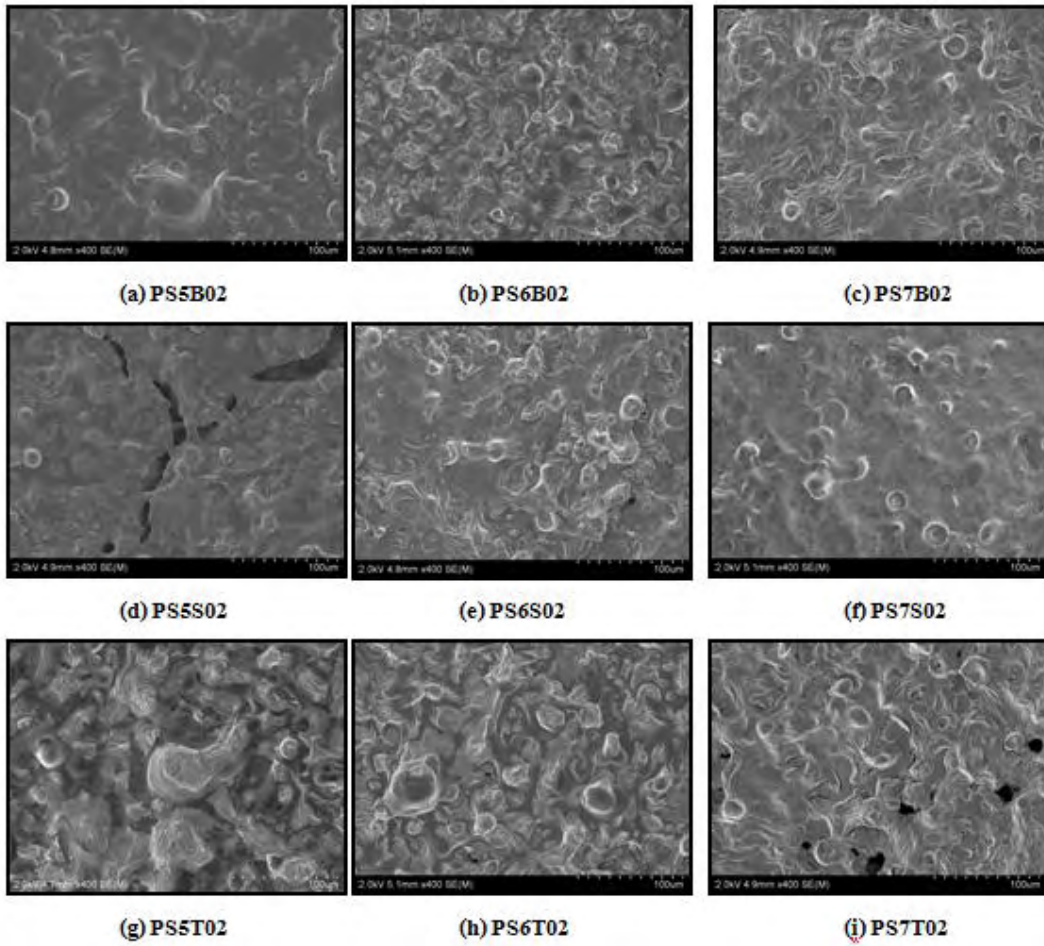
รูปที่ 2



รูปที่ 3



รูปที่ 4



รูปที่ 5

เอกสารแนบ 2

PROCESSING AND PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID AND CASSAVA STARCH BLEND

Kwanjit Rakchart, Mongkol Sukwattanasinitt*

Department of Chemistry, Faculty of Science Chulalongkorn University Phayathai Road,
Patumwan Bangkok 10330, Thailand

Tel: 02-2187620 Fax: 02-2187598 E-mail: smongkol@chula.ac.th

Abstract

Starch, as an inexpensive and renewable natural material, is used as filler for environmentally friendly plastics. In order to achieve homogeneous melt blending of cassava starch with polylactide (PLA), urea and glycerol is used in combination as a plasticizer to create a thermoplastic starch (TPS) with lower melting point and crystallinity. To enhance the dispersion affinity in TPS/PLA blend, triethyl citrate, tributylacetyl citrate and styrene maleic anhydride are used as compatibilizers. TPS/PLA blend is compounded by twin screw extruder and their properties such as impact strength and tensile modulus, thermal stability and morphology are studied. The results indicate that the thermal stability and impact strength of TPS/PLA blend increase while tensile modulus decreased with increasing TPS content. Up to 60% TPS can be incorporated into the blend with acceptable tensile modulus but the plastic containing 70% TPS is relatively fragile. Triethyl citrate gives plastic blends with superior mechanical properties comparing with the other compatibilizers.

1. Introduction

Poly lactide or poly(lactic acid) (PLA) is one of the most important biodegradable polyesters derived from renewable agricultural resources which is a potential sustainable alternative to petrochemical-derived plastics in many applications. Poly lactide has good biocompatibility,

thermoplasticity, processability, and good physical properties, such as high strength and high modulus [1-2]. Currently, PLA is still much more expensive than the common industrial plastics [3]. Starch is interesting filler for biodegradable plastics because it is a naturally occurring biodegradable material, low cost, readily available and renewable. Furthermore, its thermo-processability using conventional plastic processing equipments have been realized [4]. However, by itself, pure starch is highly crystalline which is not infusible and impossible to be thermally processed without the addition of a plasticizer [5]. One of the most frequently used plasticizers for starch is glycerol because of its ability to destroy and retain the ductility of thermoplastic starch (TPS) [6]. PLA and starch were combined by reactive blending with some agents during the melt extrusion process [3]. However, hydrophobic PLA and hydrophilic starch are thermodynamically immiscible, leading to poor adhesion between the two components, and hence poor and irreproducible performance. Various compatibilizers and additives have been investigated to improve the interfacial interactions of these blends. In starch/PLA blend, PLA chains were grafted with maleic anhydride through a free radical reaction conducted by reactive extrusion. These compatibilized starch/PLA compositions showed improving mechanical properties. Compatibilizers were also used for the starch/PLA blends, such as poly(vinyl alcohol) (PVOH), poly(hydroxy ester ether) (PHEE) and dioctyl maleate (DOM) [3].

Hence, this research aimed to study the blend PLA with cassava starch in order to improve mechanical properties of PLA/TPS blend.

2. Materials and methods

2.1 Materials

PLA resin used was NatureWorks 2002D purchased from Nature Work (USA). The polymer has MI as 4-8 g/10min. Cassava starch was obtained from Bornnet Corporation. Glycerol was commercial grade obtained from Thanachem (Thailand). Urea, triethyl citrate,

tributyacetyl citrate were reagent grade purchased from Merck (USA). Styrene maleic anhydride was used reagent grade purchased from Chemical Innovation (Thailand).

2.2 Preparation of thermoplastic starch (TPS)

Glycerol and urea were blended with cassava starch which dried at 135 °C for 8 hr at various compositions (Table 1) in high speed mixer at 140 rpm for 5 min. The mixture was manually fed in to a single screw extruder. The temperature set along the extruder barrel from feed zone to die were 120, 140, 140, 130 °C.

Table 1 Formulation of TPS and sample codes

Code	% Weight		
	Starch	Glycerol	Urea
S70G30U0	70	0	30
S70G27U3	70	3	27
S70G24U6	70	6	24

2.3 Preparation of TPS/PLA blend

A compatibilizer was mixed with PLA and TPS which were dried at 70 °C for 4 hr in the high speed mixer. The proportions of mixtures and their product codes are given in Table 2. The mixture was then extruded though a twin screw extruder.

Table 2 TPS/PLA blend and sample codes

Code	% Weight		
	PLA	TPS	Compatibilizer
Triethy citrate (T)			
PS5T0.5	50	50	0.5
PS5T01	50	50	1
PS5T02	50	50	2
PS6T0.5	40	60	0.5
PS6T01	40	60	1
PS6T02	40	60	2
PS7T0.5	30	70	0.5
PS7T01	30	70	1
PS7T02	30	70	2
Tributylacetyl citrate (B)			
PS5B0.5	50	50	0.5
PS5B01	50	50	1
PS5B02	50	50	2
PS6B0.5	40	60	0.5
PS6B01	40	60	1
PS6B02	40	60	2
PS7B0.5	30	70	0.5
PS7B01	30	70	1
PS7B02	30	70	2
Styrene maleic andydride (S)			
PS5S0.5	50	50	0.5
PS5S01	50	50	1
PS5S02	50	50	2
PS6S0.5	40	60	0.5
PS6S01	40	60	1
PS6S02	40	60	2
PS7S0.5	30	70	0.5
PS7S01	30	70	1
PS7S02	30	70	2



Figure 1. PLA/TPS blend extrudate.

2.4 Characterization of TPS and TPS/PLA blend

TPS

The degree of crystallinity of TPS was determined by X-Ray powder diffraction technique (XRD). The thermal behaviors of TPS were recorded by a differential scanning calorimeter (DSC). Measurement was carried out under a nitrogen flow using a heating rate of 10 °C/min within the temperature range of 30–200 °C.

TPS/PLA blend

TGA thermograms of thermoplastic starch were characterized by a Thermal gravity analysis (TGA). Measurement were carried out under a nitrogen flow using a heating rate of 10 °C/min. The samples were heated from room temperature to 600 °C. Melt flow index of TPS/PLA blend was measured by a melt flow index tester at 190 °C. The impact strength test of TPS/PLA blend was measured in accordance with ASTM 256 using a Pendulum impact tester (Zwick 4105, IZOD/2.7J). Tensile property of the TPS/PLA blend was characterized by a Universal Testing Machine (Instron 4206) to determine the tensile modulus of PLA/TPS blend by ASTM D882-91. The morphology of TPS/PLA blend was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The samples were coated with gold before analysis.

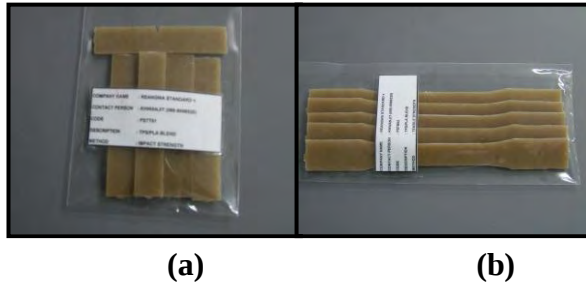


Figure 2. TPS/PLA blend specimens for (a) Impact strength and (b) Tensile modulus measurements.

3. Results and discussion

3.1 Effect of various plasticizer on TPS

In the formulation of TPS, glycerol/urea content had degree of crystallinity shown as Table 3. The result showed that TPS with glycerol 24%wt. and urea 6 %wt. (S70G24U6) had low re-crystallization.

Table 3. Degree of crystallinity of TPS

Sample Code	Degree of crystallinity (%)		Degree of crystallinity change (for 60 days) (%)
	1 day	60 days	
Starch	20.28	-	-
S70G30U0	2	6.2	6
S70G27U3	2.3	5.1	2.8
S70G24U6	4.7	5.2	0.5

The crystallization process of starch can be confirmed by DSC thermograms of TPS (Figure 3). From Figure 3 showed the glass transition temperature (T_g), it could be seen the T_g of TPS slightly increased with urea content. The result indicated increasing urea content led to increase glass transition temperature of TPS.

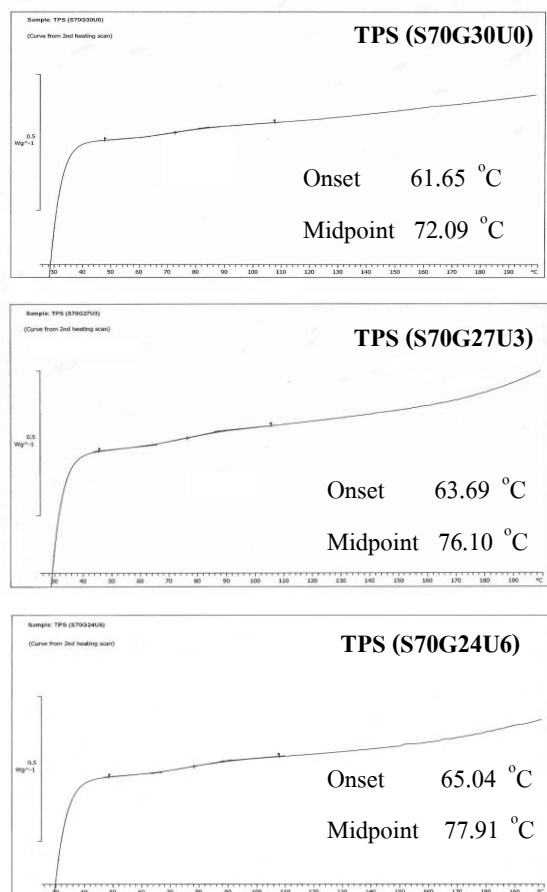


Figure 3. DSC thermograms of TPS.

3.2 Characterization of TPS/PLA blends

3.2.1 Thermal properties

Table 4 shows the decomposition temperature at weight loss 5%wt. ($T_{5\%}$) and remaining weight at 400°C with different compatibilizer content. It can be seen that the

decomposition temperature ($T_{5\%}$) decreased with increasing TPS content maybe due to evaporation of glycerol which it was mixed in TPS led to decomposition temperature of blend reduced. But the remaining weight increased with TPS maybe due to grafting reaction occurs during extrusion in single-screw; it improved interfacial adhesion between TPS and PLA [Wang Shujun et al., 2005]. Thus, Thermal stability of TPS/PLA blend was improved with increasing TPS content.

Table 4. Decomposition temperatures at 5% weight loss ($T_{5\%}$) and remaining weight at 400 °C of TPS/ PLA blend

Sample code	Remaining		Sample code	Remaining		Sample code	Remaining	
	$T_{5\%}$	weight (%)		$T_{5\%}$	weight (%)		$T_{5\%}$	weight (%)
PS5B0.5	194	11.3	PS5S0.5	205	13.1	PS5T0.5	202	12.0
PS6B0.5	177	13.5	PS6S0.5	174	14.8	PS6T0.5	183	13.8
PS7B0.5	163	15.8	PS7S0.5	173	18.4	PS7T0.5	175	15.8
PS5B01	192	12.6	PS5S01	195	12.6	PS5T01	199	11.5
PS6B01	186	13.4	PS6S01	190	13.3	PS6T01	179	14.7
PS7B01	179	17.9	PS7S01	180	15.7	PS7T01	133	16.3
PS5B02	197	12.7	PS5S02	193	13.0	PS5T02	198	12.3
PS6B02	181	13.1	PS6S02	169	15.0	PS6T02	183	13.3
PS7B02	165	16.6	PS7S02	182	15.2	PS7T02	141	14.6

3.2.2 Melt flow index (MI)

Figure 4 showed the Melt flow index (MI) of TPS/PLA blend. MI decreased as the TPS loading. This maybe interaction occurred between PLA molecules and starch molecules. This is in agreement with G.H. Yew et al. [G.H. Yew et al., 2005].

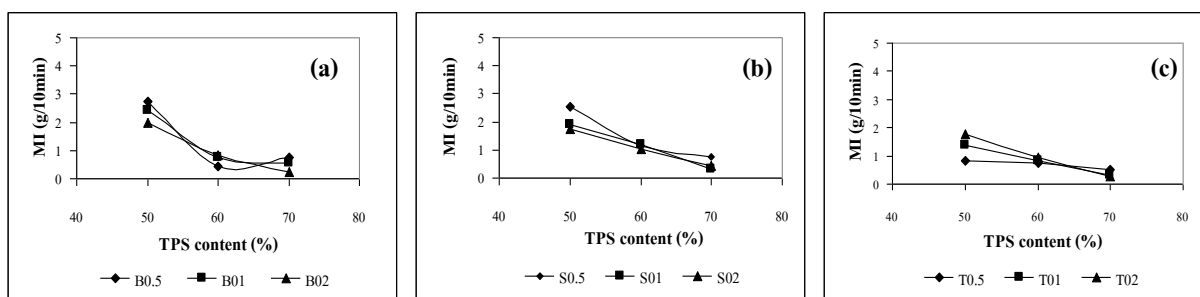


Figure 4. Melt flow index of TPS/ PLA blend with different compatibilizer (a) Tributylacetyl citrate (b) Styrene maleic anhydride (c) Triethyl citrate.

3.2.4 Mechanical properties of TPS/PLA blends

The research of L. Averous et al. found that adding a high flexible material allows impact strength increased [L. Averous et al, 2000]. Thus, from table 6 showed that impact strength tendency increased with TPS maybe due to increasing of high flexible thermoplastic starch content led to reduce brittleness.

But the blends comprise with 60%wt of TPS showed impact strength decreased maybe due to the phase separation between TPS and PLA.

Based on type of compatibilizer was found that the amount of compatibilizer was low, blends comprise with the triethyl citrate (T) had impact strength more than the blends using styrene maleic (S) and/or tributylacetyl citrate (B) as compatibilizer. While the amount of compatibilizer increased, the impact strength of the blend using styrene maleic anhydride was higher than the blend using triethyl citrate and/or tributylacetyl citrate as compatibilizer.

For tensile modulus, increasing of TPS content led to reduce tensile modulus with corresponding to research of N.St-Pierre et al. [N.St-Pierre et al., 1996] maybe due to starch granule is hydrophilic while the PLA is a hydrophobic, not the interfacial adhesion, such as hydrogen bond between the PLA and starch, and the blends are softened thermoplastic starch material by observations from the impact strength increased.

Based on type of compatibilizer was found to tensile modulus of triethyl citrate was higher than the blends with tributylacetyl citrate and/or styrene maleic anhydride as compatibilizer maybe due to triethyl citrate improves the interaction between molecules of the PLA molecule of starch.

Table 5. Mechanical properties of TPS/PLA blend

Sample code	Impact strength (KJ/m ²)	Tensile Modulus (MPa)	Sample code	Impact strength (KJ/m ²)	Tensile Modulus (MPa)	Sample code	Impact strength (KJ/m ²)	Tensile Modulus (MPa)
PS5B0.5	1.80	384.96	PS5S0.5	2.78	315.86	PS5T0.5	8.07	408.68
PS6B0.5	1.70	327.30	PS6S0.5	2.25	195.89	PS6T0.5	13.20	420.69
PS7B0.5	2.48	73.01	PS7S0.5	2.38	72.94	PS7T0.5	8.05	246.64
PS5B01	1.90	347.59	PS5S01	7.43	302.35	PS5T01	4.40	582.93
PS6B01	2.48	184.33	PS6S01	11.38	328.95	PS6T01	6.07	362.25
PS7B01	1.38	129.84	PS7S01	3.03	65.79	PS7T01	1.63	494.72
PS5B02	2.20	383.90	PS5S02	2.78	290.70	PS5T02	1.55	526.24
PS6B02	3.90	247.90	PS6S02	12.00	169.96	PS6T02	11.20	338.04
PS7B02	1.47	160.83	PS7S02	5.02	52.35	PS7T02	1.50	230.23

3.2.3 Morphology

The SEM micrographs of TPS/PLA blend with different of TPS content are shown in Figure 5. The blends comprise with 50, 60 and 70 wt% of TPS at 0.5, 1 and 2% compatibilizer, respectively. The SEM images show that there are three types of surface morphologies i.e. (a) rough surface with evenly distributed spherical granules, (b) smooth surface without starch granule, and (c) surface with cracks and voids. The plastic blends PS6T0.5 and PS5T02 having high tensile modulus of greater than 400 MPa and impact strength greater than 10 KJ/m² showed mostly rough surface with evenly distributed spherical granules. On the other hand, the plastic blends PS7B0.5 and PS7B02 having poor mechanical properties also showed morphologies of smooth surface without starch granule, and surface with cracks and voids. The results support that triethyl citrate (T) is more efficient as a compatibilizer helping distributing the starch granules resulting in plastic blends with better mechanical properties.

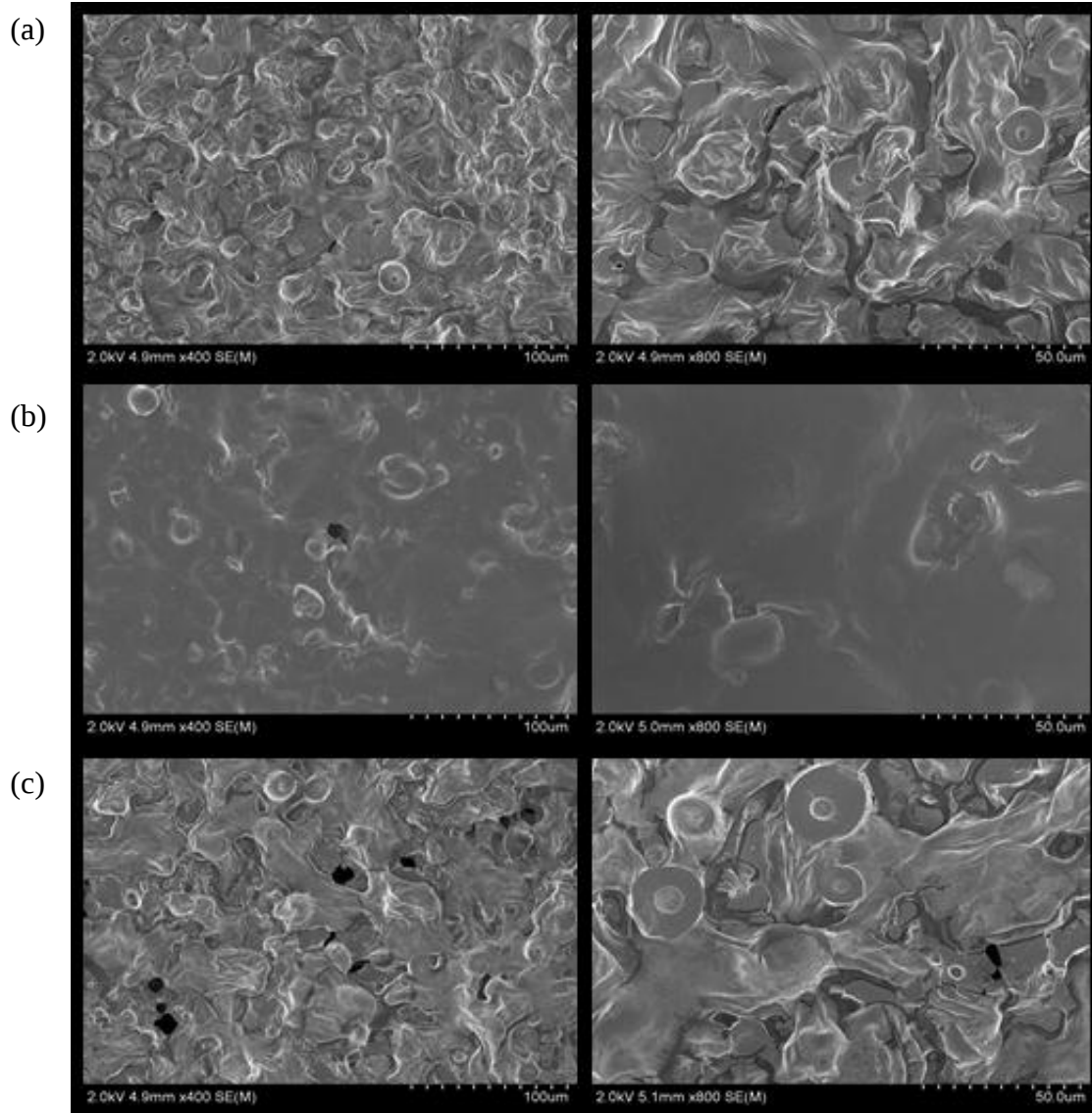


Figure 5. SEM images of cross section samples of TPS/PLA blends at 400 and 800 magnifications showing 3 types of morphologies (a) rough surface with evenly distributed spherical starch granules, (b) smooth surface without starch granule, and (c) surface with cracks and voids.

Conclusion

The results obtained in this work led to the following conclusion:

1. Increasing of urea content or decreasing of glycerol content led to have low re-crystallization and increase in glass transition temperature of TPS. Hence, the resulting TPS had good properties with glycerol 24%wt. and urea 6 %wt. (S70G24U6).
2. Decreasing of decomposition temperature with increasing TPS content maybe due to evaporation of glycerol which it was mixed in TPS but thermal stability of TPS/PLA blend was improved by increasing of TPS content.
3. Melt flow index (MI) reduced with increasing of TPS content in TPS/PLA blend. So that, increasing of TPS content in TPS/PLA blend led to increasing of viscosity of TPS/PLA blend.
4. The morphology of TPS/PLA blends with increasing of TPS content more 50%. The surface was two-phase structure and roughness. It had particle larger and irregular shape.
5. As the increasing of TPS loading led to enhance impact strength but reduce tensile modulus.
6. TPS/PLA blend with ratio of TPS/PLA 60/40 and triethyl citrate 0.5% (PS6T0.5) and TPS/PLA 50/50 and triethyl citrate 1 % (PS5T01) was better mechanical properties than other.

Acknowledgments

This work was supported by Reangwa standard industry Co., Ltd.

References

- [1] Södergård, Anders; Mikael Stolt (February). "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition". *Progress in Polymer Science* **27** (2002): 1123–1163.

- [2] Middleton, John C.; Arthur J. Tipton "Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices". *Biomaterials* **21** (2000): 2335–2346.
- [3] Chang Lim Jun. "Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch." *Journal of Polymers and the Environment* **8** (2000).
- [4] G.H. Yew, A.M. Mohd Yusof, Z.A. Mohd Ishak, U.S. Ishiaku. "Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites" *Polymer Degradation and Stability* **90** (2005).
- [5] Long Yu, Katherin Dean, Lin Li. "Polymer blends and composites from renewable sources" *Progress in polymer science.* **31** (2006).
- [6] F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay, B.D. Favis. "High performance LDPE/TPS blends: a sustainable alternative to pure polyethylene" *Polymers.* **44** (2003)